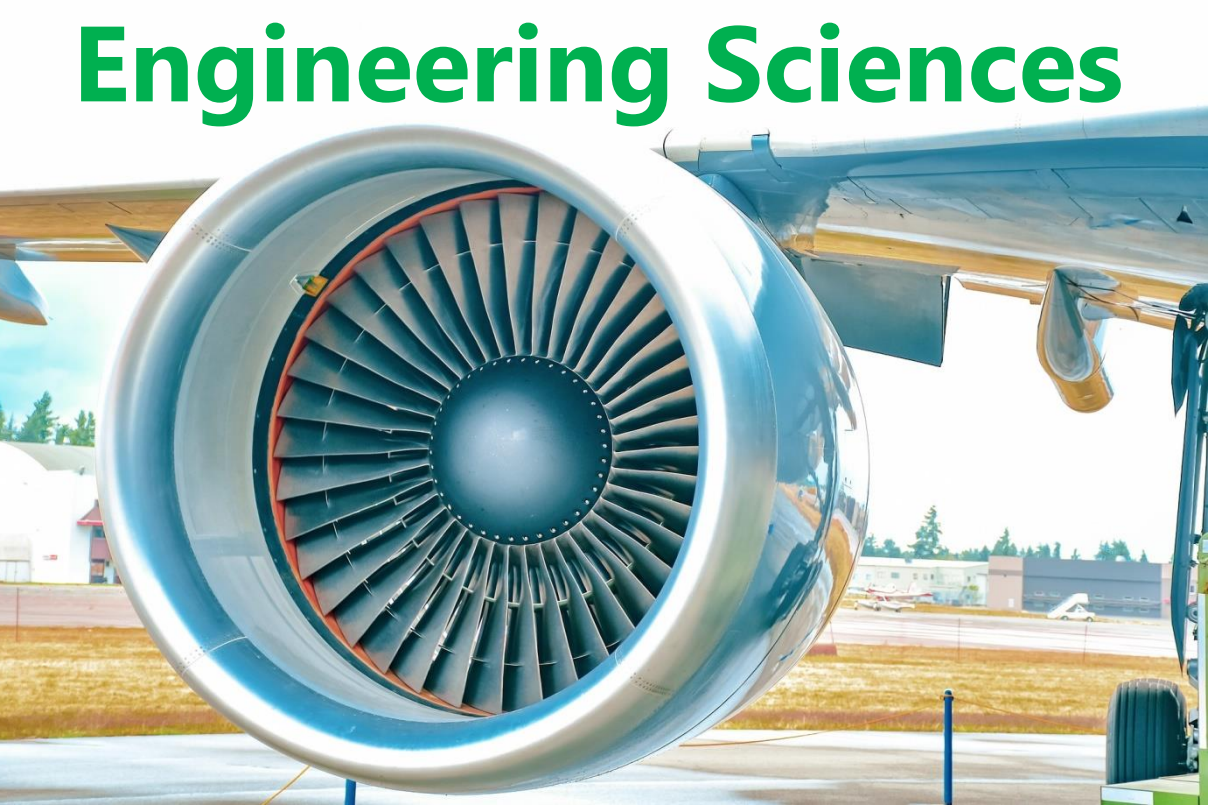
INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences



Editör
Doç. Dr. Metin Açıkyıldız

Yazarlar

●**Chapter 1:** Abdulkadir Gül, Ömer Karpuz, ●**Chapter 2:** Buket Çelen, ●**Chapter 3:** Buket Çelen, ●**Chapter 4:** Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, Fatma Tomul, ●**Chapter 5:** Fatma Tomul, Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, ●**Chapter 6:** Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları, ●**Chapter 7:** Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları, ●**Chapter 8:** Sadin Özdemir, Serpil Gonca, Gülşah Saydan Kanberoğlu, Kadir Karakaş, Ahmet Bulut, Mehmet Zahmakıran, ●**Chapter 9:** Hüseyin Yıldız, Serdar Yılmaz, Birkan Durak, ●**Chapter 10:** Seda Şahin, Tanzer Eryılmaz, ●**Chapter 11:** Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca, ●**Chapter 12:** Sera Övgü Kabadayı Yıldırım, ●**Chapter 13:** Ufuk Korkmaz, Deniz Türkpençe, ●**Chapter 14:** Zeynep Sertabipoğlu, Abdulkadir Karadoğan, Ümit Özer, Meriç Can Özyurt, Ülkü Kalaycı Şahinoğlu, ●**Chapter 15:** Ayşe Elif Ateş, ●**Chapter 16:** Ayşe Elif Ateş, ●**Chapter 17:** Fatma Yenilmez, ●**Chapter 18:** Hatice Banu Keskinkaya, ●**Chapter 19:** Metin Açıkyıldız, Serkan Erdoğan, ●**Chapter 20:** Rahile Öztürk, ●**Chapter 21:** Rahile Öztürk, ●**Chapter 22:** Tevfik Agacayak

ISBN: 978-625-430-543-6

gece kitaplığı

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

Editör
Doç. Dr. Metin Açıkyıldız

İmtiyaz Sahibi / Publisher • Yaşar Hız
Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Eda Altunel
Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Gece Kitaplığı

Birinci Basım / First Edition • © ARALIK 2022
Yayıncı Sertifika No: 15476

ISBN • 978-625-430-543-6
© Copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.
Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin
almadan hiç bir yolla çoğaltılamaz.

The rights to publish this book belong to Gece Kitaplığı.
Citation can not be shown without the source, reproduced in any way
without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing
Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1 Sokak
Ümit Apt. No: 22/A Çankaya / Ankara / TR
Telefon / Phone: +90 312 384 80 40
web: www.gecekitapligi.com
e-mail: geceakademi@gmail.com

Baskı & Cilt / Printing & Volume
Sertifika / Certificate No: 47083

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

Editör
Doç. Dr. Metin Açıkyıldız

Yazarlar

●**Chapter 1:** Abdulkadir Gül, Ömer Karpuz, ●**Chapter 2:** Buket Çelen, ●**Chapter 3:** Buket Çelen, ●**Chapter 4:** Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, Fatma Tomul, ●**Chapter 5:** Fatma Tomul, Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, ●**Chapter 6:** Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları, ●**Chapter 7:** Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları, ●**Chapter 8:** Sadin Özdemir, Serpil Gonca, Gülşah Saydan Kanberoğlu, Kadir Karakaş, Ahmet Bulut, Mehmet Zahmakıran, ●**Chapter 9:** Hüseyin Yıldız, Serdar Yılmaz, Birkan Durak, ●**Chapter 10:** Seda Şahin, Tanzer Eryılmaz, ●**Chapter 11:** Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca, ●**Chapter 12:** Sera Övgü Kabadayı Yıldırım, ●**Chapter 13:** Ufuk Korkmaz, Deniz Türkpençe, ●**Chapter 14:** Zeynep Sertabipoğlu, Abdulkadir Karadoğan, Ümit Özer, Meriç Can Özyurt, Ülkü Kalaycı Şahinoğlu, ●**Chapter 15:** Ayşe Elif Ateş, ●**Chapter 16:** Ayşe Elif Ateş, ●**Chapter 17:** Fatma Yenilmez, ●**Chapter 18:** Hatice Banu Keskinkaya, ●**Chapter 19:** Metin Açıkyıldız, Serkan Erdoğan, ●**Chapter 20:** Rahile Öztürk, ●**Chapter 21:** Rahile Öztürk, ●**Chapter 22:** Tevfik Agacayak



www.insackongre.com
insackongre@gmail.com

Editörün Notu

Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluğu yazarlara aittir.

Contents

Yazarlar 5
Editörün Notu 6
Contents.....7

Chapter 01 19

Biyofabrika Olarak Kullanılan İpek Proteinleri: Farklı Endüstrilerdeki Bazı Uygulamaları, Mekanik ve Biyolojik Özellikleri 19

(Abdulkadir Gül, Ömer Karpuz) 19

1. Giriş.....21
2. Serisinin Genel Özellikleri 23
2.1. Mekanik Özellikler.....24
2.2. Antioksidan ve Antibakteriyel Özellikler.....25
3. Serisinin Uygulama Alanları 25
3.1. Biyobozunur Malzemeler 25
3.2. Membran Malzemeleri 26
3.3. Fonksiyonel Biyomalzemeler 26
3.4. Tıbbi Biyomalzemeler.....26
3.5. Medikal ve Diğer Sektörlerde Serisin Uygulamaları 28
4. Sonuçlar.....29
5. Referanslar.....30

Chapter 02 35

Armington İkame Esnekliği ve Ticaretteki Önemi.....35

(Buket Çelen).....35

1. Giriş.....37
2. Armington İkame Esnekliği.....42
3. Armington Modeli.....45
4. Armington Modeli'nin İthalatta Kullanılması.....49
5. Armington Modeli'nin İhracatta Kullanılması 53
6. Armington Modelinin Özellikleri 56

7. Armington Modelinin Kullanıldığı Ekonometrik Tahminler 57
8. Armington Modeli'ne Karşı Önyargılar Ve Tartışmalar.....58
9. Sonuç.....59
10. Referanslar.....61

Chapter 03 63

Markalaşma 63

(Buket Çelen).....63

1. Giriş.....65
2. Marka ve Markalaşma.....66
3. Marka Oluşturmak 67
4. Marka Deneyimi 70
5. Sonuç.....73
6. Referanslar.....75

Chapter 04 77

Response Surface Methodology Application for Diclofenac Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Ti-pillared Bentonite.....77

(Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, Fatma Tomul) 77

1. Introduction 79
2. Materials And Methods.....80
2.1. RSM Analysis 80
3. Results And Discussion.....82
4. Conclusion 91
5. References 92

Chapter 05 95

Optimization of Naproxen Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Iron/Titanium-Pillared Bentonite using Response Surface Methodology 95

(Fatma Tomul, Ekrem Çiçek, Yasin Arslan) 95

1. Introduction 97
2. Materials And Methods.....98
2.1. RSM Analysis 98
3. Results of RSM.....99

4. Conclusions 105
5. References 105

Chapter 06 109

Chemical Characteristics, Synthesis Methods, and Biological Potential of Sulfonamide Derivatives 109

(Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları) 109

1. Introduction 111
2. General Structure of Sulfonamides 111
3. The Synthesis Methods of Sulfonamides and Their Derivatives 112
4. The Classification of Sulfonamides According to Their Time Duration of Action 114
5. The Sulfonamides with Special Use 115
6. Clinical Uses of Sulfonamides 115
7. The Pharmacokinetic Properties of Sulfonamides 116
8. The Sulfonamides and Glaucoma Disease 116
9. The Biological Activity of Sulfonamide Derivatives 117
9.1. The Anti-Microbial Activities of Sulfonamide Derivatives 117
9.2. The Anti-Cancer Activities of Sulfonamide Derivatives 117
9.3. The Anti-Diabetic Activities of Sulfonamide Derivatives 118
10. Conclusion 119
11. References 119

Chapter 07 123

Recent Developments in Pyridine and Pyrimidine Derivatives 123

(Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları) 123

1. Introduction 125
2. Synthesis of Pyridine Derivatives (2020-2021) 125
3. Synthesis of Pyrimidine Derivatives (2020-2022) 127
4. Pyridine and Pyrimidine Based Reactions (2020-2022) 128
5. Biological Studies of Pyridine and Pyrimidine Derivatives (2020-2022) 130
6. Conclusion 132
7. References 133

Chapter 08 137

K-OMS-2 Destekli Gümüş Nanoparçacıklarının Geliştirilmesi Tanımlanması ve Antibakteriyel Malzeme Olarak Uygulamaları 137

(Sadin Özdemir, Serpil Gonca, Gülşah Saydan Kanberoğlu, Kadir Karakaş, Ahmet Bulut, Mehmet Zahmakıran) 137

1. Giriş.....139

2. Materyal ve Yöntem.....140

2.1. K-OMS-2 Sentezi.....140

2.2. K-OMS-2 Destekli Ag Nanoparçacıklarının Sentezleri.....140

2.3. DPPH Aktivitesi.....140

2.4. Demirli iyon şelatlama aktivitesi 141

2.5. DNA Bölünme Yeteneği 141

2.6. Antimikrobiyal Aktivite 141

3. Bulgular ve Tartışma.....142

3.1. Hazırlanan Malzemelerin İleri Analitiksel Yöntemler ile Tanımlanması 142

3.2. DPPH Radikal Temizleme Etkinliği 145

3.3. Demir Şelatlama Aktivitesi 146

3.4. Antimikrobiyal Aktivite 147

4. Sonuç.....149

5. Teşekkür 149

6. Referanslar.....149

Chapter 09 153

Düşük Gerilimli ve Düşük Frekanslı Devrelerde Tek Fazlı Eviricilerin Bilgisayar Destekli Benzetimi 153

(Hüseyin Yıldız, Serdar Yılmaz, Birkan Durak) 153

1. Giriş.....155

2. Sinüzoidal Dalga Genişlik Modülasyonu (SDGM) 157

2.1. Bipolar SPWM.....159

2.2. Unipolar SPWM.....162

2.3. Hibrit SPWM 163

2.4. İnvertör Evirici Devreleri 164

3. Benzetim Çalışmaları 167

4. Tartışma ve Sonuç.....171

5. Referanslar.....172

Chapter 10 175

Determination of Properties of Fuels Obtained From Safflower Biodiesel Mixed With iso-Pentanol and n-Pentanol 175

(Seda Şahin, Tanzer Eryılmaz).....175

1. Introduction 177

2. Safflower 178

3. Biodiesel Production 180

4. Determination of Fuel Properties.....181

5. Results Of The Study 182

6. Conclusion.....184

7. Suggestions.....184

8. Referances 184

Chapter 11 189

Application of High Hydrostatic Pressure on Milk And Dairy Products 189

(Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca).....189

1. Introduction 191

2. High Hydrostatic Pressure (High Pressure Application).....192

2.1. General Principle of Application 192

3. Processing Factors during Pressure Application 193

3.1. Capacity.....193

3.2. Process Control.....193

3.3. Cleaning and Disinfection of the System 193

3.4. Security.....194

3.5. Packaging Design.....194

3.6. Cost.....194

4. Advantages of High Pressure System 194

5. Disadvantages of High Pressure System.....194

6. Effects of High Pressure on Microorganisms.....195

7. Effects of High Pressure on Milk Components 196

7.1. Water 196

7.2. Mineral 196
7.3. Whey Proteins 197
7.4. Casein Micelles 197
7.5. Milk Fat 198
7.6. Enzymes 198
8. Effect of High Pressure on Dairy Products 199
8.1. Effect on Cheese Production 199
8.1.1. Effect on Coagulation Properties of Cheese 199
8.1.2. Effect on Cheese Ripening 200
8.1.3. Effect on Cheese Yield 200
8.2. Effects in Yogurt 201
8.3. Effects on Ice Cream Production 202
8.4. Effects on Butter 204
8.5. Effect on Cream 205
9. Conclusions 205
10. References 205

Chapter 12 211

The Ecological Role of Hydrozoa 211

(Sera Övgü Kabadayı Yıldırım) 211

1. Introduction 213
2.Conclusions 215
2.1.Climate Change 215
2.2.Invasiveness 216
2.3. Symbiotic Relations 216
2.4. Biofouling 218
2.5. Human Health 219
3. References 220

Chapter 13 225

Açık Kuantum Sisteminde Çarpışma Modeli ve Kuantum Sınıflandırıcı 225

(Ufuk Korkmaz, Deniz Türkpençe) 225

1. Giriş 227

2. Klasik Sınıflandırma 229
3. Açık Kuantum Modeli.....229
4. Kuantum Master Denklemi 232
5. Kuantum Sınıflandırıcı.....236
6. Nümerik Analiz.....238
7. Sonuç.....242
8. Teşekkürler 243
9. Referanslar.....243

Chapter 14 247

An Approach to Determining the Optimal Composite Length for Reserve and Quality Estimation in an Ore Body Modelling 247

(Zeynep Sertabipoğlu, Abdulkadir Karadoğan, Ümit Özer, Meriç Can Özyurt, Ülkü Kalaycı Şahinoğlu) 247

1. Introduction 249
2. Study Area 252
3. The Approach of Determining Optimal Composite Length.....253
3.1. Analysis of Sample Composite Lengths 253
3.1.1. Validation of composited samples 254
3.2. The Determining of the Optimal Composite Length 259
3.2.1. The basic statistic of iron grades.....259
3.2.2. Variogram analysis.....262
4. Conclusion.....268
5. References 271

Chapter 15 275

Yanma Sonrası Absorpsiyon ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Karbon Yakalama 275

(Ayşe Elif Ateş).....275

1. Giriş.....277
2. Yanma Sonrası Karbon Yakalama 278
3. Absorpsiyon.....279
3.1. Fiziksel Absorpsiyon.....279
3.2. Kimyasal Absorpsiyon 280

3.2.1. Aminler 280
3.2.2. Sulu amonyak (NH_3) 281
3.2.3. Karbonatlama 282
3.2.4. Amino Asit Tuzları 282
3.2.5. İkili Alkali 282
3.2.6. Kuvvetli Alkali 283
4. Adsorpsiyon 283
4.1. Zeolit 284
4.2. MOFs (Metal Organik Kafes) 284
4.3. Aktif Karbon 285
5. Tartışma 285
5. Referanslar 285

Chapter 16 289

Karbon Yakalama, Taşıma ve Depolama Yöntemleri 289

(Ayşe Elif Ateş) 289

1. Giriş 291
2. Karbon Yakalama ve Depolama Yöntemleri 291
2.1. Karbondioksitin Özellikleri 292
2.2. Karbon Yakalama 293
2.2.1. Yanma Sonrası Karbon Yakalama 293
2.2.2. Yanma Öncesi Karbon Yakalama 295
2.2.3. Oksijenli Yanma Karbon Yakalama 295
3. Karbondioksit Taşıma Ortamı 296
4. CO_2 depolama 297
5. Güvenlik için Karbondioksitin İzlenmesi 298
6. Referanslar 298

Chapter 17 301

Devekuşu Ürünleri ve Değerlendirilmesi 301

(Fatma Yenilmez) 301

1. Giriş 303
2. Devekuşu Eti 305

3. Devekuşu Yumurtası 308
4. Devekuşu Tüyü 313
5. Devekuşu Derisi 315
6. Devekuşu Yağı 317
7. Devekuşu Kemiği, Bağırsağı, Gagası ve Tırnağı 319
8. Diğer Ürünler ve Kullanım Alanları 320
9. Referanslar 321

Chapter 18 329

Monachus monachus'un Biyolojisi, Yaşama Alanları ve Koruma Çalışmaları 329

(Hatice Banu Keskinkaya) 329

1. Giriş 331
1.1. Monachus monachus (Akdeniz Foku) Hakkında Genel Bilgiler 331
1.1.1. Taksonomi 331
1.1.2. Dünya'da ve Türkiye'de Durumu 332
1.1.3. Morfolojisi 332
1.1.4. Yaşama Alanları 333
1.1.5. Beslenmesi 333
1.1.6. Davranış ve Üreme 334
1.1.7. Populasyonu 336
2. Türü Tehdit Eden Faktörler 337
2.1. Yaşam Alanlarının Betonlaşması 337
2.2. Yasadışı ve Aşırı Su ürünleri Avcılığı 338
2.3. Fok Mağaralarında Rahatsız Edilmeleri 338
2.4. Deniz ve Kıyıların Kirlenmesi 339
3. *Monachus monachus*'un Ölümlerini Önlemek 339
3.1. SAD-AFAG (Sualtı Araştırmaları Derneği Akdeniz Foku Araştırma Grubu) Koruma Çalışmaları 340
4. *Monachus monachus*'un Korunmasına İlişkin Hukuki Durum 341
4.1. Ulusal Mevzuat 341
4.2. Uluslararası Sözleşmeler 342
4.3. *Monachus monachus* İçin Biz Neler Yapabiliriz ? 342

5. Referanslar.....343

Chapter 19 347

Ferrosıvı Nanopartiküller: Kil Esaslı Kompozitlerde Kullanımı ve Karakteristikleri 347

(Metin Açıkyıldız, Serkan Erdoğan) 347

1. Giriş.....349

1.1. Ferrosıvı Nanopartiküller 349

1.2. Manyetik Malzemeler ve Manyetik Özellikler.....351

1.3. Diyamanyetik Malzemeler 353

1.4. Paramanyetik Malzemeler 354

1.5. Ferromanyetik Malzemeler.....355

1.6. Manyetik Nanopartiküller.....357

2. Materyal ve Metot.....361

2.1. Kilin Özellikleri 361

2.2. Organokil Üretimi 363

2.3. Ferrosıvı-Kil Kompozitlerinin Üretimi 363

2.4. Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi.....364

3. Bulgular ve Tartışma.....364

3.1. Yüzey Aktif Madde Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi.....364

3.2. Kil Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi 366

4. Sonuç ve Öneriler 368

5. Referanslar.....369

Chapter 20 373

Akşehir ve Çevresinin Ekoturizm Açısından Değerlendirilmesi.....373

(Rahile Öztürk) 373

1. Giriş.....375

2. Ekoturizm 376

2.1. Dünyadaki Ekoturizm Faaliyetleri 377

2.2. Türkiye' de Ekoturizm Faaliyetleri.....377

3. Akşehir 378
3.1. Akşehir' in Coğrafi Yapısı 378
3.2. Akşehir' in Tarihi 378
3.3. Akşehir' in Turizm Potansiyeli 378
4. Covid- 19' un Turizm Sektörüne Etkileri 381
5. Sonuç 382
6. Kaynaklar 383

Chapter 21 387

Tedrici Azalan Sıcaklığın Pimpla turionellae L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın Yumurta Açılımına Etkileri 387

(Rahile Öztürk) 387

1. Giriş 389
2. Materyal ve Metod 392
3. Bulgular 394
4. Tartışma ve Sonuç 395
5. Kaynaklar 397

Chapter 22 403

Investigation of Changes in Proximate Analysis and Calorific Values of Pure and Blended Samples of Olive Bagasse (Olea Europea L.) and Coal 403

(Tevfik Agacayak) 403

1. Introduction 405
2. Material and Method 405
3. Results and Discussion 407
3.1. Calorific values of pure and blended samples 407
3.2. Proximate analysis of pure and blended samples 408
4. Conclusion 410
5. References 410

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 01



Biyofabrika Olarak Kullanılan İpek Proteinleri: Farklı Endüstrilerdeki Bazı Uygulamaları, Mekanik ve Biyolojik Özellikleri

(Abdulkadir Gül, Ömer Karpuz)

Biyofabrika Olarak Kullanılan İpek Proteinleri: Farklı Endüstrilerdeki Bazı Uygulamaları, Mekanik ve Biyolojik Özellikleri

Abdulkadir Gül[1], Ömer Karpuz[2]
[1]*Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü,*
E-mail: a.gul@firat.edu.tr
[2]*Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,*
Genetik ve Biyomühendislik Bölümü,
E-mail: omerkarpuz@gmail.com

1. Giriş

Böcekler esas olarak ipek lifi üreten iki aileye, yani *Saturnidae* ve *Bombycidae*'ye aittir. *Bombycidae*'ye ait olan *Bombyx mori*, koruyucu bir serisin kılıfı ile kaplanmış ipek fibroin proteinlerini üretir. İpek proteinleri, kolajen, elastin, keratin, sporgin gibi bir protein türüdür ve koza filamentinin temel bir bileşenidir [1]. İpek böceği *Bombyx mori*'den elde edilen ipek, esas olarak serisin ve fibroin proteinlerinden oluşan doğal bir proteindir. Fibroin, ipek proteininin %75'ini oluşturur ve yapısal bileşen olarak işlev görürken [2], serisin ipek proteininin yaklaşık %20-30'unu oluşturur ve fibroin lifini bir koza oluşumunu sağlayacak şekilde ardışık yapışkan tabakalarla sarar. Serisin iplikleri birbirine sarılıp yapışmak suretiyle kozanın kaynaşmasını sağlar. Fibroin gibi serisin de makromoleküler bir proteindir. Molekül ağırlığı yaklaşık 10 ile 300 kDa arasında değişmektedir. Serisinin çoğu, ham ipek (koza) üretimi sırasında atık madde olarak çoğunlukla da ipek işleme atıksularına atılmaktadır. Dünya çapında koza üretimi yaklaşık 1 milyon ton (taze ağırlık) olup, bu 400.000 ton kuru kozaya eşdeğerdir. Bu ham ipeğin işlenmesiyle yaklaşık 50.000 ton serisin üretilebilir. Atık serisin proteini geri kazanılır ve geri dönüştürülürse, önemli bir ekonomik ve sosyal fayda sağlayabilir. Serisin proteini, çoğu hidroksil, karboksil ve amino grupları gibi güçlü polar yan gruplara sahip olan amino asitlerden oluşmaktadır. Bu amino asitlerden serin ve aspartik asit amino asitleri, serisinin sırasıyla yaklaşık %33 ve %15'ini oluşturmaktadır [3]. Tablo 1 serisin ve fibroin içindeki amino asit yüzdelerini göstermektedir [4, 5].

Fibroin, tekstil, medikal ve endüstriyel uygulamalar dahil olmak üzere birçok amaç için kullanılabilir. Fibroin lifleri ince, uzun, hafif ve yumuşaktır. Su emiciliği, boyama afinitesi, termo toleransları, yalıtım özellikleri ve parlaklığı ile bilinir. Değerli kumaşlar, paraşütler, lastik astar malzemeleri, suni kan damarları ve cerrahi dikişlerin üretilmesi için kullanılan en önemli hammaddelerden biridir [6]. Serisin ise esas olarak amorftur ve kozanın yapısal bütünlüğünü korumak için bir bağlayıcı olarak çalışır. Serisin

hidrofilik (sıcak suda çözünür) bir protein olduğundan, 'Degumming' olarak bilinen basitleştirilmiş bir termokimyasal teknik kullanılarak fibroinden ayrılabilmektedir. Serisini ipekten ayırma işlemleri yüksek sıcaklık, asidik (öncelikle sitrik asit çözeltisi), sodyum karbonat çözeltisi kullanarak alkali ve üre gibi çeşitli yöntemler ile gerçekleştirilebilir. Ayırma tekniği serisinin çözünürlüğünü, moleküler ağırlığını ve jelleşme özelliklerini etkilemektedir [7].

Tablo 1: Sericin ve Fibroinin amino asit bileşim yüzdeleri [4, 5]

Sembol	Amino asit	Fibroin (%)	Serisin (%)
G	Glisin	45	14
A	Alanin	29	5
S	Serin	12	33
Y	Tirozin	5	3
V	Valin	2	3
D	Aspartik asit	1	15
R	Arginin	1	3
E	Glutamik asit	1	8
I	İzolösin	1	1
L	Lösin	1	1
F	Fenilalanin	1	1
T	Treonin	1	8
C	Sistin	0	0
H	Histidin	0	1
K	Lizin	0	4
M	Metionin	0	0
P	Prolin	0	1
C	Triptofan	0	0

Serisin, önemli biyokimyasal ve biyofiziksel özelliklerinden dolayı çeşitli potansiyel kullanımlar için incelenmiştir. Antikoagülanlar, ilaç taşınımı, antikanser tedavileri ve doku mühendisliği için biyomedikal kaplama malzemelerinin yanı sıra kozmetik ve gıda endüstrileri bu kullanımlara örnektir. Serisin, serumsuz bir ortamda hücre kültürünün bir bileşeni olarak kullanıldığında hücre bölünmesini uyarmaktadır. Ayrıca serisin saf halde uygulandığında ve/veya matrisler halinde karıştırıldığında, hücre yapışmasını ve çoğalmasını teşvik etmektedir. Serisinin özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Dong vd. [8] tip 2 diyabetik (T2D) farelere ağızdan %0,8 (%, g) düzeyinde normal diyete eklenen ipek işleme atıklarından serisin proteininin hipoglisemik etkilerini ve metodolojisini araştırmıştır. Bu amaçla %0,025 kalsiyum hidroksit çözeltisi kaynatılarak ipek serisin hidrolizatı

hazırlanmıştır. Hidrolizatın, açlık kan şekerini ve açlık plazma insülinini azalttığı, insülin toleransını önemli ölçüde iyileştirdiği ve antioksidatif aktiviteyi desteklediği ifade edilmiştir. Ding vd. [9] serisinin, biyolojik ve terapötik alanlardaki potansiyel uygulamaları araştırmak için endüstriyel olarak üretilmiş ipek bazlı ürünlerin fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini rejenere (geri kazanılan) fibroine kıyasla gözlemlemiştir. Rejenere fibroin ile karşılaştırıldığında, sonuçlar serisinin doku mühendisliğinde etkili bir çözüm olarak kullanılacak en uygun ipek materyali olabileceğini göstermiştir. Li vd. [10], sinir sistemi tedavilerinde kullanılmak üzere uygun elektriksel iletkenlik ve mekanik yeteneklere sahip bir karbon nanotüp/serisin sinir kanalının üretimini ve kullanımını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, elektrik stimülasyonu ile eşleştirilmiş bir elektrik iletken CNT/serisin kanalının, kesilen periferik sinirleri onarmak için yeni bir yaklaşım olma potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir [7]. Bu bölümde, biyofabrika olarak çalışan bir protein olan fibroin ve özellikle de serisin ile ilgili genel bilgilerin verilmesinin yanı sıra serisinin farklı endüstrilerdeki bazı uygulamaları gözden geçirilecektir.

2. Serisinin Genel Özellikleri

Serisin suda çözünebilen bir proteindir. Serisin polar bir çözücü içinde çözüldüğünde, asit veya alkali çözeltilerde hidrolize edildiğinde veya bir proteaz tarafından bozunduğunda, elde edilen serisin moleküllerinin boyutu sıcaklık, pH ve işlem süresi gibi faktörlere bağlıdır. Düşük moleküler ağırlıklı serisin peptitleri (≤20 kDa), cilt bakımı ve saç bakım ürünleri, sağlık ürünleri ve ilaçlar dahil olmak üzere kozmetiklerde kullanılır. Yüksek moleküler ağırlıklı serisin peptitleri (≥20 kDa) çoğunlukla tıbbi biyomalzemeler, bozunabilir biyomalzemeler, bileşik polimerler, fonksiyonel biyomembranlar, hidrojeller, fonksiyonel lifler ve kumaşlar olarak kullanılır. Küçük serisin peptitleri soğuk suda çözünür ve ham ipek üretiminin erken aşamalarında geri kazanılabilir. Daha büyük serisin peptitleri sıcak suda çözünür ve ipek işlemenin sonraki aşamalarında veya ipek 'Degumming' işlemlerinden elde edilebilir. Özellikleri nedeniyle serisin, poliesterler, poliamid, poliolefin ve poliakrilonitril gibi yapay polimerlerin kullanımlarını geliştirmek için de yararlıdır. Serisin ayrıca doğal ve yapay lifler, kumaşlar ve polimer ürünler için bir kaplama veya harmanlama malzemesi olarak da kullanılır [3]. Serisin proteini, antibakteriyel, UV ışınlarına ve oksidasyona dayanıklı, nemlendirici ve tirozin ve kinazın aktivitesini durdurma gibi önemli özellikleri nedeniyle de birçok kullanım alanına sahiptir (Şekil 1) [6]. Son olarak hem *in vitro* hem de *in vivo* biyouyumluluk ve antioksidan potansiyel çalışmaları, serisinin immünolojik olarak inert olduğunu ve ilaç taşıma sistemlerinde serisinin güvenliğini ve geniş uygulama olasılığının olduğunu kanıtlamıştır [11]. Serisin, en önemlileri serin, aspartik asit ve glisin olan farklı amino asitleri içerir [12]. Bu protein ayrıca hidroksi amino asitler (serin ve treonin), polar

amino asitler ve polar olmayan amino asitleri de içermektedir [13]. Serisinin faklı sektör ve uygulamalarda kullanılmasını sağlayan en önemli özellikleri aşağıda verilen başlıklarda açıklanmaktadır.



Şekil 1: Serisinin genel özellikleri [6]

2.1. Mekanik Özellikler

Serisin, nemi kolayca serbest bırakma, antioksidan, antibakteriyel, antielastaz, antiinflamatuar, antitirozinaz ve antitümör [14] gibi özelliklere sahiptir. Ancak, pek çok uygulamada serisin formlarının en büyük dezavantajlarından biri, mekanik özelliklerden yoksun olmalarıdır. Bu nedenle, serisinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [15]. Örneğin serisine, sorbitol, grafen oksit, gliserin, poloksamer ve gliserol gibi katkı maddeleri eklenmiş ancak katkı maddelerinin eklenmesi serisinin özelliklerini değiştirerek biyolojik uygulamaları daha karmaşık hale getirdiğinden etkisiz kalmıştır. İpek proteininin moleküler ağırlığı (MW), özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Farklı ekstraksiyon yöntemleri, farklı MW'lere sahip serisin örneklerine neden olabilmektedir. Bir polimerin MW'si, bir çözeltinin viskozitesini etkiler, çünkü daha uzun bir polimer zincir uzunluğu, çözeltinin viskozitesini yükselterek daha yüksek derecede moleküler karışıklığa neden olur [16]. Serisin yapısında meydana gelen daha uzun bir moleküler zincir uzunluğu ve daha büyük kristal yapı, üstün mekanik özelliklerle sonuçlanır. Ayrıca, makromoleküler yapı (gözeneklik) kütle yoğunluğu üzerinde de bir etkiye sahiptir. Gözeneklilik azaldıkça, gözenekli malzemenin mukavemeti ve gerilmesi nedeniyle yoğunluk artar [7]. Böylece serisinin medikal uygulamalardaki en büyük dezavantajı olan mekanik özellikleri iyileşmiş olur.

2.2. Antioksidan ve Antibakteriyel Özellikler

Birçok çalışmada serisinin antioksidan özellikleri araştırılmıştır. Günümüzde, uygun bir antioksidan sistem tarafından nötralize edilmediği takdirde zararlı ve toksik etkileri olan serbest radikallerin vücuttaki etkisine ilişkin bulgular sayesinde antioksidanlar artan bir ilgi görmüştür [17]. Serisin, antioksidan ve antitirozinaz gibi biyolojik etkilere sahiptir. Serisinin antioksidan yetenekleri, bakır ve demir gibi eser elementler için şelatör işlevi gören hidroksil grupları içeren yüksek serin ve treonin içeriği ile ilgili olduğu ifade edilmektedir. Serisin antibakteriyel özelliklere de sahiptir. Serisin, bakteri üremesini engelleyen bakteri hücre zarı kabarmasını uyarır [18]. Serisinin antibakteriyel özellikleri saflığından ve ekstraksiyon işleminden etkilenmektedir. Rocha vd. [19], ticari olarak temin edilebilen saf serisinin, antibiyotiklere benzer şekilde *S. aureus*'a karşı aktif olduğunu, ancak *P. aeruginosa* karşı son derece zayıf bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Serisin, aktivitesini arttırmak ve biyomateryal özelliklerini geliştirmek için diğer antibakteriyel biyoaktif moleküllerle birleştirilebilir. Serisin, antibakteriyel ve diğer biyolojik özellikleri daha da geliştirmek için kitosan nanofiber, gümüş nanopartiküller, çinko oksit nanopartiküller ve antibiyofilm titanyum gibi kimyasal ajanlar ile birleştirilmiştir [7].

3. Serisinin Uygulama Alanları

Son yıllarda önemli özelliklere sahip serisin, jelleşme, nem emme, antioksidan ve antibakteriyel gibi çeşitli endüstrilerde ticari bir kaynak olarak ortaya çıkmış ve kozmetik, gıda, tıp, ilaç gibi birçok endüstride geniş uygulama alanına sahip olmuştur. Serisinin en yoğun olarak kullanıldığı uygulama alanlarından bazıları aşağıda verilen başlıklarda açıklanmaktadır.

3.1. Biyobozunur Malzemeler

Çevre dostu biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, serisinin diğer reçinelerle karıştırılmasıyla üretilebilir [20]. Örneğin, serisin içeren polimer filmler, köpükler, kalıplama reçineleri ve lifler (%0,01-50, w/w), bir poliol, tolilen, di-izosiyanet, di-bütiltin di-lorat (katalizör) ve triklоromonoflorometan (bir şişirme maddesi) içeren bir bileşimin serisin varlığında reaksiyona sokulmasıyla üretilebilir. Serisin içeren poliüretan köpüklerin mükemmel nem emme özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir [21]. Yapılan çalışmalarda serisin içeren poliüretan formun nem emme/desorpsiyon hızı, deneylerde kullanılan kontrol gruplarına göre iki ile beş kat daha fazla olduğu görülmüştür. Mükemmel mekanik ve termal özelliklere sahip poliüretan içeren serisin üretimi için birçok çalışma rapor edilmiştir [22].

3.2. Membran Malzemeleri

Membran bazlı ayırmalar (örneğin, ters ozmoz, diyaliz, ultra filtrasyon ve mikro filtrasyon), suyun tuzdan arındırılması, saf su üretimi, biyoproses endüstrisi ve bazı kimyasal prosesler gibi işlemlerde kullanılır. Saf serisin membrana kolayca dönüştürülemez, ancak serisin, nötr polar fonksiyonel gruplara sahip büyük miktarda amino asit içerdiğinden, çapraz bağlanmış, harmanlanmış veya diğer maddelerle kopolimerize edilmiş serisin membranları kolaylıkla elde edilir. Serisin ve fibroin, ayırma işlemlerinde kullanılmak üzere membranların üretimi için kullanılabilir. Çözünmeyen fibroin membran, su ve alkol karışımını ayırmak için kullanılabilir [23]. Mizoguchi vd. [24], su ve etanol için ayırıcı bir membran olarak kullanım amacıyla serisinden yapılmış çapraz bağlı ince bir filmi ürettiklerini ifade etmişlerdir. Serisin içeren membranlar oldukça hidrofiliktir. Bazı sentetik polimerlerin yapımında kullanılan akrilonitril, suyu organiklerden ayırmak için sentetik polimer film içeren bir protein hazırlamak için serisin ile kopolimerize edilebilir.

3.3. Fonksiyonel Biyomalzemeler

Serisin kaplı filmler, donma önleyici etkisinden dolayı soğutma ekipmanlarının yüzeyinde kullanılmaktadır [25]. Serisin ile kaplanmış film kullanımı, buzdolaplarına, derin dondurucularа, frigorifik kamyonlara ve gemilere yaygın olarak uygulanabilen etkili bir buzlanmayı önleme yöntemidir. Ayrıca kaplanmış filmin yollarda ve çatılarda kullanılması don ve buzlanma kaynaklı hasarları önleyebilir. Serisin, işlevselliği arttırmak için çeşitli dayanıklı malzemelerin yüzeyleri üzerine kaplanabilir. Serisin, sanat pigmentlerinin hazırlanmasında ve eşyaların yüzey koruması için kullanılabilir. Serisini kaplayan malzeme uygun hava koşullarına, iyi geçirgenliğe sahiptir ve kuruma sırasında eğilmez. Serisin suda çözünür polimerlerle, özellikle polivinil alkolle (PVA) konjuge edilebilir. Serisin, fibroin ve PVA'dan oluşan konjuge edilmiş bir hidrojel, mükemmel nem emme özelliklerine ve elastikiyete sahip olduğu bilinmektedir [6].

3.4. Tıbbi Biyomalzemeler

İpek böceğinden elde edilen ipek lifleri, biyomedikal uygulamalarda özellikle de dikiş malzemesi olarak kullanılmaktadır. Onlarca yıllık kullanım süresince ipek liflerinin birçok klinik uygulamada etkili olduğu kanıtlanmıştır. Tasubouchi [26] iyileşmeyi hızlandırabilen ve yeni oluşan/kendini yenileyen cilde zarar vermeden soyulabilir ipek fibroin bazlı bir yara pansuman aparatı geliştirmiştir. Yara pansuman aparatının kristal olmayan fibroin filmi, %3-16 su içeriğine ve 10-100 μm kalınlığa sahip olarak tasarlanmıştır. Daha sonra bu aparat hem fibroin hem de serisin

karışımı ile yapılmıştır [27]. Serisin ve fibroinden oluşan bir membran, yapışık hayvan hücrelerinin çoğalması için etkili bir substrattır ve kolajen yerine kullanılabilir. Tsukada vd. [28], serisin ve fibroinden yapılmış filmleri kullanarak hayvan hücrelerinin bağlanmasını ve büyümesini araştırmıştır. Hücre bağlanması ve büyümesi, kompozit membranda minimum yaklaşık %90 serisinin korunmasına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. İpek proteini, serisin ve fibroinin sülfonasyon işlemiyle pıhtılaşma önleyici özelliklere sahip bir biyomateryal haline getirilebilir [29]. Kato vd. [30], serisinin *in vitro* lipid peroksidasyonunu baskıladığını göstererek ipek proteininin antioksidan etkisinin ilk kanıtını sağlamıştır. Serisinin ayrıca tirozinaz aktivitesini inhibe ettiği bulunmuştur. Bu sonuçlar, serisinin gıda ve kozmetik için değerli doğal içerik olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bir biyopolimer olan serisin, keratine karşı güçlü bir afiniteye de sahiptir.

Aşırı transepidermal su kaybı, kuru cilt nedenlerinden biridir ve bunun üstesinden gelmek için cilt nemlendiricileri üretilmiştir. İpek serisinin doğal nemlendirici faktör ile benzerliği bulunmaktadır. Serisin jel, cildin üst tabakasından su kaybını önlemek için stabilizatör olarak pluronik ve carbopol içeren serisin solüsyonu kullanılarak hazırlanır. Cilt yüzeyinde hızlı, uzun süreli, pürüzsüz, ipeksi bir his veren nemlendirici, koruyucu, kırışıklık önleyici bir film oluşturur [31]. Serisinin konfigürasyonu insan konfigürasyonuna çok yakındır. Bu yüzden serisin doğal olarak cilde nüfuz edebilir ve hücreleri canlandırabilir. Serisinin, kırışıklıklara ve koyu lekelere neden olan aktif oksijen (yaşlanmanın ana faktörü) fonksiyonlarını kısıtlayabildiği keşfedilmiştir. Serisinin diğer kullanım alanları, poliüretan köpükler ve bunların mobilya ve iç mekân malzemeleri için imalatı, kolon kanserini önlemek için yiyeceklere katkı maddesi olarak katılması, kumaş bakım bileşimleri, ışık ve güneşten koruyucu bileşimler, köpük oluşturucu aerosol tıraş jelleri, kozmetikler için serisin kaplı tozlar, dermatit önleyici olarak, yara koruyucu film olarak, tırnak kozmetiği ve besin katkı maddeleri olarak sıralanabilir [6].

Çeşitli uygulamalar için diğer bir ipek proteini olan fibroinin kullanımı da araştırılmıştır. Fibroin tozunun benzersiz bir özelliği, çevrenin sıcaklığına ve nemine bağlı olarak nemi tutma ve bırakma yeteneğidir. Son derece ince toz (11.3 μ boyutunda) özellikle preslenmiş pudralar, allık, göz makyajı, ruj ve oje uygulamaları için idealdir. Serisin ve fibroin, son zamanlarda ilaç taşınım sistemleri alanında da araştırılmıştır. Wu vd. [32], ipek fibroin ile yapılan yara koruyucu membranın özelliklerini ve uygulamasını incelemiştir. Fibroin membranının iyi yara iyileştirici özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. 4 °C sıcaklıkta %2 (w/v) ipek fibroin sulu çözeltisini işleyerek veya %30 gliserol eklenerek hazırlanan fibroin hidrojelleri, kemik rejenerasyonunu teşvik edebilen yapı iskeleleri olarak kullanılabileceği

belirlenmiştir. Fibroin kontrollü salım tabletleri kullanılarak özel kullanıma sahip jeller ve mezosferler hazırlanmıştır. Ayrıca, fibroinin kontrollü salım tipi dozaj tabletlerine uygulanabilir olduğu *in vitro* ve *in vivo* olarak belirlenmiştir [6].

3.5. Medikal ve Diğer Sektörlerde Serisin Uygulamaları

Serisin, farmasötik endüstrisinde çözünürlük iyileştirme, difüzyon modifikasyonu ve formülasyon stabilizasyonu gibi çeşitli ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır [33]. Serisin, bir antikoagülan olduğu kadar bir antioksidandır. Bu nitelikler, onları tıp alanında kullanılmaları için çeşitli araştırmaların geliştirilmesine imkan vermiştir [34]. Serisinin antioksidan aktivitesi sayesinde önemli sağlık avantajları sağlama potansiyeline sahiptir. Serisin içeren gıdaların tüketimi kabızlığı hafifletmeye yardımcı olur, bağırsak kanserinin büyümesini azaltır ve çinko, demir, magnezyum ve kalsiyum dahil olmak üzere mineral emilimini artırır [35]. Serisin özellikle yaraların pansuman edilmesi [36], kontakt lensler, kan damarları, suni deri ve diğer protezlerde uygulamaları olan biyolojik bir materyaldir. Serisin, sülfonlandığında antitrombotik bir etkiye sahiptir. Aynı zamanda antibakteriyeldir, kolajen üretme yeteneğinin yanı sıra hidrofilik ve biyouyumludur. Ayrıca serisin, yara iyileştirme özelliklerine sahiptir ve serisin tozu içeren bir film veya krem biçiminde bir yara kaplama malzemesi olarak da kullanılabilir. Verma vd. [37] serisin/kitosan kaplı gümüş nanoparçacıkları içeren bir hidrojel geliştirmiştir. Tedavi edilen hidrojelin tahriş edici olmadığını, potansiyel bir yara iyileştirici olduğunu ve artan hasta uyumu için önemli bir etkisinin olduğunu gözlemlemişlerdir. Aramwit ve Sangcakul [38], sıçanların sırtında iki cilt yarası oluşturarak serisinin yara iyileşmesi ve yara boyutunu küçültme üzerindeki etkisini araştırmıştır. Serisin yaralarından %90 iyileşme için gereken süre (11 gün), krem bazıyla tedavi edilen yaralar için gereken süreden (15 gün) önemli ölçüde daha az olduğu görülmüştür. Serisin yaralarının deneysel kontrol grubundan çok daha az inflamatuar yanıta sahip olduğunu ve yara boyutunda önemli ölçüde bir azalma olduğunu bildirmişlerdir [7].

Son zamanlarda, Gıda ve İlaç İdaresi (Food and Drug Administration, FDA), serisini ve çeşitlerini Genel Olarak Güvenli Olarak Tanınan (Generally Recognized as Safe, GRAS) katkı maddeleri olarak onaylamıştır [39]. Serisin, sağlığın iyileştirilmesine katkıda bulunan antioksidant aktivitesi ve minerallerin emilimini arttırmanın yansıra modüler proseslerin önlenmesine ve fermantasyona katkıda bulunduğundan besin takviyelerinde kullanılabilir. Ayrıca serisinin antioksidan ve emülsifiye edici özellikleri onu salata sosu için uygun bir malzeme haline getirmektedir [40]. Biyouyumluluk, biyobozunurluk ve nemlenebilirlik gibi özellikleri sayesinde

cilt, saç ve tırnak bakımı için tek başına veya fibroin ile kombinasyonu halinde kozmetik sektöründe kullanılmaktadır. Losyonlarda, kremlerde ve merhemlerde kullanıldığında, cilt elastikiyeti, kırışık önleyici ve yaşlanma önleyici etkileri artırır. Nemlendiriciler, cildin üst tabakasının kurumasını önlemek ve geciktirmek için özel olarak tasarlanmıştır. Serisin UV radyasyonunu emdiği için güneş kremi olarak da kullanılabilir [41]. Diğer uygulamalar, cildin yağ bezleri tarafından salgılanan teri ve yağı emen bileşikleri içerir. Serisin, liflerin ve tekstillerin yüzeyini değiştirme potansiyeline sahiptir. Selüloz lifleri ve yün için bir kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Muamele edilen kumaşlar, azaltılmış serbest formaldehit içeriği, elektrik direnci, cilt tahrişi, alerjik tepkiler, su emme ve gelişmiş antibakteriyel kapasite, diğer önemli uygulama alanlarıdır [40].

4. Sonuçlar

Bu çalışmanın temel amacı halihazırda kullanımı çok yaygın olmayan ipek proteinlerinin, özellikle de serisinin, farklı endüstrilerdeki bazı uygulamalarını, mekanik ve biyolojik özelliklerini araştırmaktır. İpek proteinleri olan serisin ve fibroin, ipek böceği *Bombyx mori* tarafından salgılanan doğal polimerlerdir. Bu doğal polimerlerden serisin suda çözünür bir glikoproteindir ve ipek kozası ağırlığının %20 ile %30'unu oluşturmaktadır. Güçlü polar yan gruplar (hidroksil, karboksil ve amino grupları) ve yüksek serin, aspartik asit ve glisin içeriğine sahip bir proteindir. Serinin izolasyon yöntemine ve ipek böceğinin türüne bağlı olan serisinin fizikokimyasal özellikleri, fonksiyonel özelliklerini etkilemekte ve serisini biyomedikal uygulamalar için potansiyel bir biyouyumlu malzeme yapmaktadır. Amino asit yan zincirlerinin polar grupları (karboksil, hidroksil ve amino grupları), organik bileşimi, çözünürlüğü ve yapısal organizasyonu serisinin, çapraz bağlanma, kopolimerizasyon ve diğer polimerlerle kombinasyonlarına imkan vermektedir. Bu yeni oluşan yapılar antioksidan, antibakteriyel, ultraviyole radyasyona karşı koruyucu, antimikrobiyal ve antitümör gibi benzersiz özelliklerin taşınmasına sebep olmaktadır. Serisinin en dikkat çekici özelliklerinden biri de serisinin vücutta ilaç taşıyıcı sistemlere karşı immünolojik bir yanıtının olmadığıdır. Herhangi bir biyomalzemenin üretilmesi için en önemli kriterlerden biri, onun bağışıklık sistemi ile etkileşimidir, yani bir materyalin biyouyumluluğunu belirleyen kritik bir faktördür. Bu özellikle ilaç dağıtımı, doku mühendisliği ve rejeneratif tıp uygulamalarında önemlidir. Bu kapsamda yapılan araştırmalar serisinin vücutta ilaç taşıyıcı sistemlere karşı immünolojik bir yanıtının olmadığını göstermiştir. Bu özelliği serisini, ilaç taşıma sistemleri ve biyomedikal uygulamalar için uygun bir materyal yapmaktadır. Sonuç olarak, immünolojik olarak inert, biyolojik olarak uyumlu ve parçalanabilen malzemelere olan talep, farklı bilim dallarında geniş bir alanda ipek

proteininin uygulamalarına artan ilgiyi göstermektedir. Bu durum, *Bombyx mori* kozalarından elde edilen fibroin ve özellikle de serisin polimerlerinin özelliklerine ve biyolojik uygulamalarına ait çalışmaların artmasına neden olacaktır.

5. Referanslar

[1] Komatsu, K. (1975). Studies on dissolution behaviors and structural characteristics of silk sericin. Bull. Seric. Exp. Stn., 26, 135-256.

[2] Lamboni, L., Gauthier, M., Yang, G. and Wang, Q. (2015). Silk sericin: A versatile material for tissue engineering and drug delivery. Biotechnology advances, 33(8), 1855-1867.

[3] Zhang, Y. Q. (2002). Applications of natural silk protein sericin in biomaterials. Biotechnology advances, 20(2), 91-100.

[4] Aramwit, P., Kanokpanont, S., Nakpheng, T. and Srichana, T. (2010). The effect of sericin from various extraction methods on cell viability and collagen production. International Journal of Molecular Sciences, 11(5), 2200-2211.

[5] Genc, G., Bayraktar O., BaSal G. (2009). A research on the production of silk sericin powders by using spray drying method. Tekstil ve Konfeksiyon. 19(4), 273-279.

[6] Mondal, M., Trivedy, K. and Nırmal, K. S. (2007). The silk proteins, sericin and fibroin in silkworm, Bombyx mori Linn.,-a review.

[7] Fatahian, R., Hosseini, E., Fatahian, A., Fatahian, E. and Fatahian, H. (2022). A Review on Potential Applications of Sericin, and its Biological, Mechanical, and Thermal Stability Characteristics. International Journal of Engineering Technology and Sciences, 9(1), 1-9.

[8] Dong, X., Zhao, S. X., Yin, X. L., Wang, H. Y., Wei, Z. G. and Zhang, Y. Q. (2020). Silk sericin has significantly hypoglycaemic effect in type 2 diabetic mice via anti-oxidation and anti-inflammation. International journal of biological macromolecules, 150, 1061-1071.

[9] Su, D., Ding, S., Shi, W., Huang, X. and Jiang, L. (2019). Bombyx mori silk-based materials with implication in skin repair: Sericin versus regenerated silk fibroin. Journal of Biomaterials Applications, 34(1), 36-46.

[10] Li, X., Yang, W., Xie, H., Wang, J., Zhang, L., Wang, Z. and Wang, L. (2020). CNT/sericin conductive nerve guidance conduit promotes functional recovery of transected peripheral nerve injury in a rat model. ACS applied materials & interfaces, 12(33), 36860-36872.

[11] Kunz, R. I., Brancalhão, R. M. C., Ribeiro, L. D. F. C. and Natali, M. R. M. (2016). Silkworm sericin: Properties and biomedical applications. BioMed research international, 2016.

[12] Kim, S. (2007). Gas permeation through water-swollen sericin/PVA membranes. M.S. thesis, Univ. Waterloo, Ontario, Canada.

[13] Nagura, M., Ohnishi, R., Gitoh, Y. and Ohkoshi, Y. (2001). Structures and physical properties of cross-linked sericin membranes. Journal of Insect Biotechnology and Sericology, 70(2), 149-153.

[14] Aramwit, P., Kanokpanont, S., Nakpheng, T. and Srichana, T. (2010). The effect of sericin from various extraction methods on cell viability and collagen production. Int. J. Mol. Sci., vol. 11, pp. 2200-2211.

[15] Park, C. J., Ryoo, J., Ki, C. S., Kim, J. W., Kim, I. S., Bae, D. G., and Um, I. C. (2018). Effect of molecular weight on the structure and mechanical properties of silk sericin gel, film, and sponge. International journal of biological macromolecules, 119, 821-832.

[16] Fatahian, E., Kordani, N. and Fatahian, H. (2018). The Application of Computational Fluid Dynamics (CFD) Method and Several Rheological Models of Blood Flow: A Review. Gazi Uni. J. Sci., vol. 31, pp. 1213-1227.

[17] Kurioka, A., and Yamazaki, M. (2002). Purification and identification of flavonoids from the yellow green cocoon shell (Sasamayu) of the silkworm, Bombyx mori. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 66(6), 1396-1399.

[18] Xue, R., Liu, Y., Zhang, Q., Liang, C., Qin, H., Liu, P., ... and Wei, Y. (2016). Shape changes and interaction mechanism of Escherichia coli cells treated with sericin and use of a sericin-based hydrogel for wound healing. Applied and environmental microbiology, 82(15), 4663-4672.

[19] Rocha, L. K., Favaro, L. I., Rios, A. C., Silva, E. C., Silva, W. F., Stigliani, T. P., ... and Balcão, V. M. (2017). Sericin from Bombyx mori cocoons. Part I: Extraction and physicochemical-biological characterization for biopharmaceutical applications. Process Biochemistry, 61, 163-177.

[20] Seves, A., Romanò, M., Maifreni, T., Sora, S., and Ciferri, O. (1998). The microbial degradation of silk: a laboratory investigation. International biodeterioration & biodegradation, 42(4), 203-211.

[21] Minoura, N., Aiba, S. I., Gotoh, Y., Tsukada, M., and Imai, Y. (1995). Attachment and growth of cultured fibroblast cells on silk protein matrices. Journal of biomedical materials research, 29(10), 1215-1221.

[22] Hatakeyama, H. (1996). Biodegradable sericin-containing polyurethane and its production. Japan Patent.

[23] Chisti, Y. (1998). Strategies in downstream processing. Bioseparation and bioprocessing: a handbook, 2, 3-30.

[24] Mizoguchi, K., Iwatsubo, T. and Aisaka, N. (1991). Separating membrane made of cross-linked thin film of sericin and production thereof. Japan patent.

[25] Tanaka, K. and Mizuno, S. (2001). Homologues of fibroin L-chain and P25 of Bombyx mori are present in Dendrolimus spectabilis and Papilio xuthus but not detectable in Antheraea yamamai. Insect biochemistry and molecular biology, 31(6-7), 665-677.

[26] Tsubouchi, K. (1999). U.S. Patent No. 5,951,506. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[27] Tsubouchi, K. (1999). Occlusive dressing consisting essentially of silk fibroin and silk sericin and its production. Japan patent, 11-070160A.

[28] Tsukada, M., Hayasaka, S., Inoue, K., Nishikawa, S. and Yamamoto, S. (1999). Cell culture bed substrate for proliferation of animal cell and its preparation. Japan Patent.

[29] Tamada, Y. (1997). Anticoagulant and its production. Japan Patent 09-227402A.

[30] Kato, N., Sato, S., Yamanaka, A., Yamada, H., Fuwa, N. and Nomura, M. (1998). Silk protein, sericin, inhibits lipid peroxidation and tyrosinase activity. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 62(1), 145-147.

[31] Padamwar, M. N., Pawar, A. P., Daithankar, A. V. and Mahadik, K. R. (2005). Silk sericin as a moisturizer: an in vivo study. Journal of Cosmetic Dermatology, 4(4), 250-257.

[32] Wu, C. (1996). Properties and applications of wound-protective membrane made from fibroin. In Proceedings of the Third International Silk Conference, China, Suzhou.

[33] Wang, W. H., Lin, W. S., Shih, C. H., Chen, C. Y., Kuo, S. H., Li, W. L. and Lin, Y. S. (2021). Functionality of Silk Cocoon (Bombyx mori L.) Sericin Extracts Obtained through High-Temperature Hydrothermal Method. Materials, 14(18), 5314.

[34] Kundu, S. C., Dash, B. C., Dash, R. and Kaplan, D. L. (2008). Natural protective glue protein, sericin bioengineered by silkworms: potential for biomedical and biotechnological applications. Progress in Polymer Science, 33(10), 998-1012.

[35] Sasaki, M., Yamada, H. and Kato, N. (2000). Consumption of silk protein, sericin elevates intestinal absorption of zinc, iron, magnesium and calcium in rats. Nutrition Research, 20(10), 1505-1511.

[36] Fatahian, R., Mirjalili, M., Khajavi, R., Rahimi, M. K., and Nasirizadeh, N. (2020). Fabrication of antibacterial and hemostatic electrospun PVA nanofibers for wound healing. SN Applied Sciences, 2(7), 1-7.

[37] Verma, J., Kanoujia, J., Parashar, P., Tripathi, C. B. and Saraf, S. A. (2017). Wound healing applications of sericin/chitosan-capped silver nanoparticles incorporated hydrogel. Drug delivery and translational research, 7(1), 77-88.

[38] Aramwit, P. and Sangcakul, A. (2007). The effects of sericin cream on wound healing in rats. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 71(10), 2473-2477.

[39] Hutt, P. B. (2008). The State of Science at the Food and Drug Administration. Admin. L. Rev., 60, 431.

[40] Takechi, T., Maekawa, Z. I. and Sugimura, Y. (2011). Use of sericin as an ingredient of salad dressing. Food Science and Technology Research, 17(6), 493-497.

[41] Goyal, N. and Jerold, F. (2021). Biocosmetics: Technological advances and future outlook. Environmental Science and Pollution Research, 1-22.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 02



Armington İkame Esnekliği ve Ticaretteki Önemi

(Buket Çelen)

Armington İkame Esnekliği ve Ticaretteki Önemi

Buket Çelen
Uşak Üniversitesi Ziraat Fakültesi,
E-mail:buket.celen@usak.edu.tr

1. Giriş

Geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca, uluslararası ticaret, küreselleşmenin hem nedeni hem de etkisi olarak muazzam bir şekilde büyümüştür. Küreselleşme süreçlerinin ulusal refah düzeyleri için belirlenen faydalarının yanı sıra uluslararası ticaretin optimum yapısı ve karşılaştırmalı üstünlükler ilkesinden türetilmiş politikaların teorik sonuçlarla çelişmesi, amprik çalışmalar tarafından sorgulanmaktadır. Bugüne kadar yapılan amprik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, geleneksel ticaret modellerinin geçerliliği bazı durumlarda sınırlıdır ve sektör içi ticaretin artan payı açıklanamayan konulardan biridir (Cassoni ve Flores, 2008; Arkolakis, 2015).



Şekil 1. Sektör içi ticaretin artan payı? Geleneksel ticaret modellerinin geçerliliği?

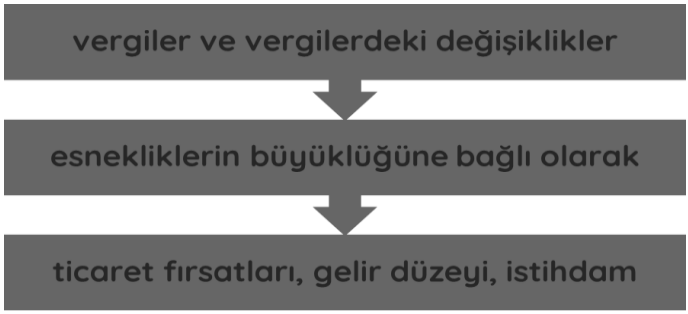
Uluslararası ticaret politikasındaki değişiklikleri değerlendirmek için ekonomik modellerin kullanılması genellikle politika değişikliklerinin fiyat etkilerine dönüştürülmesini gerektirir. Model analizleri, bu fiyat değişimleri politikasını; istihdamı, ticari akışlarını, ekonomik refahı ve diğer ilgili değişkenleri nasıl etkilemesi gerektiğini belirlemek için kullanmaktadır. Politik kaymalar ekonomik bir model içinde değerlendirilirken, davranışsal ilişkiler büyük ölçüde, bir değişken grubunun, ikinci bir gruptaki değişime karşı duyarlılığını yansıtan esneklikler biçimini almaktadır. Yüksek bir ikame edilebilirlik derecesi, farklı alanlardan yapılan ithal malların tüketiciler tarafından yaklaşık olarak aynı mallar olarak değerlendirildiğini ifade etmektedir. Bu değerin sonsuz olması tam ikame durumunu belirtir ve söz konusu malların tamamen özdeş olduğunu göstermektedir. Bu değerin düşük

olması ise iki malın ikame edilebilirliğinin zayıf olduğunu belirtmektedir (Eruygur ve Töngür, 2014; McDaniel ve Balistreri, 2003).



Şekil 2.

Esneklik bilgisi politika değerlendirmeleri için önemlidir. Vergiler ve vergilerdeki değişiklikler bir ülkenin ticaret fırsatlarını, gelir düzeyini ve istihdamı etkileyecektir. Bu etkilerin boyutu büyük ölçüde esnekliklerin büyüklüğüne bağlı olacaktır. Armington esnekliği, ticaret politikası analizinin önemli bir bileşenidir. Armington yapısına dayanan uygulamalı kısmi ve genel denge modelleri, bu esnekliklere evrensel olarak duyarlıdır. Bir modelleyicinin, Armington seçimi, politika yapıcıların kullandığı kilit nicel ve bazen nitel sonuçları doğuracaktır. Model analizi için kilit bir ilişki, ithal ve yerli ürünler arasındaki ikame derecesidir. Bu ilişki genellikle Armington esnekliği olarak tanımlanmaktadır (McDaniel ve Balistreri, 2003).



Şekil 3. Esneklik bilgisi politika değerlendirmeleri için önemlidir.

Armington, bir ekonomist olarak kariyerine, uluslararası ticarette uzmanlaştığı ve IMF'nin "Dünya Ekonomik Görünümü" metodolojisinin ve yayınının kurulmasına yardımcı olduğu IMF'nin Araştırma Departmanında çalışarak başlamıştır. Daha sonra, OECD de ekonomist olarak Ödemeler Dengesi Bölümü'nde çalışmıştır (1970 - 1972). OECD'de Smithsonian Döviz

Kurlarının Yeniden Düzenlenmesi (1971) olarak bilinen uluslararası anlaşmanın getirilmesinde etkili olmuştur. Armington 1975 - 1986 yılları arasında özel sektörde ekonomist olarak çalışmış , ayrıca London School of Business, Ford Foundation, Forex Research Ltd., Wharton Econometric Forecasting Associates ve Dünya Bankası ile işbirliği yapmış, aynı zamanda da Pensilvanya Üniversitesi'nde ders vermiştir. Armington, 1986'da Dünya Bankası'nda kıdemli ekonomist olarak çalışmaya başlamıştır. Ayrıca Uluslararası Ekonomi Departmanında Dünya Bankası Yönetici ve Danışman olarak görev yapmıştır (Ocak 1986 - Şubat 1997). Ardından Dünya Bankası baş ekonomisti olarak, Afrika Bölgesi Kapasite Geliştirme Birimi'nde görev yapmıştır (Mart 1997 - Haziran 1999). Afrika'da Dünya Liderlik ve Yönetim Enstitüsü'nün kurulması çalışmalarına kendisini adamak için 1999 yılında emekli olmuştur. Armington, lisans derecesini Swarthmore Koleji (1958 - 1962)'da ve doktora derecesini ekonomi alanında Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley (1962 - 1966) 'den almıştır (WILMA, 2022).

Politika analistlerinin çalışmalarında kullanılan modellerin çoğunda, ürünler homojen varsayılarak, "küçük ülke" varsayımını kullanıp, ülkelerin donanımda veya teknolojide farklılık gösterdiğini varsayılmıştır. Bununla birlikte, Armington formülasyonuna dayanan küresel ticaretin sayısal modelleri, her bir ülkenin başka bir yerde üretilen benzer isimdeki ürünlerden biraz farklılaşan kendi ürün setini ürettiğini öne sürerek bu varsayımlardan ayrılmıştır. Armington, birbirinden bağımsız ülkeler veya bölgelerin ürettiği dış ticarete konu olan ürünlerin heterojen bir yapıya sahip olması nedeniyle aralarındaki ikamenin tam olmayacağını ileri sürmüştür. (Yener, 2017; Lloyd ve Zhang, 2006).



Şekil 4. Nasıl etkiliyor?

Armington'un ulusal olarak farklılaştırılmış ürünler varsayımı, yerel olarak üretilen ve ithal edilen mallar için talepleri tanımlamak amacıyla küresel hesaplanabilir genel denge (CGE) modellerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İthalat, birden fazla yabancı ülkede yapıldığında, bu modeller genellikle farklı ülkelerden yapılan ithalatın birbirinden farklılaştığını ve yerel olarak üretilen üründen ayrı bir grup oluşturduğunu varsaymaktadır. Ticari ara girdiler içeren CGE modelleri aynı zamanda neredeyse her zaman içsel olarak üretilen ve bir endüstride kullanılan ithal girdilerin endüstri çıktısı için bir üretim fonksiyonunda bulunan kusurlu fakat yakın ikameler olduğunu varsaymaktadır. Talep tarafındaki bu varsayımlar ticaret modeline çok fazla yapı kazandırmaktadır (Lloyd ve Zhang, 2006). CGE modellerinde, erken CGE modelleme çabalarında ortaya çıkan sorunların üstesinden gelmek için Armington yapısı kullanılmaktadır. Armington yapısı ikili ticaret istatistiklerinde sıkça görülen bir fenomen olan "çapraz nakliyeyi" barındırmaktadır, yani bir ülkenin aynı anda aynı malları ihraç ettiği ve ithal ettiği görülmektedir. Bu fenomen, homojen eşya içeren geleneksel ticaret modellerinde açıklanamaz. Homojen ürünler hem ihraç edilebilir hem de ithal edilebilir ancak ikisinin yapılması aynı anda değildir. (Lloyd ve Zhang, 2006). Bu nedenle Armington yapısı ülkeler arasındaki tarım ürünleri dış ticareti açısından da özel bir öneme sahiptir (Eruygur ve Töngür, 2014). Tarım ürünleri için Armington esnekliklerinin hesaplanması tarım ürünleri ticaretinin serbestleşmesini, tarım sektörünün dış ticaret ve ekonominin geneli üzerindeki etkilerinin gözlenmesini mümkün kılacaktır (Bektaş, 2016). Bu çalışmayla, Armington İkame Esnekliği ve nicel özellikleri tanımlanmaya çalışalacaktır. Armington yapısını benimseyen modellerin özellikleri ile geleneksel modellerden gösterdiği farklılıklar ve uluslararası ticaretteki önemi açıklanmaya çalışılacaktır.

Armington (1969) ürünlerin sadece türlere göre değil aynı zamanda orijine göre de farklılaştığı varsaymaktadır. Başka bir deyişle, farklı ülkelerden çıkan ve aynı pazarda rekabetçi bir şekilde sunulan ürünlerin birbirlerinin yerine mükemmel bir şekilde geçmeyeceklerini varsaymaktadır. Başlangıç noktasının, ayrımların yalnızca ürün sınıfına göre değil, aynı zamanda üretildikleri yere göre belirlendiği varsayımını ortaya koymuştur. Yani, aynı pazarda rekabet eden farklı ülkelerden gelen ürünlerin kusurlu ikame ediciler olarak varsayıldığını bildirmiştir.

Eruygur ve Töngür (2014) ülkeler açısından dış ticarete konu olan tarım ürünlerinin ikame esnekliğinin (Armington esneklikleri), birçok dış ticaret modeli bakımından ayrı bir değere sahip olduğunu belirtmiştir. İkame esnekliğinin, ürün arzının ithalata konu olan bölümleri arasında ne ölçüde ikame edilebilirliğini ifade ettiğini bildirmişlerdir. Armington esnekliklerinin, nispi veya genel dengeye dayalı dış ticaret modellerindeki sonuçları etkileyen

temel bir parametre olduğunu belirtmişlerdir. Bu parametrenin düşük bir değer almasının, ikame edilebilirlik derecesinin düşük bir düzeyde, yüksek bir parametre değerinin ise yüksek bir ikame edilebilirlik seviyesini gösterdiğini bildirmişlerdir. Ürünler farklı coğrafi bölgelerden ithal edilmiş olsa bile bu ürünlerin ikame edilebilirlik derecesi yüksek ise tüketiciler tarafından bu ürünlerin yaklaşık olarak aynı ürünler olarak değerlendirileceğini, ifade etmektedir.

Bektaş (2016), AB ile Akdeniz Partner Ülkeleri, aralarında yapılan serbest ticaret anlaşmasına konu olan tarımsal ürünleri, Armington modelini kullanarak Avrupa Birliği ve Türkiye arasındaki tarımsal ürün ticaretindeki, ticaret artıracak ve ticaret azaltacak potansiyel etkilerini analiz etmişlerdir. Çalışmada Armington modeli esas alınmış, ticarete konu olan tarımsal ürünlerin heterojen olduğu varsayılmıştır. Çalışma iki yüz dokuz tane ürünün dış ticaret verileri dört haneli harmonize sistem (HS-4) kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır. Bölgesel etkilerin analiz edilmesi amacıyla Avrupa Birliği ve Türkiye'nin bütün dış ticareti yirmi sekiz bölgeye ayrılmıştır. Modele diğer Akdeniz ülkeleri de dahil edilmişlerdir. Modelde, bütün ticari ortakların ihracat için tam talep esnekliğine sahip olduğu, ithalat için de tüm ticaret ortakların tam arz esnekliğine sahip olduğu varsayılmıştır. Sonuçlara göre Türkiye'nin ihracatında %4,1 oranında bir artış, ithalatında %9,7 oranında bir artış; Avrupa Birliği'nin ihracatında %2,7 oranında bir artış, ithalatında %0,6 oranında bir artış beklendiği bildirilmiştir.

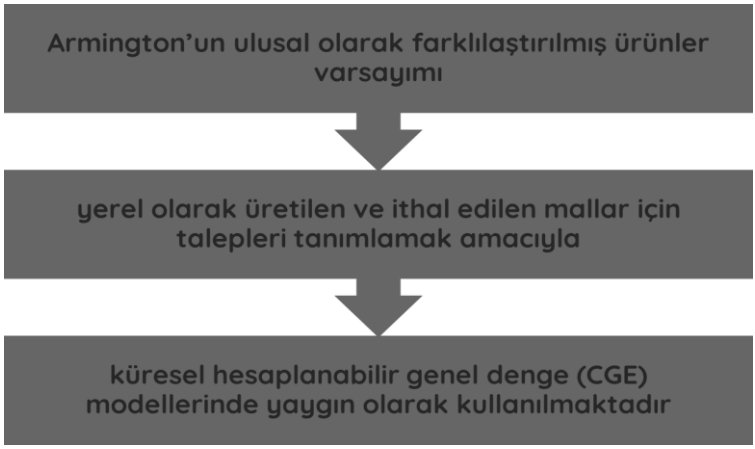
Olekseyuk ve Schürenberg-Frosch (2016) Hesaplanabilir Genel Denge (CGE) modellerinin, politika değerlendirmesi ve etki analizi için yaygın olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Modelleme tekniğinin özellikle ticaret reformları, vergi reformları, enerji sektörü reformu ve kalkınma politikasının analizinde kullanışlı olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, bu tür modellerin sonuçlarının genellikle esneklikler gibi dışsal parametrelerin seçimine duyarlı olduğunun iddia edildiğini belirtmişlerdir. Yerli malı ve ithalatı ikame edilebilirliği belirleyen Armington esnekliklerinin, genellikle CGE modellerinin bir uyarısı olarak adlandırıldığını bildirmişlerdir. Alternatif ticari şartnamelerin (Melitz tipi modeller veya Krugman tipi modeller) yakın zamanda geliştirilmiş olmasına rağmen Armington ticaret spesifikasyonunun, uygulamalı CGE çalışmalarında hala hüküm sürdüğünü bildirmektedirler. Armington'un teorisinin, CGE modellerinde kolayca uyarlanabilir bir parametre olması nedeniyle Böylece gözlemlenebilir ticaret modellerini tam olarak eşleştirilebileceğini bildirmişlerdir. Armington tipi ticaret modelinin CGE modellerinde bu geniş yayılımı göz önüne alındığında, söz konusu esnekliklerin, model sonuçlarının güvenilirliği üzerinde güçlü bir etkiye sahip olabileceklerinden, duyarlı bir şekilde ele alınması gerektiğini belirtmişlerdir.



Şekil 5.

2. Armington İkame Esnekliği

Paul Armington, uluslararası ticaret teorisinde, uluslararası olarak işlem gören nihai malların menşei ülke bazında farklılaştığı varsayımını ortaya koymuştur. Herhangi bir ülkede, her bir endüstrinin yalnızca bir ürün ürettiğini ve bu ürünün başka bir ülkedeki aynı sektörün ürününden farklı olduğunu varsaymıştır. Basit olması için, her ülkede sadece bir tüketici olduğunu varsaymıştır. Bu tüketicinin gözünde, farklı ülkelerden kaynaklanan bir endüstrinin ürünleri, yakın bir ikame grubudur. Bu bağlamda, Armington varsayımına göre, geleneksel modellerden farklı olarak, birbirinden bağımsız ülkelerin ürettiği ürünlerin tam ikame edilemeyen ürünler olduğu, söz konusu bu ürünlerin ikamesinin eksik olmasından dolayı farklı ürünler olduğu varsayılmaktadır. (Lloyd ve Zhang, 2006).



Şekil 6.

Armington'a göre her bir ülkeye benzersiz bir tür mal bahşedilmiştir ve her ülkedeki tüketiciler o malı tüketmek istemektedirler. Hanehalkı gelirini sabit tutan daha fazla mal çeşidine sahip olmak isteyecektir Çünkü satın alabileceği fayda miktarı artacaktır. Bu özellik genellikle çeşitlilik aşkı olarak ifade edilmektedir. Hanehalkı bir tür mal üzerine konsantre olmaktansa, tüm ülkelerden mal satın almak (yani ithal etmek) isteyeceği için çeşitlilik aşkı ticaret yaratacaktır (Olekseyuk ve Schürenberg-Frosch, 2016)

Armington Elastikiyeti olarak adlandırılır iki mal arasındaki ikame esnekliği:

$\sigma = 1 / (1 - \rho)$ 'dır.

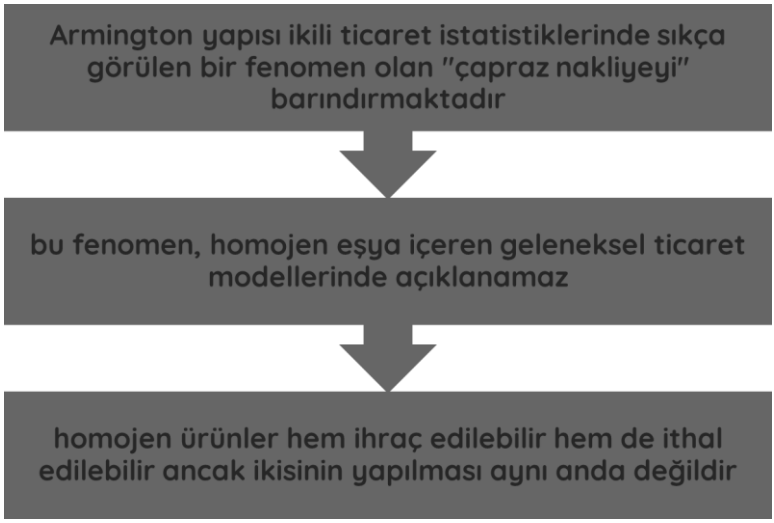
Bu elastikiyet, böyle bir model bağlamında, tüketilen malların miktarlarına göre değişmeyen sabit esnekliktir (Olekseyuk ve Schürenberg-Frosch, 2016).

Eğer bu etkilerin küçük olması için nispeten küçük miktarlarda malların verildiği birçok ülke varsa, talebin kendi fiyat esnekliği

$1 / (1 - \rho)$ 'ya yakın olacaktır.

Bir ülke sürekliliği varsa kendi fiyat esnekliği tam olarak

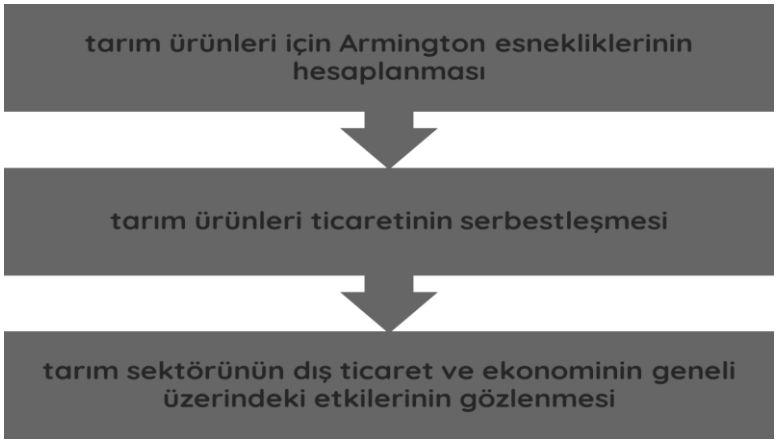
$1 / (1 - \rho)$ olur.



Şekil 7.

Dış ticarete konu olan ürünlerin talep teorilerinde genellikle, bir ülkede belirli şekilde arz edilen ürünlerin bir diğer bir ülkede arz edilen aynı türdeki ürünlerle tam ikame olduğu varsayılmaktadır. Ancak Armington'un çalışmasında, ürünlerin talebinin örneğin makina, kimyasallar gibi türleriyle ayrışmasının yanında üretim yerleri itibariyle de ayrıştırıldığı genel bir teori verilmektedir. Bu ürünlerin birbirinden ayrıştırılması talebi eksik ikame ürünler varsayımı çerçevesinde gerçekleşmektedir. Ürünlerin her birinin ayrıştırılmasının sadece diğer üründen değil, örneğin kimyasallar gibi, bunun yanında tedarik sağlanan yere göre de yapılacağını kabul edilmektedir (Bedir, 2009).

Armington'a göre, ithal mallar arasında ikame edilebilirliğin derecesi, ikame esnekliği ile ölçülebilecektir. Nispeten yüksek bir ikame esneklik değerinin, ticarete konu olan ürünler için ikame edilebilirliği arttıracağını ifade etmektedir. Ticarete konu olan ürünlerin ikame esnekliğinin artması, ürünlerin daha homojen hale geldiğini; ikame esnekliğinin azalması ise söz konusu ürünlerin daha heterojen hale geldiği için bu ürünlerin ikame edilebilirliğin azaldığını anlatmaktadır. Bundan dolayı ithalata konu olan ürün bileşimlerindeki değişimler, göreceli fiyat değişiklikleri ile ikame esnekliğine bağlı olarak gerçekleşecektir. (Bektaş, 2016).



Şekil 8.

3. Armington Modeli

Geleneksel ticaret modellerinde, ithal malların homojen olduğu ve dolayısıyla bu mallar arasında tam ikame olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle karşılaştırmalı üstünlüklere göre ticaret gerçekleştirilmektedir. Buna karşın ticari istatistikler incelendiğinde ise her ülkenin belirli bir ürünün hem ihracatçısı hem de ithalatçısı konumunda olabildiği gözlemlenmektedir. Bu doğrultuda Armington, farklı coğrafi bölgelerde ya da ülkelerde üretilen ürünlerin aynı olmadığını, bu nedenle de dış ticarete konu olan ürünlerin homojen değil, heterojen olduğunu ve ikamesinin de tam olmayan ikame olduğunu varsaymıştır. (Bektaş, 2016).



Şekil 9. Her ülke belirli bir malın hem ihracatçısı hem de ithalatçısı olabilmektedir.

Literatürde, serbest ticaret anlaşmaların etkilerinin analizlerinde üç model kullanılmaktadır:

- ✓ "*ex-ante*" nitelikteki hesaplanabilir genel denge modelleri,
- ✓ "*ex-post*" nitelikteki çekim modelleri (gravity model)
- ✓ kısmi denge modeli olan Armington modeli

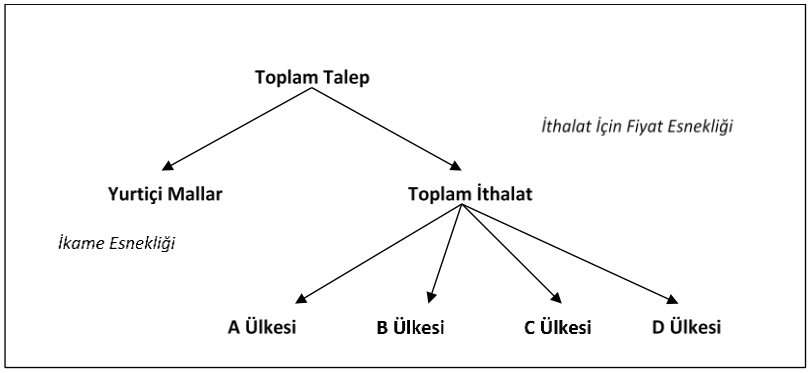
"*ex-ante*" nitelikteki hesaplanabilir genel denge modelleri, ticaret politikalarının ekonominin bütünü üzerindeki etkilerini göstermektedir. Bu modelin avantajı, uygulandığında, serbest ticaret anlaşmalarının yalnızca statik etkileri değil, dinamik etkileri de gösterilebilir olmasıdır. Ancak bu modeller, ticaret politikalarının ekonominin tümü üzerindeki etkilerini gösterebilmesine rağmen tarımsal ürünler için ayrıntılı bir analizine olanak sağlamamaktadır.

"*ex-post*" nitelikteki çekim modelleri (gravity model) ile serbest ticaret anlaşmalarının ticaret üzerinde ne gibi etkilerinin olabileceği analiz edebilmektedir.

Kısmi denge modeli olan Armington modeli, sadece bir piyasaya odaklanılarak, söz konusu piyasanın ayrıntılı bir ile analizinin yapılabilmesine olanak sağlayarak genel denge modellerine bir parametre oluşturmaktadır (Bektaş, 2016). Armington esneklikleri, tarımsal ürünler için ayrıntılı bir analiz olanağı sağlayarak genel denge modelleri içinde yer aldığında, tarımsal ürünlerin ticaretinin ekonominin genelini nasıl etkileyebileceğinin gösterilmesine olanak sağlamaktadır (Bektaş, 2016).

Armington modelinde, bütçeleme sistemi iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir. (Şekil. 11) İlk aşamada, belirli bir maldan toplam ne kadar ithal edileceğine karar verilirken ithalat yapan ülkenin ithalat talep fonksiyonu dikkate alınmaktadır. Sonraki aşama ise toplam yerli ürün üretim miktarıyla, her bir ticaret ortağından ayrı ayrı ne kadar ürünün ithal edileceğine karar verilen aşamadır. Ne kadar ürünün ithal edileceği sorusunun yanıtı, ikame esnekliği katsayısına (σi) bağlıdır. Fayda fonksiyonunun ayrılabilir (separable utility function) olduğunun varsayımı ile iki aşamalı bütçeleme sistemi kullanılabilmektedir. Bir ürün veya ürün grubuna ilişkin verilecek tüketim kararlarının, başka bir ürün veya ürün grubundan sağlanacak faydayı etkilememesi, ayrılabilirdik varsayımı olarak ifade edilmektedir. Bu bağlamda söz konusu ürün veya ürün grubu ile ilgili alınacak tüketim kararları, söz konusu ürün veya ürün gruplarının fiyatlarına göre belirlenecektir. Ayrıca Armington, mal ürün ayırımı yapmıştır. Mallar sadece cinsilerine göre ayrılmaktayken ürünler hem cinslerine hem de üretim yerlerine göre ayrılmaktadır. Yani bir malla ifade edilmek istenen ürün grubudur. Örneğin zeytin bir mal iken, Türkiye zeytini veya Yunanistan

zeytini birbirinden farklı ürünlerdir. Bu ayrım, ayrılabilirlik varsayımıyla birlikte değerlendirildiğinde, oluşturulacak modelde yer alan ürün gruplarının her birinin alt fayda fonksiyonlarının bulunmasına olanak sağlayacaktır. Elde edilen alt fayda fonksiyonları sonuçlarının toplamı ise söz konusu ürünlerin toplam faydayısını ıluşturacaktır (Bektaş, 2016).



Şekil 10. İki aşamalı bütçeleme sistemi Kaynak: (Bektaş, 2016)

İki aşamalı bütçeleme sisteminin

- Birinci aşaması,

Belirli bir maldan toplam ne kadar ithal edileceğine karar verilirken ithalat yapan ülkenin ithalat talep fonksiyonun (Mi) dikkate alındığı aşamadır. Söz konusu ürünün (i) ithalat fiyatı, o ürünün talep esnekliğiyle (ηi) belirlenmektedir. Dolayısıyla fiyatlardaki değişim, ithalat miktarındaki değişimi belirleyecektir. İthalat yapan ülke için talep fonksiyonu, fayda fonksiyonunun (Eş. 1), bütçe kısıtı altında (Eş.2) en çoklaştırılması ile elde edilecektir.

$$Ui = U(M1, M2, \dots \dots, Mm) \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^{m} P_i M_i \quad (2)$$

U_i, i malından elde edilen fayda düzeyini
P_i, i malı için fiyat indeksini,
M_i ise i malı için miktar indeksini göstermektedir.

Modelde, fiyat indeksi olarak birim fiyatların ağırlıklandırılmış ortalaması kullanılacaktır. Ayrılabilirlik varsayımına dayanarak bir ürünün miktar indeksi, o ürün grubuna ait ürünlerin miktarlarının bir fonksiyonu olarak gösterilebilir.

$$M_i = f_i(M_{i1}, M_{i2}, \dots \dots, M_{im}) \quad (3)$$

Miktar indeksinin homotetik ve bağımsız olduğu varsayılır. Homotetik varsayıma göre veri fiyat düzeylerinde yapılan ithalatın göreceli kompozisyonu, toplam ithalat düzeyinden bağımsızdır. Yani ithalattaki göreceli kompozisyon, sadece göreceli fiyat değişimine bağlıdır. Bağımsızlık varsayımı, ithalat yapan ülkenin ithalata konu olan iki ürün arasındaki marjinal ikame oranının, yurtiçi tüketimden bağımsız olması veya farklı herhangi bir diğer ülkenin ithalat düzeyinden bağımsız olması olarak ifade edilmektedir. Herhangi bir piyasadaki ürünlerin ithalatını, diğer piyasalar yapılan ithalattan etkilenmeyecektir. Sadece Sabit İkame Esnekliği (SİE) fonksiyonu, homotetik ve bağımsız varsayımların birlikte gerçekleşmesini sağlamaktadır. (Bektaş, 2016).

- İkinci aşaması,

Yeniden dağıtım sürecini ifade eden aşamadır. Fiyatlardaki göreceli değişiklikler sonucunda, hangi ülkeden ne kadar ürün ithalat yapılacağına, ikame esnekliği katsayısı (σi) dikkate alınarak karar verilir.

Modelde, bireyiyle ticaret yapan iki ülkenin, ithalata konu olan ürünleri arasındaki ikame esnekliğinin aynı olmasını sağlayan SİE toplama fonksiyonu (CES aggregation function) kullanılmaktadır. Shiells ve Reinert'e göre, SİE toplama fonksiyonu, yurt içi üretimi içerip içermediğine bağlı olarak, iki farklı şekilde kullanılabilmektedir:

- ✓ Yuvalanmamış (non-nested)
- ✓ Yuvalanmış (nested)

Yuvalanmamış (non-nested) şekle göre, i malı için her bir ülkeden ithal edilen ve yerli üretilen ürünlerin alt fayda fonksiyonunda toplandığını varsayılır.

$$U_i = \left[\sum_k b_{ik} M_{ik}^{-\rho}\right]^{-1/\rho} \quad (4)$$

Eş.4'te Ui, i malından elde edilen fayda düzeyini, Mik, k ülkesi kaynaklı (yurtiçi üretimi de içeren) i malını göstermektedir. bik bir sabit olup, k ülkesi kaynaklı ithal ürünlerine tercihin derecesini simgeler ve $\sum k\ bik = 1$ 'dir. ρi, SİE üstelidir ($\rho i > -1$) ve $1 - \sigma i/\sigma i$ ifadesine eşittir. Burada σi ikame esnekliğidir ($0 < \sigma i < \infty$).

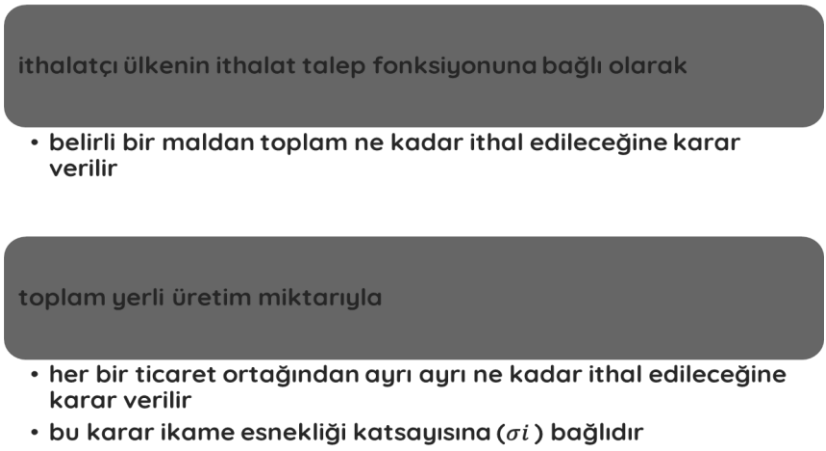
σ_i değeri yükseldikçe ikame derecesi artmaktadır.

$\sigma_i = 0$ ise mallar arasında ikame olanağı yokken,

$\sigma_i = \infty$ ise ürünler tam ikame mallarıdır.

Yuvalanmış (nested) şekle göre, sadece farklı kaynaklardan ithal edilen ürünlerin farklılaştırılmış ürün olduklarını varsayılmaktadır. Dolayısıyla Eş.5'teki M_{ik}, i malının yurtiçi üretimini içermemektedir. Gümrük birliği ve tercihli ticaret anlaşmalarını içeren çalışmalarda genellikle yuvalanmış (nested) şekil tercih edilmektedir (Bektaş, 2016).

$$U_i = \left[\sum_k b_{ik} M_{ik}^{\frac{1-\sigma_i}{\sigma_i}}\right]^{\frac{\sigma_i}{\sigma_i - 1}} \tag{5}$$



Şekil 11.

4. Armington Modeli'nin İthalatta Kullanılması

Armington (1969), SİE formunda ithalatın miktar endeksinin olduğunu varsaymaktadır.

$$M_i = f_i(M_{i1}, M_{i2}, \dots\dots, M_{im}) = \left[\sum_{k=1}^{m} b_{ik} M_{ik}^{-\rho i}\right]^{-1/\rho_i} \tag{6}$$

Tüketici teorisine göre, tüketicinin dengede olabilmesi için marjinal ikame oranının, mal fiyatları oranına eşit olması gerekir.

$$\frac{\partial f_i / \partial M_{ik}}{\partial f_i / \partial M_{ij}} = \frac{b_{ik}}{b_{ij}} \left(\frac{M_{ij}}{M_{ik}}\right)^{1+\rho_i} = \frac{P_{ik}}{P_{ij}} \tag{7}$$

Eş. 7'yi, M_{ij} için çözüldüğünde;

$$M_{ij} = M_{ik}\left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\frac{1}{1+\rho_i}} \tag{8}$$

Gerekli düzenlemeleri yaptığımızda;

$$\frac{M_{ik}}{M_{ij}} = \left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\right)^{\frac{-1}{1+\rho_i}}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\frac{-1}{1+\rho_i}}$$

Aynı mal grubuna dahil olan herhangi iki ürün arasındaki ikame esnekliği $1/(1+\rho_i)$'ye eşittir.

Buna paralel olarak Eş.8'i yeniden yazıldığında;

$$M_{ij} = M_{ik}\left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i} \tag{9}$$

Eş.9'i, Eş.6'da yerine yazdığımızda;

$$M_i = \left[\sum_{k=1}^{m} b_{ik}\left[M_{ik}\left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i}\right]^{\frac{\sigma_i-1}{\sigma_i}}\right]^{\frac{\sigma_i}{\sigma_i-1}} \tag{10}$$

$$= {b_{ik}}^{-\sigma_i} M_{ik}\left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i-1}\right]^{\frac{\sigma_i}{\sigma_i-1}}$$

Eş.10'u M_{ij} için çözdüğümüzde;

$$M_{ik} = {b_{ik}}^{\sigma_i} M_i\left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i-1}\right]^{\frac{\sigma_i}{1-\sigma_i}} \tag{11}$$

i malı için ortalama bir fiyat indeksi tanımlarsak;

$$P_i = \frac{P_{ik}}{\partial f_i/\partial M_{ik}} = P_{ik}{b_{ik}}^{-1} M_{ik}^{\frac{1}{\sigma_i}} M_i^{\frac{-1}{\sigma_i}} \tag{12}$$

Eş.12'den;

$$P_i = P_{ik}{b_{ik}}^{-1} M_{ik}^{\frac{1}{\sigma_i}} b_{ik} M_{ik}^{\frac{-1}{\sigma_i}}\left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i-1}\right]^{\frac{1}{1-\sigma_i}}$$

$$= P_{ik}\left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ik}}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i-1}\right]^{\frac{1}{1-\sigma_i}} \quad (13)$$

Dolayısıyla;

$$\left(\frac{P_{ik}}{P_i}\right)^{-\sigma_i} = \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ik}}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\sigma_i-1}\right]^{\frac{\sigma_i}{1-\sigma_i}} \quad (14)$$

Eş.14'ü, Eş.11'de yerine yazdığımızda herhangi bir ülkenin herhangi bir üründen talebini gösteren Armington eşitliği elde edilir.

$$M_{ik} = b_{ik}^{\sigma_i} M_i \left(\frac{P_{ik}}{P_i}\right)^{-\sigma_i} \quad (15)$$

Eş. 5'te P_{ik} k ülkesinden ithal edilen i ürününün gümrük tarifesini de içeren fiyatıdır. M_i, i malından toplam ithalat düzeyini, P_i ise toplam ithalat için bir fiyat endeksini göstermektedir.

Eş.15, piyasa payı bağımlı değişken olarak ifade edilecek şekilde de yazılabilir:

$$\frac{P_{ik}M_{ik}}{P_iM_i} = b_{ik}^{\sigma_i}\left(\frac{P_{ik}}{P_i}\right)^{1-\sigma_i}$$

$\sigma_i = 1$ ise piyasa payı sabittir*. $\sigma_i > 1$ ise P_{ik}'da göreceli bir düşüş (artış) M_{ik}'nın piyasa payında yükselişe (düşüşe) neden olacaktır. $\sigma_i < 1$ ise tersi durum geçerlidir. σ_i'nin 1'i aşması durumunda rekabet gücündeki artış, piyasa payını arttıracaktır (Armington, 1969).

(* Bu durumda fonksiyon, b_{ik} parametresi ile Cobb-Douglas tipi bir fonksiyon haline gelir.)

Bektaş (2016) tarafından bildirildiğine göre Hickman ve Lau (1973) izlenerek temel bir dönem belirlenip, ithalat fiyatları bu dönemde 1'e normalize edilirse, ithalat fiyatları

$P_{ik}^* = P_{ik}/P_{ik}^o$ ve $P_i^* = P_i/P_i^o$,

ithalat miktarı ise

$M_{ik}^o = b_{ik}^{\sigma_i} M_i^o$

olacaktır.

Dolayısıyla baz dönemdeki ithalat değeri aynı zamanda ithalat miktarı olarak da yorumlanabilir. Eğer k ülkesinin temel dönemdeki payı,

$\propto^{o}_{ik} = M_{ik}{}^{o} / M_i{}^{o}$ olarak gösterilirse

$\propto^{o}_{ik} = b_{ik}^{\sigma_i}$ olur.

Her bir dönem için k ülkesinin piyasa payını $\propto_{ik} = M_{ik}/M_i$ olarak tanımlarsak;

$$\propto^{*}_{ik} = \left[\frac{P^{*}_{ik}}{P^{*}_{i}}\right]^{-\sigma_i} \tag{16}$$

Eş.16'da $\propto^{*}_{ik} = \propto_{ik} / \propto^{o}_{ik}$

ve

$P_i = \sum_k \propto^{o}_{ik} P_{ik}$'dır. $P_i = \sum_k \propto^{o}_{ik} P_{ik}$ eşitliğinin her iki tarafının da türevseli alındığında;

$$\frac{dP_i}{P_i} = \sum_k S^{o}_{ik} \frac{dP_{ik}}{P_{ik}} \tag{17}$$

Eş.17'de $S^{o}_{ik} = (M^{o}_{ik}/M^{o}_{i})(P_{ik}/P_i)$, dir.

P_i'deki yüzde değişim, piyasa payına göre ağırlıklandırılmış ürün fiyatlarındaki ortalama değişmeye eşit olacaktır. Bu çalışmaya göre Barselona Anlaşması'na taraf ülkelerin tarifelerinin kaldırılması sonucunda fiyat değişimleri, oluşacaktır.

($t^{new}_{ik} = 0$). Bu nedenle;

$$\frac{dP_{ik}}{P_{ik}} = \frac{t^{new}_{ik} - t^{old}_{ik}}{1 + t^{old}_{ik}} = \frac{-t^{old}_{ik}}{1 + t^{old}_{ik}}$$

Eş.15'in türevseli alındığında;

$$\frac{dM_{ik}}{M_{ik}} = \frac{dM_i}{M_i} + \sigma_i \left[\frac{dP_i}{P_i} - \frac{dP_{ik}}{P_{ik}}\right] \tag{18}$$

Eş.18'de $\frac{dM_i}{M_i} = -\eta_i \frac{dP_i}{P_i}$'dir.

Söz konusu eşitlikte birinci terim, fiyat değişikliği nedeniyle M_{ik} piyasasındaki ticaret yaratıcı etkiyi (büyüme veya daralmanın etkisini)

göstermektedir. Bu etki, toplam ithalattaki değişmenin, ithalata konu olan ülkelerin başlangıçtaki paylarına göre paylaştırılabilmesini sağlamaktadır. İkinci terim ise göreceli fiyat değişimlerinin etkisini yani ikame etkisini (ticaret saptırıcı etki) göstermektedir. İkame etkisi, ticaretteki sapmaların ne yönlerde olabileceğinin tahmin edilmesini sağlayarak ticaret ortaklarının hangilerinin kazanacağı, hangilerinin kaybedeceği hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olacaktır. Yani ticareti gerçekleştiren ülkeler arasındaki ikame etkisidir. Bu iki etkiyi bir araya getirdiğimizde, ortaya net ticaret yaratıcı etki çıkmaktadır.

5. Armington Modeli'nin İhracatta Kullanılması

Armington modeli, ithalat modelindeki gibi ihracat modelinde de kullanılabilir. Her bir ülkenin, ithalat modeliyle birlikte SDE formunda bir ihracat miktar indeksinin olduğu varsayılırsa;

$$X_i = f_i(X_{i1}, X_{i2}, \dots\dots, X_{ix}) = \left[\sum_{k=1}^{x} g_{ik} X_{ik}^{\nu_i}\right]^{1/\nu_i} \tag{19}$$

Eş.19'da

k ticaret ortağını,

X_i i malından toplam ihracat düzeyini,

X_{ik} i ürününden k ülkesine olan ihracatı,

g_{ik} k ülkesine yapılan ihracat için tercih derecesini

$(\sum_k g_{ki} = 1)$ simgelemektedir.

ν, SDE üsteli olup,

dönüşüm esnekliği, ϖ, $1/(\nu - 1)$ ifadesine eşittir.

Tüketici teorisine göre, tüketicinin dengede olabilmesi için marjinal ikame oranının, mal fiyatları oranına eşit olması gerekir.

$$\frac{\partial f_i/\partial X_{ik}}{\partial f_i/\partial X_{ij}} = \frac{b_{ik}}{b_{ij}}\left(\frac{X_{ij}}{X_{ik}}\right)^{1-\nu_i} = \frac{P_{ik}}{P_{ij}} \tag{20}$$

Eş.20'yi, X_{ij} için çözüldüğünde;

$$X_{ij} = X_{ik}\left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\frac{1}{1+\nu_i}} \tag{21}$$

Gerekli düzenlemeleri yaptığımızda;

$$\frac{X_{ik}}{X_{ij}} = \left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}}\right)^{\frac{-1}{1+\nu_i}} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\frac{-1}{1+\nu_i}}$$

Aynı mal grubuna dahil olan herhangi iki ürün arasındaki ikame esnekliği, $1/(\nu - 1)'$ ye eşittir.

Buna paralel olarak Eş.8'i yeniden yazdığımızda;

$$X_{ij} = X_{ik} \left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}} \frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i} \tag{22}$$

Eş.22'yi, Eş.19'da yerine yazdığımızda;

$$X_i = \left[\sum_{k=1}^{m} b_{ik} \left[X_{ik} \left(\frac{b_{ij}}{b_{ik}} \frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i}\right]^{\frac{\varpi_i - 1}{\varpi_i}}\right]^{\frac{\varpi_i}{\sigma_i - 1}} \tag{23}$$

$$= {b_{ik}}^{-\varpi_i} X_{ik} \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\varpi_i} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i - 1}\right]^{\frac{\varpi_i}{\varpi_i - 1}}$$

Eş.23'ü M_{ij} için çözdüğümüzde;

$$X_{ik} = {b_{ik}}^{\varpi_i} X_i \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\varpi_i} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i - 1}\right]^{\frac{\varpi_i}{1 - \varpi_i}} \tag{24}$$

i malı için ortalama bir fiyat indeksi tanımlarsak;

$$P_i = \frac{P_{ik}}{\partial f_i / \partial X_{ik}} = P_{ik} {b_{ik}}^{-1} X_{ik}^{\frac{1}{\varpi_i}} X_i^{\frac{-1}{\varpi_i}} \tag{25}$$

Eş.25'ten;

$$P_i = P_{ik} {b_{ik}}^{-1} X_{ik}^{\frac{1}{\varpi_i}} b_{ik} X_{ik}^{\frac{-1}{\varpi_i}} \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ij}}^{\varpi_i} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i - 1}\right]^{\frac{1}{1 - \varpi_i}}$$

$$= P_{ik} \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ik}}^{\varpi_i} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i - 1}\right]^{\frac{1}{1 - \varpi_i}} \tag{26}$$

Dolayısıyla;

$$\left(\frac{P_{ik}}{P_i}\right)^{-\varpi_i} = \left[\sum_{k=1}^{m} {b_{ik}}^{\varpi_i} \left(\frac{P_{ik}}{P_{ij}}\right)^{\varpi_i - 1}\right]^{\frac{\varpi_i}{1 - \varpi_i}} \tag{27}$$

Eş. 5.27'yi Eş. 5.24'te yerine yazdığımızda ihracat için Armington eşitliği elde edilir.

$$X_{ik} = g_{ik}^{-\varpi_i} X_i \left(\frac{P_{ik}}{P_i}\right)^{\varpi_i} \quad (28)$$

Eş.13'te

P_{ik} k ülkesine ihraç edilen i ürününün tarife hariç* fiyatıdır.

X_i, i malından toplam ihracat düzeyini,

P_i ise toplam ihracat için bir fiyat endeksini göstermektedir.

(*Matematiksel olarak, $P_{ik} = \hat{P}_{ik}/(1+t)$ olup $\hat{P}_{ik}$, tarifeleri içeren ihracat fiyatını, t ise tarife oranını simgelemektedir.)

Temel bir dönem belirlenip, ihracat fiyatları bu dönemde 1'e normalize edilirse, ihracat fiyatları

$P_{ik}^* = P_{ik}/P_{ik}^o$ ve $P_i^* = P_i/P_i^o$,

ihracat miktarı ise $X_{ik}^o = g_{ik}^{-\varpi_i} X_i^o$ olur.

Eğer k ülkesinin temel dönemdeki payı,

$\propto_{ik}^o = X_{ik}^o/X_i^o$ olarak gösterilirse $\propto_{ik}^o = g_{ik}^{-\varpi_i}$ olur.

Her bir dönem için k ülkesinin piyasa payını

$\propto_{ik} = X_{ik}/X_i$ olarak tanımlarsak;

$$\propto_{ik}^* = \left[\frac{P_{ik}^*}{P_i^*}\right]^{\varpi_i} \quad (29)$$

Eş.29'da $\propto^*_{ik} = \propto_{ik}/\propto^o_{ik}$ ve $P_i = \sum_k \propto_{ik}^o P_{ik}$'dır.

$P_i = \sum_k \propto^o_{ik} P_{ik}$ eşitliğinin her iki tarafının da türevseli alındığında;

$$\frac{dP_i}{P_i} = \sum_k S_{ik}^o \frac{dP_{ik}}{P_{ik}} \quad (30)$$

Eş.30'da $S_{ik}^o = (X_{ik}^o/X_i^o)(P_{ik}/P_i)$'dir.

Bu çalışmaya göre Barselona Anlaşması'na taraf ülkelerin tarifelerinin kaldırılması sonucunda fiyat değişimleri, oluşacaktır.

($t_{ik} = 0$).

Bu nedenle

$\frac{dP_{ik}}{P_{ik}} = t_{ik}$, dır.

Eş.28'in türevseli alındığında;

$$\frac{dX_{ik}}{X_{ik}} = \frac{dX_i}{X_i} - \varpi_i \left[\frac{dP_i}{P_i} - \frac{dP_{ik}}{P_{ik}}\right] \quad (31)$$

Eş. 31'de $\frac{dX_i}{X_i} = -\delta_i \frac{dP_i}{P_i}$ olup, δ_i i ürünü için ihracat arz esnekliğini göstermektedir.

Söz konusu eşitlikte birinci terim, fiyat değişikliği nedeniyle X_{ik} ticaret yaratıcı etkiyi (büyüme veya daralmanın etkisini) göstermektedir. Bu etki, toplam ihracattaki değişmenin, ihracata konu olan her bir ülkenin başlangıçtaki paylarına göre paylaştırılabilmesini sağlamaktadır. İkinci terim ise göreceli fiyat değişimlerinin etkisini yani ikame etkisini (ticaret saptırıcı etki) göstermektedir (Bektaş, 2016).

6. Armington Modelinin Özellikleri

Tarife ve ticaret politikası değişikliklerini analiz etmek için kullanılan çok ülkeli hesaplanabilir genel denge (CGE) modelleri, malları menşe ülkeleriyle (ulusal ürün farklılaştırması) farklılaştıran ve birbirlerinin kusurlu ikame edici olduğunu varsayan Armington yapısını içermektedir (Lloyd ve Zhang, 2006).

Tanınmış Heckscher-Ohlin modelinin aksine, model üreticileri ve politika yapıcılar arasında geniş kabul görmelerine rağmen, 'Armington modelleri' ve özellikleri hakkında nispeten az şey bilinmektedir. Bu, Armington modellerine dayanan ticaret serbestleştirme simülasyonlarından doğabilecek ticaret ve refah sonuçlarını yorumlamayı zorlaştırmaktadır (Lloyd ve Zhang, 2006).

Armington modelinde, karşılaştırmalı bir avantaj yoktur. Bir ülke, diğer ülkelerdeki diğer ürünlerin fiyatlarına göre bir ürün üretmede fiyat avantajına sahip olamaz - yani karşılaştırmalı bir avantaja sahip olamaz. Çünkü iki ülke tarafından üretilen ürün kümeleri birbirinden farklıdır (Lloyd ve Zhang, 2006).

Ulusal donanım ve teknolojiler, bir Armington modelinde üretim ve ticaret modelinin belirlenmesinde açıkça rol oynamaktadır. Ticaret modelini

anlamanın anahtarı, bir sanayinin ürünlerindeki brüt ve net ticaret arasındaki farktan ya da eğer tercih edilirse, sanayi-içi ve sanayi içi ticaret arasındaki ayrımdır (Lloyd ve Zhang, 2006).

Belli koşullar altında, net veya sektörler arası ticaret faktör oranlarıyla açıklanabilir. Bu, Heckscher-Ohlin teoreminin bir versiyonudur ancak yalnızca Armington modelindeki endüstri içi ticaret için geçerlidir. (Lloyd ve Zhang, 2006).

Armington modelinde üç ticaret nedeni vardır;

- ✓ donanımlardaki farklılıklar,
- ✓ teknoloji farklılıkları ve
- ✓ ürün farklılaşması.

Armington modelinin Heckscher-Ohlin modeline göre bazı avantajları vardır. Örneğin, ürün farklılaşmasını tanıtır ve farklılaştırılmış ürün tüketiminde ticaretten kazanır. Ayrıca toplu ticaret verilerinin kullanılmasını mümkün kılar (Lloyd ve Zhang, 2006).

7. Armington Modelinin Kullanıldığı Ekonometrik Tahminler

Armington elastikiyetlerinin kapsamlı sanayi seviyesi tahminleri, son birkaç on yılda aralıklarla ortaya çıkmıştır. ABD ithalatı için yapılan çalışmalarda Armington tahmininde standart, şeffaf yaklaşımlar kullanmışlardır (McDaniel ve Balistreri, 2002).

McDaniel ve Balistreri (2002) tarafından bildirildiğine göre ABD'ye ithalat talebi esnekliği sağlayan ilk sistematik çalışmalardan biri Stern ve ark., (1976) tarafından yapılmıştır. Bu çalışma, 28 sektör için ABD ithalat-talep esnekliklerinin "en iyi tahminlerini" sunmaktadır.

McDaniel ve Balistreri (2002) tarafından bildirildiğine göre Shiells ve ark., (1986), 163 ayrıştırılmış sektör için 1962-1978 yıllarındaki yıllık verileri içeren basit bir stok ayar modelini kullanarak 163 sektörden 122'si için istatistiksel olarak anlamlı Armington esneklikleri elde etmişlerdir.

McDaniel ve Balistreri (2002) tarafından bildirildiğine göre Reinert ve Roland-Holst (1992), 163 ABD madencilik ve imalat sektörü için Armington esnekliğini tahmin etmiştir.

McDaniel ve Balistreri (2002) tarafından bildirildiğine göre Gallaway ve ark., (2000), en kapsamlı, ayrık ve en güncel Armington esneklik tahminleri kümesini sunmuşlardır. Uzun vadeli tahminler ortalama olarak kısa vadeli tahminlerin iki katı kadardır. Bu, uzun vadeli tahminlerin çoğu ticaret

politikası analizinde kısa vadeli tahminlerden daha uygun olması nedeniyle önemlidir.

Ekonometrik tahminlerin en yararlı yönlerinden biri, sektörler arasında göreceli ikame kolaylığı konusunda rehberlik etmeleridir. Ekonometrik tahminler sunan gözden geçirilmiş makaleler, temel davranış parametrelerini belirlemek için bir başlangıç noktası sağlamaları bakımından modelciler için faydalıdır. Uzun vadeli tahminler kısa vadeden çok daha yüksektir. Ayrıca toplama düzeyi önemlidir; numune ne kadar ayrışırsa, tahmin edilen ikame esnekliği o kadar yüksek olacaktır (McDaniel ve Balistreri, 2002).

8. Armington Modeli'ne Karşı Önyargılar Ve Tartışmalar

Armington'un varsayımına dayanan hesaplanabilir genel denge (CGE) modellerinin ana yapıcıları, onu gerçek dünyada gözlemlenen ürün farklılaşmasına tatmin edici bir yaklaşım olarak görmektedirler (Lloyd ve Zhang, 2006). Ancak Armington varsayımı yoluyla farklılaştırılmış ürünlerin tanıtılması, ticaretten kazanımların tahmininde bir takım önyargılara yol açmaktadır.

- ✓ Armington modelinde karşılaştırmalı bir avantaj olmadığı için, ticaretten elde edilen kazanımlar artan uzmanlaşma nedeniyle olamaz. Bu, bir Heckscher-Ohlin modelindeki standart kazanımlar kaynağı ve klasik uluslararası ticaret modelindeki tek kazanım kaynağıdır (Lloyd ve Zhang, 2006).
- ✓ Standart Armington varsayımı - bir ürün çeşidinin sayısının sabit olduğu - ticari serbestleşmenin olası faydalarından birini, yani ürün çeşitliliğindeki ve tüketici ve üretici seçimindeki artışı görmezden gelmektedir. Buna karşılık, Michigan modelinin firma düzeyinde ürün farklılaşmasını ortaya koyma biçimi, bu mekanizma yoluyla liberalleşmenin faydalarını sağlar (Lloyd ve Zhang, 2006).
- ✓ Küçük ülke varsayımı bir Armington modelinde yapılamaz. Her ülke, talebi ve arzının işlem yaptığı malların fiyatlarını etkilemesi bakımından büyüktür. Bir ülkenin ticaret engellerindeki tek taraflı düşüş, ticaret açısından önemli derecede büyük bir kötüleşmeye yol açmaktadır. Tarife değişikliklerinin büyük ticari etkileri, ilgili ülke dünya üretim ve ticaretinin küçük bir kısmını oluştursa bile, Armington modelinin bir özelliğidir ve Armington varsayımının kendisinden kaynaklanmaktadır. Her ülkenin dünya pazarlarına sağladığı ürünlerin tek tedarikçisi olduğu varsayımı, önemli tekel gücü vermektedir. Bu, Armington modellerinde tarife kesintilerinin ticari etkilerini, standart bir neoklasik modelde olacağından çok daha büyük hale getirmektedir(Lloyd ve Zhang, 2006).

Armington modelinin bu üç yönünün her biri, serbestleştirilen ülkeye tek taraflı ticaret serbestleşmesinden elde edilen net kazançların anlaşılmamasına katkıda bulunmaktadır (Lloyd ve Zhang, 2006).

Armington Modelinde kullanılan SİE fayda fonksiyonu, homotetik olduğu için ayrıca modelde bilinmeyen tek parametrenin ikame esnekliği olmasından ötürü serbestlik derecesi açısından en uygun fonksiyondur. Armington Modeli hakkında yapılan tartışmalarda, kullanılan fayda fonksiyonu ve varsayımları üzerinde durulmaktadır. (Bektaş, 2016).

Bektaş (2016) tarafından bildirildiğine göre Winters ve Alston (1984), Carter ve ark. (1990), SİE tipi fayda fonksiyonlarının bütçeleme sitemi için gerekli olan ayrılabilirlik ve homotetiklik varsayımı nedenleriyle kullanıldığını ancak verilerce desteklenmediği için bu fonksiyonun yerine İdeal Talep Sistemi (YİTS – almost ideal demand system)'nin kullanılmasının daha uygun olacağını ileri sürmüşlerdir. Bazı iktisatçılar ise YİTS formunun detaylandırılmış ürün kategorilerinde kullanılmasının uygun olmayabileceğini, sabit ikame esnekliği ve hometetiklik varsayımların, bazı ürünlerin ithalatının verileriyle desteklenmediğini alanlarda Armington Modeli üzerinde bazı fonksiyonel değişiklikler yapılması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

Birçok simülasyon modeli Armington yapısını benimsemesine rağmen, diğer yapısal varsayımlar (örneğin, uluslararası sermaye piyasalarının mevcut olduğu durum) seçilen esneklik değerinden bağımsız olarak ticari cevabın belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Armington esnekliği büyük ölçüde nihai cevabı belirlese de, uluslararası sermaye piyasalarının yapısı ayarlama dinamiklerini belirlemek için Armington ile etkileşime girmektedir. Dinamik modeller politik arenada etkili olduğu için ayarlama dinamikleri çoğu zaman merkezi öneme sahiptir. Armington esnekliklerinin ölçülmesi, ticari modellerin politika deneylerinin yanıtını belirlemede temel öneme sahiptir. Bu esnekliklerin ölçülmesi ise kolay değildir. Literatürden elde edilen tahminler, belirli bir toplama için belirli bir modelde belirli bir üründe uygulanacak doğru nokta tahmini hakkında çok az rehberlik sağlamaktadır. Armington esnekliklerini çevreleyen tartışmaların çoğu, cevabı ölçmek için kullanılan ekonometrik modeller ile politikayı değerlendirmek için kullanılan simülasyon modelleri arasındaki genel yapısal tutarsızlığa indirgemektedir (McDaniel ve Balistreri, 2002).

9. Sonuç

Geleneksel ticaret modellerinde, ithalata konu olan ürünlerin homojen olduğu ve dolayısıyla bu mallar arasında tam ikame olduğu varsayılmıştır. Bu

nedenle geleneksel ticaret modellerinde ticari akışlar, karşılaştırmalı üstünlüklere göre yapılmaktadır. Ancak ticari istatistikler incelendiğinde, her ülkenin belirli bir ürün için hem ihracatçı hem de ithalatçı konumunda olabildiği gözlemlenmektedir. Armington, farklı coğrafi konumlara sahip ülkelerde ve bölgelerde üretilen ürünler arasındaki ikamenin tam olmadığını, bu nedenle de da dış ticarete konu olan ürünlerin homojen olamayacağını, heterojen bir yapıda olduğunu ileri sürmüştür. Dış ticarete konu olan ürünlerin ikame edilebilirliğinin ölçüsünü, ikame esnekliği vermektedir. Göreceli yüksek bir ikame esneklik değeri, söz konusu ürünlerin birbirine ikame edilebilirliğinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Söz konusu ürünler arasındaki ikame esnekliğinin değerinin artması, ürünlerin homojenleştiği anlamını taşımaktadır. Aynı şekilde söz konusu ürünler arasındaki ikame esnekliğinin değerinin azalması, bu ürünlerin daha heterojen yapıda olduğunu, ürünler arasındaki ikame edilebilirlik derecesinin azalacağını ifade etmektedir. Dolayısıyla göreceli fiyat değişiklikleri, ithal edilen ürün bileşimlerini, ürünlerin ikame esnekliklerine bağlı olarak değiştirecektir. (Bektaş, 2016).

Armington yapısı, ithal edilen ve yerel olarak üretilen ürünler arasındaki ikame esneklikleri için varsayılan değerlerden bağımsız olarak, bir ticaret modelinin özelliklerini temelde değiştirmektedir. Özellikle:

- Karşılaştırmalı bir avantaj yoktur ve bu nedenle ürün uzmanlığı nedeniyle ticaretten kazanç elde edilmez.

- Ürün sayısı sabittir ve bu nedenle artan ürün çeşitliliği nedeniyle ticaretten kazanç elde edilmez.

- Büyük ticari etki şartları, ticaretten elde edilen diğer kazançları dengeleme eğilimindedir (Lloyd ve Zhang, 2006).

Bu özelliklerin bir sonucu olarak, modelleri tarife ve ticaret politikasının serbestleşmesinden elde edilen kazancı vurgulama eğilimindedir. Armington varsayımının özellikleri bir taraftan ticaretten kazanımların güvenilir tahminlerini elde etmeyi zorlaştırırken, diğer taraftan küresel ekonomik modeller oluşturmak için toplu ticaret ve girdi-çıktı verilerinin kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Lloyd ve Zhang, 2006).

Armington ikamesinin tanıtımı, geleneksel ticaret teorisinin temelini oluşturan mükemmel ikame varsayımından bir ayrılmadır. Aslında, Armington yapısının bir ticaret modelinin özelliklerini temelde değiştirmektedir. Armington yapısı, küçük ülkeler için bile çok fazla pazar gücü ve nispeten yüksek optimum tarifelerle sonuçlanmaktadır (Her ülke kendi türünün tekeli bir tedarikçisidir (McDaniel ve Balistreri, 2002).

Armington esnekliği uzun zamandır ekonomideki kilit parametrelerden biri olmuştur. Göreceli uluslararası fiyatlara göreceli talep yanıtı vererek gücü yönettiği için, bu esneklik küresel ekonominin birçok özelliğini anlamak için merkez bir noktadır. Bunların arasında uluslararası fiyatların ticaret dengesinin düzeltilmesindeki rolü, uluslararası porföy çeşitlendirmesinin en uygun kapsamı, bölgesel ticaret anlaşmalarının etkileri ve dünya ticaretini genişletme sayılabilir (Feenstra ve ark., 2018).

Armington yapısı, küçük ülkeler için bile çok fazla pazar gücü ve nispeten yüksek optimum tarifelerle sonuçlanmaktadır. Her ülke kendi türünün tekel tedarikçisidir (McDaniel ve Balistreri, 2002).

Armington esnekliği büyük ölçüde nihai cevabı belirlese de uluslararası sermaye piyasalarının yapısı ayarlama dinamiklerini belirlemek için Armington ile etkileşime girmektedir. Çünkü dinamik modeller politik arenada etkilidir ve ayarlama dinamikleri merkezi öneme sahiptir (McDaniel ve Balistreri, 2002).

Ekonometrik çalışmalara göre Armington esnekliklerinin uzun dönem tahminleri, kısa dönem tahminlerini büyük ölçüde aşmaktadır (McDaniel ve Balistreri, 2002).

10. Referanslar

Armington, P.S. (1969). A Theory of Demand for Products Distinguished by Place of Production. Staff Papers (International Monetary Fund), Vol. 16, No. 1, pp. 159-178

Eruygur, O. & Töngür Ü. (2014). AB ve Türkiye Tarımsal Sektörleri için Ayrıştırılmış Armington Esneklikleri. Econharran'14 Ulusal Ekonomi Kongresi, 23 Ekim–24 Ekim 2014. Şanlıurfa Türkiye.

Bektaş V., (2016). AB - Akdeniz Ülkeleri Arasındaki Tarımsal Ticaretin Serbestleştirilmesinin Etkileri: Bir Armington Modeli. Doktora Tezi. Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İktisat Anabilim Dalı. Ankara.

Yener, A., (2017). Esnekliğin Dış Ticaret Üzerindeki Etkisi: Türkiye Zeytinyağı İhracatında Fiyat, Gelir ve İkame Mal Esnekliği Örneği. Yüksek Lisans Tezi. T.C. Balıkesir Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Uluslararası Ticaret Ve Pazarlama Anabilim Dalı, Balıkesir.

Bedir, A., (2009). Uluslararası Ticarette Fiyata Dayalı Rekabet Gücü İle Endüstri-İçi Ticaret Arasındaki İlişki: Türk İmalat Sanayii Örneği. Doktora Tezi. T.C. Ankara Üniversitesi. Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Ankara

Olekseyuk, Z. & Schürenberg-Frosch, H. (2016). Are Armington elasticities different across countries and sectors? A European study. Elsevier, Economic Modelling 55 (2016) 328–342.

Cassoni, A. & Flores, M. (2008) Methodological shortcomings in estimating Armington elasticities MPRA Paper 34544, University Library of Munich, Germany.

Arkolakis, C. (2015). A Primer on Gains From Openness. 07 Kasım 2022 tarihinde http://www.econ.yale.edu/~ ka265/teaching/ Undergrad Trade/ Primer%20on%20Gains.pdf. adresinden erişildi.

McDaniel, C.A. & Balistreri, E.J. (2003). A review of Armington trade substitution elasticities. Dans Economie internationale 2003/2-3 (n° 94-95), pages 301 à 313.

McDaniel, C.A. & Balistreri, E. J., (2002). A Discussion on Armington Trade Substitution Elasticities. USITC Office of Economics Working Paper No. 2002-01-A.

Lloyd, P. & Zhang, X., (2006). The Armington Model, Staff Working Papers 0602, Productivity Commission, Government of Australia.

Feenstra, R.C, Luck, P., Obstfeld, M. & Russ. K.N., (2018). In Search of the Armington Elasticity. The Review of Economics and Statistics 2018 100:1, 135-150.

WILMA, 2022. Biographical Notes. 07 Kasım 2022 tarihinde https://www.wilma.us/archive2/bios.html. adresinden erişildi.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 03



Markalaşma

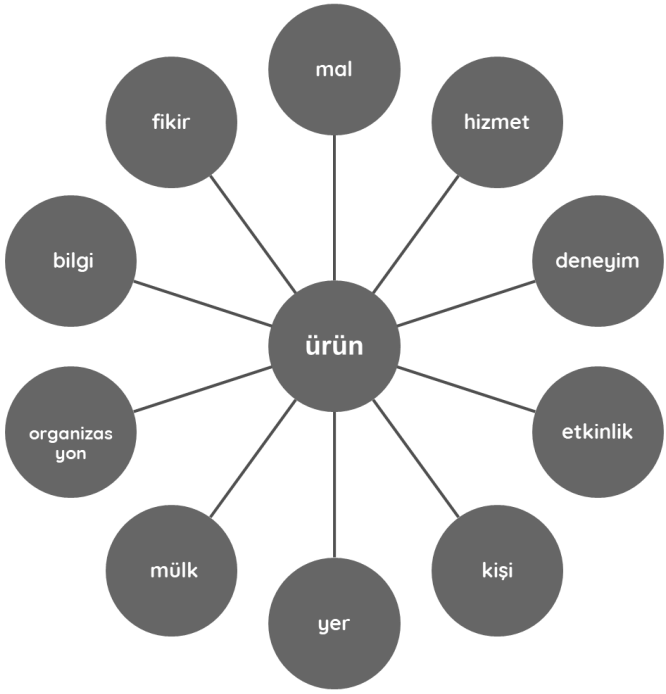
(Buket Çelen)

Markalaşma

Buket Çelen
Uşak Üniversitesi Ziraat Fakültesi,
E-mail:buket.celen@usak.edu.tr

1. Giriş

Ürün genel olarak, bir isteği veya ihtiyacı karşılamak üzere pazara sunulabilen herhangi bir fiziksel mal, hizmet, deneyim, etkinlik, kişi, yer, mülk, organizasyon, bilgi ve fikirdir. Günümüzde tüketiciler ürün ve hizmetlerde çok fazla sayıda seçenekle karşı karşıya kalmıştır. Şirketler müşteri beklentilerini karşılayacak ürün ve hizmetlerini sunmak zorundadırlar.



Şekil 1.

Tüketiciler yaşamlarına gerçek bir anlam katan ürünlerin, deneyimlerin ve markaların arayışı içindedirler. İnsanlar yapılan ürünü değil yapılma nedenlerini satın almaktadırlar. Bu nedenle markalar, tüketicilerin satın alma karar süreçlerinin kısa yollarıdır.

Markalaşma pazarlama konseptlerinden biridir. Yeni bir markanın yaratılması ve uygulanması veya markalaşma stratejisi pazarlama stratejisinin en önemli adımlarından biridir (Loban, 2019).

Markalar, tüketiciler arasında bir kimlik oluşturmaktadır. Markalaşma ile tüketicilerle iletişim kurulmakta, tüketicilere mesajlar iletilmektedir. Satılan ürün veya hizmetlerle ilgili duygusal bir bağ kurulması sağlanmaktadır. Markalaşma yeni ürünlerin pazara sunulmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca gelecekteki pazarlama maliyetlerini düşürmektedir.



Şekil 2.

2. Marka ve Markalaşma

Bir satıcının mal veya hizmetini diğer satıcılardan farklı olarak tanımlayan bir ad, terim, tasarım, sembol veya başka bir özellik marka olarak tanımlanmaktadır.

Marka bir şirketin belirli ürünleri, hizmetleri veya faaliyetleri hakkında, insanların aklındaki fikir veya imaj olarak düşünülebilir. Bu nedenle marka yaratmak sadece fiziksel özellikler değil aynı zamanda tüketicilerin şirkete, ürüne veya hizmete yönelik geliştirdiği duygulardır. Fiziksel ve duygusal işaretlerin kombinasyonudur. Bu kombinasyon logo, görsel kimlik, iletilen mesaj ile desteklendiğinde tetiklenmektedir (Adrivet, 2019a)

Markalar sadece ürünleri temsil etmemektedir. Aynı zamanda bu ürünlerin ardındaki insanları da temsil etmektedir. Bu nedenle bu insanlar özellikle çalışanların, çalışmanın asıl amacını anlamaları gerekmektedir. Marka insanların ürünleri ve organizasyonu tanımasına ve tanımlamasına yardımcı olmaktadır (Adrivet, 2019c). Başarılı bir marka stratejisi farklı şirketlerin aynı ürünleri hakkında kararsız kalan müşterilerin karar vermesine, benzer ürünler içinde ayırt etmelerine yardımcı olmaktadır. Ayrıca şirketin itibarını da artırmaktadır. Böylece sadece tüketiciler değil çalışanlar, yatırımcılar, hissedarlar, tedarikçiler ve distribütörler, fikir

liderleri, lisans sahipleri, hükümetler vb. birçok insan etkilenmektedir (Adrivet, 2019a).

Markalaşma ürün ve hizmetlerin markanın gücüyle donatılmasıdır. Tüketicilerin kafasında bir marka yaratarak ve şekillendirerek belirli bir şirkete, ürüne veya hizmete anlam verme sürecidir. İnsanların ürünlerini ve organizasyonlarını hızlı bir şekilde tanımalarına yardımcı olmak amacıyla ve bu markanın ne olduğunu ve ne olmadığını açıklayarak rakiplerinin arasından kendi ürünlerini seçmeleri için şirketler tarafından tasarlanmış bir stratejidir. Markalaşma ile markanın vadettikleriyle uyumlu bir ürün sunarak sadık müşterileri çekmek ve elde tutmak amaçlanmaktadır. Şirketler markalaşarak itibarlarımı şekillendirmektedirler (Wright, 2019; Adrivet, 2019a).



Resim 1.

Markalaşma tüketicilerle iletişim kurma işlevine sahiptir. Marka üzerinden bir mesaj iletir. Markalaşma ile satılan ürünlerle ilgili tüketicilerde duygu yaratılır. Yeni ürünlerin piyasaya sürülmesinde yardımcı olur. Gelecekteki pazarlama maliyetlerini düşürür (Cartmell, 2016).

3. Marka Oluşturmak

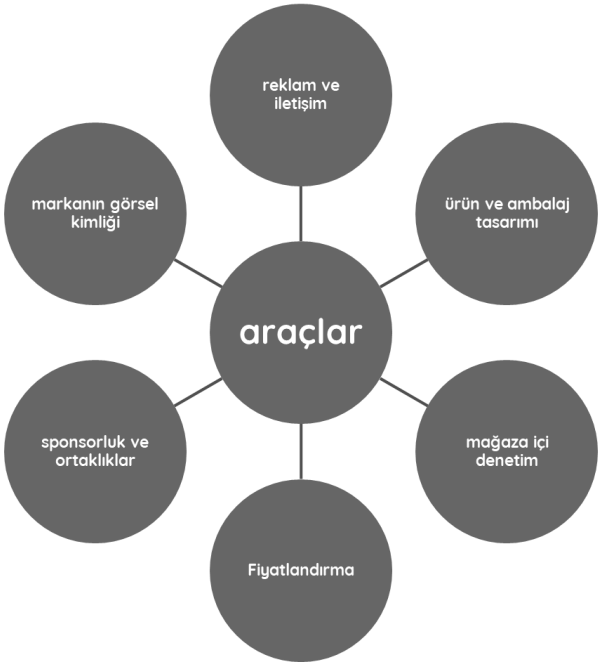
Başarılı bir marka oluşturmak için organizasyonda çalışan herkesin aynı vizyona ve aynı amaca inanması gerekmektedir. Çalışanların ne yaptıklarını, neden yaptıklarını, marka kurallarını gerçekten anlamaları ve inanmaları gerekmektedir (Wright, 2019).

Şirketler bir marka oluşturmak ve şekillendirmek için farklı araçlar kullanmaktadırlar.

- ✓ reklam ve iletişim
- ✓ ürün ve ambalaj tasarımı
- ✓ mağaza içi denetim

- ✓ fiyatlandırma
- ✓ sponsorluk ve ortaklıklar
- ✓ markanın görsel kimliği (logo, web sitesi, renkler vb.)

Ambalaj tasarımı ve reklamcılık, pazarlamacılar tarafından kullanılan en güçlü araçlardır. Ambalaj tasarımı, tüketicinin dikkatini çekerek ürün özellikleri hakkında bilgi veren, markayı rekabetten görsel olarak ayıran sessiz satıcıdır. Reklamcılık ürün, şirket hakkında hikâye anlatarak, görselliğe ağırlık vererek marka yaratma ve biçimlendirmede güçlü bir araçtır (Adrivet, 2019a).



Şekil 3.

İnsanlar ürünlerle değil markayla ilişki kurmaya meyillidirler ve marka bağımlılıkları vardır. Markanın amacı anlamlı, duygusal olmalı ve insanları bir araya getirmelidir. Marka işletmenin güçlü yönlerini, teknik deneyimlerini, nitelikli işgücünü, müşteri hizmetlerini, yeni ve yenilikçi ürün becerilerini desteklemelidir (Adrivet, 2019b).

Marka seçilirken cevaplandırılması gereken sorular vardır:

- ✓ Gelecekteki tüketiciler kim?
- ✓ Bu tüketiciler nelerden hoşlanırlar?
- ✓ Bu tüketiciler nasıl davranıyorlar?

- ✓ Bu tüketicilerin neden ürünlerimize ihtiyaçları var?
- ✓ Rakiplerimiz kimler?

Bu ve benzeri sorular cevaplandırılmalı, spesifik olunmalı, niş (Niş pazar bir pazarın içinde belli bir konuya odaklanmış mevcut bir pazarda karşılanamayan talepler üzerine doğan pazardır.) seçilmelidir. Böylece gelecekteki müşteriler hem işlevsel olarak hem de duygusal olarak etkilenmeleri sağlanacaktır (Adrivet, 2019b). Marka stratejisi taban müşterinin korunmasının yanı sıra yeni müşteri hedeflenmesi ve çekilmesini de içermelidir (Wright, 2019).

Marka kimliği çok sayıda düzenleme yerine açık ve öz prensiplerle tanımlanmalıdır (Loban, 2019).

- ✓ Hedef tüketiciler başka kimlerin hedefindedir?
- ✓ Rakipler neler satmaktadır?
- ✓ Rakiplerin güçlü ve zayıf yönleri nelerdir?

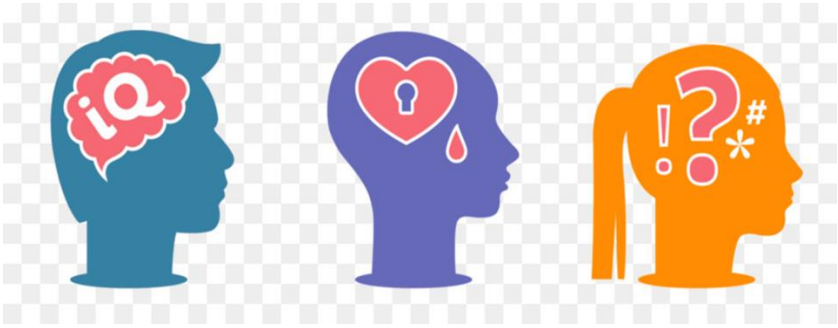
Benzer sorularla rakipler ve olası rakiplerin piyasa davranışları analiz edilmelidir. Ürün kategorisinde büyük düşünmek gerekmektedir. Rakiplerden farklı olarak, sektöre getirilecek katma değer belirlenerek hangi sorunların çözüleceği tanımlanarak gelecekteki tüketicileri çekmek için hangi bölgelere girilebileceği tespit edilebilir (Adrivet, 2019b).

Marka bir insan olarak düşünülmelidir. Her bireyin kendine has bir kişiliği, değerleri, özellikleri, hikâyesi vardır. Bunlar marka yaratan özelliklerdir:

- ✓ Markanın kişilik özellikleri belirlenmelidir. Göz alıcı, klasik, modern, etik, ulaşılabilir, ciddi, profesyonel, esprili vb.
- ✓ Markanın kendine özgü değerleri listelenerek, bu değerlerin markayı nasıl rekabetçi hale getireceği belirlenmelidir.
- ✓ Markanın ne olması ya da olmaması gerektiğini belirlemek önemlidir. Bu farklı olmayı ve marka hedeflerine ve değerlerine sadık kalmaya yardımcı olacaktır. Farklı ürün gruplarında, ülkelerde ve kültürlerde tanınmasını kolaylaştıracak, tutarlı bir görünüm sağlayacaktır.

Markaya gömülen bu değerler, özellikler insanlarla duygusal bir bağ oluşmasını sağlayacaktır. İnsanlar bu bağ ile duygusal tepkiler verecek, kendilerini nasıl hissettirdiğini sorgulayacaklardır. Satın alma davranışının çoğu da duygusal tepkilere dayanmaktadır (Anonim, 2104).

Markalar ürünlerin seçimini kolaylaştırarak, tüketicilerin ne beklediğini bilmelerine yardımcı olmaktadır. Tüketicilere ürün veya hizmet seçme nedenlerini sunmaktadır. Bu nedenle marka vaadi yeteneklere göre oluşturulmalıdır. Net bir marka vaadi iletmek ve zaman içinde bu vaadi sürdürmek sadık müşteriler kazanılmasını sağlayacaktır. Çünkü olumlu bir marka deneyimi yaşayan tüketiciler markadan tam olarak ne bekleyeceklerini bilmektedirler. Aksi taktide verilen sözlerin yerine getirilememesi markanın itibarını tehlikeye sokacaktır (Adrivet, 2019b; Wright, 2019).



Resim 2.

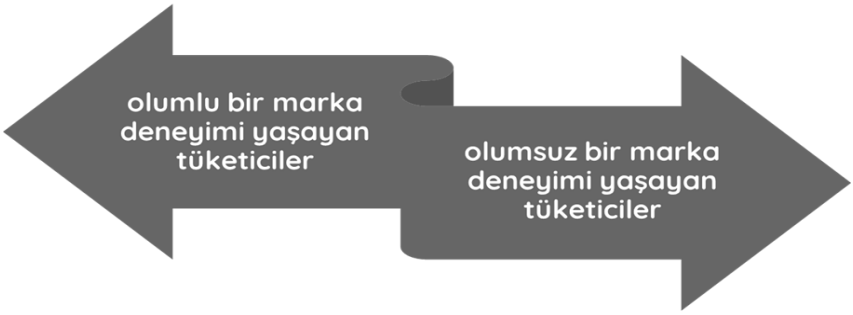
Aynı şekilde markaların hikâyeleri de önemlidir ve ürünler veya hizmetlerle uyumlu olmalıdır. Pazarın dikkatini çekmek, ilginç olmaya devam etmek için iletişim kurulması gereken kanallar ve bu kanallarda tanıtılma şekli çok önemlidir (Adrivet, 2019b).

Markanın başarısını ölçmek için hedefler tanımlanarak bu hedeflerin başarısını ölçmek için de bazı kriterler belirlenmelidir. Tüketiciler sosyal bir dinleme yaparak markanın ardındaki etiği algıladıklarında, ürünlerin ne kadar satıldığını tespit etmek marka vaadinin başarısını ölçmeye yardımcı olacaktır. Pazarlama ve marka stratejisinin etkinliğini ölçmek kolay değildir. Ancak hedef ve sonuçları ölçmek için geliştirilen kriterler marka stratejisine sadık kalmak için yardımcı olacaktır (Adrivet, 2019b).

4. Marka Deneyimi

Farklı şirketler bir marka oluşturarak, aynı ürünü satabilir; insanları kendi ürününü almaları için ikna edebilir. Marka deneyimi marka farklılaşmasının arkasındaki itici güçtür. Bir markanın diğerine tercih edilmesinin nedeni tercih edilen markayla farklı özel ve tamamlayıcı bir deneyim yaşanmasıdır. Üstün müşteri deneyimi yaratılarak sürdürülebilir farklılıklar sağlanmaktadır. Her ne kadar ürün ve hizmet kalitesi kritik önemli olsa da marka deneyimi yönetimi de oldukça önemlidir. Bunun bilincinde olan şirketle bu nedenle tüm iletişim kanallarında, personel eğitiminde ve temas noktalarında

sürekliliği sağlamak için daha fazla zaman enerji, kaynak harcamaktadırlar (Brock, 2019a).



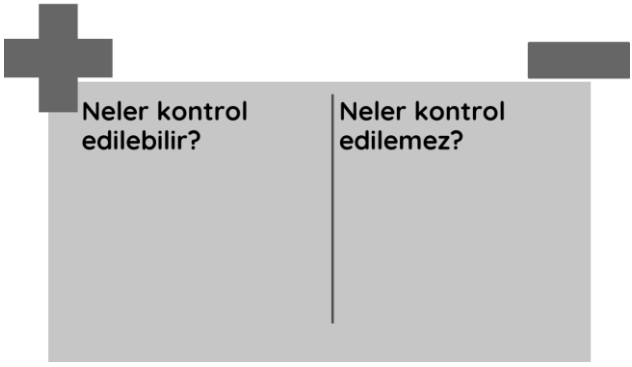
Şekil 4.

Marka deneyimleri ile ilgili duygular ve izlenimler deneyim sürecinde gerçekleşen etkileşimlerden oluşmaktadır. Bu etkileşimler:

- ✓ Satış personelinin tutum ve davranışları, satış işlem süreci ve kişisel etkileşimi doğrudan etkileyen herhangi bir şey perakende satış aşamasındaki marka deneyimlerini oluşturmaktadır.
- ✓ Yapılan araştırmalara göre müşteri hizmetleri güveni etkileyen en önemli deneyimlerdir. Ayrıca kötü müşteri hizmetleri deneyimi, iyi müşteri hizmetleri deneyimine göre daha çok ve daha uzun süre paylaşılmaktadır.
- ✓ Deneyimin gerçekleştiği fiziksel çevre süpermarket veya restoran gibi bir 'mikro ortam' şeklinde olabileceği gibi hava yolu veya tren yolculuğu gibi çok deneyimli 'makro ortam' şeklinde de olabilir. Çevrenin en önemli özelliği de beş duydan etkilenebilmesidir.
- ✓ Her türlü görsel ve sözel iletişim deneyime katkı sağlamakta, etkileşimi kolaylaştırmaktadır. Tabelalar, tanıtım grafikleri, ambalaj tasarımı, grafikler, üniformalar, yayınlar, dijital ve sosyal medyayı kapsamaktadır. Ayrıca markaya doğrudan sinyal vermektedir.
- ✓ Ürün yardımı, hizmet veya ürünler (gerçek veya sanal) deneyim veya etkileşim yoluyla alınmakta ve aktarılmaktadır. Örneğin bankacılık hizmetleri, varış noktasına teslim gibi.
- ✓ Önceki deneyimler, reklamlar, sosyal medya, arkadaşlar, aile ve marka hakkındaki izlenimi olan tanıdıklar beklentileri etkileyebilmektedir. Yapılan araştırmalara göre çevrimiçi incelemelerin marka ile etkileşimde bulunma kararlarını etkilediğini

göstermektedir. Beklentilerin gerçekte olanla karşılaştırılması da deneyim hakkındaki algıları etkileyecektir.

- ✓ Deneyimin hatırlanması bir sonraki deneyim hakkındaki duygu ve düşünceleri etkileyecektir. İyi giden ve kötü giden deneyimler hatırlanacak, aradakiler unutulacaktır (Brock, 2019a).



Şekil 5.

Bir marka deneyiminin yönetilebilmesi bu deneyim üzerinde ne kadar kontrol uygulanabileceğine bağlıdır. Kontrol gereklidir ancak her şey kontrol edilemeyebilir. Bu açıdan nelerin kontrol edilebileceğini, nelerin kontrol edilemeyeceğini bilmek önemlidir. Marka deneyimi yönetilirken dikkate alınması gereken kontrol dışı durumlar söz konusudur:

- ✓ Davranışların tahmin edilememesi. Örneğin tarama, eğitim ve deneyimlerine bakılmaksızın ruh hallerini ve davranışlarını etkileyen diğer faktörlere verdikleri tepkiler nedeniyle çalışanların davranışlarında her zaman bir belirsizlik olacaktır.
- ✓ Doğa koşulları. Bazı sektörler doğal olaylara özellikle hava durumuna karşı oldukça savunmasızdır.
- ✓ İstenmeyen sonuçlar. Diğer markalarla ortaklık yapmak, markaların birleşmesi beklenmeyen sonuçlara yol açabilir.
- ✓ Sektörle ilgili olumsuz algılar. Bir endüstride markalar sadece kendi marka deneyimlerini değil aynı zamanda endüstriyle ilgili algıları da ele alıp yönetmek zorunda kalabilmektedir.
- ✓ Yol uzunluğu. Yolculuk ne kadar uzun olursa marka deneyiminin savunmasızlığı artacaktır. Yol uzadıkça yanlışlar artacak markanın dışındaki faktörlerin kontrolü de zorlaşacaktır (Brock, 2019b).

Bunların dışında marka deneyimini etkileyebilecek pek çok durum bulunmaktadır. Kontrol edilemeyen durumlarla başa çıkabilmek için;

- ✓ Kontrol edilemeyen, markayı etkileyen faktörler olduğunu anlamak ve kabul etmek, marka deneyimini yönetirken planlama yapmaya yardımcı olacaktır. Örneğin hava koşullarından dolayı bir gecikme yaşandığında müşterilerin strese girip sinirleneceğini bilerek müşterilerin tepkilerini hafifletmek için neler yapılabileceği planlanabilir.
- ✓ Marka yolculuğunun doğrusal olmadığını anlamak. İnsanlar genellikle öngörülemez bir yapıya sahiptirler. Bunu değiştirmeye çalışmak hayal kırıklığı yaratacaktır. Ayrıca bu deneyimler markayı güçlendirme fırsatları sunmaktadır.
- ✓ Birlikte markalama ve içerik markalama, marka gücünün artırılmasında etkili bir yöntem olabilir veya olumsuz etkileyebilir. Ortak markanın ve onunla ilişkili deneyimlerin kontrol edilmesi gerekir.
- ✓ Hiçbir şeyin mükemmel olmadığını, her şeyin plana göre gitmediğini bilmek, hataların nasıl ele alındığına bağlı olarak daha güçlü bir marka sadakati yaratabilir. Yanlışlığın en kısa zamanda düzeltilmesi marka ile ilgili olumsuz deneyimler yaşanması durumunda marka güçlendirme fırsatına dönüşmüş olacaktır.
- ✓ Başarılı bir markaya sahip olmak için daha önce kurulmuş bir marka değerinden yararlanarak yeni bir kategoriye genişlemek her zaman istenilen sonuçları vermeyip tam tersine marka küçülmesine neden olabilmektedir (Brock, 2019c).

5. Sonuç

Bir marka satılan bir ürünün algılanan görüntüsüdür ve markalaşma bu algıyı yaratma stratejisidir. Marka bir ürünün logo veya tasarımından daha fazlasıdır. Müşteri deneyimi, marka vaadi, şirket felsefesi ve kültürü ve daha fazlasıdır. Her birey farklı ve benzersizdir. Her bireye teklif edilecek şeyler de farklı ve benzersiz olacaktır. Önemli olan bunun nasıl gösterileceği, nasıl pazarlanacağıdır. Burada devreye giren marka stratejisi büyüme ve başarı için gereklidir.

Marka basit, ilham verici ve akılda kalıcı olmalıdır. Bir organizasyonun var olma sebebi neye inandığına ve dünyada ne tür bir fark yaratacağına inancıdır. Aynı şekilde de bir markanın amacıdır. Açık uçlu bir marka kimliği, dinamik ve esnek bir marka anlayışı, tutarlı bir marka mesajı güçlü

ve stratejik bir marka temeli oluşturacaktır ve iyi bir performans gösterecektir.

Bir organizasyon ürün veya hizmet üretir. Ancak bu ürün veya hizmet kopyalanabilir, ürün eskiyebilir. Buna karşın müşteri tarafından satın alınan bir marka kopyalanamaz ve başarılı bir markanın eskimesi söz konusu değildir. Önemli olan bir markanın hedef kitlesi tarafından algılanma şeklidir. Yaratılan algıyla gerçek arasında farklılıkların olup olmadığıdır. Hedef tüketicinin zihninde yaratılacak marka algısı hem akılcı hem de duygusal niteliklere sahiptir. Ürünlerin fiziksel ve rasyonel özelliklerinin ötesinde müşterilerin zihninde güçlü duygular yaratılması marka algısı olarak açıklanmaktadır. Müşteriler açısından marka algısı; zaman kazandırma, güven verme, tutarlı olma, kolay seçilebilme, kalite güvencesi verme ve daha fazlasını ifade etmektedir. Marka sahipleri açısından marka algısı; fiyat rekabetine dayanıklı olma, iyi marj sağlama, daha yüksek sadakat sağlama, yenilikçi olma ürün geliştirme ve daha fazlasını ifade etmektedir (Anonim, 2014).

Marka tecrübesinde kontrol edilemeyen birçok şey olmasına rağmen nelerin kontrol edilebileceğini, nelerin etkilenebileceğini, nelere karşı korunmak zorunda olduğunu bilmek bunlar için hazırlıklı olmayı sağlayacaktır. Marka deneyiminde, tüm temas noktalarında kontrol edilebilirlik sorunları, markaya bağımlılığı güçlendirme fırsatlarına dönüştürülebilir.

Markalaşacak ürün endüstriye mümkün olduğunca açılmalıdır. Yaratıcı olmalıdır. Ne satıldığı ve zaman içinde değişebileceği anlaşılmalıdır. Gelecekteki trendleri ve olası ürün uzantıları veya evrimleri tahmin edilmelidir (Adrivet, 2019b). Geleceğe uyarlanabilen, değişikliklere uyum sağlayabilen güçlü bir marka zaman testine dayandığında gelecekteki işlerini garanti altına almış olacaktır (Wright, 2019). Dinamik bir marka ortamdaki değişikliklere yanıt vererek dâhili ve harici dönüşümlerini sürdürecektir. Çevresiyle iletişim içinde olmak için yeni yollar arayışı gelişmesini sağlayacaktır. Kuralsızlık kadar katı kuralların varlığı da marka iletişimini kısıtlayarak olumsuzluklara neden olabilecektir.

Markaların, tüketicilerin onlar hakkında nasıl hissettiklerine göre popülaritesi artmakta veya azalmaktadır. Bir ürün bir piyasada rakipleri tarafından kolayca kopyalanabilir ancak bir marka her zaman benzersiz olacaktır.

6. Referanslar

Adrivet, M. (2019a). What Is Branding? The Branding Journal. 07 Kasım 2022 tarihinde https://www.thebrandingjournal.com/2015/10/what-is-branding-definition/ adresinden erişildi.

Adrivet, M. 2019b. 15 Questions Every Start-Up Should Answer When Creating Their Branding Strategy **.** The Branding Journal. 07 Kasım 2022 tarihinde https://www.thebrandingjournal.com/2016/10/15-questions-start-up-branding-strategy/ c.

Adrivet, M. 2019c. Finding Your Brand Purpose: What Do You Stand For? The Branding Journal. 07 Kasım 2022 tarihinde https://www. thebrandingjournal.com/2016/06/brand-purpose/ adresinden erişildi.

Anonim, 2014. The Benefits of Food Branding. 07 Kasım 2022 https:// igniteucc.wordpress.com/2014/01/20/the-benefits-of-food-branding/ adresinden erişildi.

Brock, K. 2019a. The Brand Experience Conundrum - There is More to Consider Than You Might Think (part 1/3). The Branding Journal. 07 Kasım 2022 https://www.thebrandingjournal.com/2015/12/the-brand- experience-conundrum-what-shapes-the-brand-experience-part-1/ adresinden erişildi.

Brock, K. 2019b.The Brand Experience Conundrum - What you can't control could matter more than what you can! (part 2/3). The Branding Journal. 07 Kasım 2022 https://www. Thebrandin gjournal.com/2015/12/the- brand- experience- conundrum-5-ex am ples- of- out-of- control-situations-brands-part-2/ adresinden erişildi.

Brock, K. 2019c. The Brand Experience Conundrum - Coping With What You Can't Control (part 3/3). The Branding Journal. 07 Kasım 2022 https://www.thebrandingjournal.com/2016/01/the-brand-experience-conundrum-coping-with-what-you-cant-control-part-3/ adresinden erişildi .

Cartmell, N. 2016. What importance does branding and packaging have in today's food businesses? 07 Kasım 2022 https://medium. com/@nancycartmell/ what- importance- does- branding -and-packaging- have- in- todays-food- businesses- c99659bf7c92 adresinden erişildi.

Loban, D., 2019. Identity with an open ending: how brands become more agile. The Branding Journal. 07 Kasım 2022 https://www. thebrandingjournal.com/2016/03/how- brands-become- more-agile/ adresinden erişildi.

Wright, A. 2019. The Branding Journal.Why is Branding so Important for Your Business? [+ Real Life Examples] . The Branding Journal. 07 Kasım 2022 https://www.thebrandingjournal.com/2016/06/why-is-branding-important-business/ adresinden erişildi .

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 04



Response Surface Methodology Application for Diclofenac Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Ti-pillared Bentonite

(Ekrem Çiçek, Yasin Arslan, Fatma Tomul)

Response Surface Methodology Application for Diclofenac Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Ti-pillared Bentonite

Ekrem Çiçek[1], Yasin Arslan[2], Fatma Tomul[3]

[1]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye.e-mail:ecicek@mehmetakif.edu.tr

[2]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye.

e-mail:yasinarslan@mehmetakif.edu.tr

[3]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye.e-mail:ftomul@mehmetakif.edu.tr

1. Introduction

In recent years, owing to the emergence of micro-pollutants defined as endocrine disruptors in the environment and their negative effects on living things, both determination and removal of them have been gained of great importance [Omar vd. (2016); Gmurek vd. (2017)]. For the removal of micro-pollutants, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), adsorption, ozonation and ultrafiltration methods are used [Tapia-Orozco vd. (2016); Vieira vd. (2021)]. However, during the removal of organic pollutants by CWPO methods, hydroxyl radicals with high degradation and oxidation capacity are formed by different reaction steps. These highly reactive radicals initiate chain reactions that lead to degradation and complete oxidation (Hofmann vd. 2002). On the other hand, the heterogeneous CWPO method are more preferred than the homogeneous CWPO method because of the fact that it has the high efficiency in unit volume, the possibility of working in a wider pH range, easy catalyst recovery and regeneration processes providing the economic and environmental advantages (Tomul and Karakuş 2016). From this point of view, it is important to develop economic and environmentally friendly catalysts that will be used in heterogeneous CWPO reactions and they will increase the efficiency of CWPO methods. In general, the pillared clays (PILCs) have widespread technological use as both catalyst and catalyst support for the catalytically active phases due to their high surface area, homogeneous pore distribution, high thermal and hydrothermal durability and surface acidic properties [Vicente vd. (2013); Macías-Quiroga vd. (2022)]. Additionally, Ti-PILCs was used in some different application processes, such as the transformation of m-xylene, the selective dehydration of

1-phenylethanol to 3-oxa-2.4-diphenylpentane, the hydroxylation of phenol, the epoxidation of allylic alcohol, the SCR of NO by NH_3 or hydrocarbons (Romero vd. 2006).

In principle, the statistical design of experiments is an important subject in biological, physical and engineering sciences. One of the most popular methods in simulation optimization is Response Surface Methodology (RSM) (Kleijnen 2015). RSM is composed of a group of mathematical and statistical techniques. These techniques are used to develop an adequate functional relationship between a response of interest and input variables. Moreover, RSM is effective for designing, formulating and developing the response variable and it analyzes the effects of the independent variables (Baş and Boyacı, 2007). In general, the conventional methods for elimination process involve many experimental runs. However, RSM minimizes the numbers of experiments for specific various factors. To minimize the number of experiments, RSM develops a mathematical model to predict a response. This model describes the chemical processes. Furthermore, RSM is used for optimizing of the process parameters [Çiçek vd. (2008); Baş and Boyacı, (2007); Chelladurai vd. (2021)] in which the response surface can be graphically imagined. The graph is useful to see the structure of a response surface and ridge lines (Nuran, 2007).

In this study, the conversion of diclofenac (DCF) from aqueous solutions was investigated in detail and some experimental variables, such as time, catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio were optimized to obtain the highest conversion. A regression equation was proposed to express the correlation between conversion and the independent experimental variables influencing the process. The influences of time and catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio on the DCF conversion were analyzed by means of RSM.

2. Materials And Methods

The data obtained in the study carried out by Tomul (2017) for the removal of DCF from model solution by catalytic wet peroxide oxidation technique using Titanium-pillared bentonite (Ti-PB).

2.1. RSM Analysis

RSM diminish the total number of experiments immensely resulting in saving time and costs of experimentation. It also helps for the determination of interaction effects among factors. RSM experiments were designed and analyzed using Design Expert software (Trial version, 12). The independent variables are time and catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, while Y is called as response variable (Experimental DCF conversion).

The mathematical model of the process, in a general form, a second order polynomial equation for each response Y following Eq. (1) [Doncean and Barbalat (2000); Cojocaru and Macoveanu (2003)]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^{k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

where Y denotes the response. various x_i values are independent parameters affecting the responses and b_o. b_i. b_{ij}. b_{ii} – regression coefficients.

The regression coefficients of the mathematical models were calculated via subsequent equation:

$$b = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot Y \quad (2)$$

where: b – the column matrix of the regression coefficients;

x – the matrix of coded variables;

Y– the column matrix of conversion (experimental values);

The equation describing correlation between the response and variables influencing the process are shown at equations (3), (4), (5), (6) and (7), for catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio.

$$Y = -58.00 + 1.86x_1 + 81.06x_2 - 0.3299x_1x_2 - 0.0124x_1^2 - 10.98x_2^2 \quad (3)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- catalyzer concentration (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = -15.13 + 2.02x_1 + 8.23x_2 - 0.0037x_1x_2 - 0.0201x_1^2 + 0.405634x_2^2 \quad (4)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- DCF concentration (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = 40.10 + 2.50x_1 + 27.13x_2 - 0.2349x_1x_2 - 0.0118x_1^2 - 3.59x_2^2 \quad (5)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- pH (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = -75.28 + 0.5452x_1 + 3.13x_2 \quad (6)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- temperature (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = -46.99 + 1.45x_1 + 3.21x_2 + 0.0222x_1x_2 - 0.0227x_1^2 - 0.0446x_2^2 \quad (7)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- DCF/H_2O_2 molar ratio (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

3. Results And Discussion

The experimental design for DCF conversion from model solutions was shown in Table 1, 2, 3, 4 and 5 based on catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, respectively. For the catalyst amount, the experimental minimum and maximum values for DCF conversion were found to be 9.75% (time = 5 min, catalyst amount = 1 g/L) and 99.91% (time = 15 min, catalyst amount = 3 g/L), respectively. On the other hand, the minimum and maximum prediction values for DCF conversion were found to be 19.44% (time = 5 min, catalyst amount = 1 g/L) and 101.45% (time = 10 min, catalyst amount = 3 g/L), respectively shown in Table 1.

Table 1. Experimental design for model solutions based on catalyst amount

Run number (N)	Controllable input variables		DCF conversion (%)	
	Time (min)	Catalyst Amount (g/L)	Experimental	Predicted
1	5	1	9.75	19.44
2	10	1	21.15	26.17
3	15	1	43.80	32.29
4	30	1	50.18	46.93
5	60	1	59.44	59.5
6	120	1	66.85	65.92
7	5	2	78.53	71.01
8	10	2	77.29	75.47
9	15	2	79.39	85.16
10	30	2	83.34	87.84
11	60	2	92.23	90.45
12	120	2	93.55	93.89
13	5	3	94.35	96.7
14	10	3	96.66	101.45
15	15	3	99.91	94.23

The experimental minimum and maximum values for DCF conversion based on DCF concentration were found to be 1.33% (time = 5 min, DCF concentration = 20 mg/L) and 86.05% (time = 60 min, DCF concentration = 10 mg/L), respectively. On the other hand, the minimum and maximum prediction values for DCF conversion were found to be -3.54% and 73.21%, respectively at the same conditions as experimental values shown in Table 2.

Table 2. Experimental design for model solutions based on DCF concentration

Run number (N)	Controllable input variables		DCF conversion (%)	
	Time (min)	DCF concentration (mg/L)	Experimental	Predicted
1	5	2	9.75	9.27
2	10	5	21.15	33.88
3	15	5	43.80	41.37
4	30	5	50.18	57.81
5	60	5	59.44	63.58
6	5	10	17.25	36.02
7	10	10	74.29	44.43
8	15	10	77.59	51.83
9	30	10	82.21	67.99
10	60	10	86.05	73.21
11	5	15	22.05	26.38
12	10	15	27.50	34.69
13	15	15	28.23	42.00
14	30	15	34.43	57.89
15	60	15	47.94	62.56
16	5	20	1.33	-3.54
17	10	20	2.35	4.68
18	15	20	22.33	11.89
19	30	20	26.94	27.51
20	60	20	40.27	31.64

While the minimum experimental and prediction values for DCF conversion were found to be 2.22% (time = 5 min, pH = 6) and -1.58% (time = 5 min, pH = 6), respectively, the maximum experimental and prediction values for DCF conversion were found to be 76.06% (time = 60 min, pH = 3) and 74.07% (time = 60 min, pH = 3), respectively shown in Table 3 for the pH group (Table 3).

Table 3. Experimental design for model solutions based on pH

Run number (N)	Controllable input variables		DCF conversion (%)	
	Time (min)	pH	Experimental	Predicted
1	5	3	20.52	17.61
2	10	3	24.88	25.69
3	15	3	35.26	33.19
4	30	3	45.97	52.12
5	60	3	76.06	74.07
6	5	4	9.75	18.40
7	10	4	21.15	25.31
8	15	4	43.80	31.63
9	30	4	50.18	47.04
10	60	4	59.44	61.94
11	5	6	2.22	-1.58
12	10	6	2.73	2.98
13	15	6	4.39	6.94
14	30	6	13.06	15.31
15	60	6	17.38	16.12

For the temperature group, while the experimental minimum and maximum values for DCF conversion were found to be 1.33% (time = 5 min, temperature = 25 °C) and 91.48% (time = 60 min, temperature = 45 °C) respectively, the minimum and maximum prediction values were found to be 5.82% (time = 5 min, temperature = 25 °C) and 98.51% (time = 60 min, temperature = 45 °C) respectively shown in Table 4.

Table 4. Experimental design for model solutions based on temperature

Run number (N)	Controllable input variables		DCF conversion (Y, %)	
	Time (min)	Temperature °C	Experimental	Predicted
1	5	25	1.33	5.82
2	10	25	2.35	8.55
3	15	25	22.33	11.27
4	30	25	26.94	19.45
5	60	25	40.27	35.81
6	5	35	24.27	37.17
7	10	35	34.43	39.90
8	15	35	48.55	42.62
9	30	35	49.23	50.80
10	60	35	56.53	67.16
11	5	45	45.79	68.52
12	10	45	88.86	71.25
13	15	45	89.54	73.97
14	30	45	91.05	82.15
15	60	45	91.48	98.51

As shown in Table 5, while the experimental minimum and maximum values for DCF conversion were found to be 5.96% (time = 5 min, DCF/H_2O_2 molar ratio = 14.5) and 65.28% (time = 60 min, DCF/H_2O_2 molar ratio = 43.5), respectively, the minimum and maximum prediction values were found to be -1.49% and 71.45 % respectively at the same conditions as experimental for DCF/H_2O_2 molar ratio group.

Table 5. Experimental design for model solutions based on DCF/H_2O_2 molar ratio

Run number (N)	Controllable input variables		DCF conversion (Y, %)	
	Time (min)	DCF/H_2O_2 molar ratio	Experimental	Predicted
1	5	14.5	5.96	-1.49
2	10	14.5	8.22	5.66
3	15	14.5	10.61	11.67
4	30	14.5	13.59	22.91
5	60	14.5	15.08	14.71
6	5	29	9.75	18.57
7	10	29	21.15	27.33
8	15	29	43.80	34.96
9	30	29	50.18	51.01
10	60	29	59.44	52.46
11	5	43.5	17.28	19.89
12	10	43.5	27.77	30.25
13	15	43.5	48.83	39.48
14	30	43.5	62.26	60.36
15	60	43.5	65.28	71.45

Figure 1 represents the contour-line map for DCF conversion depending on time and catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio for Titanium-pillared bentonite catalyst. Figures 1(a, b, c, d and e) illustrate the dependence between the process variables and DCF conversion. The contours diagram shows that the increasing of x_1 (time) and x_2 (catalyst amount) will give higher values of the DCF conversion (Figure 1a). The contours diagram also presents that the increasing of x_2 (DCF concentration) will give lower values of the DCF conversion (Figure 1b). Moreover, the contours diagram also demonstrates that the increasing of x_2 (pH) will give lower values of the DCF conversion (Figure 1c). On the other hand, the contours diagram shows that the increasing of x_2 (temperature) will give higher values of the DCF conversion (Figure 1d). Furthermore, the contours diagram shows that the increasing of x_2 (DCF/H_2O_2 molar ratio) will give higher values of the DCF conversion (Figure 1e).

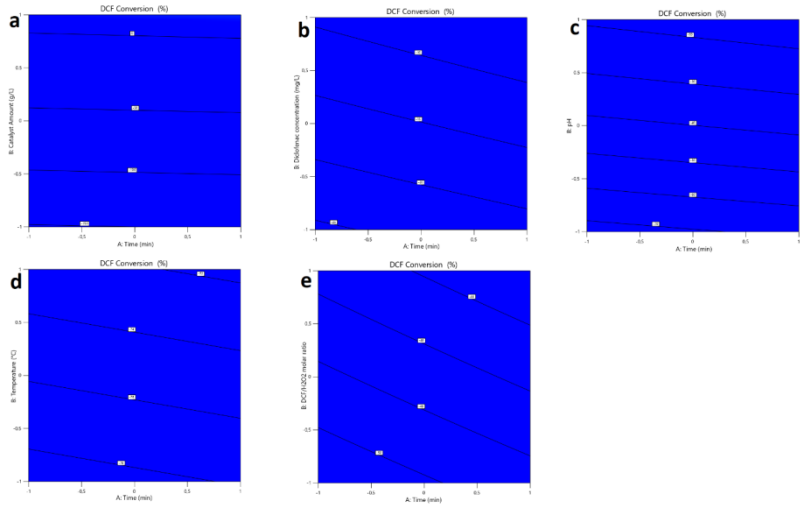


Figure 1. Contour-line map for DCF conversion depending on time and a) catalyst amount b) DCF concentration c) pH d) temperature e) DCF/H_2O_2 molar ratio.

Figure 2 shows comparison between the predicted and experimental conversion based on catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio. Titanium-pillared bentonite was used as catalyst. Figures 2 (a, b, c, d and e) indicate the correlation between experimental/actual and predicted values for the DCF conversion based on catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, respectively. Figure 3 presents three-dimensional response surface plot for DCF conversion depending on x_1 (time) and x_2 (conversion) based on catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, respectively. Figures 3 (a, b, c, d and e) also presents three-dimensional response surface plot for DCF conversion depending on x_1 (time) and x_2 (catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio), respectively.

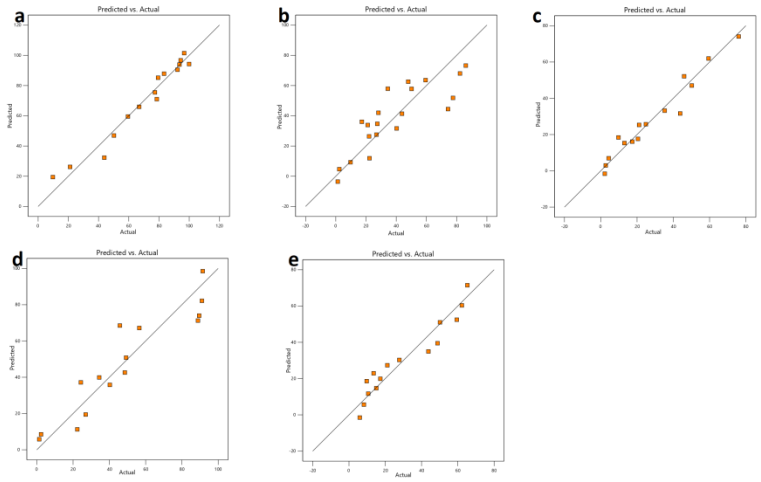


Figure 2. Comparison between the predicted and experimental conversion based on a) catalyst amount b) DCF concentration c) pH d) temperature e) DCF/H_2O_2 molar ratio.

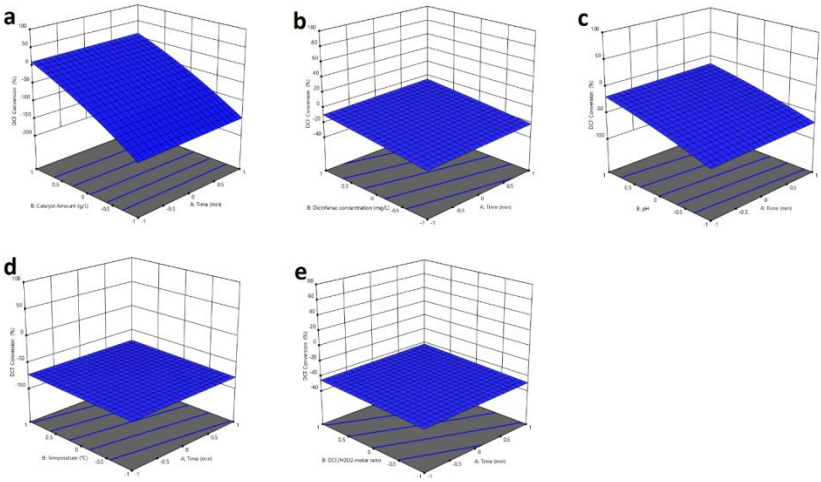


Figure 3. Three-dimensional response surface plot for DCF conversion depending on x_1 (Time) and x_2 (conversion) based on a) catalyst amount b) DCF concentration c) pH d) temperature e) DCF/H_2O_2 molar ratio.

Analysis of variance (ANOVA) was used to check the significance and convenience of the model. The results of ANOVA were essential **[**Balasubramanian and Venkatesan, (2012); Ahmad vd. (2018**)]** to test the significance and adequacy of the model given in Table 6, 7, 8, 9 and 10, respectively. Fisher's F-test (F_{model}) was found to be 42.55, 6.78, 35.62, 38.58 and 20.62 for catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and

DCF/H_2O_2 molar ratio groups, respectively. The very low probability value (P_{model}) was found to be 0.0021 based on DCF concentration group. This value indicated that current model is significant for DCF concentration group. On the other hand, P_{model} was found to be < 0.0001 for all the other groups (catalyst amount, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio groups). These values indicated that current models are highly significant for catalyst amount, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio groups. The R^2 values of the regression model equation were found to be 0.96, 0.71, 0.95, 0.87, 0.92, for catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, respectively.

Table 6. ANOVA for the response (DCF conversion %) based on catalyst amount

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	10414.58	5	2082.92	42.55	<0.0001	significant
A-Time	714.72	1	714.72	14.60	0.0041	
B-Catalyst Amount	1302.16	1	1302.16	26.60	0.0006	
AB	428.84	1	428.84	8.76	0.0160	
A^2	184.74	1	184.74	3.77	0.0840	
B^2	401.60	1	401.60	8.20	0.0187	
Residual	440.60	9	48.96			
Cor Total	10855.19	14				

Table 7. ANOVA for the response (DCF conversion %) based on DCF concentration

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	9094.71	5	1818.94	6.78	0.0021	significant
A-Time	1164.75	1	1164.75	4.34	0.0560	
B-DCF concentration	1900.76	1	1900.76	7.09	0.0186	
AB	3.42	1	3.42	0.0128	0.9116	
A^2	642.51	1	642.51	2.39	0.1440	
B^2	2739.49	1	2739.49	10.21	0.0065	
Residual	3755.91	14	268.28			
Cor Total	12850.62	19				

Table 8. ANOVA for the response (DCF conversion %) based on pH

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	6715.91	5	1343.18	35.62	< 0.0001	significant
A-Time	1061.11	1	1061.11	28.14	0.0005	
B-pH	111.41	1	111.41	2.95	0.1198	
AB	507.33	1	507.33	13.45	0.0052	
A^2	167.98	1	167.98	4.45	0.0640	
B^2	166.16	1	166.16	4.41	0.0652	
Residual	339.36	9	37.71			
Cor Total	7055.27	14				

Table 9. ANOVA for the response (DCF conversion %) based on temperature

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	11584.95	2	5792.48	38.58	< 0.0001	significant
A-Time	1756.89	1	1756.89	11.70	0.0051	
B-Temperature	9828.07	1	9828.07	65.46	< 0.0001	
Residual	1801.55	12	150.13			
Cor Total	13386.51	14				

Table 10. ANOVA for the response (DCF conversion %) based on DCF/H_2O_2 molar ratio

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	6138.58	5	1227.72	20.62	0.0001	significant
A-Time	432.78	1	432.78	7.27	0.0246	
B- DCF/H_2O_2 molar ratio	430.16	1	430.16	7.22	0.0249	
AB	407.19	1	407.19	6.84	0.0280	
A^2	622.55	1	622.55	10.45	0.0103	
B^2	293.10	1	293.10	4.92	0.0537	
Residual	535.95	9	59.55			
Cor Total	6674.53	14				

4. Conclusion

RSM is used to develop a regression equation to predict a response. One of the purposes of RSM is to optimize response. The response is influenced

by several independent variables (Chelladurai vd. 2021). RSM determines the effect of the independent variables on processes. RSM applications also increase the yield of the processes without increasing the cost (Baş and Boyacı, 2007). ANOVA indicated a high R^2 value of the regression model equation (R^2=0.96, 0.71, 0.95, 0.87 and 0.92 for catalyst amount, DCF concentration, pH, temperature and DCF/H_2O_2 molar ratio, respectively) which ensures a sufficient adjustment of the model with the experimental data.

5. References

Ahmad, F., Anwar, S., Firdous, S., Da-Chuan, Y., Iqbal, S. (2018). Biodegradation of bispyribac sodium by a novel bacterial consortium BDAM: Optimization of degradation conditions using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials, 349, 272-281.

Balasubramanian, A., Venkatesan, S. (2012). Optimization of process parameters using response surface methodology for the removal of phenol by emulsion liquid membrane. Polish Journal of Chemical Technology, 14(1). 46-49.

Baş, D., Boyacı, I. H. (2007). Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. Journal of Food Engineering, 78(3), 836-845.

Chelladurai, S.J.S., Murugan, K., Ray, A.P., Upadhyaya, M., Narasimharaj, V., Gnanasekaran, S. (2021). Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. Materials Today: Proceedings, 37, 1301-1304.

Cojocaru, C., Macoveanu, M. (2003). Modeling and optimization of diesel oil spill removal from water surface using shredded strips of polypropylene as the sorbent. Environmental Engineering and Management Journal, 2 (2), 145-154.

Çiçek, E., Cojocaru, C., Zakrzewska-Trznadel, G., Jaworska, A., Harasimowicz, M. (2008). Response surface methodology for cobalt removal from aqueous solutions using Isparta pumice and zeolite 4A adsorbents. Nukleonika, 53 (suppl. 2), 121-128.

Doncean, G.G., Barbalat, A.I. (2000). Strategia cercetării. Optimizarea proceselor tehnologice. Ed. Performantica, 239.

Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S. (2017). Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds-A review. Chemical Engineering Journal, 310, 437-456.

Hofmann, J., Freier, U., Wecks, M., Hohmann, S. (2007). Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2. Applied Catalysis B: Environmental, 70(1), 447-451.

Kleijnen, J.P. (2015). Response surface methodology. In Handbook of simulation optimization (pp. 81-104), Springer, New York, NY.

Macías-Quiroga, I.F., Rengifo-Herrera, J.A., Arredondo-López, S.M., Marín-Flórez, A., Sanabria-González, N.R. (2022). Research Trends on Pillared Interlayered Clays (PILCs) Used as Catalysts in Environmental and Chemical Processes: Bibliometric Analysis. The Scientific World Journal, 2022, Article ID 5728678.

Nuran, B. (2007) The Response Surface Methodology. Master of Science in Applied Mathematics and Computer Science, PhD Dissertation, Faculty of the Indiana University, South Bend.

Romero, A., Dodorado, F., Asencio, I., García, P.B., Valverde, J.L. (2006). Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. Clays and Clay Minerals, 54(6), 737-747.

Tomul, F. (2017). Krom ve Seryum İçeren Titanyum-Sütunlu Bentonit Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Performansı. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(1), 66-77.

Tomul, F., Karakuş, D. (2016). Naproksenin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(2), 125-132.

Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F. (2013). Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya. F., Lagaly, G. (Eds.). Handbook of Clay Science, Second Edition, Part A: Fundamentals, Elsevier, Amsterdam, pp. 523-557.

Vieira, W.T., de Farias, M.B., Spaolonzi, M.P., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A. (2021). Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media–A critical report. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(4), 105748.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 05



Optimization of Naproxen Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Iron/Titanium-Pillared Bentonite using Response Surface Methodology

(Fatma Tomul, Ekrem Çiçek, Yasin Arslan)

Optimization of Naproxen Catalytic Wet Peroxide Oxidation by Iron/Titanium-Pillared Bentonite using Response Surface Methodology

Fatma Tomul[1], Ekrem Çiçek[2], Yasin Arslan[3]

[1]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye, e-mail:ftomul@mehmetakif.edu.tr

[2]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye, e-mail:ecicek@mehmetakif.edu.tr

[3]Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü, 15100, Burdur, Türkiye, e-mail:yasinarslan@mehmetakif.edu.tr

1. Introduction

Naproxen is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) and it is used to treat pain, fever, inflammation and stiffness caused by conditions such as arthritis, endometriosis, gout, injury and tendinitis (Pap vd. 2021). Since the presence of non-steroidal anti-inflammatory drugs can cause ecotoxicological effects even at very low concentrations (ng/L), the importance of studies has been increased for the removal of these micro-pollutants in water samples [Huaccallo-Aguilar vd. (2019); Xiong vd. (2021)]. In addition, the presence of drug compounds in waste and natural waters is important in terms of showing that traditional wastewater treatment methods are not effective in removing such pollutants. For this reason, today's research has focused on Advanced Oxidation Processes (AOP), which is an alternative treatment method in wastewater treatment containing toxic and non-biodegradable pollutants (da Silva, vd. 2022). Among the AOP, Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) technique is an environmentally friendly and economical alternative for naproxen removal and provides satisfactory results in cleaning industrial wastewater [Sétifi vd. (2019); Huaccallo-Aguilar vd. (2021)]. Pillared clays are among the potential porous materials that can be used as catalysts in oxidation reactions due to their high surface area, controlled pore structure and unique catalytic properties (Garcia-Mora vd. 2022). Pillared clays containing transition elements such as iron and titanium, on the other hand, show very high catalytic performance in water and wastewater treatment processes containing organic pollutants, due to their chemical resistance, economic and environmental friendliness, and strong redox properties [Carriazo vd. (2010); Galeano vd. (2010, 2011); Tomul (2016); Li vd. (2015); Wen vd. (2020)].

Conventional methods for the elimination process involve many experimental runs and do not describe properly the combined effect of all factors employed. These classical techniques ignore interaction effects between the considered operating parameters of the process [Çiçek vd. (2008); Cicek (2009); Çiçek vd. (2012)]. The Response Surface Method (RSM) is a useful statistical method to optimize process conditions. RSM can present more excellent experiment design and result expression. The reduction in the number of experiments needed as compared to a full experimental design is another benefit of using RSM [Jaafari vd. (2018); Tiwari vd. (2008)].

Therefore, in this study, it was aimed to apply the RSM to evaluate the interactions of three independent variables such as catalyst amount, naproxen initial concentration and H_2O_2/naproxen ratio for the naproxen removal process with the CWPO technique.

2. Materials And Methods

The synthesis and characterization of iron/titanium-pillared bentonite (Fe/Ti-PB) with an iron/titanium molar ratio of 1 (Tomul vd. 2016), CWPO experimental studies (Tomul and Karakuş, 2016) have been reported in detail. In this study, CWPO data obtained within the scope of Tomul and Karakuş (2016) study were used.

2.1. RSM Analysis

RSM reduces the total number of experiments immensely resulting in saving time and costs of experimentation. It also helps understanding the interaction effects among factors. RSM experiments were designed and analyzed using Design Expert software (Trial version, 12). The independent variables are time and amount of catalyst while Y is response variable (Experimental removal efficiency). The mathematical model of the process, in a general form, a second order polynomial equation for each response Y following Eq. (1) [Doncean and Barbalat (2000); Cojocaru and Macoveanu (2003)]:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^{k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} x_i^2 \qquad (1)$$

where Y denotes the response, various x_i values are independent parameters affecting the responses and b_o, b_i, b_{ij}, b_{ii} – regression coefficients.

The regression coefficients of the mathematical models were calculated via subsequent equation:

$$b = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot Y \quad (2)$$

where: b – the column matrix of the regression coefficients;

x – the matrix of coded variables;

Y– the column matrix of removal efficiency (experimental values);

The equation describing correlation between the response and variables influencing the process are shown equations (3), (4) and (5), for catalyzer concentration, naproxen concentration and H_2O_2/naproxen molar ratio, respectively.

$$Y = -23{,}874 + 1{,}486x_1 + 47{,}622x_2 - 0{,}031x_1x_2 - 0{,}008x_1^2 - 9{,}260x_2^2 \quad (3)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- catalyst amount (Fe/Ti-PB) (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = 75{,}531 + 1{,}352x_1 - 19{,}607x_2 + 0{,}114x_1x_2 - 0{,}019x_1^2 + 1{,}634x_2^2 - 0{,}00028x_1^2x_2 - 0{,}0034x_1x_2^2 + 0{,}0001x_1^3 - 0{,}0393x_2^3 \quad (4)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2- naproxen concentration (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

$$Y = 14{,}092 + 1{,}351x_1 - 0{,}172x_2 - 0{,}00014x_1x_2 - 0{,}00675x_1^2 + 0{,}00754x_2^2 \quad (5)$$

Where x_1-time (coded values) $-1 \leq x_1 \leq +1$

x_2-H_2O_2/naproxen molar ratio (coded values) $-1 \leq x_2 \leq +1$

3. Results of RSM

Experimental design for model solutions related to the elimination of naproxen from waters was shown in Table 1, 2 and 3 based on catalyst amount, naproxen concentration and H_2O_2/naproxen molar ratio. For catalyst amount group, the experimental maximum and minimum removal efficiencies were found to be 97.83% and 26.04%, respectively (Table 1). On the other hand, the maximum and minimum prediction values were found to be 96.82 and 21.57, respectively. Moreover, for naproxen concentration

group, the experimental maximum and minimum removal efficiencies were found to be 97.44 % and 17.54 % were obtained, respectively (Table 2). On the other hand, the maximum and minimum prediction values were found to be 99.9 and 13.83 respectively. Furthermore, for H_2O_2/naproxen molar ratio group, the experimental maximum and minimum removal efficiencies were found to be 95.39 % and 26.04 %, respectively. On the other hand, the maximum and minimum prediction values were found to be 97.9 and 22.88, respectively (Table 3).

Table 1. Experimental design for model solutions based on catalyst amount

Run number (N)	Factors		Response	
	Time (min)	Catalyst amount (g/L)	Experimental removal efficiency (Y, %)	Predicted removal efficiency (Y, %)
1	5	1	26.04	21.57
2	10	1	26.30	28.28
3	15	1	37.84	34.62
4	30	1	48.81	51.36
5	60	1	70.44	74.69
6	120	1	81.84	80.74
7	5	2	32.57	41.26
8	10	2	41.32	47.81
9	15	2	60.76	53.99
10	30	2	78.92	70.26
11	60	2	91.38	92.65
12	120	2	97.83	96.82
13	5	3	43.54	42.42
14	10	3	49.90	48.82
15	15	3	53.98	54.84
16	30	3	70.87	70.64
17	60	3	91.60	92.09
18	120	3	93.29	94.38

Table 2. Experimental design for model solutions based on naproxen concentration

Run number (N)	Factors		Response	
	Time (min)	Naproxen concentration (ppm)	Experimental removal efficiency (Y, %)	Predicted removal efficiency (Y, %)
1	5	5	26.04	22.12
2	10	5	26.30	29.81
3	15	5	37.84	36.59
4	30	5	48.81	52.09
5	60	5	70.44	67.24
6	120	5	81.84	83.41
7	5	10	17.54	13.83
8	10	10	21.07	23.00
9	15	10	29.80	31.19
10	30	10	47.19	50.50
11	60	10	70.57	71.37
12	120	10	95.10	91.38
13	5	15	20.91	27.49
14	10	15	37.38	37.31
15	15	15	55.58	46.06
16	30	15	64.43	66.67
17	60	15	92.02	88.22
18	120	15	97.44	99.9
19	5	20	28.60	33.64
20	10	20	39.74	43.26
21	15	20	65.07	51.75
22	30	20	67.69	71.13
23	60	20	84.75	88.34
24	120	20	88.13	85.87

Table 3. Experimental design for model solutions based on H_2O_2/naproxen molar ratio

Run number (N)	Factors		Response	
	Time (min)	H_2O_2/naproxen molar ratio	Experimental removal efficiency (Y, %)	Predicted removal efficiency (Y, %)
1	5	32	26.04	22.88
2	10	32	26.30	29.11
3	15	32	37.84	35.00
4	30	32	48.81	50.65
5	60	32	70.44	72.84
6	120	32	81.84	80.79
7	5	48	31.00	29.77
8	10	48	37.87	35.99
9	15	48	40.14	41.87
10	30	48	57.73	57.48
11	60	48	75.04	79.60
12	120	48	90.35	87.41
13	5	64	34.11	40.52
14	10	64	38.93	46.73
15	15	64	56.71	52.60
16	30	64	83.16	68.18
17	60	64	87.84	90.23
18	120	64	95.39	97.90

Figures 1 represent the dependence between the process variables and removal efficiency. The contours diagram shows that the increasing of x_1 (time) and x_2 (catalyst amount) will give higher values of the removal efficiency (Figure 1a). However, the contours diagram presents that the increasing of x_2 (naproxen concentration) will give lower values of the removal efficiency (Figure 1b). On the other hand, the contours diagram shows that the increasing of x_1 (time) and x_2 (H_2O_2/naproxen molar ratio) will give higher values of the removal efficiency (Figure 1c).

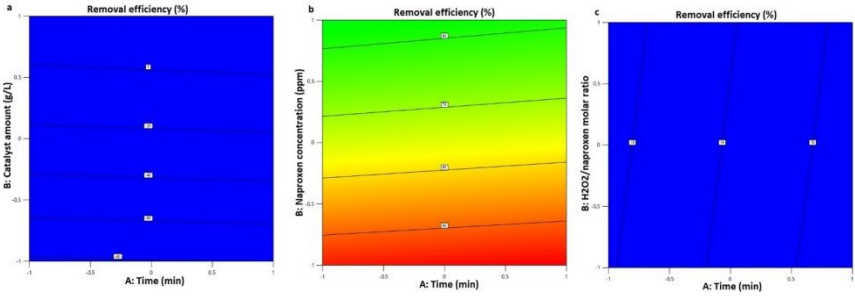


Figure 1. Contour-line map for removal efficiency depending on time and (a) catalyst amount (b) Naproxen concentration (c) H_2O_2/naproxen molar ratio.

Figures 2 illustrate the correlation between experimental/actual and predicted values of the removal efficiency.

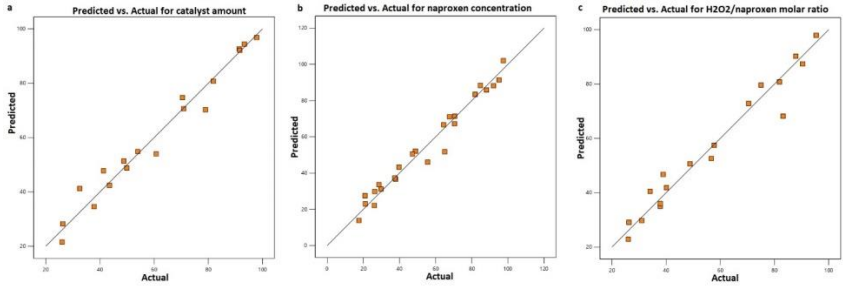


Figure 2. Comparison between the predicted and experimental removal efficiency for (a) catalyst amount (b) naproxen concentration (c) H_2O_2/naproxen molar ratio.

Figure 3 shows three-dimensional response surface plot for removal efficiency depending on x_1 (time) and x_2 (catalyst amount, naproxen concentration and H_2O_2/naproxen molar ratio).

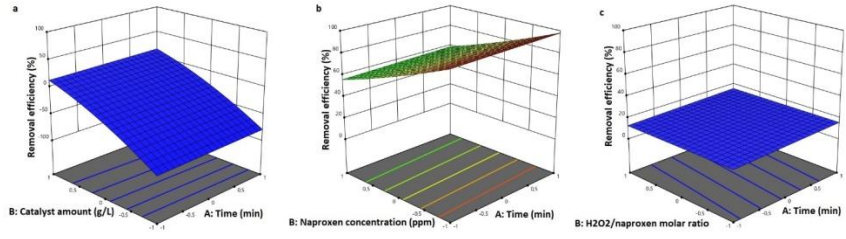


Figure 3. Three-dimensional response surface plot for removal efficiency depending on x_1 (Time) and x_2 (Removal efficiency) for (a) catalyst amount (b) naproxen concentration (c) H_2O_2/naproxen molar ratio.

The results of analysis of variance are essential **(**Ahmad vd. 2018) to test the significance and adequacy of the model given in Table 4, 5 and 6. Fisher's F-test (F_{model}= 75.93) and very low probability value (P_{model} < 0.0001) indicated that current model is highly significant for catalyst amount group. While Fisher's F-test (F_{model}) and very low probability value (P_{model}) were found to be 46.48 and < 0.0001, respectively for naproxen concentration, F_{model} and P_{model} were found to be 52.70 and < 0.0001, respectively for H_2O_2/naproxen molar ratio groups. Both groups are significant.

3. Table 4. Analysis of variance for the response (Removal efficiency %) based on catalyst amount

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	9679.98	5	1936.00	75.93	< 0.0001	significant
A-Time	2658.95	1	2658.95	104.29	< 0.0001	
B-Catalyst amount	544.35	1	544.35	21.35	0.0006	
AB	18.99	1	18.99	0.7447	0.4051	
A^2	1499.44	1	1499.44	58.81	< 0.0001	
B^2	343.01	1	343.01	13.45	0.0032	
Residual	305.95	12	25.50			
Cor Total	9985.93	17				

Table 5. Analysis of variance for the response (Removal efficiency %) based on naproxen concentration

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	15445.91	9	1716.21	46.48	< 0.0001	significant
A-Time	224.79	1	224.79	6.09	0.0271	
B-Naproxen concentration	342.75	1	342.75	9.28	0.0087	
AB	316.13	1	316.13	8.56	0.0111	
A^2	139.95	1	139.95	3.79	0.0719	
B^2	315.48	1	315.48	8.54	0.0111	
A^2B	87.12	1	87.12	2.36	0.1468	
AB^2	271.14	1	271.14	7.34	0.0169	
A^3	96.07	1	96.07	2.60	0.1290	
B^3	260.43	1	260.43	7.05	0.0188	
Residual	516.93	14	36.92			
Cor Total	15962.85	23				

Table 6. Analysis of variance for the response (Removal efficiency %) based on H_2O_2/naproxen molar ratio

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	9426.60	5	1885.32	52.70	< 0.0001	significant
A-Time	1676.15	1	1676.15	46.85	< 0.0001	
B-H_2O_2/naproxen molar ratio	0.8239	1	0.8239	0.0230	0.8819	
AB	0.1026	1	0.1026	0.0029	0.9582	
A^2	1206.37	1	1206.37	33.72	< 0.0001	
B^2	14.90	1	14.90	0.4166	0.5308	
Residual	429.29	12	35.77			
Cor Total	9855.88	17				

4. Conclusions

The removal efficiency of naproxen from aqueous solutions on to three types of groups (i.e. catalyst amount, naproxen concentration and H_2O_2/naproxen molar ratio) was investigated in detail. A regression equation was proposed to express the correlation between removal efficiency and the independent variables influencing the process, i.e. time and catalyst amount, naproxen concentration and H_2O_2/naproxen molar ratio. The experimental results showed that the most efficient removal efficiency for naproxen is catalyst amount, for which a maximal adsorption factor of 97.83 was obtained. Furthermore, the spatial description of the dependence among removal efficiency and independent variables were drawn.

5. References

Ahmad, F., Anwar, S., Firdous, S., Da-Chuan, Y., Iqbal, S. (2018). Biodegradation of bispyribac sodium by a novel bacterial consortium BDAM: Optimization of degradation conditions using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials, 349, 272-281.

Carriazo, J.G., Moreno-Forero, M., Molina, R.A., Moreno, S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. Applied Clay Science, 50, 401-408.

Cicek, E. (2009). Response surface methodology for cobalt removal from aqua solutions using Nevsehir and Kayseri pumice adsorbents. Asian Journal of Chemistry, 21(7), 5727-5736.

Cojocaru, C., Macoveanu, M. (2003). Modeling and optimization of diesel oil spill removal from water surface using shredded strips of polypropylene as the sorbent. Environmental Engineering and Management Journal, 2 (2), 145-154.

Çiçek, E., Cojocaru, C., Zakrzewska-Trznadel, G., Harasimowicz, M., Miskiewicz, A. (2012). Response surface methodology for the modeling of 85 Sr adsorption on zeolite 3A and pumice. Environmental Technology, 33(1), 51–59.

Çiçek, E., Cojocaru, C., Zakrzewska-Trznadel, G., Jaworska, A., Harasimowicz, M. (2008). Response surface methodology for cobalt removal from aqueous solutions using Isparta pumice and zeolite 4A adsorbents. Nukleonika, *53* (suppl. 2), 121-128.

da Silva, T.L., Costa, C.S.D., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A. (2022). Overview of non-steroidal anti-inflammatory drugs degradation by advanced oxidation processes. Journal of Cleaner Production, 346, 131226.

Doncean, G.G., Barbalat, A.I. (2000), Strategia cercetării. Optimizarea proceselor tehnologice, Ed. Performantica, 239.

Galeano, L.A., Gil, A., Vicente, M. A. (2010). Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu-and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. Applied Catalysis B: Environmental, 100(1), 271-281.

Galeano, L.A., Vicente, M.Á., Gil, A. (2011). Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. Chemical Engineering Journal, 178, 146-153.

Garcia-Mora, A.M., Torres-Palma, R.A., García, H., Hidalgo-Troya,A., Galeano, L.A. (2021). Removal of dissolved natural organic matter by the Al/Fe pillared clay-activated-catalytic wet peroxide oxidation: Statistical multi-response optimization. Journal of Water Process Engineering, 39, 101755.

Huaccallo-Aguilar, Y., Álvarez-Torrellas, S., Larriba, M., Águeda, V. I., Delgado, J. A., Ovejero, G., García, J. (2019). Optimization parameters, kinetics, and mechanism of naproxen removal by catalytic wet peroxide oxidation with a hybrid iron-based magnetic catalyst. Catalysts, 9(3), 287.

Huaccallo-Aguilar, Y., Álvarez-Torrellas, S., Larriba, M., Águeda, V. I., Delgado, J. A., Ovejero, G., García, J. (2021). Naproxen removal by CWPO with Fe3O4/multi-walled carbon nanotubes in a fixed-bed reactor. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(2), 105110.

Jaafari, J., Ghozikali, M.G., Azari, A., Delkhosh, M.B., Javid, A.B., Mohammadi, A.A., Agarwal, S., Gupta, V. K., Sillanpaa, M., Tkachev, A.G., Burakov, A.E. (2018). Adsorption of p-Cresol on Al_2O_3 coated multi-walled carbon nanotubes: Response surface methodology and isotherm study. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 57, 396–404.

Li, Y., Cai, X., Guo, J., Zhou, S., Na, P. (2015). Fe/Ti co-pillared clay for enhanced arsenite removal and photo oxidation under UV irradiation. Applied Surface Science, 324, 179-187.

Pap, S., Taggart, M. A., Shearer, L., Li, Y., Radovic, S., Sekulic, M. T. (2021). Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon. Chemosphere, 264, 128439.

Sétifi, N., Debbache, N., Sehili, T., Halimi, O. (2019). Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 370, 67-74.

Tiwari, B.K., Muthukumarappan, K., O'Donnell, C.P., Cullen, P.J. (2008). Colour degradation and quality parameters of sonicated orange juice using response surface methodology. LWT - Food Science and Technology, 41 (10), 1876-1883.

Tomul, F., Basoglu, F.T., Canbay, H. (2016). Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution. Applied Surface Science, 360, 579–593.

Tomul, F., Karakuş, D. (2016). Naproksenin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(2), 125-132.

Wen, N., Dong, S., Su, Y., Deng, W., Zhao, B. (2020). Effect of synthesis parameters on catalytic performance of Fe/Ti-PILC catalysts for SCR-C_3H_6 and in situ DRIFTS study. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(6), 104555.

Xiong, P., Zhang, H., Li, G., Liao, C., Jiang, G. (2021). Adsorption removal of ibuprofen and naproxen from aqueous solution with Cu-doped Mil-101 (Fe). Science of The Total Environment, 797, 149179.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 06



Chemical Characteristics, Synthesis Methods, and Biological Potential of Sulfonamide Derivatives

(Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları)

Chemical Characteristics, Synthesis Methods, and Biological Potential of Sulfonamide Derivatives

Gönül Yıldız[1], Rahmi Kasımoğulları[1],
[1] Faculty of Arts and Sciences/Department of Chemistry,
Kütahya Dumlupınar University,
E-mail:gonul.yildiz@dpu.edu.tr

1. Introduction

P-amino benzenesulfonamide, an organic pharmaceutical compound, was first synthesized in 1908 by Austrian chemist Paul Josef Jakob Gelmo. 11 years later in 1919, Heildelbergen and Jacobs recorded that chemical compounds with *p*-amino-benzene sulfonamide combined with hydrocuprene produce bactericidal effects *in vitro* [1]. Much more later in 1932, Gerhard Domagk took an important step to treat streptococcal infectious disease in mice. Accordingly in 1935, Gerhard Domagk and his team found that the red azo dye called Prontosil ((4-(2,4-diamino-phenylazo)-benzenesulfonamide had antimicrobial properties *in vivo*. Then in 1936, the Jacques and Thérèse Trefouel, working group at the French Pastor Institute, determined that the active group in the Prontosil compound was "sulfanilamide" (4-aminobenzene sulfonamide). After this date, many sulfonamide derivatives have been synthesized that are more effective and have lower side effects than sulfanilamide [2].

2. General Structure of Sulfonamides

Compounds containing the $-SO_2NH_2$ functional group in their structure are called sulfonamides. The general formula of sulfonamides is $R-SO_2NH_2$. As a structural representative example of an sulfanylamide compound (Fig. 1) is shown below [3].

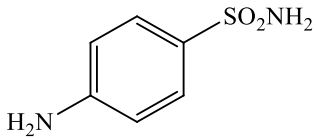


Figure 1**.** *p*-aminobenzene sulfonamide (Sulfanilamide)

Sulfonamides are odorless, tasteless, and crystallized powdered compounds that are almost insoluble in water and have dark colour in light, looks white in color under ambient conditions. Apart from being sensitive to light, they are generally durable. Sulfonamides with amphoteric properties

can form salt with acidic and basic substances. Their sodium salts are better soluble in water than the main compounds and are strongly alkaline [4].

The nitrogen atom bonded to the structure of the sulfonamide compound is divided namely into three classes according to the number of groups attached to it. These are primary, secondary, and tertiary sulfonamides. The classification of sulfonamides is shown in Fig. 2. In so-called primary sulfonamides, there are two hydrogen atoms on the nitrogen atom in the sulfonyl group, and in turn secondary sulfonamides contain only one hydrogen atom. Lastly, tertiary sulfonamides have no hydrogen atoms. Primary and secondary sulfonamides show acidic properties because of containing hydrogen atoms, while tertiary sulfonamides do not show acidic properties because of having no hydrogen atoms [5].

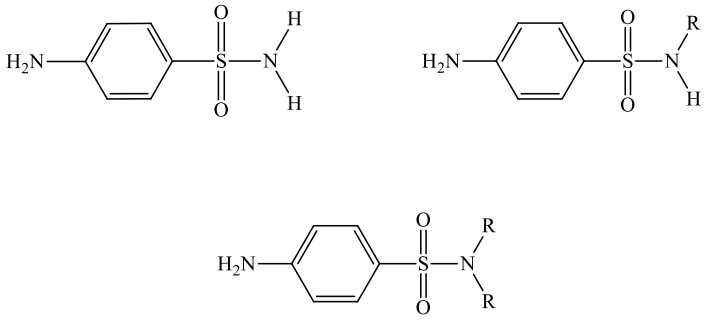
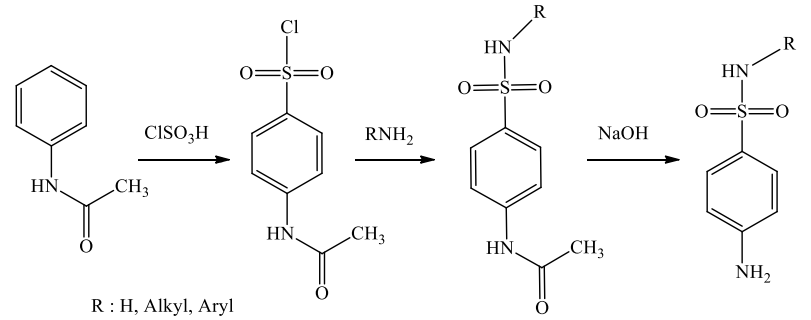


Figure 2. General Structures of Primary, Secondary and Tertiary Sulfonamides

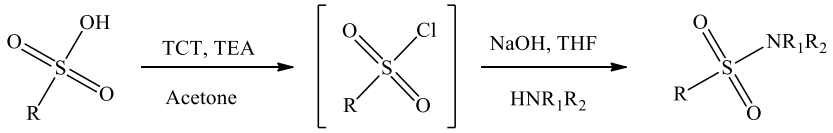
3. The Synthesis Methods of Sulfonamides and Their Derivatives

There are many methods for the synthesis of sulfonamides in the scientific literature, some of which are shown below.

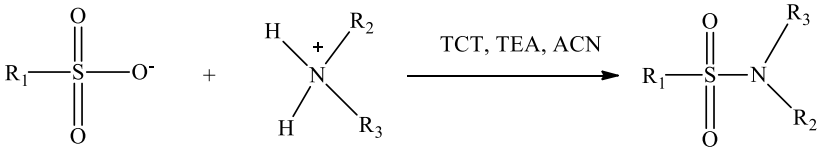
In 2004, Akgün and his colleagues converted the acetylaminobenzene compound into sulfonylchloride together with chlorosulfonic acid and later on synthesized *N*-acetylsulfonylamide derivatives with appropriate amines. The results of alkaline hydrolysis of acetyl groups in these compounds, a series of new sulfonamide derivatives were presented into scientific community [6].



In 2008, Luca and Giacomelli carried out the synthesis of various sulfonamide derivatives with high efficiency under microwave irradiation based on sulfonic acids [7].

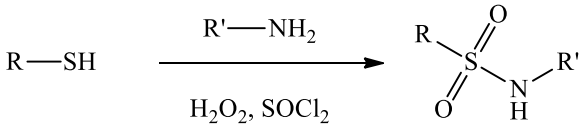


In 2009, Rad and his colleagues synthesized new sulfonamide derivatives by interacting amine-sulfonate salts at room temperature with cyanuric chloride and triethylamine in anhydrous acetonitrile [8].



R_1 = Alkyl, Aryl
R_2 , R_3 = H, Alkyl, Aryl, Allyl, Benzyl

In a different study, Bahrami and his colleagues obtained new sulfonamide derivatives by interacting thiol compounds with amine compounds in combination with hydrogen peroxide-thionyl chloride. The reactions were carried out at room temperature for a short time and the yield with high efficiency [9].



R: Alkyl, Aryl

4. The Classification of Sulfonamides According to Their Time Duration of Action

According to their duration of action, sulfonamides are divided into three groups.

Short-acting sulfonamides have very high absorption in the body. Therefore, they quickly reach their blood concentration. They have a short half-life as 4-7 hours and are excreted from the body very quickly. They are commonly used to treat systemic infections such as bacterial urinary tract and intestinal infections. Selected important compounds for treatment in this group are sulfametizol, sulfacid, and sulfisoxazole [10]. The sulfametizol compound is shown in Fig. 3.

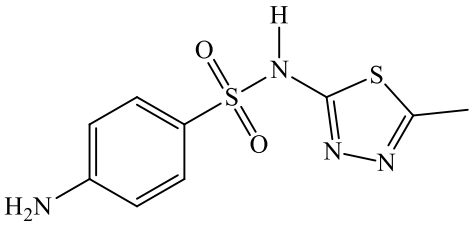


Figure 3. Sulfametizol Compound

Moderate sulfonamides are used in infections that require long-term treatment, especially in urinary tract infections. Compared to short-acting sulfonamides, the medium-acting sulfonamides are absorbed and excreted by the body with a weak pace. They have a half-life of 10-12 hours and usually with usage of two doses daily. Important compounds in this group are sulfadiazine, sulfamethoxazole, and sulfaphenazole [11]. The sulfadiazine compound is shown in Fig. 4.

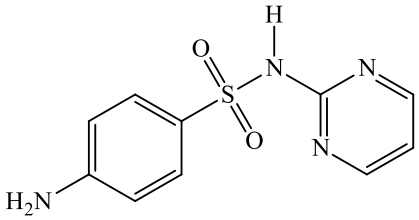


Figure 4. Sulfadiazine Compound

To the contrary, the long-acting sulfonamides are quickly absorbed and raised to the blood level after ingestion and they are excreted with much more slow pace than sulfonamides having a short time action. The reason why they are eliminated from the body so slowly has to do with the proper value of their lipophilicity. Their half-life is in the range of 30-150 hours. They are used only in special cases because their use is quite risky. Important

compounds in this group are sulfamethomidine, and sulfaperine [12]. The compound sulfamethomidine is shown in Fig. 5.

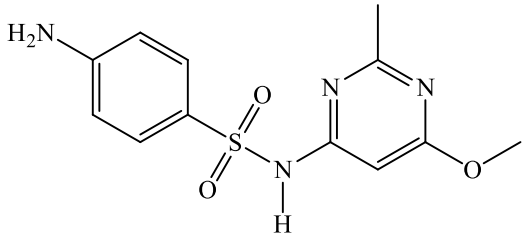
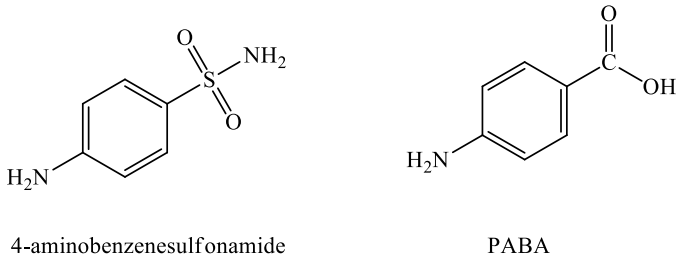


Figure 5. Sulfamethomidine Compound

5. The Sulfonamides with Special Use

The sulfonamides are used in medicine for special therapeutic purposes. An compound example of a local use is sulfacetamide. Silver sulfadiazine and marphenyl are used in the burn treatment cases. In ulcerative colitis, sulfasalazine, mesalazine, olsalazine, and balsalazide are used. In dermatitis herpetiformis (Duhring's Disease), sulfapyridine is used [13].

Sulfonamides are analogues of PABA (*p*-aminobenzoic acid). Since bacteria cannot get folic acid from the outside like mammals, they synthesize it from PABA. Since sulfonamides are competitive antagonists, they prevent the synthesis of folic acid by preventing the use of PABA [14]. The structural similarity between 4-aminobenzenesulfonamide and PABA is shown in Fig. 6.



4-aminobenzenesulfonamide PABA

Figure 6. Structure similarity between Sulfonamide and PABA

6. Clinical Uses of Sulfonamides

Sulfonamides are widely used in clinical practice. For example; sulfoxazole, sulfamethoxazole, and sulfadosin in urinary tract infection, sulfadiazine in acute toxoplasmosis (+ pyrimethamine), Na-sulfacetamite in ophthalmic solution and ointment, and sulfadoxin is used in malaria [15].

7. The Pharmacokinetic Properties of Sulfonamides

Apart from those that act in the digestive tract (such as phthalylsulfathiazole, succinylsulfathiazole, etc.), the pharmacokinetic properties of these drugs are similar to each other as a group, but there are some differences between them in terms of absorption rate and concentration, distribution, and effectiveness in the body. For example, the pharmacokinetics of some sulfonamides vary on cattles [16].

Sulfonamides are usually taken by mouth. When taken in this way, they are absorbed from the digestive tract by the stomach and more often by the small intestine in proportion to their solubility. After about half an hour, they are found in the urine as unchanged or acetylated. In general, since their taste is bitter, they are not willingly drunk by animals when they are given to animals by adding to water. That is why sweeteners should be added to the water during preparation. In this way, they are absorbed through the digestive tract through a simple passage [17].

8. The Sulfonamides and Glaucoma Disease

Glaucoma is the main cause of irreversible blindness worldwide. The disease proceeds without symptoms and cannot be easily diagnosed. Biomarkers are needed that can help effectively detect this disease at early stages, which continues without symptoms until later stages. Molecular biomarkers not only help diagnose glaucoma but they also propose potential new targeted therapies. The only effective treatment mentioned to date is to lower intraocular pressure by targeting only one of the known risk factors [18].

Sulfonamides are the best-known inhibitors for carbonic anhydrase isoenzymes used in the treatment of glaucoma. 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-sulfonamide has various biological activities and anti-bacterial properties. To date, various derivatives of this drug have been synthesized and their use in the treatment of glaucoma has been investigated. One of the drug molecules commercialized and used in the treatment of glaucoma disease is acetazolamide [19]. Acetazolamide acts by reducing the formation of fluid in the eye and reducing intraocular pressure. In addition to the existing effects of the drug, there are also side effects. These side effects include numbness and tinglings in the fingers, taste changes, blurred vision, kidney stone formation, and increased urination. The structure of acetazolamide and its derivatives is shown in Fig. 7 [20].

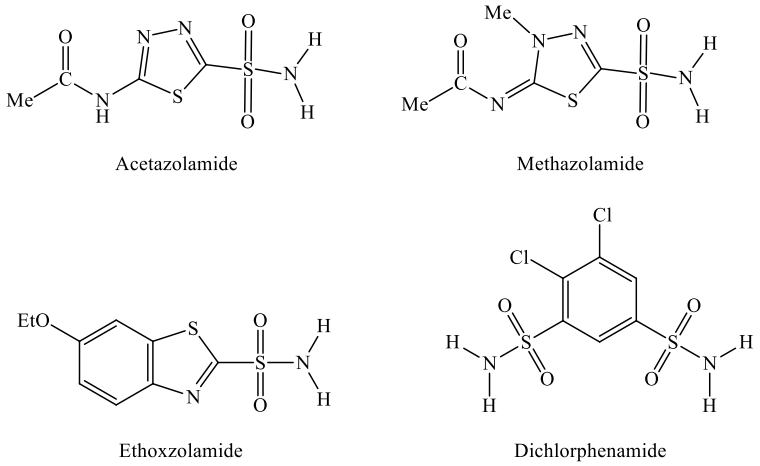


Figure 7. Systemic compounds used in the treatment of glaucoma.

9. The Biological Activity of Sulfonamide Derivatives

Sulfonamide derivatives have been the subject of numerous studies to date due to their multifaceted biological anti-bacterial, anti-viral, anti-thyroid, diuretic, hypoglycemic, and anti-tumor activities. Some of these activities of sulfonamides are presented below.

9.1. The Anti-Microbial Activities of Sulfonamide Derivatives

Microbial infections with *Nocardia* species are treated with sulfonamides. Işık and Özdemir-Koçak (2009) synthesized seven sulfonamide derivatives in their study and examined their anti-microbial activities. One of the *N*-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-4-methylbenzenesulfonamide compound (Fig. 8) was found to be strong inhibitors against *Nocardia* bacteria [21].

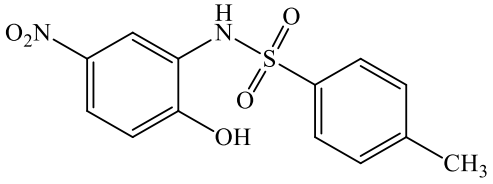
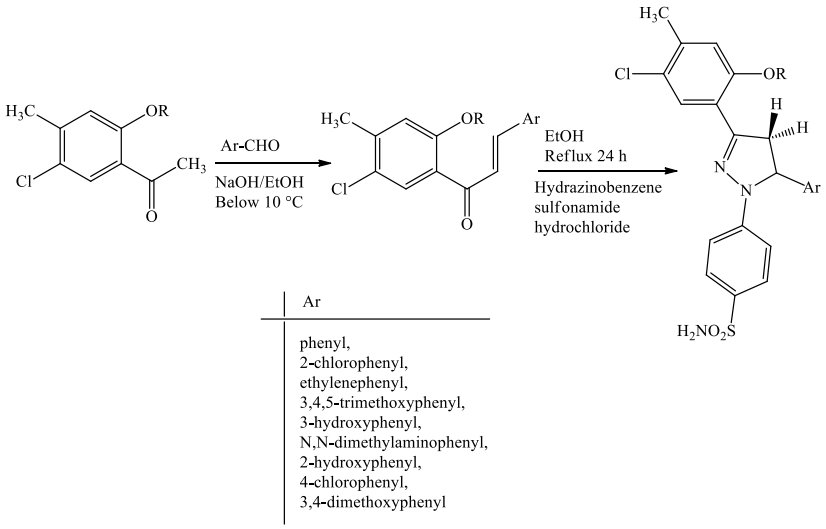


Figure 8. *N*-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-4-methylbenzenesulfonamide compound

9.2. The Anti-Cancer Activities of Sulfonamide Derivatives

A large number of new sulfonamide derivatives are synthesized, and they show significant anti-tumor activity *in vitro* as well as *in vivo*. Clinical evaluations of these derivatives are being carried out and their use as new alternative anti-cancer drugs is being paved the way [22]. Bashir and his

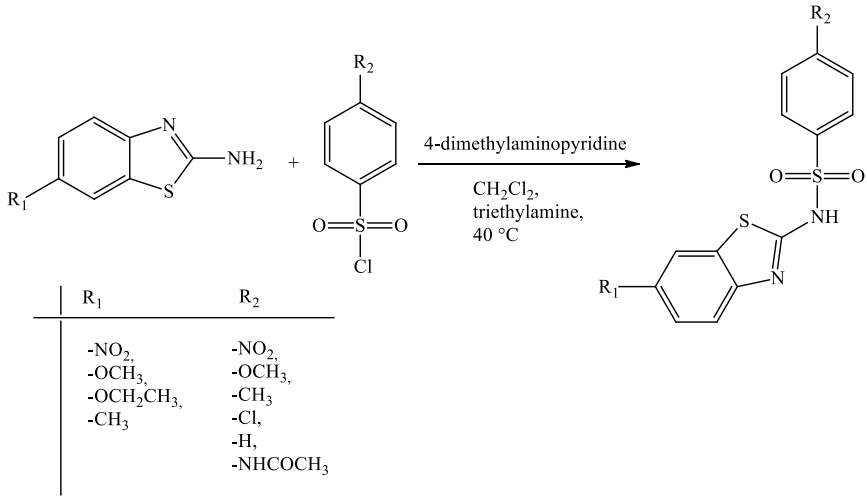
colleagues in 2011 synthesized thirteen new 2-pyrazoline derivatives bearing benzene sulfonamide parts by condensing 4-hydrazinonebenzene sulfonamide hydrochloride by doing appropriate calculations and examined their anti-cancer activity. They tested the compounds in vitro against a screening panel of human cells for disease according to the protocol of the National Cancer Institute (NCI) and found that some compounds exhibited significant anti-tumor activity against all tumor cell lines, they reported an effective growth showing inhibition [23].



Ar
phenyl, 2-chlorophenyl, ethylenephenyl, 3,4,5-trimethoxyphenyl, 3-hydroxyphenyl, N,N-dimethylaminophenyl, 2-hydroxyphenyl, 4-chlorophenyl, 3,4-dimethoxyphenyl

9.3. The Anti-Diabetic Activities of Sulfonamide Derivatives

Sulfonamide drugs stimulate insulin secretion for the treatment of diabetes [24]. Moreno-Díaz and his colleagues in 2008 synthesized *N*-(6-substituted-1,3-benzothiazol-2-yl)benzenesulfonamide derivatives in their study and evaluated their antidiabetic activities *in vivo* in non-insulin-dependent diabetes mellitus rat model. They concluded that this synthesized compounds showed anti-diabetic effects [25].



R_1	R_2
$-NO_2$, $-OCH_3$, $-OCH_2CH_3$, $-CH_3$	$-NO_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$, $-Cl$, $-H$, $-NHCOCH_3$

10. Conclusion

To date, a large number of sulfonamide derivatives have been synthesized by many researchers. Biological activity studies were conducted for many synthesized compounds and the results were evaluated. In this review, structural properties, synthesis methods, areas of use, pharmacokinetic properties, and various biological activities of sulfonamide-derived compounds are examined. It will be useful for researchers who plan to study both to synthesize their own derivatives and biological activity of their own sulfonamide-derived compounds.

11. References

[1] Saghaei, S. (2014). *Farklı saklama şartlarında muhafaza edilen oksitetrasiklin, enrofloksasin, sülfonamid–trimetoprim ve levamizol içeren veteriner müstahzarlarının orjinal ve açılmış şekillerindeki etkin madde düzeyi.* Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[2] Öztürk, F. (2015). *Sulfonamid türevlerinin metal komplekslerinin sentezi, yapı analizi, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[3] Lavanya, R. (2017). Sulphonamides: A pharmaceutical review. *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, *6*(2), 1-3.

[4] Kaya, S., & Ünsal, A. (2002). Besinlerde İlaç Kalıntıları ve Denetimi. İçinde S. Kaya, İ. Pirinçci, A. Bilgili (Ed.), *Veteriner Hekimliğinde Farmakoloji kitabı* (s. 737-768). Ankara: Medisan Yayın Evi.

[5] Baykan, A. R. (2019). *Dikarboksisulfonamid türevlerinin sentezi ve karbonik anhidraz (hCA I ve hCA II) enzimleri üzerine etkisinin incelenmesi*. Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağrı.

[6] Türk, S. (2014). *Bazı yeni 4(3H)-kinazolinonların sentezi ve yapılarının aydınlatılması.* Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] De Luca, L. & Giacomelli, G. (2008). An easy microwave-assisted synthesis of sulfonamides directly from sulfonic acids. *The Journal of Organic Chemistry, 73*(10), 3967-3969. DOI: 10.1021/jo800424g

[8] Rad, M. N. S., Khalafi-Nezhad, A., Asrari, Z., Behrouz, S., Amini, Z. & Behrouz, M. (2009). One-pot synthesis of sulfonamides from primary and secondary amine derived sulfonate salts using cyanuric chloride. *Synthesis, 2009*(23), 3983-3988. DOI: 10.1055/s-0029-1217020

[9] Bahrami, K., Khodaei, M. M. & Soheilizad, M. (2009). Direct conversion of thiols to sulfonyl chlorides and sulfonamides. *The Journal of Organic Chemistry, 74*(24), 9287-9291. DOI: 10.1021/jo901924m

[10] Dax, S. L., 1997. Antibacterial Chemotherapeutic Agents. *London: Blackie Academic and Professional, 38*-52.

[11] Ünsal, H. (2017), *Sütte ve ette bileşiklerinin LC-IDMS yöntemiyle tayini.* Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

[12] Akgün, H., Balkan, A., Bilgin, A., Çalış, Ü., Gökhan, N., Dalkara, S., Erdoğan, H., Erol, D., Ertan, M., Özkanlı, F., Palaska, E., Saraç, S., Şafak, C., Tozkoparan, B. (2004). *Farmasötik Kimya.* 2. Baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

[13] Kalender, S. (2007). *5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-sülfonamid'in çeşitli pirazol karboksilik asit türevlerinin sentezi.* Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[14] Kafalı, H. (2008). *Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) Kolon sonrası türevlendirme ile 7 adet sulfonamid tespitinin metot validasyonu.* Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

[15] Alp, M. (2017). *Antitümör aktivite potansiyeline sahip benzotiyazol sübstitüe yeni pirazol sülfonamit türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması*. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

[16] Mitchell, J. M., Griffiths, M. W., McEwen, S. A., McNab, W. B., & Yee, A. J. (1998). Antimicrobial drug residues in milk and meat: causes, concerns, prevalence, regulations, tests, and test performance. *Journal of Food Protection, 61*(6), 742-756.

[17] Kayaalp, O., 1998, *Rasyonel Tedavi Yönünden Tıbbi Farmakoloji*, Hacettepe Taş Kitapçılık, 8. Baskı, 1. Cilt, 277-286

[18] Breda, J. B., Sava, A. C., Himmelreich, U., Somers, A., Matthys, C., Sousa, A. R., Vandewalle E. & Stalmans, I. (2020). Metabolomic profiling of aqueous humor from glaucoma patients-the metabolomics in surgical ophthalmological patients (MISO) study. *Experimental Eye Research, 201*, 108268. DOI: 10.1016/ j.exer.2020.108268

[19] Kasımoğulları, R., Bülbül, M., Mert, S., & Güleryüz, H. (2011). Synthesis of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-sulphonamide derivatives and their inhibition effects on human carbonic anhydrase isozymes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 26*(2), 231-237. DOI: 10.3109/14756366.2010.491795

[20] Kasımoğulları, R., Bülbül, M., Arslan, B. S. & Gökçe, B. (2010). Synthesis, characterization and antiglaucoma activity of some novel pyrazole derivatives of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-sulfonamide. *European Journal of Medicinal Chemistry, 45*(11), 4769-4773. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.07.041

[21] Işık, K. and Özdemir-Kocak, F., 2009. Antimicrobial activity screening of some sulfonamide derivatives on some Nocardia species and isolates. *Microbiological Research, 164*(1), 49-58. DOI: 10.1016/j.micres.2006.11.002

[22] Scozzafava, A., Mastrolorenzo, A. and Supuran, C. T., 2002. Sulfonamides and sulfonylated derivatives as anticancer agents. *Current cancer drug targets, 2*(1), 55-75. DOI: 10.2174/ 1568009023334060

[23] Bashir, R., Ovais, S., Yaseen, S., Hamid, H., Alam, M. S., Samim, M., Singh, S., Javed, K. and Javed, K., 2011. Synthesis of some new 1, 3, 5-trisubstituted pyrazolines bearing benzene sulfonamide as anticancer and anti-inflammatory agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 21*(14), 4301-4305. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011. 05.061

[24] Atmaca, M. H. ve Ecemiş, G. C., 2012. Oral antidiyabetik ajanlar. *Journal of Experimental and Clinical Medicine, 29(*1), 23-29. DOI: 10.5835/jecm.omu.29.s1.006

[25] Moreno-Díaz, H., Villalobos-Molina, R., Ortiz-Andrade, R., Díaz-Coutiño, D., Medina-Franco, J. L., Webster, S. P., ... and Navarrete-Vázquez, G., 2008. Antidiabetic activity of *N*-(6-substituted-1,3-benzothiazol-2-yl)benzenesulfonamides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 18*(9), 2871-2877. DOI: 10.1016/j.bmcl. 2008.03.086

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 07



Recent Developments in Pyridine and Pyrimidine Derivatives

(Gönül Yıldız, Rahmi Kasımoğulları)

Recent Developments in Pyridine and Pyrimidine Derivatives

Gönül Yıldız[1], Rahmi Kasımoğulları[1],
[1] *Faculty of Arts and Sciences/Department of Chemistry,*
Kütahya Dumlupınar University,
E-mail:gonul.yildiz@dpu.edu.tr

1. Introduction

Heterocyclic compounds contain at least one of the elements such as oxygen, sulfur, nitrogen, etc. in the ring system other than carbon. These compounds form the most diverse class of compounds through organic chemistry. The concrete aim belonging to both organic and medicinal chemistry is the synthesis of compounds that show promising biological activity. In the field of medicinal chemistry, molecules containing heterocyclic structures have also attracted great attention due to their therapeutic properties [1].

Pyridine; is a six-ring structure consisting of one nitrogen and five carbon atoms, while pyrimidine is a compound containing nitrogen atoms at positions one and three of the six-ring [2]. Pyridine and pyrimidine ring systems (Fig. 1.) are significant heterocyclic compounds owing to their broad biological activities, such as anti-cancer, anti-bacterial, anti-viral, anti-tumor, and anti-oxidant properties [3].

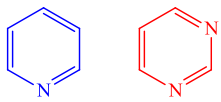
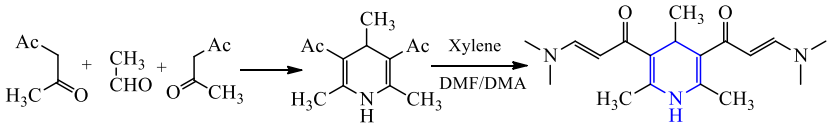


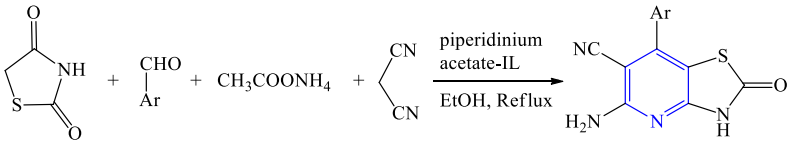
Figure 1. Pyridine and pyrimidine ring systems

2. Synthesis of Pyridine Derivatives (2020-2021)

2.1. From acetylacetone: Soliman *et al.* (2021) with the multicomponent reaction technique, 1,1'-(2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-diyl) diethanone compound was synthesized based on acetylacetone, acetaldehyde, and ammonium carbonate compounds in a single container. This compound was then converted into a dihydropyridine compound in the microwave under favorable conditions [4].

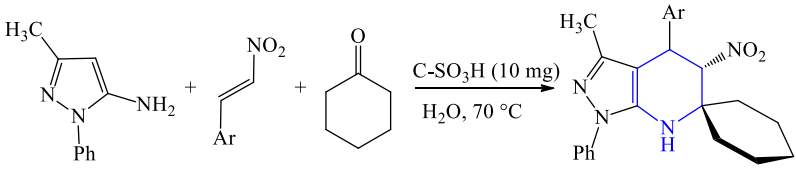


2.2. From thiazolidine-2,4-dione: Jadhav *et al.* (2020) synthesized new pyridine derivatives catalyzed by piperidinium acetate-IL using thiazolidine-2,4-dione, aromatic/aliphatic aldehyde, malononitrile, and ammonium acetate. In the reaction with 4-chlorobenzaldehyde, various solvents were tried and it was found that the highest efficiency occurred in ethanol. Multicomponent ringing took place in a single four-component container and pyridine derivatives were synthesized with high yields [5].



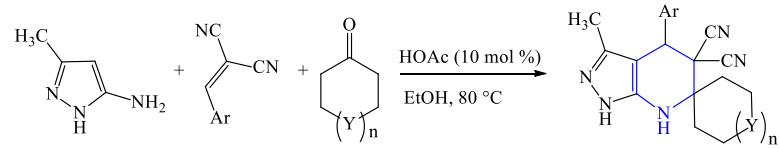
Ar: Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 4-F-Ph, 4-OH-Ph, 4-NO_2-Ph, 3-Br-Ph, 3-Cl-Ph, 3-OH-Ph

2.3. From 3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazole-5-amine: Zhang *et al.* (2020) synthesized pyrazolo[3,4-*b*]pyridine compounds with high yields using 3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazole-5-amine, cyclohexanone, and *β*-nitrostyrene. A multicomponent reaction technique was used in this solid acid (C-SO_3H) catalyzed reaction [6].



Ar: Ph, 4-Me-Ph, 4-OMe-Ph, 4-F-Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 4-NO_2-Ph

2.4. From 3-methyl-1H-pyrazol-5-amine: Li *et al.* (2020) synthesized pyrazolo[3,4-*b*]pyridine derivatives by a ternary reaction in a single container. Acetic acid was used as the catalyst and ethanol was used as the solvent. The reactions are completed in about 4 hours, and the yields of the products are in the range of 73-90% [7].

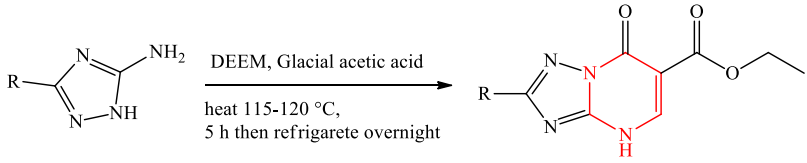


Ar: Ph, 4-CH_3-Ph, 4-OMe-Ph, 4-Cl-Ph, 4-Br-Ph, 4-NO_2-Ph, 2-Cl-Ph, 1-Naphthyl, 2-Thienyl

Y: CH_2 (n: 0, 1, 2); O, S, NCH_3 (n:1)

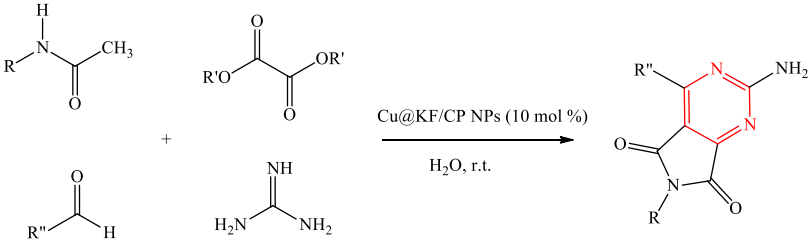
3. Synthesis of Pyrimidine Derivatives (2020-2022)

3.1. From 1H-1,2,4-triazol-5-amine: Some researchers obtained a derivative component sequence synthesis of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives based on diethyl ethoxymethylenemalonate (DEEM) and 3-amino-1,2,4-triazole in glacial acetic acid [8].



R: H, CH_3

3.2 From guanidine: Pyrrolo pyrimidinone derivatives were synthesized by Ahmadi *et al.* (2022) by a multicomponent reaction technique based on four components. Furthermore, the antioxidant activities of these compounds, synthesized with 85-97% efficiency, have been studied [9].



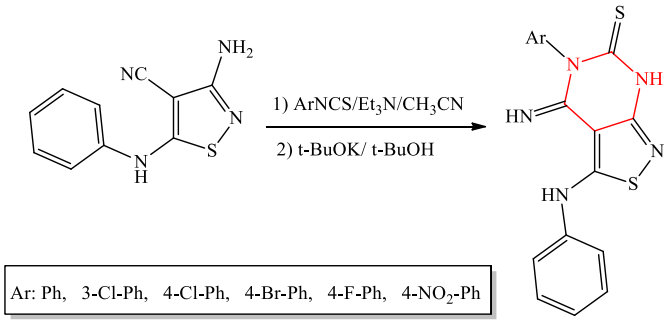
R: 4-MeO-Ph, Et, Me, 4-Me-Ph, 2-MeO-Ph

R': Et, Me

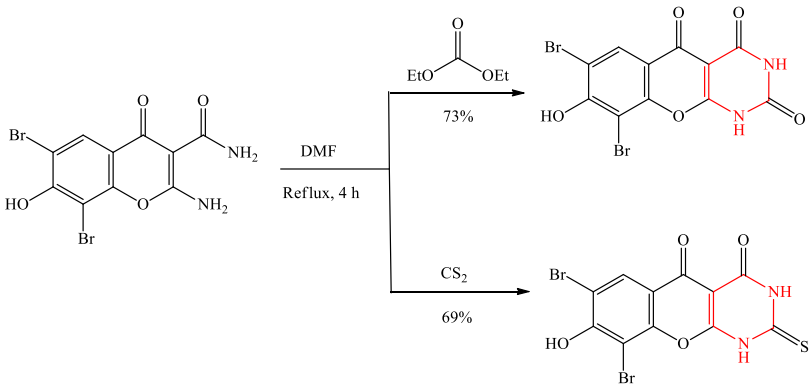
R": 4-MeO-Ph, Et, Me, 4-Me-Ph

3.3 From 3-amino-4-cyano-5-(phenylamino)isothiazole: Novel isothiazolo[3,4-*d*]pyrimidine derivative compounds were synthetically obtained by Khoshniazi *et al.* (2021) and their anti-proliferative studies were evaluated. Few synthetically obtained dihydroisothiazole [3,4-*d*]pyrimidines

were tried with some cancerous cell lines stated as ACHN, HeLa, HL-60, MCF-7, and lastly PC3 [10].

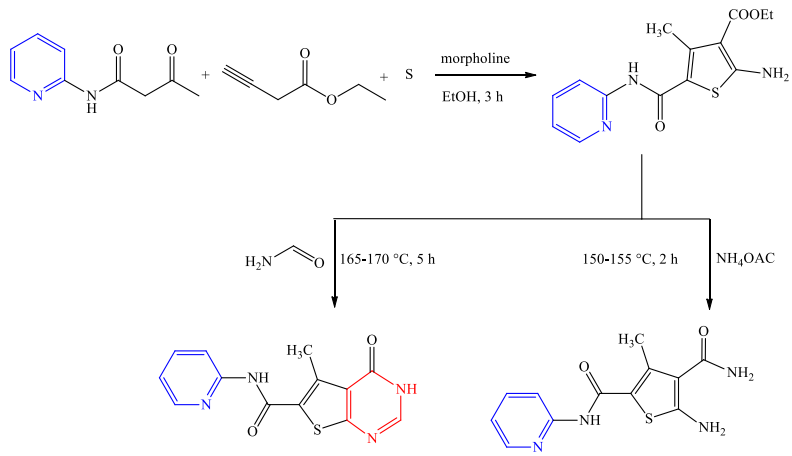


3.4 From 2-aminochromone-3-carboxamide: Ibrahim (2022) synthesized two types pyrimidine derivatives in DMF based on the 2-amino-6,8-dibromo-7-hydroxy-4-oxo-4*H*-chromene-3-carboxamide compound. The efficiency of the reaction with diethyl carbonate is higher than the efficiency of the reaction with carbon disulfide [11].

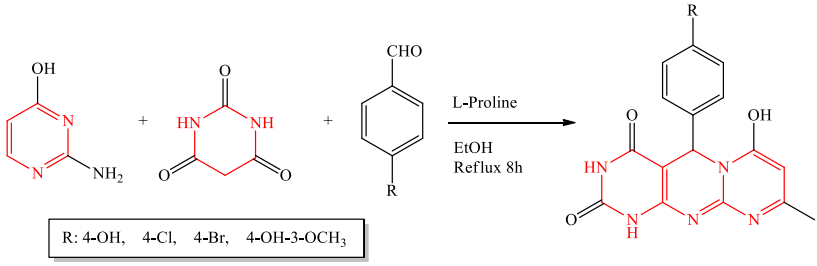


4. Pyridine and Pyrimidine Based Reactions (2020-2022)

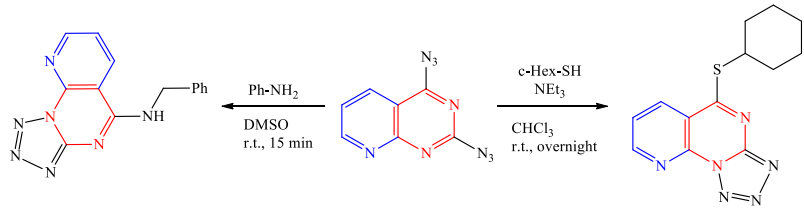
In a study by El-Mekabaty *et al*. (2020), 3-oxo-*N*-(pyridin-2-yl)butanamide, ethyl cyanoacetate, sulfur, and morpholine compounds were taken and refluxed in ethanol. From this synthesized compound, new compounds were passed on by two different reactions [12].



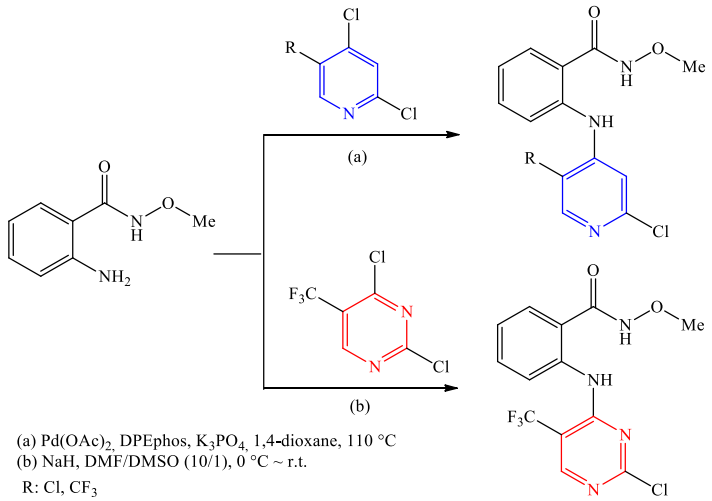
In their study, Upendranath *et al.* (2022) performed a multicomponent reaction in a single, three-component container catalyzed with L-Proline. As a result of this reaction, new pyrimidine derivatives were synthesized with high yields. In addition, these compounds' optoelectronic, DFT, photocatalytic studies, and latent fingerprint applications were examined [13].



Leškovskis *et al.* (2022) synthesized the key compound, 2,4-diazidopyrido[2,3-*d*]pyrimidine. They converted this compound into aniline and DMSO into the new *N*-benzylpyrido[3,2-*e*]tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine-5-amine compound. Defined structure of this compound, synthesized with 61% yield, was determined by X-ray, installed-in sole crystal, analysis. Furthermore, as a result of the reaction of the key compound with cyclohexanethiol, NEt_3 and $CHCl_3$, the compound 5-(cyclohexylthio)pyrido[3,2-*e*]tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine was synthesized [14].



Xie *et al.* (2020) synthesized new pyridine and pyrimidine derivatives by reacting the 2-amino-*N*-methoxybenzamide compound with different pyridines and pyrimidines under different conditions. New derivatives were obtained by adding the pyrazoloamine ring to these synthesized compounds. The pharmaceutical activity of these compounds for MDA-MB-231, BXPC-3, NCI-H1975, DU145 and 786O cancerous cell lines has also been investigated [15].



5. Biological Studies of Pyridine and Pyrimidine Derivatives (2020-2022)

Jian *et al.* (2020) synthesized 3,4,5-trimethoxyphenyl and twenty-six combretastatin A-4 pyrazolo[3,4-*b*]pyridine bonded molecules and examined them for inhibitory behaviors against proliferative and tubulin polymerization. According to this assurance, some countable target molecules had been located to showcase giant anti-proliferative activities towards 4 distinct molecular lines, which include Kyse150, HeLa, MDA-MB-231, and MCF-7. The maximum energetic derivative, 2-methoxy-5-(1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-3-yl)phenol compound (Fig. 2), turned into located to result in the dose-based arrest of HeLa cell lines with inside the Growth-2/Mitotic phase. Molecular modeling research display that this compound maximum possibly occupies the colchicine location of the tubule. The effects of this observation endorse the functional

possibility of 3,4,5-trimethoxyphenyl-substituted pyrazolo[3,4-*b*]pyridines as a promising scaffolding for the improvement of effective tubulins as inhibitors of anti-cancer agents [16].

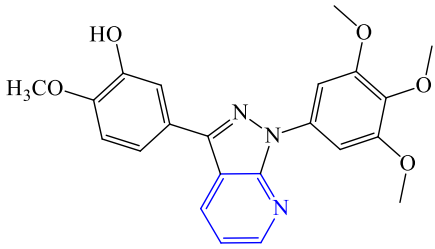
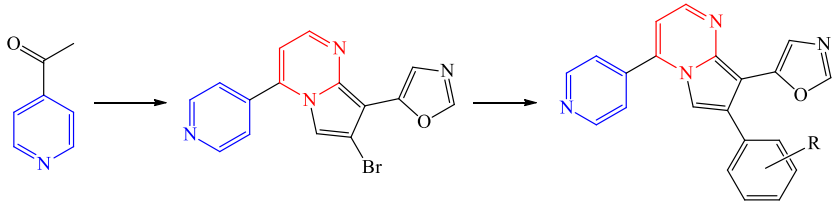


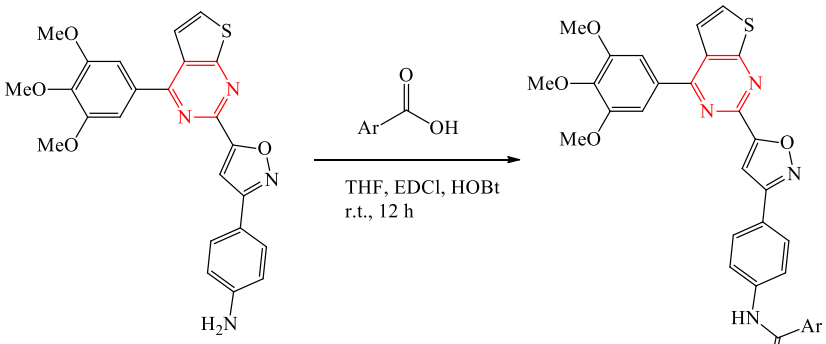
Figure 2: 2-methoxy-5-(1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine-3-yl)phenol

Bhogireddy *et al.* (2022) synthesized isoxazole-pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine differentiated by aryl molecule substitution and examined anticancer activity studies of these compounds. They converted the starting compound, 1-(pyridin-4-yl)ethanone, to 3-bromo-1*H*-pyrazole-5-amine compound, and target products were reached using various aryl boronic acids. Four different human cancerous cell lines, A549 (lung), MCF-7 (breast), PC3 (prostate), and DU-145 (prostate), were tested by the method of MTT with originally designed molecules for the purpose of anti-cancer performance. The results were compared with the normal etoposide information. In addition, in this study, it was found that the 3,4,5-trimethoxy substitute compound had the best activity in the aryl ring [17].



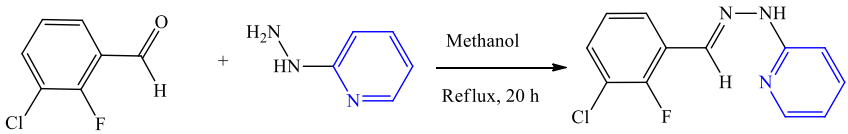
R: 3,4,5-trimethoxy, 3,5-dimethoxy, 4-methoxy, 4-nitro, 4-methyl-3,5-dinitro, 4-chloro, 4-bromo, 4-cyano

Chidella *et al.* (2022) combined the compound 4-(5-(4-(3,4,5-trimethoxyphenyl)thieno[2,3-*d*]pyrimidin-2-yl)isoxazol-3-yl)aniline with different carboxylic acids with rings by adding EDCI and HOBt in un-dried THF for 12 hours at 25 degree celcius. As a result of this reaction, they synthesized a structurally continious group of isoxazole-thieno[2,3-*d*]pyrimidines molecules based on amide. Anticancer activity studies of the obtained target molecules were examined. According to this evaluation, it was determined that the best anti-cancer activity was the 3,4,5-trimethoxyphenyl substitute compound in the aryl ring [18].



Ar: Pyridine-4-yl, 3,4,5-trimethoxyphenyl, 3,5-dimethoxyphenyl, 3,5-dinitrophenyl, 4-nitrophenyl, 4-chlorophenyl

Özçelik *et al.* (2020) synthesized the (*E*)-2-(2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene) hydrazinyl)pyridine compound by with 84% yield. The molecule's crystal shape was obtained by the single-crystal X-ray built-in sole crystal diffraction (XRD) application. Their speculative structural solutions were performed by routine B3LYP method using the basic set. In addition, using BHT as the standard antioxidant of hydrazone-derived (DPPH) radicals was exposed to possible antioxidant activity by its ability to sweep free radicals. According to this study, the IC50 value of the hydrazone derivative was found to be 2.21 ±0.02 mg/mL [19].



6. Conclusion

It is known that a large part of the chemical compounds used as medications in daily life are organic compounds and most of them contain heterocyclic rings. For this reason, synthesis and activity studies in the field of heterocyclic chemistry are growing enormously. Heterocyclic chemistry is one of the most important areas of organic chemistry. Heterocyclic compounds are used in the industrial fields as well. Therefore, there is a huge need for the synthesis of heterocyclic compounds for industrial biology purposes and studies must be carried out on this title.

To date, a large number of pyridine and pyrimidine derivatives have been synthesized by many researchers. Biological activity studies were carried out for many synthesized compounds and the results were evaluated. Heterocyclic compounds, which include pyridine and pyrimidine rings, are

widely used in drug research and development due to their functions in various biological systems. In this review, pyridine and pyrimidine derivatives obtained in recent years presented as reactions, synthesis methods and various biological activities are discussed. It will benefit researchers who plan to study the biological activities of pyridine and pyrimidine derivatives.

Finally, with this study, researchers are ecouraged to examine the developments in pyridine and pyrimidine derivatives that have taken place in recent years. Many researchers who want to study their biological activity by synthesizing pyridine and pyrimidine-based heterocyclic compounds will benefit.

7. References

[1] Masaret, G. S. (2022). New Potential Antitumor Pyrimidine Derivatives: Synthesis and Cytotoxicity Evaluation. *Polycyclic Aromatic Compounds, 42*(8), 5336-5351. DOI: 10.1080/ 10406638.2021.1936086

[2] Mercan, S. (2010). Bazı Yeni Pirimidin Ve Piridin Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Biyolojik Etkilerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[3] Radwan, M. A., Alshubramy, M. A., Abdel-Motaal, M., Hemdan, B. A., & El-Kady, D. S. (2020). Synthesis, molecular docking and antimicrobial activity of new fused pyrimidine and pyridine derivatives. *Bioorganic Chemistry*, 96, 103516. DOI: 10.1016/ j.bioorg.2019.103516

[4] Soliman, N. N., Tag, Y. M., & Bayoumy, N. M. (2021). Synthesis and molecular docking of some new 3,5-bis-(diazipine, pyrazolopyrimidine, pyrimidine, and pyrazole)pyridine derivatives and their *in vitro* and *in vivo* biological evaluation as potential antitumor agents. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, *58*(5), 1141-1153. DOI: 10.1002/jhet.4244

[5] Jadhav, C. K., Nipate, A. S., Chate, A. V., Patil, A. P., & Gill, C. H. (2020). Ionic liquid catalyzed one-pot multi-component synthesis of fused pyridine derivatives: A strategy for green and sustainable chemistry. *Journal of Heterocyclic Chemistry, 57*(12), 4291-4303. DOI: 10.1002/jhet.4135

[6] Zhang, F., Li, C., & Qi, C. (2020). A one-pot three-component strategy for highly diastereoselective synthesis of spirocycloalkane fused pyrazolo[3,4-*b*]pyridine derivatives using recyclable solid acid as a catalyst. *Organic Chemistry Frontiers, 7*(17), 2456-2466. DOI: 10.1039/x0xx00000x

[7] Li, C., Zhang, F., & Shen, Z. (2020). An efficient domino strategy for synthesis of novel spirocycloalkane fused pyrazolo[3,4-*b*]pyridine derivatives. *Tetrahedron, 76*(52), 131727. DOI: 10.1016/j. tet.2020.131727

[8] Abd El-Aleam, R. H., George, R. F., Hassan, G. S., & Abdel-Rahman, H. M. (2020). Synthesis of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives: Antimicrobial activity, DNA Gyrase inhibition and molecular docking. *Bioorganic Chemistry*, 94, 103411. DOI: /10.1016/j.bioorg.2019.103411

[9] Ahmadi, N., Sayyed-Alangi, S. Z., & Varasteh-Moradi, A. (2022). Cu@KF/Clinoptilolite Nanoparticles Promoted Green Synthesis of Pyrimidine Derivatives: Study of Antioxidant Activity. *Polycyclic Aromatic Compounds, 42*(7), 4019-4033. DOI: 10.1080/ 10406638.2021.1912124

[10] Khoshniazi, H., Eshghi, H., Tayarani-Najjaran, M., Tayarani-Najaran, Z., Saadat, K., & Shiri, A. (2021). Synthesis and antiproliferative assessments of new derivatives of isothiazolo[3,4-*d*]pyrimidine. *Journal of Sulfur Chemistry, 42*(2), 193-201. DOI: 10.1080/17415993.2020.1841192

[11] Ibrahim, M. A. (2022). Synthesis and characterization of the novel heteroannulated chromeno[2,3-*d*]pyrimidines and chromeno[2,3-*d*][1,3]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. DOI: 10.1002/jhet.4542

[12] El-Mekabaty, A., Fouda, A. E. A. S., & Shaaban, I. E. (2020). Convenient synthesis of functionalized thieno[2,3-*d*]pyrimidine-4-ones and thieno[2,3-*b*]pyridine-4-ones bearing a pyridine moiety with anticipated antioxidant activity. *Journal of Heterocyclic Chemistry, 57*(7), 2928-2935. DOI: 10.1002/jhet.4002

[13] Upendranath, K., Venkatesh, T., Shashank, M., Nagaraju, G., & Pasha, K. M. (2022). One-pot synthesis of some new 7-hydroxy-5-(4-substitutedphenyl)-9-methyl-1,5-dihydro-2*H*-dipyrimido[1,2-*a:*4′,5′-*d*]pyrimidine-2,4(3*H*)-dione derivatives and it's optoelectronic, DFT, photocatalytic studies and latent fingerprint applications. *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131930. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131930

[14] Leškovskis, K., Mishnev, A., Novosjolova, I., & Turks, M. (2022). Structural study of azide-tetrazole equilibrium in pyrido[2,3-*d*]pyrimidines. *Journal of Molecular Structure*, 1269, 133784. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133784

[15] Xie, H., Lin, X., Zhang, Y., Tan, F., Chi, B., Peng, Z., ... & An, D. (2020). Design, synthesis and biological evaluation of ring-fused pyrazoloamino pyridine/pyrimidine derivatives as potential FAK inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *30*(21), 127459. DOI: 10.1016/j.bmcl.2020.127459

[16] Jian, X. E., Yang, F., Jiang, C. S., You, W. W., & Zhao, P. L. (2020). Synthesis and biological evaluation of novel pyrazolo[3,4-*b*]pyridines as cis-restricted combretastatin A-4 analogues. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, *30*(8), 127025. DOI: 10.1016/j.bmcl.2020.127025

[17] Bhogireddy, D. N., Surapureddi, S. R., Syed, T., Prashanth, T., & Tadiboina, B. R. (2022). Synthesis and biological evaluation of aryl derivatives of isoxazole pyrazolo[1, 5-*a*]pyrimidines as anticancer agents. *Synthetic Communications*, 1-14. DOI: 10.1080/ 00397911.2022.2056846

[18] Chidella, K., Seelam, N. V., Cherukumalli, P. K. R., Reddy, J., & Kumar, J. S. (2022). Design, synthesis and biological evaluation of substituted amide derivatives of isoxazole-thieno[2,3-*d*]pyrimidines as anticancer agents. *Chemical Data Collections*, 41, 100919. DOI: 10.1016/j.cdc.2022.100919

[19] Özçelik, N., Tunç, T., Çelik, R. Ç., Erzengin, M., & Özışık, H. (2021). 2-[(2*E*)-2-(3-chloro-2-fluorobenzylidene) hydrazinyl] pyridine: Synthesis, spectroscopic, structural properties, biological activity and theoretical analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1227, 129570. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129570

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 08



K-OMS-2 Destekli Gümüş Nanoparçacıklarının Geliştirilmesi Tanımlanması ve Antibakteriyel Malzeme Olarak Uygulamaları

(Sadin Özdemir, Serpil Gonca, Gülşah Saydan Kanberoğlu, Kadir Karakaş, Ahmet Bulut, Mehmet Zahmakıran)

K-OMS-2 Destekli Gümüş Nanoparçacıklarının Geliştirilmesi Tanımlanması ve Antibakteriyel Malzeme Olarak Uygulamaları

Sadin Özdemir[1], Serpil Gonca[2], Gülşah Saydan Kanberoğlu[3], Kadir Karakaş[4], Ahmet Bulut[5], Mehmet Zahmakıran[6]

[1]Food Processing Programme, Technical Science Vocational School, Mersin University, TR-33343 Yenisehir, Mersin, Turkey, E-mail:sadinozdemir@mersin.edu.tr
[2]Department of Pharmaceutical Microbiology, Faculty of Pharmacy, University of Mersin, Turkey, TR-33343 Yenisehir, Mersin, Turkey, E-mail:serpilgonca@mersin.edu.tr
[3]Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Van Yuzuncu Yil University, 65080, Van, Turkey, E-mail:gskanberoglu@yyu.edu.tr
[4]Ministry of National Education, Teknokent College, 65400, Erciş, Van, Turkey, E-mail:kadirkarakash@gmail.com
[5]Department of Biotechnology, Faculty of Science, Bartın University, 74100, Bartın, Turkey, E-mail:abulut@bartin.edu.tr
[6]Department of Biotechnology, Faculty of Science, Bartın University, 74100, Bartın, Turkey, E-mail:mzahmakiran@bartin.edu.tr

1. Giriş

Akademik Nanoteknoloji, parçacık boyutu ve yapı modifikasyonu ve çeşitli sentez stratejileri kullanılarak nano boyutlu parçacıkların (1 ile 100 nm arasında en az bir boyut) hazırlanmasına dayanmaktadır (Pareek ve ark., 2018). Nanoparçacıkların benzersiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı önemli ölçüde ilgi görmektedir (Khatoon ve ark., 2018). NP'ler hacme göre yüksek yüzey alanına sahip olduklarından dolayı muhteşem katalitik reaktivite ve reaksiyonlar sırasında substratlara yeterli bağlanma bölgeleri sağlar (Pareek ve ark., 2018). Son yıllarda metalik NP'ler biyomedikal ve biyoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır(Zafar ve ark., 2006). Metal bazlı NP'lerden Ag-NP, geniş uygulama olanakları (fotoğrafçılık, kimyasal kataliz, elektronik ve katalitik bozunma gibi) nedeniyle büyük bilimsel ilgi çekmiştir. Bununla birlikte, AgNP'lerin güçlü biyolojik aktivitesi, bu nano sistemlerin en çekici özelliklerine aittir (Pisárčik ve ark.,2018). AgNP'lerin güçlü antibakteriyel (SondiandSalopek-Sondi,2004; Guzman ve ark., 2012), antiviral (Lara ve ark., 2010) ve fungisidal ajanlar (Khatoon ve ark., 2018) çoklu dirençli patojenlere karşı(Pisárčik ve ark., 2018) etkili bir malzeme olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, K-OMS-2 destekli gümüş, Ag_2O ve Ag nanokümelerinin geliştirilmesini ve ileri analitiksel yöntemlerle bu yeni malzemelerin morfolojik ve yapısal tanımlamalarının yapılmasını, antimikrobiyal etkinliklerinin sularda yaygın olarak bulunan ve insan sağlığı

için tehlike arz eden Escherichia coli bakterisine karşı incelenmiştir. K-OMS-2 destekli Ag(0) nanokümeler oda sıcaklığında sodyum borhidrür ile indirgeme kullanılarak hazırlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. K-OMS-2 Sentezi

K-OMS-2 sentezi kaynakçada verilen sentez protokolünün modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Rai ve ark., 2009). Bunun için temiz bir beher içerisinde 5.0 g (0.032 mol) $KMnO_4$ 100 mL deionize su içerisinde çözüldü (1. çözelti). Ayrı temiz bir beherde de 7.5 g (0.044 mol) $MnSO_4 \cdot H_2O$ 50 mL deionize su içerisinde çözülüp tam olarak çözülme sağlandıktan sonra bu çözelti üzerine 8.5 mL HNO_3 eklendi ve bu karışım 600 rpm'de 30 dak. karışmaya bırakılarak 2. çözelti hazırlanmış oldu. Bu işlemlerin ardından hazırlanan 2. çözelti 1. çözeltiye yüksek karışma hızında (1000 rpm) ve oda sıcaklığında damla damla eklendi. Oluşan final çözeltisi 100 °C sıcaklıkta tutulan yağ banyosu üzerinde 12 saat boyunca geri soğutma altında bırakıldı. Bu sürenin sonunda filtrasyon işlemi ile toplanan siyah çökelti bol su ile yıkandı ve vakumlu etüv içerisinde 120 °C sıcaklıkta 12 saat kurumaya bırakıldı.

2.2. K-OMS-2 Destekli Ag Nanoparçacıklarının Sentezleri

K-OMS-2 sentezi kaynakçada verilen sentez protokolünün modifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Rai ve ark., 2009). Daha sonra katı destek malzemesi yüzeyinde Ag nanoparçacıkları emdirme-indirgenme yöntemiyle hazırlandı. 41.42 mg $AgNO_3$ 10 mL suda çözülüp 600 rpm'de çözündükten sonra 500 mg KOMS-2 eklenip 24 saat karıştırıldı. Ag(I)@K-OMS-2 (A) elde edildi. Alınan çözelti süzülüp yıkanıp kurutuldu. Daha sonra $NaBH_4$ ile indirgendi. Ag(0)@K-OMS-2 (B) elde edildi. Ag(0) 200 ^{0}C 1 atm O_2 altında 6 saat bekletildi. Ag_2O@K-OMS-2 (C) elde edildi.

2.3. DPPH Aktivitesi

Ag NP'lerin *in vitro* antioksidan özellikleri DPPH serbest radikal süpürme yöntemi ile araştırıldı (Ağırtaş ve ark. 2015). Kısaca, 500 µL farklı konsantrasyonlarda (200–10 mg/L) Ag NP'lere 2.0 mL %0.004 DPPH metanol çözeltisi ilave edildi. Daha sonra bu karışımlar karanlıkta oda sıcaklığında 30 dakika inkübe edildi. Ag NP'lerin absorbansı, inkübasyondan sonra 517 nm'de UV-VIS spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. Standart olarak Trolox ve Askorbik asit solüsyonları kullanıldı. Onlar için de aynı protokol uygulandı. DPPH serbest radikalini temizleme yeteneği aşağıdaki denklemle hesaplandı:

%İNHİBİSYON AKTİVİTESİ = $[A_0-A_1)/A_0] \times 100$

A_0 = Kontrol absorbansı ve A_1= Ag NP'ler ve DPPH içeren solüsyonun 30 dakika sonraki absorbans değeridir.

2.4. Demirli iyon şelatlama aktivitesi

Ag NP'lerin demirli Fe^{2+} iyonları için şelatlama aktivitesi önceden açıklanan şekilde ölçülmüştür (Dinis ve ark., 1994). Kısaca, 10 ila 200 mg/L arasında değişen çeşitli konsantrasyonlara sahip 0.5 mL Ag NPs çözeltisi, 0.025 mL 2 mM $FeCl_2$ içeren bir çözeltiye karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon, 0.1 mL ferrozin (5 mM) ilave edilerek başlatıldı. Daha sonra karışım vortekslendi ve oda sıcaklığında 10 dakika inkübe edildi. Ferrozin, suda çözülebilen kararlı bir kompleks oluşturmak için iki değerlikli demir iyonu ile reaksiyona girdi. Fe^{2+} Ferrozin kompleksinin absorbansı 562 nm'de spektrofotometrik olarak ölçüldü. EDTA solüsyonu pozitif kontrol olarak kullanıldı. Ag NP'lerin Fe^{2+} için şelatlama aktivitesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

Şelatlama aktivitesi (%) = (Akontrol – Aörnek)/Akontrol×100

Akontrol: kontrol reaksiyonunun absorbansıdır,

Aörnek: Ag NP veya EDTA'nın varlığında elde edilen absorbansı temsil eder.

2.5. DNA Bölünme Yeteneği

Ag NP'lerin DNA kırıkları aktivitesi, agaroz jel elektroforezi kullanılarak süper-sarmal (Form I) formun çentikli dairesel (Form II) forma ve lineer (Form III) forma dönüşümünü katalize etme yetenekleri aracılığıyla değerlendirildi. pBR322 plazmit DNA molekülleri ve üç farklı konsantrasyonda (150 µg/mL ve 250 µg/mL) Ag NP'leri 37 °C'de 30 dakika inkübe edildi. Daha sonra reaksiyon çözeltisine yükleme boyası ilave edildi. Bu çözeltiler, %1 agaroz jeli kullanılarak 50 V'de 1.5 saat boyunca elektroforeze tabi tutuldu. Agaroz jel, elektroforez çalışmasından sonra UV ışığı altında izlendi ve fotoğraflandı.

2.6. Antimikrobiyal Aktivite

MIC değeri, bakteri üremesini engellemek için gerekli en düşük konsantrasyon olarak tanımlanır (Jalilian ve ark., 2020). Ag NPs çözeltilerinin antibakteriyel aktiviteleri, broth mikrodilüsyon yöntemi ile tespit edildi. Ag NP'lerin antimikrobiyal aktivitesini saptamak için kullanılan mikroorganizmalar *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* (ATCC 10536), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Legionella pneumophila* subsp. *pneumophila* (ATCC 33152), *Enterococcus hirae* (ATCC 10541),

Pseudomonas aeruginosa (ATCC 9027), *Candida albicans* ve *C. tropicalis*. Mikroorganizma büyüme ortamları $2.9 \cdot 10^8$ CFU/mL ile aşılandı. Kültür, testlerden önce gece boyunca büyütüldü. Ag NP'lerin iki kat seri dilüsyonları 96 kuyucuklu plakalarda hazırlandı. Plakalar 37 ± 2 ^{o}C'de 1 gün süreyle inkübe edildi. İnkübasyondan sonra MİK (minimum inhibisyon konsantrasyonu) değerleri, mikroorganizmaların büyümesini engelleyen en düşük Ag NP konsantrasyonu olarak tespit edildi.

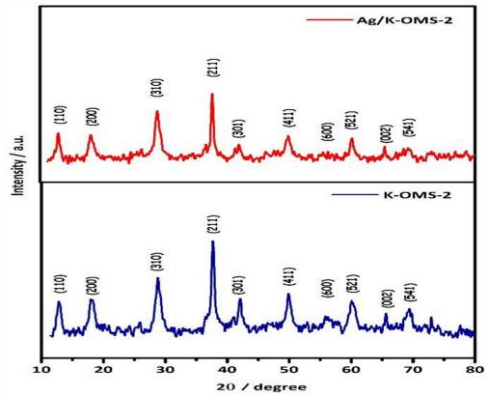
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Hazırlanan Malzemelerin İleri Analitiksel Yöntemler ile Tanımlanması

K-OMS-2 yüklenen gümüş miktarı, Perkin Elmer DR-CII modeli kullanılarak endüktif çift plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile belirlendi (tespit limiti Ag için 16 ppb'dir). Toz X-ışını kırınımı (P-XRD) analizleri, Cu-Kα radyasyonu kullanılarak Rigaku Ultima-IV üzerinde gerçekleştirilmiştir.

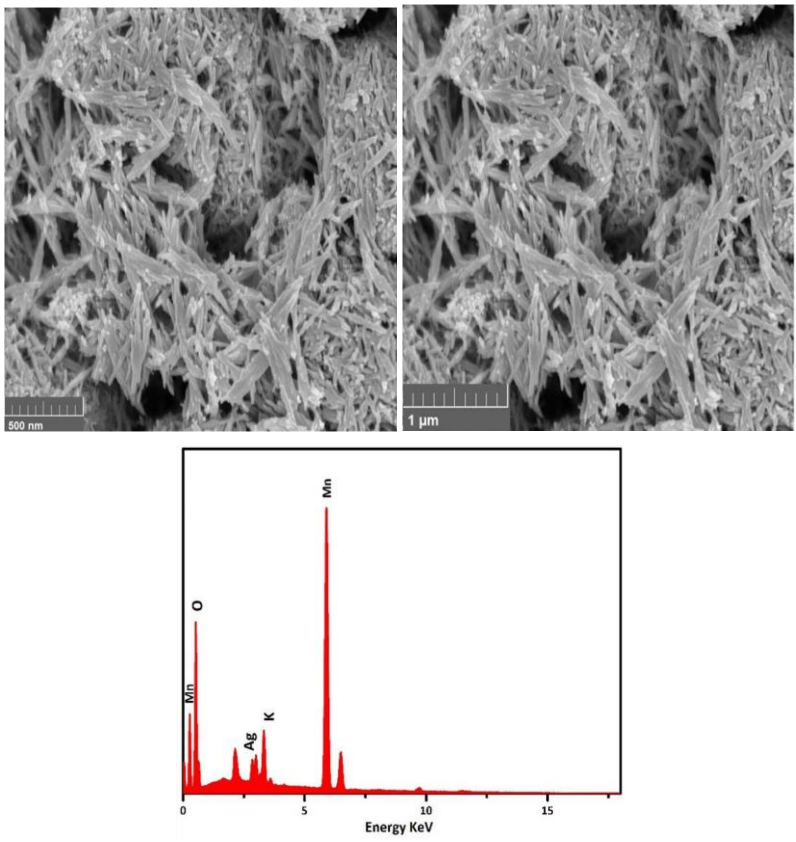
(dalga boyu 1.54 Â, 40 kV, 55 mA). BFTEM numuneleri, bakır kaplı karbon TEM ızgarası üzerine bir damla seyreltik süspansiyon damlatılarak hazırlandı ve ardından solvent kurutuldu. BFTEM, 120 kV'da çalışan bir JEOL JEM-200CX transmisyon elektron mikroskopları üzerinde gerçekleştirildi.

Bu çalışmada öncelikle K-OMS2 destekli yüzeye ne kadar Ag(0) eklendiğini belirlemek için ICP-OES analizi yapılmış ve Ag(0) miktarı %1,83 olarak belirlenmiştir. Daha sonra, Ag NP'lerin herhangi bir Bragg tepe noktasının olmaması, K-OMS2 yüzeyinin düşük yüklemelerine (ağırlıkça < %10) atfedilebilir (Şekil 1).



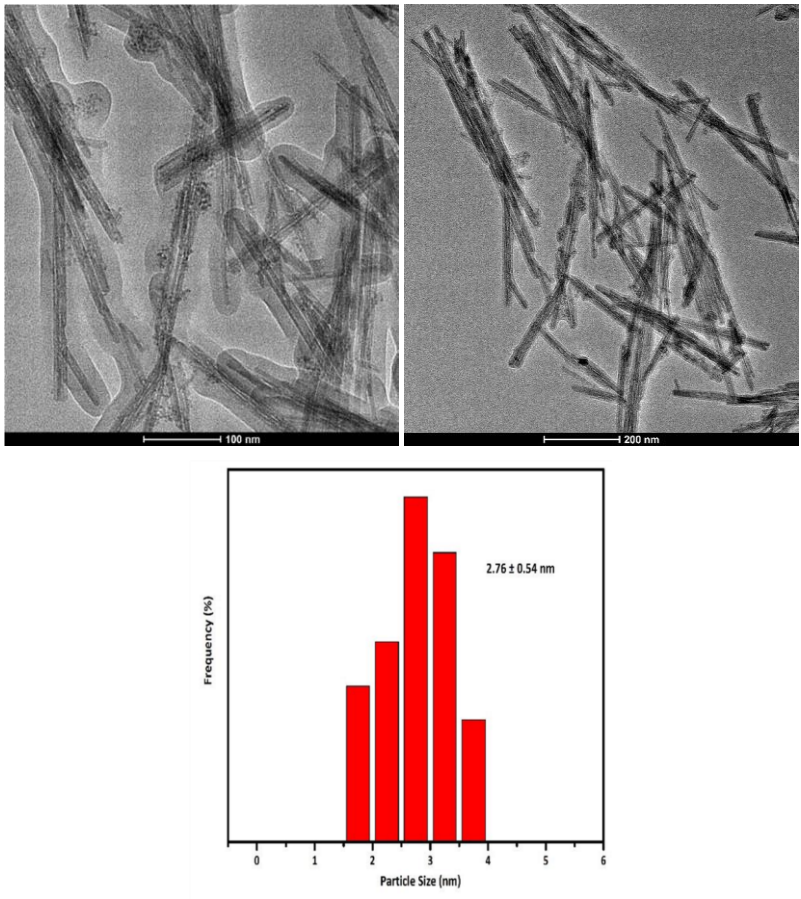
Şekil 1: K-OMS2 destek malzemesi ve Ag@K-OMS2 katalizörünün P-XRD desenleri.

Ag@K-OMS-2 nanomalzemesindeki Ag NP'lerin morfolojisini, boyutunu ve kristalliğini araştırmak için Ag@K-OMS-2 nanamalzemesi üzerinde FE-SEM, SEM-EDX ve BFTEM analizleri yapıldı. Şekil 2'de gösterilen Ag@K-OMS-2'nin FE-SEM görüntüleri, K-OMS-2 yüzeyinde gözlemlenebilir boyutlar oluşturan hiçbir aglomerat veya kümelenmiş parçacık göstermez. SEM görüntüsünde Ag ve K-OMS-2'nin varlığı, enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX) ile belirlendi. Şekil 2'deki EDX eşlemesi, gümüşün destek üzerinde eşit olarak dağıldığını göstermiştir. Şekil 2, EDX ve SEM analizlerinde görüldüğü gibi Ag NP'lerin ve destek malzemesi K, Mn, O'nun varlığını doğruladı.



Şekil 2: Ag@K-OMS-2 nanomalzemesine ait çeşitli büyüklükte SEM görüntüleri ve EDX spektrumu.

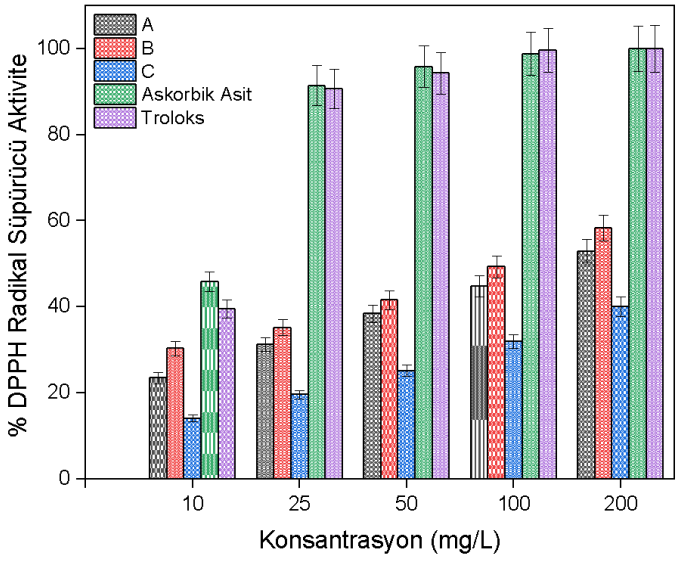
Şekil 3'te gösterilen Ag@K-OMS-2'nin BFTEM görüntüleri, herhangi bir kümelenme ve aglomera oluşturmadan K-OMS-2 yüzeyinde ortalama parçacık boyutu 2.76 nm olan yüksek oranda dağılmış Ag NP'lerin varlığını gösterir. Bu sonuçlar, hem K-OMS2'nin Ag NP'ler ile yüzey dekorasyonunda hem de Ag@K-OMS-2'den yüzey aktif maddenin çıkarılmasında izlenen protokollerin, ortalama parçacık boyutunu, morfolojiyi koruyarak K-OMS2 yüzeyinde desteklenen yüksek oranda dağılmış kristallik Ag NP'lerin yapısı oluşumunu sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 3: Ag@K-OMS2 nanomalzemesine ait çeşitli büyüklükte BFTEM görüntüleri ve parçacık boyut analizi.

3.2. DPPH Radikal Temizleme Etkinliği

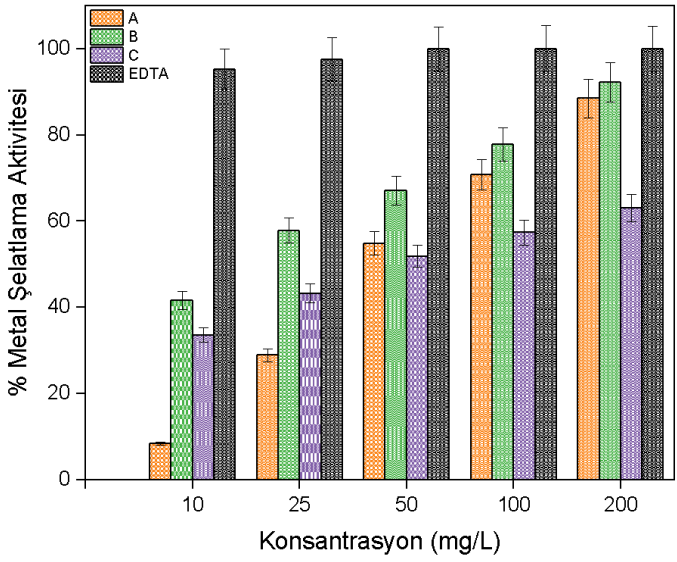
Reaktif oksijen türleri, proteinler, DNA, karbonhidratlar ve lipitler gibi karmaşık hücresel moleküllerin yok edilmesini tetikleyebilir. Bu durum karaciğer hastalıkları, kanser, inflamatuar problemler, kardiyovasküler hastalıklar ve böbrek yetmezliği gibi çeşitli hastalıkların gelişmesine yol açabilir. Antioksidanlar, bu oksidan reaksiyonların toksik etkilerini kısıtlayan ajanlardır (Badoei-dalfard ve ark, 2019). Antioksidan aktivitenin değerlendirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan DPPH yöntemi basit ve ucuz bir yöntemdir. DPPH, mor renkli, elektron veya hidrojen alarak indirgenen ve indirgendiğinde sarı forma dönüşen kararlı bir bileşiktir (Jalilian ve ark.,, 2020). Bu çalışmada AgNP'lerin antioksidan aktivitesi DPPH yöntemi ile araştırıldı. Şekil 4'de gösterildiği gibi, antioksidan aktivite tüm konsantrasyonlarda doza bağımlıydı. DPPH radikal süpürmede 100 mg/L'de bileşiklerin süpürme kabiliyeti Trolox > Askorbik asit > B > A>C sırasıyla %99.6, %98.8, %49.2, %44.7 ve %31.9 olarak bulundu. B NP, 200 mg/L konsantrasyonda %58.2 değeriyle en yüksek DPPH serbest radikal aktivitesini gösterdi. AgNP'lerin önceden bildirilen olası DPPH temizleme verimliliği, bu çalışmamızın sonuçlarını desteklemiştir (Karmakar ve ark.,, 2019).



Şekil 4: % DPPH Radikal Süpürücü aktivite.

3.3. Demir Şelatlama Aktivitesi

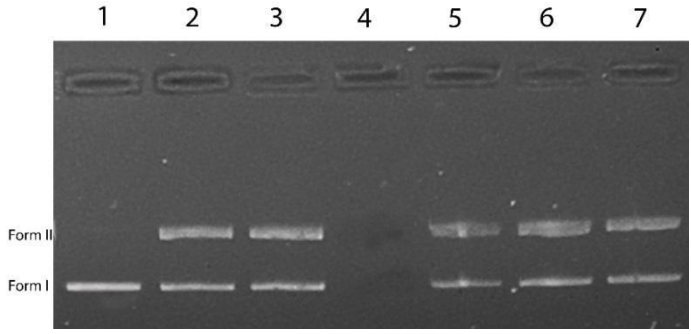
Bu metod, AgNP'lerin geçiş metal iyonlarını şelatlama kabiliyetine dayanmaktadır. Bu çalışmada AgNP'lerin metal şelatlama aktivitesini tespit etmek için ferrozin kullanıldı. Güçlü bir demirli demir şelatlayıcı bileşik olan ferrozin, Fe^{2+} ile kantitatif olarak kompleks oluşturur. Ortamda başka bir şelatlayıcı ajan varsa, kompleksin oluşumu bozulur ve böylece renk yoğunluğu azalır (Bilgili ve ark., 2015). AgNP'ler, çeşitli konsantrasyonlarda Fe^{2+} şelatlama yetenekleri için test edildi. Bu şelatlama aktivitesi, EDTA'nın şelatlama kabiliyeti ile karşılaştırıldı. Test bileşiklerinin konsantrasyonu arttıkça bileşiklerin demirli şelatlama aktiviteleri arttı. Bileşiklerin 100 mg/L'deki demir şelatlama aktiviteleri, aşağıdaki azalan EDTA>B>A>C düzenindeydi ve aynı konsantrasyonda sırasıyla %100, %92,2, %88,4 ve %63 olarak bulundu (Şekil 5). Maksimum şelatlama aktivitesi, 200 mg/L'de bileşik B için %92.2 olarak bulundu.



Şekil 5: % Metal şelatlama aktivitesi.

AgNP'lerin DNA kırıkları aktivitesi jel elektroforezi yolu ile gerçekleştirilmiştir. Hedef olarak plazmit pBR322 DNA kullanıldı. Süper sarmal form plazmit DNA, agaroz elektroforezi ile yürütüldüğünde, süper sarmal dairesel konformasyon için nispeten hızlı bir göç gözlemlenir (Form I). Bir iplik koptuğunda, süper bobin konformasyonu daha yavaş hareket eden çentikli dairesel (Form II) bir konformasyon oluşturmak için gevşeyecektir. Her iki iplik de yarılırsa, lineer konformasyon (Form III) Form

II ve Form I arasında göç edecektir (Kumar ve ark., 2011). Şekil 5. 150 ve 250 mg/L AgNP konsantrasyonları ile 30 inkübasyondan sonra pBR322 DNA'nın jel elektroforetik bölünmesini gösterir. Bu çalışma için kontrol (Şerit 1), yalnızca süper sarmal dairesel (Form I) DNA molekülü bulunmaktadır. Sırasıyla 3., 5. ve 7. şeritlerde 150 µg/mL'de A, B ve C ve şerit 2. ve 6. şeritlerde A, C NPleri 250 µg/mL'de tek zincir kırıklarına neden olmuştur. 4. şeritte 250 µg/mL'lik B NP'de DNA molekülü tamamen parçalandığından bant gözlenmedi. Sonuç olarak, B NP (şerit 4), lineer form kaybolduğu ve tamamen küçük parçalara ayrıldığı için önemli DNA bölünme etkileri gösterdi. Genel olarak, incelenen tüm test bileşikleri, iyi DNA parçalama aktivitesi göstermiştir.



Şekil 6: Ag NPs şerit 1, pBR 322 DNA'nın DNA parçalama aktiviteleri; Şerit 2, pBR 322 DNA + 250 µg/mL A; Şerit 3, pBR 322 DNA + 150 µg/mL A; Şerit 4, pBR 322 DNA + 250 µg/mL B; Şerit 5, pBR 322 DNA + 150 ug/mL B; Şerit 6 pBR 322 DNA + 250µg/mL C; Şerit 7, pBR 322 DNA + 150 ug/mL C.

3.4. Antimikrobiyal Aktivite

Antibiyotik direnci, küresel olarak en büyük sağlık tehditlerinden biri olarak bilinir ve fizikokimyasal özellikleri kolayca ayarlanabilen yeni metal bazlı antimikrobiyal ajanlar, bu antibiyotiğe dirençli bakterilere karşı savaşmak için geliştirilmiştir (Zheng ve ark., 2018). Gümüş iyonları çok düşük konsantrasyonlarda mikrop öldürücüdür ve bu kadar düşük konsantrasyonlarda insanlar üzerinde olumsuz etki göstermezler. (Pareek ve ark., 2018). Ayrıca gümüş iyonlarının ve gümüş bazlı bileşiklerin mikroorganizmalar üzerinde oldukça toksik olduğu gösterilmiştir (Sondi ve Salopek-Sondi, 2004). Gümüş nanopartiküllerin bakteri zarı ile etkileşimi sonucunda bakteri zarında hasar meydana gelir ve bu durum bakterilerin ölümüne yol açar. Ag NP'ler öncelikle bakterilerin membran yüzeyinde birikir ve bakterilerin içine nüfuz eder, daha sonra bakteri zarının

geçirgenliğinin yerini alarak membranda önemli bir hasara neden olur (Zheng ve ark., 2018). AgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesi, broth mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak üç Gram (+) bakteri suşuna, üç Gram (-) bakteri suşuna ve iki fungal bakteri suşuna karşı test edildi. AgNP'lerin elde edilen MIC değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir. Sonuçlarımızı genel olarak değerlendirdiğimizde, test bileşiklerinin mikroorganizmalara karşı düşük dozda güçlü inhibitör etki gösterdiğini söyleyebiliriz. Test edilen tüm patojenler arasında *E. hirae*'nin üç bileşiğe karşı en duyarlı suş olduğu ve her üç bileşik için de MİK değerinin 2 µg/mL olduğu bulundu. Ayrıca Gr (+) ve Gr (-) mikroorganizmaların MİK değerlerini karşılaştırdığımızda AgNP'lerin Gr(+) mikroorganizmalara karşı daha etkili olduğunu söyleyebiliriz. Gr (+) bakteri hücre duvarının, Gr (-) bakteri hücre duvarından daha fazla negatif yük tuttuğu bilinmektedir. Bu nedenle negatif yüklü AgNP'ler, Gr (+) bakteri hücresine Gr (-) bakteriden daha fazla emilebilir. Zeta potansiyeli, nanopartiküllerin alım mekanizmasını netleştirebilir. Gr (+) bakteriler ile Ag NP'ler arasındaki zeta potansiyel değerlerindeki daha büyük farkın, NP'lerin daha iyi içselleştirilmesini tetiklediği tespit edilmiştir (Mandal ve ark.,, 2016). Çalışmamızın sonuçlarına göre yeni sentezlenen AgNP'ler çalışılan mikroorganizmalara karşı etkili olduğu için literatürle uyumludur (Iwalokun ve ark. 2019; Guzman ve ark. 2012). Sonuç olarak, gelecek çalışmalardan sonra yeni sentezlenen Ag NP'ler antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilir.

Tablo 1: Gümüş nanopartiküllerin antimikrobiyal aktiviteleri .

	Mik. değerleri (µg/mL)		
Mikroorganizmalar	**A**	**B**	**C**
E. hirae	2	2	2
S. aureus	8	4	8
B. cereus	2	2	4
E. coli	8	4	8
P. aeruginosa	4	4	2
L. pneumophila	4	8	2
C. albicans	4	2	2
C. tropicalis	4	8	8

4. Sonuç

Bu çalışmada, yeni sentezlenen AgNP'lerin antimikrobiyal, antioksidan ve DNA parçalanmasının biyolojik analizinde önemli aktiviteler gösterdiği ortaya konmuştur. AgNP'lerin antioksidan aktivitesi, demirli şelatlama aktivitesi ve DPPH serbest radikal süpürme yöntemleri kullanılarak belirlendi. Her iki antioksidan aktivite testinde de en yüksek aktiviteyi AgNP göstermiştir. Tüm AgNP'ler iyi DNA parçalama aktivitesi göstermiştir, bu nedenle DNA'nın parçalanması için uygun ajanlar olabilirler. Sonuç olarak, broth mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak AgNP'lerin antimikrobiyal etkinlikleri tespit edildi. Çalışmanın sonuçları, yeni sentezlenen AgNP'lerin dikkate değer bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışma AgNP'lere dayalı yeni ilaç dizayn edilmesine katkıda bulunabilir. Ayrıca, daha sonraki çalışmalardan sonra, AgNP'ler mikroorganizmalar için yeni bir terapötik ajan olarak değerlendirilebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Başkanlığı tarafından FBA-2019-8335 kodlu proje olarak desteklenmiştir. Desteğinden dolayı Van YYU-BAP koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

6. Referanslar

Pareek V, Gupta R, Panwar J. (2018). Do physico-chemical properties of silver nanoparticles decide their interaction with biological media and bactericidal action? A review. Mater Sci Eng C. 90(April):739-49.

Pisárčik M, Lukáč M, Jampílek J, Bilka F, Bilková A, Pašková Ľ. (2018). Silver nanoparticles stabilised with cationic single-chain surfactants. Structure-physical properties-biological activity relationship study. J Mol Liq. 272:60–72.

Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. J Colloid Interface Sci. 2004; 275(1):177–82.

Guzman M, Dille J, Godet S. (2012). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. Nanomedicine Nanotechnology, Biol Med., 8(1):37–45.

Lara HH, Ixtepan-Turrent L, Garza-Treviño EN, Rodriguez-Padilla C. (2010). PVP-coated silver nanoparticles block the transmission of cell-free and cell-associated HIV-1 in human cervical culture. J Nanobiotechnology., 8:1–11.

Khatoon UT, Rao GVSN, Mohan MK, Ramanaviciene A, Ramanavicius A. (2018). Comparative study of antifungal activity of silver and gold nanoparticles synthesized by facile chemical approach. J Environ Chem Eng., 6(5):5837–44.

Zafar N, Shamaila S, Nazir J, Sharif R, Shahid Rafique M, Ul-Hasan J. (2016). Antibacterial Action of Chemically Synthesized and Laser Generated Silver Nanoparticles against Human Pathogenic Bacteria. J Mater Sci Technol., 32(8):721–8.

Agırtaş MS, Karatas C, Özdemir S. (2015). Synthesis of some metallophthalocyanines with dimethyl 5- (phenoxy) -isophthalate substituents and evaluation of their antioxidant-antibacterial activities. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 135:20–4.

Dinis T.C.P, Madeira V.M.C, Almeida L.M. (1994). Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxyl radical scavengers, Arch. Biochem. Biophys. 315 ,161-169.

Jalilian F, Chahardoli A, Sadrjavadi K, Fattahi A, Shokoohinia Y.(2020)Green synthesized silver nanoparticle from Allium ampeloprasum aqueous extract : Characterization, antioxidant activities, antibacterial and cytotoxicity effects. Adv Powder Technol. (January).

Badoei-dalfard A, Shaban M, Karami Z. (2019). Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Characterization, antimicrobial, and antioxidant activities of silver nanoparticles synthesized by uricase from Alcaligenes faecalis GH3. Biocatal Agric Biotechnol.., 20(July):101257.

Karmakar A, Mallick T, Fouzder C, Mukhuty A. (2019). Nano-Structures & Nano-Objects Antioxidant flavone functionalized fluorescent and biocompatible metal nanoparticles : Exploring their efficacy as cell imaging agents. Nano-Structures & Nano-Objects. 18:100278.

Kumar L.S., Prasad K.S., Revanasiddappa H.D. (2011). Synthesis, characterization, antioxidant, antimicrobial, DNA binding and cleavage studies of mononuclear Cu (II) and Co (II) complexes of 3-hydroxy-N'-(2-hydroxybenzylidene)-2-naphthohydrazide. European Journal of Chemistry 2 (3); 394-403.

Zheng K, Setyawati MI, Leong DT, Xie J. (2018). Antimicrobial silver nanomaterials. Coord Chem Rev. 357:1–17.

Mandal D, Kumar Dash S, Das B, Chattopadhyay S, Ghosh T, Das D, et al.(2016). Bio-fabricated silver nanoparticles preferentially targets Gram positive depending on cell surface charge. Biomed Pharmacother. 83:548–58.

Iwalokun BA, Akinloye O, Udoh BE, Akinyemi KO. (2019). Efficacy of silver nanoparticles against multidrug resistant clinical Staphylococcus aureus isolates from Nigeria Efficacy of silver nanoparticles against multidrug resistant clinical Staphylococcus aureus isolates from Nigeria. J Immunoass Immunochem. 0(0):1–23.

Rai, M., Yadav, A., Gade, A. (2009). "Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials" Biotechnology Advances, 27, 76-83.

Bilgicli, Ahmet T., et al. "α-or β-Substituted functional phthalocyanines bearing thiophen-3-ylmethanol substituents: synthesis, characterization, aggregation behavior and antioxidant activity." Journal of Coordination Chemistry 68.22 (2015): 4102-4116.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 09



Düşük Gerilimli ve Düşük Frekanslı Devrelerde Tek Fazlı Eviricilerin Bilgisayar Destekli Benzetimi

(Hüseyin Yıldız, Serdar Yılmaz, Birkan Durak)

Düşük Gerilimli ve Düşük Frekanslı Devrelerde Tek Fazlı Eviricilerin Bilgisayar Destekli Benzetimi

Hüseyin Yıldız[1], Serdar Yılmaz[2,*], Birkan Durak[3]
[1]Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, E-mail:huseyin.yildiz@iuc.edu.tr
[2]Elektronik Ve Otomasyon Bölümü, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, E-mail:syilmaz75@iuc.edu.tr
[1]Motorlu Araçlar Ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, E-mail: birkand@iuc.edu.tr

1. Giriş

Günümüzdeki Aydınlatma, Enerji depolama, Elektrikli Araç, Isıtma ve Soğuma, Havalandırma ve Fan, Alternatif Enerji Kaynağı gibi sistemlerin çeşitli uygulamalarında kullanılan elektrik enerjisinin statik vasıtalarla, mevcut girişinden istenen elektriksel çıkış formuna verimli bir şekilde dönüştürülmesi, kontrol edilmesi ve hazırlanması gerekir. Bu dönüştürme işlemleri amaca yönelik tasarlanan elektronik devrelerle gerçekleştirilir. Yüksek gerilim santrallerinde üretilen alternatif akım (AC), endüstriyel sanayi ve şehir bölgelerine gönderilir ve ihtiyaçlar doğrultusunda transformatörler ile düşük gerilim seviyelerine dönüştürülür. AC akımlar şehir içi elektrik sisteminde elektrikli ev aletleri ve bilgisayar sistemleri için daha düşük AC formlara veya doğru akıma (DC) dönüştürülür. Genel olarak değerlendirilirse bu dönüşümler dört gruba ayrılır;

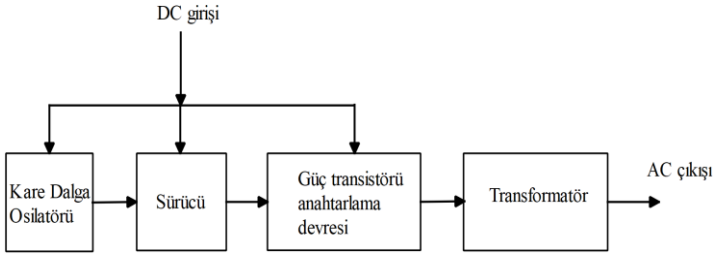
1. AC-DC Dönüştürücüler (Doğrultucular, Redresörler)
2. DC-AC Dönüştürücüler (İnvertör ve Evirici Devreler)
3. DC-DC Dönüştürücüler (DC Yükselticiler)
4. AC-AC Dönüştürücüler (Transformatörler ve Frekans Dönüştürücüler)

Artan şehir nüfusu ve endüstriyel alandaki elektrik enerjisine olan ihtiyaç, düşük enerji tüketimi yapan cihazların ve teknolojilerin geliştirilmesinde çok önemli bir motivasyon olmuştur. Elektrikli ev aletlerinden, sanayi ve endüstriyel cihazların elektrik tüketimine, aydınlatma sistemleri ve tasarımlarına, hatta bilgisayar ve mobil cihazların işlemci seviyesinde tükettiği elektrik miktarına kadar enerji alanındaki kazanımlar için dikkate alınmaktadır. Gelişen sayısal kontrol cihazları, özellikle mikroişlemci teknolojisindeki gelişmelerin sonucu olarak çoğu endüstriyel uygulamada daha az güç tüketen motorların tercih edilmesini sağlamıştır. Sayısal kontrol cihazları çevre birimlerinden analog değerleri, analog dijital dönüştürücü

(ADC) birimleri ile algılayabilirken, analog çıkışa sahip değildir. Bu eksikliğini analog çıkış için Pulse-Width Modulation (PWM-Darbe Genişlikli Modülasyon) tekniği kullanarak kapatır. PWM tekniği, bilgisayar sistemleri ve ilgili sistemlerin haberleşmesinin temelini oluşturur. PWM enerji tüketimi bakımından kazanımlar sağlamakla birlikte iletişim tekniklerinde de kullanılır. Elektronikte uygulanan herhangi bir modülasyon tekniğinin ana amacı, maksimum bir temel bileşen ve minimum harmoniklerle değişken bir çıktı elde etmektir (Dursun ve Döşoğlu, 2018). PWM dijital bir modülasyon yöntemidir ve uygulanması anahtarlama ile yapılır. Bu teknikte iki durumlu sinyaller kullanılarak analog bir ortalama sinyal oluşturulmaya çalışılır. Üretilmiş olan bir kare dalgada açık ve kapalı olma sürelerinin önceden belirlenmesiyle çalıştırılan sistemin güç ayarlaması yapılabilir. Yani PWM ile güç kontrolü sağlanabilir. Bu modülasyonun bir avantajı anahtarlamanın yapılış hızı ile beraber aktarılan sinyalin gücünün artmasıdır. Analog kontrol, basit sistemlerin kontrolünde oldukça başarılıdır. Birinci dereceden bir transfer fonksiyonuna sahip yapıların kontrolü analog yapılarla sağlanabilir. Fakat kontrol edilmesi gereken yapının daha kompleks fonksiyonlar göstermesi durumunda, sayısal kontrol ve cihazların kullanılması gerekmektedir. Düşük gerilim ve akım devre sistemlerinin kontrolü için sayısal kontrol cihazı olarak mikro denetleyiciler uygundur. Mikrodenetleyicilerin güç tüketiminin az olması, doğal olarak çıkış PWM gerilim genliğinin de düşük olduğu anlamına gelir. Yaygın olarak kullanılan ATmega328 ve PIC serisi mikrodenetleyiciler 0-5V genlik aralığında PWM üretebilmektedir. Diğer taraftan mikrodenetleyiciler sürücü devre tasarımları ile yüksek akım ve gerilim devrelerini kontrol edebilir. Mikrodenetleyici tarafından sürücü devreler PWM teknikleri ile kontrol edilerek yüksek güce sahip devreler kontrol edilebilirler.Yarı iletken teknolojisine sahip elektronik kontrol devre elemanları ile oluşturulan yarım köprü devresi, tam köprü devresi, kırpıcı devreler, doğrultucular, invertör devreler, akım-gerilim veya gerilim-akım dönüştürücü devreler, sürücü devre olarak kurulabilirler. Bu devreler, AC motor, DC motor, AC ve DC akım dönüştürücüsü olarak tasarlanabilirler.Bu sürücü devreler mikro denetleyici tarafından PWM sinyal ile kolaylıkla kontrol edilebilir.

İnventör, **e**lektrikli ev aletlerinde klima ve buzdolapları için sıklıkla kullanılmaya başlanan invertör kelimesi, enerji tasarrufu sağlaması anlamında aklımıza yer etmiştir. Aslında doğru akımı (DC) alternatif akıma (AC) çeviren (invertör), elektriksel bir güç dönüştürücüsüdür. Klima ve buzdolabı gibi elektrikli ev aletlerindeki motorların sayısal kontrol cihazları tasarından az enerji tüketecek koşullarda invertör devreleri ile çalıştırılmasıdır. Bipolar Junction Transistor (BJT), Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) ve Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT) yarı iletken teknolojisine sahip devre elemanları invertör

tasarımlarında kullanılmaktadırlar. Bu devre elemanlarının özellikleri ve devre yapıları Bölüm 3'te anlatılmaktadır. Inverter yapıları oluşturulurken yüksek güç ve düşük frekanslarda SCR(Tristör) ,Orta güç ve orta frekanslarda BJT kullanılırken, düşük güç ve yüksek frekanslarda MOSFET kullanılır. Temel görevi DC girişi gerilimini istenilen genlikte ve frekansta çıkışta bir AC gerilimine dönüştürmek olan inverterlerde, yüksek hızlı yarı iletken güç anahtarlarının ve en uygun anahtarlama yönteminin kullanılmasıyla çıkışta harmonikler (sinüsoidal dalga biçimini bozan elemanlar veya etkiler) bileşenler minimize edilmesine çalışılır (Yumurtacı, 2007). Sadece düşük harmonik içerikli bir invertör çıkışı üretmek için değil, aynı zamanda yüksek dv/dt'nin olumsuz yan etkilerinden (yatak ve izolasyon sorunları gibi) kaçınmak için bir alternatif olarak, çok düzeyli topolojiler kullanılması gerekir. Çeşitli motor tiplerinin denetiminde ve güç sistemlerinde inverterler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı inverterler üzerinde yapılan çalışmalar giderek artmakta ve buna bağlı olarak inverter teknolojisi hızlı bir şekilde gelişmektedir (Çamur vd., 2006). Basit kare dalga invertörlerin genel yapısı Şekil 1'de gösterildiği gibi bir kare dalga osilatörü, sürücü, güç transistörü anahtarlama devresi ve bir transformatörden oluşur (Al-Raie ve Hameed., 2015).



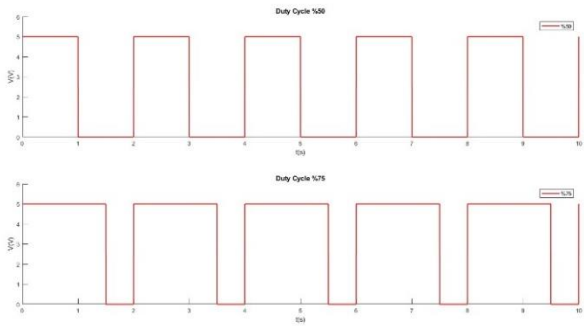
Şekil 1: Kare dalga inventörün blok diyagramı

2. Sinüzoidal Dalga Genişlik Modülasyonu (SDGM)

SPWM kısaltması "Sinyal Darbe Genlik Modülasyonu" tümcesinin İngilizcesi "Pulse-Width Modulation" tümcesinin kısaltılmasından türetilmiştir. Bilgisayar temelli sistemlerin veri iletişim ve çalışmasının temel tekniğini oluşturmakla birlikte dijital (sayısal) kontrol sistemlerinden biridir. Özellikle Mikrodenetleyici Tabanlı Kontrol ve Programlanabilen Sayısal Kontrol (PLC) cihazlarının ortaya çıkmasının ardından sıklıkla kullanılan bir sinyal aktarım tekniğidir.

Sayısal kontrol cihazları, sahadan sensörler üzerinden gelen sinyalleri alabilmek için yapısal olarak analog dijital dönüştürücülere (ADC) sahiptirler. Fakat düşük güç uygulamalarında sinyal ve güç aktarımları PWM tekniği ile uygulanmaktadır. PWM tekniği elektrik sinyali tarafından iletilen ortalama gücü etkili bir şekilde ayrık parçalara bölerek iletme yöntemidir.

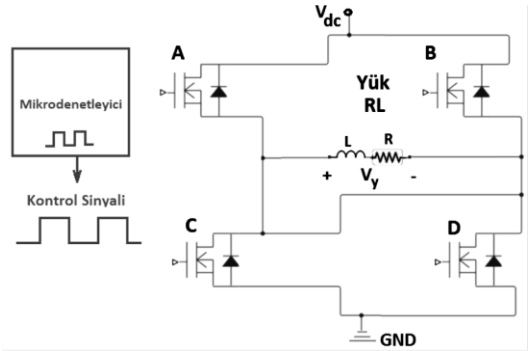
Sinyal, 0⇔V_P genliği arasında olabileceği gibi $+V_P$⇔$-V_P$ formu ile pozitif ve negatif değerler arasında da olabilir. PWM tekniği, yüke uygulanan voltajın (veya akımın) ortalama değeri, besleme ve yük arasındaki anahtarı hızlı bir şekilde açıp kapatarak kontrol edilebilmesini sağlamaktadır. Kapalı sürelere kıyasla anahtar ne kadar uzun süre açık kalırsa, yüke sağlanan toplam güç o kadar yüksek olur. PWM uygulamalarında, sinyalin periyot döngüsü içinde, V_P veya 0 değerinde kalma oranı görev döngüsü, İngilizcesi olan ve sıklıkla kullanılan Duty Cyle terimi ile ifade edilmektedir. PWM sinyalinin bir periyodu içinde yarı süresinde V_P değerinde olması ve diğer yarı süresinde 0 olması, yarısında açıkken diğer yarısında kapalı olduğu, yani Duty Cycle'ın %50 olduğu anlamına gelir. V_P'nin periyodun %75'ini alan sürede açık olduğu durumda ise Duty Cycle %75 ile ifade edilir. Örnek olarak periyot süresi 2 saniye olan PWM sinyali %50 ve %75 Duty Cycle grafikleri sırasıyla Şekil 2'de gösterilmektedir (Vázquez & López, 2018).



Şekil 2: PWM Tekniği a. %50 Duty Cycle b. %75 Duty Cycle

Mikrodenetleyici Tabanlı Kontrol sistemlerinin yaygınlaşmasıyla birlikte doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) dönüştürücülerde farklı PWM teknikleri ve uygun invertör tasarımlarına ihtiyaç duyulmuştur. İhtiyaca bağlı olarak motor sürücü devre tasarımları ve güç dönüşüm devre tasarımları alanındaki çalışmalar artmıştır. Özellikle PWM tekniğinin sayısal kontrol cihazlarıyla çeşitli uygulamalarda kullanılması, Sinüzoidal PWM tekniğinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Sinüzoidal PWM, literatürde özelleşmiş bir PWM tekniği olarak karşımıza çıkar. Kullanılan taşıyıcı üçgen dalga formuna, sürülen köprü devre ve yüke gönderilecek olan akıma bağlı olarak bipolar SPWM, unipolar SPWM ve çok katmanlı (birden fazla DC kaynak) SPWM teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. SPWM teknikleri uygulama alanlarına göre avantajlar ve dezavantajlar oluşturabilmektedir. SPWM alanında literatürde bulunan mevcut algoritma tekniklerinden farklı olarak, yazarlar tarafından hibrit SPWM benzetim çalışmalarına da yer verilmiştir. SPWM benzetim çalışmaları 3. kısımda detaylı olarak anlatılmıştır. Genel olarak Sinüzoidal PWM tekniği, düşük güç tüketimi ve kompakt uygulama

ihtiyaçlarına cevap verecek olan en ideal yöntemdir. Algoritmasının basit ve hesap yükünün az olması, buna karşın kontrol çıkışında yüksek performans göstermesi PWM tekniğine göre tercih edilmesinin en önemli nedenleridir.



Şekil 3: Tam köprü MOSFET invertör devresi

PWM tekniği, invertör devresine uygulanan DC kaynak gerilim sinyalinin, anahtarlamayla artı ve eksi kutuplar arasında maksimum genlikli olarak açılıp kapatılmasıdır. Uygulanan PWM sinyalinin genliği mikrodenetleyicinin çalışma sinyal genliğindedir. Fakat daha yüksek DC sinyalin yüke aktarılmasını sağlamak amacıyla köprü devresini sürmektedir. Literatürde farklı köprü devreleri karşımıza çıkmaktadır. Tam köprü devresi BJT, MOSFET ve IGBT devre elemanları ile kurulabilir. Şekil 3'de tam köprü devresi ideal 4 adet MOSFET devre elemanı ile kurulmuştur. Mikrodenetleyici tarafından kontrol edilebilen bu köprü devresi RL yük üzerine ***Vdc*** gerilimin aktarılmasını sağlar. SPWM sinyalinin 1 olduğu durumda A-D MOSFET çifti iletime başlar, RL yük üzerinde ***Vdc*** gerilimi oluşur ve B-C MOSFETleri kapalı durumdadır. -1 olduğu durumda B-C MOSFET çifti iletime geçer, RL yük üzerinde ***-Vdc*** gerilimi oluşur ve A-D MOSFET çifti kapalı durumdadır. SPWM tekniğinde, DC kaynak gerilimi yük üzerinde, AC gerilime, taşıyıcı yüksek frekanslı bir üçgen sinyal ile dönüştürülür. Taşıyıcı üçgen sinyal, eşkenar sinyal olabileceği gibi yükselen kenar veya düşen kenarlı diküçgen formunda da olabilir. Taşıyıcı sinyalin frekansı yük üzerinde oluşan AC sinyalden çok daha yüksektir. Yük üzerinde oluşturulan AC sinyal periyodunun ilk yarısında A-D MOSFET çifti aktif iletimde iken diğer iki MOSFET kapalıdır. AC sinyal periyodunun ikinci yarısında B-C MOSFET çifti aktif iletimde iken diğer iki MOSFET kapalıdır.

2.1. Bipolar SPWM

SPWM teknikleri içinde kullanımı en yaygın olan teknik bipolar SPWM tekniğidir. Algoritmasının basitliği nedeniyle ilk olarak bipolar SPWM tekniğine yer verilmiştir. Mikrodenetleyici tarafında oluşturduğu yük ve uygulama açısından kolaylıklar sunmaktadır. İlk olarak bipolar SPWM

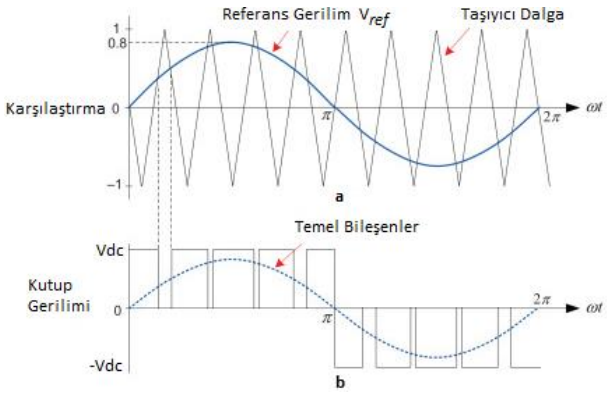
tekniğinin anlatılması diğer daha karmaşık olan tekniklerin anlaşılması açısından kolaylıklar sağlayacaktır. Bipolar SPWM tekniği özellikle algoritmanın uygulanması açısından avantajlara sahiptir. Diğer taraftan bu avantajlara karşın yük üzerinde istenen AC sinyalin toplam gürültü harmonikleri (THD) açısından dezavantajlar oluşturmaktadır. Bu nedenle algoritmanın ve yük üzerindeki kazanımların dikkate alınarak uygun SPWM tekniğinin kullanılması önem arz etmektedir (Abdolrasol vd., 2022).

Bipolar SPWM algoritmasının detaylarını ortaya koymak adına; referans sinyali, taşıyıcı (üçgen) sinyal ve yük üzerinde oluşan PWM sinyal aynı zaman ekseninde 2 faklı grafikte Şekil 4'te verilmiştir. İnvertörün her bir kutup anahtarlama durumlarını belirlemek amacıyla Şekil 4'a'da olduğu gibi sinüzoidal AC referans gerilim, gerçek zamanlı olarak yüksek frekanslı üçgen taşıyıcı sinyal ile karşılaştırılır. Karşılaştırmadan sonra, artı ve eksi yönlü her bir kutup için anahtarlama durumları belirlenir ve Şekil 4'de gösterildiği üzere:

Eğer ***Vref > Vc*** ve ***Vref > 0*** (referans gerilim taşıyıcı sinyalden büyük) A-D ikili MOSFET iletime geçer ve böylece yük gerilimi ***Vy=Vdc*** olur.

Eğer ***Vref <Vc*** ve ***Vref < 0*** (referans gerilim taşıyıcı sinyalden küçük) B-C ikili MOSFET iletime geçer ve böylece yük gerilimi ***Vy = -Vdc*** olur.

Bir mikrodenetleyici tarafından oluşturulan SPWM sinyali invertör köprü devresiyle RL yük devre elemanları üzerine uygulanır. Referans sinyalin yarım periyodu başına bir veya daha fazla kare voltaj darbesi üreterek bir sinüs dalgasının etkisini yeniden oluşturmak için anahtarlama devrelerinin yardımıyla DC gerilim kaynağı yük üzerinde AC sinyal oluşmasını sağlar.



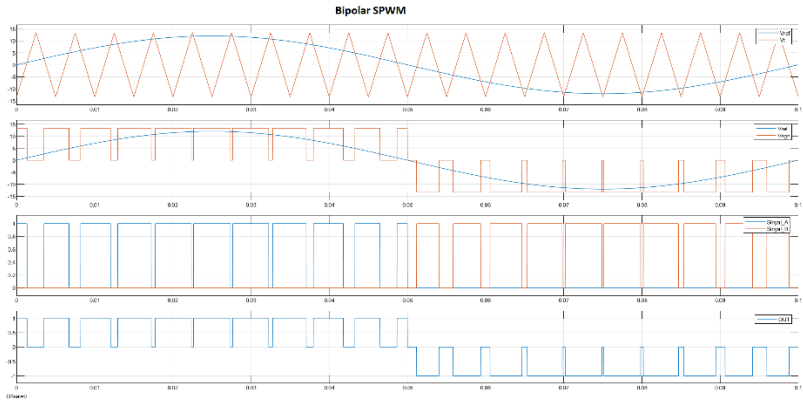
Şekil 4; Simüzoidal PWM tekniği

SPWM tekniği DC-AC dönüşümlerinde tercih edilen tüm uygulamalarda kullanılabilmektedir. Yüksek veya düşük güç çıkışına sahip fotovoltaik panellerde, güç dönüşüm devrelerinde, motor sürücü devrelerinde, SPWM tekniği mikrodenetleyiciler ile kullanılmaktadır (Birbir vd., 2019). Tablo 1 de yer alan parametreler ile elde edilen bipolar SPWM benzetim çalışmasına ait grafikler Şekil 5 üzerinde gösterilmiştir.

Tablo 1: Bipolar SPWM Benzetim Çalışması Parametreleri

	Referans Sinyal	**Taşıyıcı Sinyal**	**Yük/Çıkış Sinyali**
Genliği (V)	12	12	12
Frekansı (Hz)	10	200	10

Şekil 5'te birinci grafik referans sinyal (V_{ref}) ve taşıyıcı sinyal (V_t) karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. İkinci grafikte yük üzerinde oluşan gerilim ve akım benzetim değerleri verilmektedir. Üçüncü grafikte DC kaynağın gerilimini yüke ileten köprü devresinin her iki yönde çalışma sinyali sinyali gösterilmektedir. Benzetim çalışmasında bir periyot süresi 100 ms olarak düzenlenmiştir. 10Hz, 12V referans sinyal, 200 Hz 12V taşıyıcı üçgen sinyal kullanılmıştır. Yük üzerinde 12V ve 10 Hz AC sinyal elde edilmiştir, benzetim çalışması için 50ns çözünürlükte örnekleme frekansı kullanılmıştır. Benzetim çalışmasına ait parametreler Tablo 1'de verilmektedir.



Şekil 5: Bipolar SPWM tekniği benzetim çalışması.

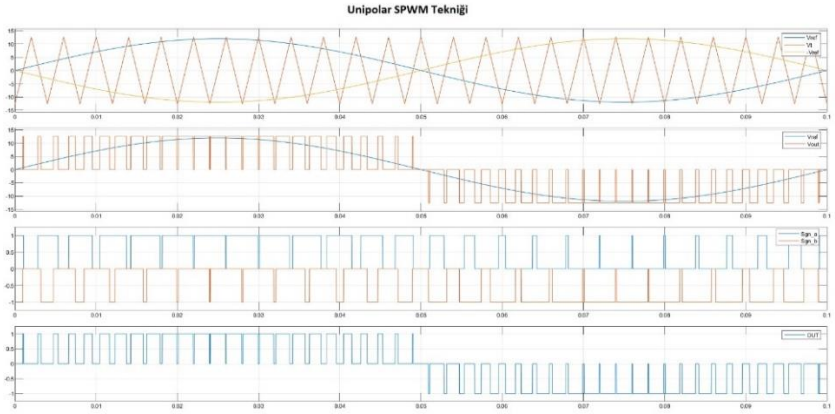
2.2. Unipolar SPWM

Bipolar SPWM tekniğinden farklı olarak, unipolar SPWM tekniğinde 180^0 faz farkına sahip 2 referans (a ve b) sinyali kullanılarak PWM modülasyonu gerçekleştirilir. Bipolar SPWM tekniğinde olduğu gibi, referans a sinyali ve referans b sinyalleri taşıyıcı sinyal ile karşılaştırılır, köprü devrenin sinyalleri ise bulunan a ve b sinyallerin farkından elde edilir.

Eğer referans sinyal taşıyıcı sinyalden büyük ise; Vref >Vc => PWM dizi değeri 1 olur.

Eğer referans sinyal taşıyıcı sinyalden küçük ise; Vref <Vc => PWM dizi değeri 0 olur.

Bu karşılaştırma referans sinyal a ve b için ayrı ayrı yapılarak, PWM dizi değerlerinden Sgn_a ve Sgn_b dizileri elde edilir. Unipolar SPWM tekniğinde son olarak elde edilen Sgn_a PWM ve Sign_b PWM dizi değerlerinin farkı alınır. Son bulunan dize değeri, DC kaynak geriliminin yüke aktarılması için köprü devresini anahtarlamasını yapan SPWM sinyalidir (Başaran, 2007).



Şekil 6: Unipolar SPWM Benzetim Çalışması

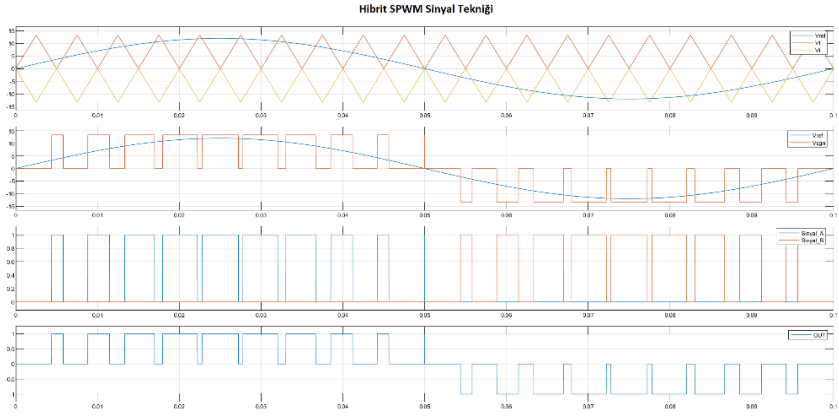
Unipolar SPWM benzetim çalışması sinyallerine ait grafikler Şekil 6'te ve sinyallerin genlik ve frekans bilgileri Tablo 2'de verilmektedir. 10Hz ve 12V genliğe sahip 2 referans sinyal 180^0 faz farkı ile oluşturulmuştur. 250Hz ve 12V genliğe sahip taşıyıcı sinyal Şekil 6'te birinci grafikte verilmektedir. Karşılaştırma algoritmasının sonuçları olan Sign_a PWM ve Sign_b PWM dizi değerleri Şekil 6, üçüncü grafikte verilmektedir. Köprü devresine iletine sürücü PWM sinyali Şekil 6 dördüncü grafikte verildiği gibi ayrıca yük üzerinden oluşan gerilim sinyalleri ile birlikte Şekil 6 ikinci grafikte de verilmektedir (Vázquez & López., 2018).

Tablo 2: Unipolar SPWM Benzetim Çalışması Parametreleri

	Referans Sinyal	**Taşıyıcı Sinyal**	**Yük/Çıkış Sinyali**
Genliği (V)	12	12	12
Frekansı (Hz)	10	250	10

2.3. Hibrit SPWM

Hibrit SPWM çalışması yazarlar tarafından çok katmanlı SPWM tekniği ve bipolar SPWM tekniğinin kombine edilmesi ile elde edilmiş bir tekniktir. Hibrit SPWM çalışmasında taşıyıcı sinyaller, çok katmanlı SPWM tekniklerinde olduğu gibi zaman eksenin iki tarafında oluşturulur ve bipolar SPWM'de olduğu gibi sadece bir referans sinyaline ihtiyaç duyar. Referans sinyal zaman eksenin artı ve eksi yönünde bulunan taşıyıcı sinyal ile karşılaştırılır. Böylece bipolar SPWM tekniğinde olduğu gibi hızlı ve kolay hesaplama yapılabilir ir algoritma kullanılmış olur. Ayrıca hibrit SPWM tekniği, yük üzerinde oluşturulan AC sinyalin toplam gürültü harmonikleri (THD) açısından da oldukça başarılıdır. Referans sinyal artı olduğu bölgede ek bir işleme gerek kalmadan 1. taşıyıcı sinyal ile karşılaştırılırken, eksi olduğu bölgede 2. referans sinyal ile karşılaştırılmaktadır. 1. taşıyıcı sinyallerin artı olduğu bölgede referans sinyal taşıyıcı sinyalden büyük olduğu durumlarda 1 değerini alır diğer durumlarda 0'dır. 2. referans sinyal taşıyıcı sinyalden küçük olduğu durumlarda -1 değerini alır diğer durumlarda 0 olur (Şekil 7).



Şekil 7: Hibrit SPWM Benzetim Çalışması

Gerçekleştirilen hibrit SPWM çalışmasında 100ms periyotlu referans sinyal kullanılmıştır. Artı ve eksi yönlü taşıyıcı sinyaller ile referans sinyal Şekil 7 birinci grafikte verilmektedir. [1 0 -1] değerlerine sahip SPWM sinyali Şekil 7d'de ve yük üzerine DC kaynaktan aktarılan PWM gerilim ve akım değerleri Şekil 7b'de verilmektedir. Taşıyıcı sinyaller 200Hz frekansa sahiptir, referans sinyal ise 10Hz ve 12V genliğe sahiptir. Taşıyıcı sinyaller artı ve eksi bölgelerde oluşturulmuşlar [0V 12V] ve [0V -12V] aralığında değişen genlik değerlerine sahiptir. DC kaynağı yük üzerine köprü devre ile aktarılması sonucunda 12V 10Hz sinyal değeri elde edilmiştir. Benzetim çalışmasında kullanılan ve yük üzerinde oluşan sinyaller Tablo 3'te verilmektedir.

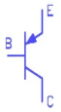
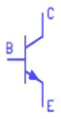
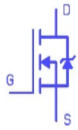
Tablo 3: Hibrit SPWM Benzetim Çalışması Parametreleri

	Referans Sinyal	**Taşıyıcı Sinyal**	**Yük/Çıkış Sinyali**
Genliği (V)	12	[0 12] [0 -12]	12
Frekansı (Hz)	10	200	10

2.4. İnvertör Evirici Devreleri

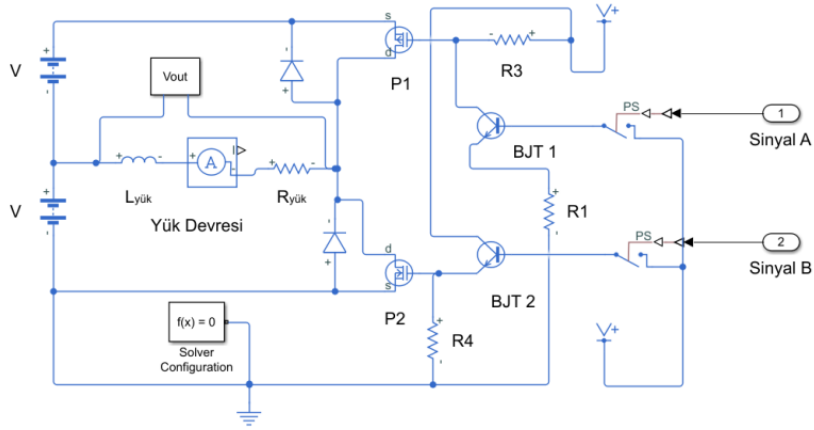
Elektronik kontrol devre elemanlarının tarihi gelişiminde ilk kontrol devre elemanı lambalı transistörlerdir. Yarı iletken teknolojinin ortaya çıkması ile daha az güç tüketen devre elemanları geliştirilmiştir. Yarı iletken teknolojisinde anahtarlama ve kontrol imkânı sunan ilk temel eleman transistörlerdir. Daha sonra kullanım ve kabiliyetleri doğrultusunda farklı transistör yapıları geliştirilmiştir. Anahtarlama elemanları genellikle ingilizce ifadelerinin kısaltması ile kullanılır. İnvertör, DC-DC çevirici ve AC-AC çevirici sistemlerde kullanım yerlerine göre değişiklik göstermek üzere Bipolar Junction Transistor (BJT), Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) ve Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT) anahtarlama elemanları kullanılır. Bahsi geçen devre elemanları temelde yarı iletken teknolojisine dayanarak üretilmektedir. Maliyet ve tasarım ihtiyaçlarına bağlı olarak BJT, MOSFET ve IGBT devre elemanları tercih edilebilir, negatif ve pozitif katman tasarımlarım dizilimine göre farklı adlandırılır ve "Akım Kontrollü Akım" veya "Gerilim Kontrollü Akım" olarak tanımlanabilir. Bu elemanlar fiziksel tasarımlarına göre Tablo 4 ile özetlenmektedir.

Tablo 4: BJT, MOSFET ve IGBT

BJT	**MOSFET**	**IGBT**
Akım Kontrollü Akım	Gerilim Kontrollü Akım	Gerilim Kontrollü Akım
 **PNP**	 **P Tipi (P Type)**	 **P Tipi (P Type)**
 **NPN**	 **N Tipi (N Type)**	 **N Tipi (N Type)**

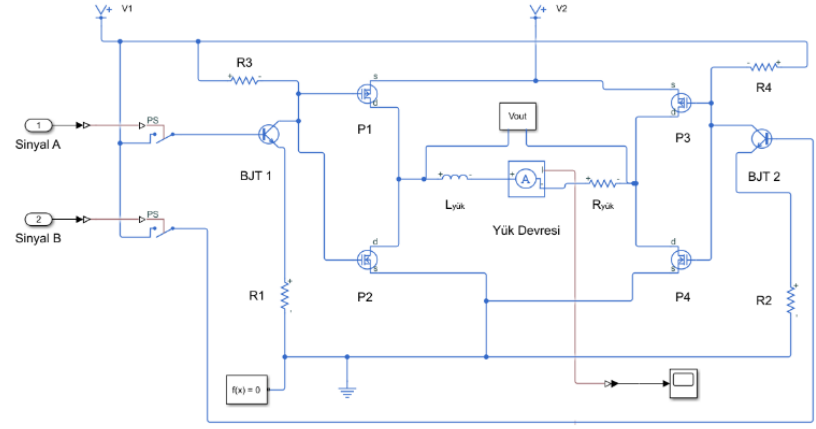
Tasarımda gerekli negatif veya pozitif kutuplama ihtiyacına bağlı olarak gerekli anahtarlama elemanı tercihi yapılmaktadır. BJT devre elemanları 100kHz ve daha düşük frekanslar için tercih edilebilir ve yüksek gerilim düşük akım tasarımlar için uygundur. MOSFET devre elemanı 500kHz gibi daha yüksek frekanslarda çalışma imkanı sunar ve yüksek akım ve düşük gerilim tasarımları için uygundur. IGBT devre elemanı hem yüksek akım hem de yüksek voltajı birleştirmek amacıyla özel olarak olarak geliştirilmiştir. Birçok yüksek güçlü uygulamada hem BJT'lerin hem de MOSFET'lerin yerini aldılar (Endiz ve Akkaya, 2021).

Günümüzde, akım ve gerilim dönüştürücü sistemlerde en sık karşılaşılan devre modeli yarım köprü ve tam köprü invertör devreleridir. İnvertör devreleri DC motorların çift yönlü kontrolünde, robotik uygulamalarda, DC-AC dönüştürücüler (güç invertör devresi), AC-AC dönüştürücüler, DC-DC dönüştürücüler ve motor hız kontrol uygulamalarında kullanılır. Köprü devreleri maliyet sınırlamaları ve uygulama ihtiyaçlarına bağlı olarak BJT, MOSFET ve IGBT yarıiletken anahtarlama elemanlarından uygun olanı tercih edilir. Şekil 8'de yarım köprü invertör devresi verilmiştir. Devrede P1 ve P2 MOSFET devre elemanlarının kontrolü ile devre akımının yönü kontrol edilmektedir. En basit hali ile P1 ve P2 anahtarlama elemanları sırası ile P-type ve N-type MOSFET olarak seçilir (Luo vd., 2017). MOSFET ve IGBT elemanları düşük gerilimli anahtarlama elemanları ile kontrol edilemezler, bu nedenle sinyal BJT anahtarlama elemanları ile yükseltilerek kontrol edilir.



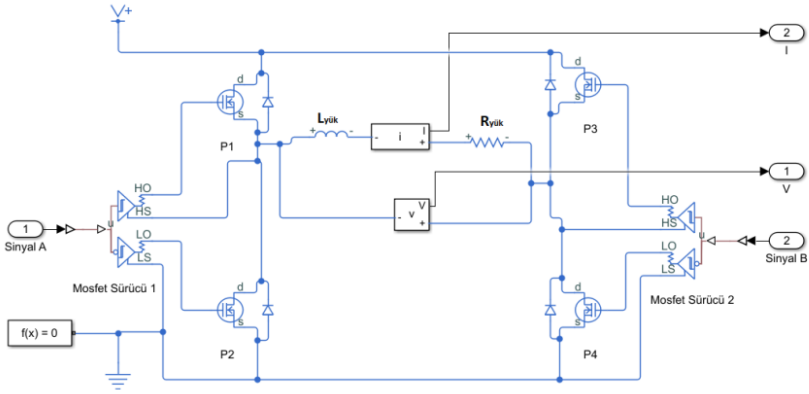
Şekil 8: Yarım Köprü İnvertör devresi

P-type (P1 ve P3) ve N-type (P2 ve P4) MOSFET anahtarlama elemanlarından oluşan tam köprü invertör devre tasarımı Şekil 9'da verilmektedir. Kontrol sinyali devrede yer alan MOSFET elemanlarını sürebilmek için BJT1 ve BJT2 anahtarlama elemanlarına ihtiyaç duymaktadır.



Şekil 9: Tam Köprü İnvertör devresi P ve N Type

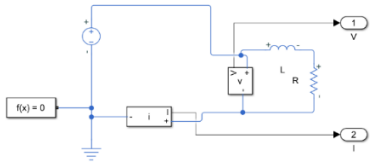
Her iki anahtarlama elemanının N-Type MOSFET olması daha karmaşık kontrol devresine ihtiyaç duyar. Bu durumda MOSFET sürücü entegre devreler kullanılır. İki N-type MOSFET ile oluşturulmuş Matlab™ Simulink devre şeması Şekil 10 ile verilmiştir.



Şekil 10: Tam Köprü İnvertör devresi N ve N Type

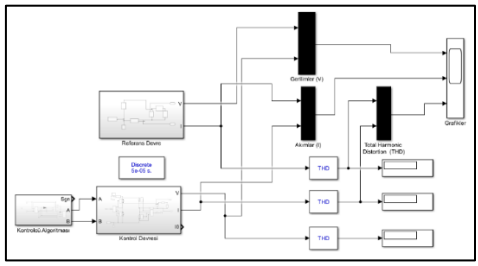
3. Benzetim Çalışmaları

Matlab^{TM} mühendislik problemlerinin çözümü ve benzetim çalışmaları için sıklıkla tercih edilen mühendislik araçlarının başında gelmektedir. Titreşim, robotik, yapı mekaniği, elektromekanik, devre analizi başta olmak üzere neredeyse tüm mühendislik problemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Matlab^{TM} ara yüzü sayesinde kullanıcılar klasik algoritmalar oluşturabildiği gibi Simulink aracı sayesinde çeşitli bileşenleri sürükle bırak metodunu kullanarak hızlı ve kolayca gerekli analizleri yapabilmektedir (Doğruer, 2007). Matlab^{TM} ve Simulink eklentisinin diğer programlama araçlarına göre en büyük avantajı matematiksel işlemler (türev, integral, özel fonksiyonlar vb.) ve mühendislik çalışma alanlarına özel geliştirilmiş geniş kütüphaneleridir. Bu sayede özellikle lineer olmayan (non-lineer) sistemlerin benzetim çalışmalarında büyük kolaylık sağlamaktadır. "Control Design", "Fuzzy Logic Toolbox", "Robotic Control Toolbox" ve "Simscape" araçları örnek olarak verilebilir. Simscape kütüphanesi elektronik devre benzetimi için farklı araçlar içermektedir. Bu çalışmada gerçekçi benzetim için "Electronics and Mechatronics" araçları kullanılmıştır (Şekil 12-13). Kütüphanenin en büyük avantajı Mosfet BJT vb. anahtarlama elemanlarında gecikmelerin de hesaba katılıyor olmasıdır. Simulasyonlarda indüktans (L) ve direnç (R) yükünden oluşan RL devresi incelenmiştir (Şekil 11).

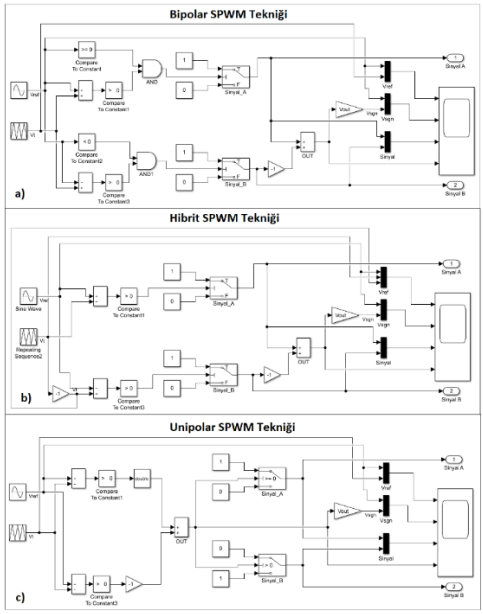


Şekil 11: Referans devre

Şekil 12 ile karşılaştırmalı benzetim bloğu verilmiştir. Kontrol algoritmaları olarak önceki bölümde anlatılan bipolar, hibrit ve unipolar sinyal üretme algoritmaları (Şekil 13), kontrol devresi olarak tam köprü invertör devresi kullanılmıştır (Şekil 10).

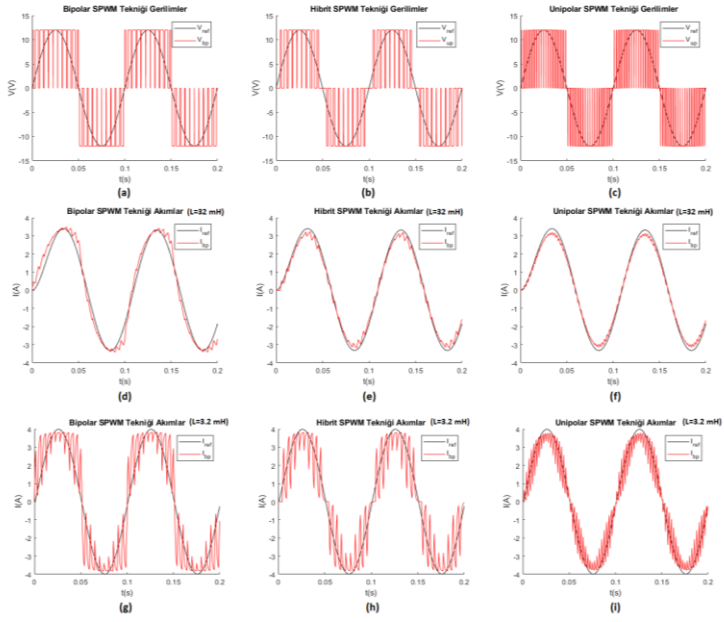


Şekil 12: Karşılaştırmalı simülasyon blokları.



Şekil 13: Simulink benzetim blokları. a) bipolar SPWM tekniği. b) Hibrit SPWM tekniği. c) Unipolar SPWM tekniği.

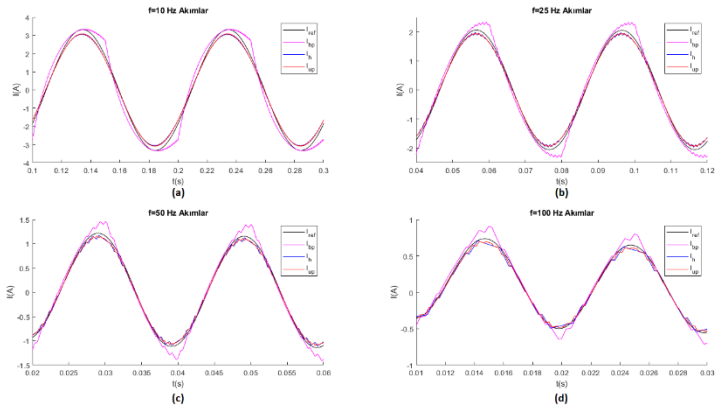
Sinyal çıkışını oluşturan algoritmaları aynı devre koşullarında farklı sonuçlar oluşmasına neden olur. Şekil 14 bipolar, hibrit ve unipolar SPWM tekniklerinin farklı indüktans özelliklerine sahip iki devre için simülasyonlarını vermektedir. Her iki devrede de direnç (R) 3 Ω olarak alınmı, indüktans katsayıları ise sırası ile L=3.2 mH ve L=32 mH dir. Invertör çıkış gerilimi ±12 V olup, AC sinyal frekansı 10 Hz ve taşıyıcı sinyal frekansı 200 Hz dir. Devrede oluşan akımlar incelendiğinde Unipolar SPWM tekniğinin her iki devre değerleri içinde I_{ref} sinyalini diğer yöntemlere göre açıkça daha iyi temsil ettiği görülür. L=3.2 mH indüktans katsayısına sahip devre için THD değerleri sırası ile %33.90, %28.91, %16.84 ve L=32 mH için ise %12.05, %4.31, %2.13'tür. İndüktans değerinin artması ile taşıyıcı sinyal üreten algoritmanın etkisi belirgin bir şekilde artmaktadır. Literatürde akım formu için kabul edilebilir değer %3 olarak kullanılmaktadır. Düşük indüktans değerlerinde üç algoritma da kabul edilebilir sinyal oluşturamamıştır. Ancak indüktif etkiler arttığında Unipolar SPWM sinyal algoritmasının kabul edilebilir sınırlara ulaştığı ve dalga formunun açıkça iyileştiği görülmektedir. Hibrit olarak sinyal üreten algoritma Unipolar SPWM tekniği kadar iyi olmasa da kabul edilebilir sınıra çok yakındır.



Şekil 14: Farklı SPWM algoritmalarında sinyal ve akım grafiği.

Şekil 15'de farklı frekanslarda 12 V genliğe sahip AC referans sinyali için üç farklı yöntemin 1kHz taşıyıcı sinyal ile akımın zamanla değişimi

verilmiştir. Farklı frekanslarda referans sinyali ve farklı taşıyıcı sinyal frekanslarında THD değerleri ise Tablo 5 ile verilmiştir. Taşıyıcı sinyalin yüksek frekansta olması nedeni ile unipolar ve hibrit olarak üretilen sinyallerin sonuçları bir birine yakındır. Bipolar SPWM ile üretilen sinyallerin performansı tepe bölgelerinde azalmaktadır. Unipolar ve hibrit yöntemlerin THD analizi sonucunda tüm frekanslar için kabul edilebilir (<%3) aralıkta kaldığı, ancak bipolar SPWM tekniğinin kabul %3'ün üzerinde bozulmaya sahip olduğu görülmektedir (Tablo 5).



Şekil 15: Farklı frekanslarda 1kHz taşıyıcı sinyali ile üretilen SPWM sinyalleri.

Tablo 5 SPWM algoritmalarının farklı sinyal ve taşıyıcı sinyal frekanslarında toplam harmonik bozulma THD sonuçlarını vermektedir. Bipolar tekniği ile üretilen sinyallerin kalitesi diğer metotlara göre açıkça daha kötüdür. Unipolar tekniği ile üretilen sinyaller ise tüm frekanslarda diğer metotlara göre en iyi sonucu vermiş ve kabul edilebilir aralıkta kalmıştır. Tablo incelendiğinde referans sinyalinin frekansı taşıyıcı sinyalin frekansına yaklaştıkça üretilen sinyalin kalitesinin düştüğü açıkça görülür. Taşıyıcı sinyalin frekansı yükseldikçe kalitesi yüksek gerilimler üretilebilmektedir.

Tablo 5. Toplam harmonik bozulma (THD) sonuçları.

Taşıyıcı Sinyal Frekansı	Referans Sinyal Frekansı	Bipolar SPWM	Hibrit SPWM	Unipolar SPWM
250 Hz	10 Hz	11.87%	3.43%	1.70%
	25 Hz	9.16%	5.53%	2.76%
	50 Hz	11.93%	13.68%	5.81%
500 Hz	10 Hz	11.56%	1.70%	0.89%
	25 Hz	8.31%	2.75%	1.36%
	50 Hz	8.27%	5.02%	2.48%
1 kHz	10 Hz	11.52%	0.85%	0.48%
	25 Hz	8.10%	1.36%	0.68%
	50 Hz	7.50%	2.46%	1.25%

4. Tartışma ve Sonuç

İnvertör sistemleri yenilenebilir enerji sistemlerinden (güneş enerji, rüzgar enerjisi vb.) elde edilen enerjinin şebekeye aktarılmasında, AC motorların hız kontrolünde, frekans çevirici sistemlerde, DC-AC güç dönüştürücülerinde kullanılmaktadır. Düşük frekanslarda kullanımı daha çok tek fazlı ve 3 fazlı AC elektrik motorlarının kontrolünde karşımıza çıkmaktadır. AC motorların devreye alımında verimliliğin korunması ve optimum torkun elde edilmesi için gerilim frekansı zamana bağlı olarak değiştirilerek çalışma frekansına getirilir. Bu durum invertör sisteminin düşük ve değişken frekansta çalışmasını gerektirir.

Çalışmada farklı SPWM algoritmalarının referans sinyal frekansı, taşıyıcı sinyal frekansı ve devrenin indüktans değerlerine bağlı değişimi incelenmiştir. Açıkça görülmektedir ki unipolar SPWM sinyal üretim algoritması diğer algoritmalara göre her zaman üstündür. Bunun en temel nedeni unipolar SPWM tekniğinde üretilen çıkış sinyallerinin, aynı taşıyıcı sinyal kullanılmış olsa da çıkış sinyalleri diğer metotlara göre daha çok ayrık sinyal ile temsil ediyor olmasıdır. Hibrit olarak geliştirilen algoritma, unipolar SPWM algoritmasına oldukça yakın sonuçlar vermektedir. Bununla beraber hibrit modelin hesaplama süresi unipolar SPWM algoritmasına göre daha kısa olması nedeni ile düşük maliyetli uygulamalarda tercih edilebilir. Fiziki uygulamalarda taşıyıcı sinyal frekansı devrede kullanılan anahtarlama elemanlarının (transistör, MOSFET, IGBT vb.) özellikleri ve kontrol ünitesinin işlem hızı ile doğrudan bağlantılıdır. Birçok ticari motor sürücü devresi 20 kHz sinyal çıkışı verebilirken yüksek sinyal üretebilen kontrol

ünitelerinin maliyetleri yüksektir. Bu nedenle düşük maliyetli invertör sistemlerinin kurulmasında sinyal üretim algoritmaları önemlidir.

5. Referanslar

Abdolrasol, Maher G.M., M.A. Hannan, S.M. Suhail Hussain, and Taha Selim Ustun. 2022. 'Optimal PI Controller Based PSO Optimization for PV Inverter Using SPWM Techniques'. Energy Reports 8: 1003–11.

Al-Raie, F.M., & Hameed, H.Q. (2015). Design and Implementation of a Microcontroller Based DC / AC Inverter. Al-Mansour Journal, 24: 19-40. https://www.iasj.net/iasj/download/171b21f0d9989b12

Başaran, Ç. (2007). Tek Fazlı Gerilim Kaynaklı İnvertörlerin Çıkış Harmoniklerinin İncelenmesi.

Çamur, S., Arifoğlu, B., Beşer, E., & Kandemir Beşer, E., (2006). Bir Faz Beş Seviyeli İnverter Tasarımı ve Uygulaması . Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu (ELECO 2006) (pp.161-165)., Turkey.

Birbir, Yaşar, Kaner Yurtbasi, and Volkan Kanburoglu. 2019. 'Design of a Single-Phase SPWM Inverter Application with PIC Micro Controller'. Engineering Science and Technology, an International Journal 22(2): 592–99.

Endiz, M. S., & Akkaya, R. (2021). Matlab/Simulink ile Bipolar ve Unipolar PWM Kontrol Tekniklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. European Journal of Science and Technology. https://doi.org/10.31590/ejosat.900868

Doğruer, V. (2007). Elektrik Güç Sistemlerinde Matlab Simulink ile Kısa Devre Arıza Analizi ve Bir Örnek Olarak Van Enerji Nakil Hattının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). https://tez.yok.gov.tr/ (Tez no: 213465)

Dursun, M., & Döşoğlu, M.K. (2018). Üç Fazlı Gerilim Kaynaklı Evirici için SDGM, ÜHDGM ve HDGM Tekniklerinin Matlab/Simulink ile Karşılaştırmalı Analizi. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6 (4): 983-999, https://dergipark. org.tr/tr/doi/10. 29130/ dubited.437845

Kim, Sang-Hoon. 2017. 'Pulse Width Modulation Inverters'. In Electric Motor Control, Elsevier, 265–340. November 17, 2022.

LUO, Fang Lin; YE, Hong. (2017). Advanced DC/AC inverters: applications in renewable energy. Crc Press.

Vázquez, N., & López, J. V. (2018). Inverters. In Power Electronics Handbook (pp. 289-338). Butterworth-Heinemann.

Yumurtacı, M. (2007). Çeşitli Modülasyon Tekniklerinin Harmonik Bozulma Üzerindeki Etkileri. (Yüksek Lisans tezi). https://tez.yok.gov.tr/ (Tez no: 200297)

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 10



Determination of Properties of Fuels Obtained From Safflower Biodiesel Mixed With iso-Pentanol and n-Pentanol

(Seda Şahin, Tanzer Eryılmaz)

Determination of Properties of Fuels Obtained From Safflower Biodiesel Mixed With iso-Pentanol and n-Pentanol

Seda Şahin[1], Tanzer Eryılmaz[2]
[1]*University of Selcuk Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering Alaeddin Keykubat Campus, 42075 Selçuklu, KONYA*
E-mail: sedabacak@selcuk.edu.tr
[2]*Yozgat Bozok University, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Machinery and Technologies Engineering, Yozgat, TURKEY,*
E-mail: tanzer.eryilmaz@bozok.edu.tr

1. Introduction

In the world, with the increase in the number of vehicles in recent years, the use of fossil fuels has also increased. As a result of the combustion of fossil fuels such as gasoline and diesel in internal combustion engines, many harmful emissions (carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), nitrogen oxides (NOx), and particulate matter (PM)) are released into the atmosphere. It has been explained in studies that 50% of these harmful emissions originate from internal combustion engines. The use of alternative fuels in internal combustion engines has gained great importance since reducing harmful emissions with changes in engine design will be costly (Kaplan et al., 2009; Salih, 2014). Liquid fuels, which are used extensively in the transportation sector, have a large share of world energy consumption. Vegetable oils, biodiesel produced from these vegetable oils, and bio alcohols produced from biomass are the leading liquid biofuels that can be used as an alternative to fossil fuels such as gasoline and diesel (Yilmaz & Atmanli, 2016).

Different oils are used to produce biodiesel. Of course, it is necessary to list the options in terms of the availability of these oils and their ability to create quality biodiesel. Among these options, it is necessary to evaluate the most suitable ones for the geographical conditions of our country. Biodiesel can be produced from many types of oils. Plant-based oils are obtained from plants such as safflower, canola, poppy, soybean, rapeseed, corn, sunflower, cotton, peanut, and palm, which are called oilseed plants and whose seeds can be extracted oil. Bio-oil is produced by chemical processes from the oils that can be obtained from the seeds of suitable oilseed plants that can be planted in our unused country lands (Albayrak, 2014).

Since vegetable oils cause many engine problems such as deposits in injectors, sticking of pistons and rings, and dilution in engine oil due to long usage times, vegetable oils need to be mixed with different fuels to improve

their fuel properties (Budak et al., 2009). The higher alcohol content is preferred in biodiesel blends.

One of the most notable higher-grade alcohols to choose as an alternative fuel substitute in an engine application is pentanol. n-amyl alcohol or n-pentanol are other names for pentanol (Yeşilyurt, 2020). Various processes can be used to create pentanol from agricultural products that are sustainable and renewable. The food industry has long recognized pentanol and its derivatives as one of the many taste chemicals created by fermentation processes. Pentanol is a longer-chain alcohol, but compared to other short-chain alcohols, it requires less energy to produce (Coniglio et al., 2013; Yilmaz et al., 2017). Due to its superior oil or oil solubility compared to methanol, pentanol may be a wise choice for the esterification process during the creation of biodiesel (a substitute fuel for diesel engines) (Cann & Liao, 2010). It is also well known that pentanol is a good corrosion inhibitor and does not affect fuel lines (Babu & Murthy, 2017). Pentanol has the advantage of having higher energy density, higher heating value, higher viscosity, lower hygroscopicity, and lower volatility. These features provide better compatibility with conventional diesel engines and existing fuel delivery infrastructure. However, significantly fewer studies have been reported on pentanol in compression ignition engines (Wei et al., 2014). Unfortunately, the cost of pentanol is high compared to low-grade alcohols these days because it is produced in limited quantities all over the world. If this alcohol is used in IC engines at commercial points, the cost can be reduced.

2. Safflower

Safflower is a plant of the Carthamus genus of the Compositae (Compoundidae) family (Taşlıgil & Şahin, 2016). The safflower plant, also called false saffron, American saffron, and painter's saffron can be 80-100 cm in length, has thorny and thornless types, blooms in colors such as yellow, white, red, and orange, is planted in summer in spring, and has an average value of 130. It is the only annual long long-dayplant that can grow for 150 days (Avcıoğlu, 2011; Babaoğlu, 2006; Öğüt et al., 2015)

Safflower is a plant that has been the subject of humanity's use of every part of it, from its stem to its seeds (Taşlıgil & Şahin, 2016). It can be consumed as a high-quality cooking oil because it contains linoleic (Omega 226) and oleic acid in its structure. Its oil can be used in the soap, paint, varnish, and polish industries as well as in the production of biodiesel (Avcıoğlu, 2011; Taşlıgil & Şahin, 2016). Safflower is a plant that has been extensively researched around the world in terms of its suitability for biodiesel production (Öğüt & Oğuz, 2006). In this context, in today's modern

world, safflower has become a strategic plant used in the production of two basic products, such as oil and biodiesel (Taşlıgil & Şahin, 2016).

There are two types of safflower oil, rich in oleic acid and rich in linoleic acid. Today, safflower oil, which is rich in oleic acid and low in saturated fatty acids, is preferred. It is possible to change the ratios of stearic, oleic, and linoleic acids by genetic breeding, and high oleic safflowers containing approximately 77% oleic and 15% linoleic acid could be grown. Safflower can be considered as a l alternative for diesel engines in terms of seed oil composition (Işığıgür, 1992)

Due to the average 22% -24% protein content of the pulp remaining after the oil is taken, it can be considered as a d feed source for livestock (Avcıoğlu, 2011; Babaoğlu, 2006; Öğüt & Oğuz, 2006; Taşlıgil & Şahin, 2016).

The country where medicinal use of the safflower plant is most common in China. In China, the safflower plant has been grown for its flowers since ancient times, and the flowers are used in the treatment of many diseases. It is also consumed as herbal tea, as it contains amino acids, mineral substances, and vitamins B1, B2, B12, C, and E, and the presence of antioxidant substances is proven in the flower. It has been shown that it would be more beneficial to prefer yellow flowers in tea making, especially since yellow flowers contain more antioxidants than flowers of other colors (Babaoğlu, 2006; İlkdoğan & Olhan, 2012). In particular, its thornless forms are used in cut flowers in Western Europe, Japan, and Latin America (Babaoğlu, 2006).

According to 2019 data, the cultivation area of the safflower plant in the world is 652780 ha, its production is 590869 tons, and its yield is 90.5 kg da-1 (Anonymous, 2021). The countries with the highest production values are Kazakhstan, Russia, USA, and Mexico.

In our country, according to 2021 data, 16200 tons of safflower were obtained from 14588 ha of area, and the average yield was 111 kg da-1 (Table 1). The Central Anatolia region has 76% of the total safflower cultivation area. Our provinces where safflower is planted the most are Ankara and Muş.

Table 1 : Cultivation (ha), production (ton), and yield (kg da^{-1}) values of safflower plant in Turkey by years (Anonymous, 2021)

Years	Cultivation area (ha)	Production (ton)	Yield (kg da^{-1})
2010	13 500	26 000	193
2011	13 167	18 228	138
2012	15 592	19 945	128
2013	29 292	45 000	154
2014	44 305	62 000	140
2015	43 107	70 000	162
2016	39 571	58 000	147
2017	27 376	50 000	183
2018	24 693	35 000	142
2019	15 860	21 883	138
2020	15 115	21 388	141
2021	14 588	16 200	111

In this study, it was aimed to investigate the fuel properties of safflower biodiesel fuel mixtures prepared from n-pentanol and iso-pentanol alcohols. No literature comparing the biodiesel fuel properties of n-pentanol and iso-pentanol alcohols has been found. Therefore, it is a study that will guide researchers.

3. Biodiesel Production

Biodiesel production from safflower (Carthamus) rafined oil was carried out in two stages by the transesterification method, with a temperature-adjusted, probe-heated magnetic stirrer. Methanol (CH_3OH) was used as an alcohol and NaOH was used as a catalyst. Methanol (CH_3OH) was used as an alcohol and NaOH was used as a catalyst. In the first reaction, 75% (150 m) of 20% (200 ml) methyl alcohol (CH_3OH) used for 1000 ml of safflower rafined oil and 50% (1.75g) of 3.5g NaOH used for one liter of oil. This methoxide obtained was added to the rafined safflower oil and mixed by heating at 55ºC. The mixer speed was adjusted to 1000 rpm and the mixture was stirred for 60 minutes. Then the mixer and heater were turned off. It waited for 2 hours for the glycerol to precipitate, and the glycerol was taken. Then the second stage started (Eryilmaz et al., 2022).

In the second reaction, the remaining 25% (50ml) methyl alcohol (CH_3OH) and 50% (1.75g) NaOH were dissolved in a heated magnetic stirrer to obtain methoxide. Safflower rafined oil, the first reaction of which was completed, was heated to 55ºC again by operating the magnetic stirrer with a

biodiesel heater. Methoxide was added to it while the mixing continued and it was subjected to the reaction for 60 minutes. To get glycerol again, it was rested for 2 hours, and then glycerol was taken. The temperature of the safflower raw biodiesel was increased up to 75ºC and the methyl alcohol (CH3OH) remaining in the raw biodiesel was taken. It was waited for 15 hours for the glycerol remaining in the safflower oil biodiesel to precipitate and glycerol was taken. Afterward, the pH value of the safflower oil biodiesel was checked, and since the reaction is basic, it was washed using distilled water by misting method until it became neutral (Cesur et al., 2021; Eryılmaz et al., 2014).

During washing, the biodiesel temperature was 50ºC and the temperature of the pure water used in the washing was 50ºC, and the pH of the biodiesel was washed by using distilled water until the pH became neutral. After the washing process, it waited for 12 hours for the water to settle, and the settled wastewater was taken. The precipitated raw biodiesel was dried at 100ºC for 120 minutes, thus producing safflower oil biodiesel (Cesur et al., 2021; Özgün & Eryılmaz, 2018).

Then, safflower biodiesel was mixed homogeneously with 5-10% of iso-pentanol and n-pentanol fuel by volume, and mixed fuels were prepared. Figure 1 shows safflower biodiesel (B100) and blended fuels AB95isoP5, AB90isoP10, AB95nP5, and AB90nP10.

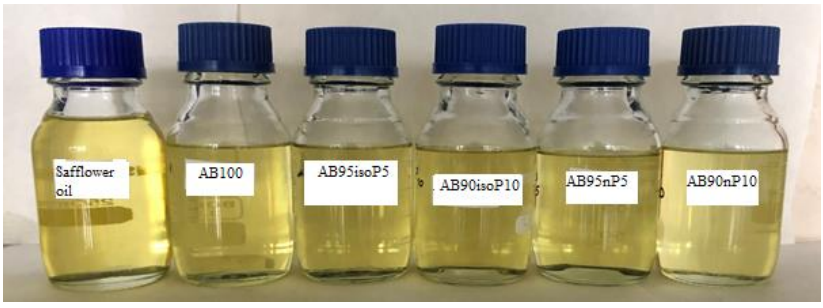


Figure 1 : Safflower Biodiesel and Mixture Fuels

4. Determination of Fuel Properties

Fuel analyzes of the prepared fuels and mixtures were carried out in the fuel analysis laboratory, which was established within the scope of the DPT 2004/7 project (Öğüt et al., 2004) and within the body of Selçuk University Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Machinery and Technologies.

In the study, some fuel properties of safflower oil biodiesel; kinematic viscosity, density, calorific value, water content, flash point, color, cloud

point, cold filter plugging point, pour point, copper strip corrosion) were determined according to the device and working methods are given in Table 2.

Table 2 : Specifications of Test Devices

Fuel Characteristic	Devices	Measuring range	Unit	Measuring accuracy	Manufacturer	Standard
Intensity	Kem Kyoto DA-130N	0.0000 - 2.0000	g cm^{-3}	±0.0001	Kem Kyoto Elektronik, Japonya	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematic viscosity	Koehler K23377	Ortam sıcaklığı – 150	°C	±0.01	Koehler Instrument Company, US	EN ISO 3104
Flash point	Koehler K16270	Ortam sıcaklığı-370	°C	±0.01	Koehler Instrument Company, USA	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Water content	Kem Kyoto MKC-501	10µg-100mg	µg	±0.01	Kem Kyoto Elektronik, Japonya	EN ISO 12937
Calorimeter	IKAC 200	0-40.000	J	±0.0001	IKA, UK	DIN 51900
Cold filter plugging point	Tanaka AFP-102	-60 °C'ye kadar soğutucu ile	°C	±0.01	Tanaka Scıentıfıc Lımıted, Japonya	EN ISO 3015 EN ISO 3016
Copper strip corrosion	Koehler K 25330	0-190	°C	±0.01	Koehler Instrument Company, USA	EN ISO 2160

5. Results Of The Study

The kinematic viscosity, density, calorific value, water content, flash point, cold filter plugging point, and copper strip corrosion values of safflower oil biodiesel and blended fuels are given in Table 3 and compared with the EN 14214 standard.

The atomized spraying of the fuel from the injector system at the desired size can be achieved with the appropriate density and viscosity value. The high density and viscosity values cause the combustion to worsen with the prolongation of the ignition delay (Akdere, 2006). Fuel density and viscosity affect the start of injection, injection pressure, and fuel spray characteristics, thus causing changes in engine performance, combustion, and exhaust emissions (Boz et al., 2009). The density value of safflower biodiesel and its mixtures was found within the limit values. Increasing the pentanol ratio in the mixtures decreased the density value.

The kinematic viscosity value was within the limit values for all fuels. It was determined that the viscosity decreased as the ratio of both iso-pentanol

and n-pentanol in the blended fuels increased. Researchers also reported that both the density values and the viscosity values decreased with the increase of the pentanol ratio in the fuel mixtures (Lapuerta et al., 2010; Yilmaz & Atmanli, 2017). High viscosity causes clogging in the injectors and poor atomization of the fuel. As a result of these, carbon accumulation in the rings and deterioration in the lubricating oil is caused (Oğuz, 2004).

If the viscosity is too low, it can cause leaks in the fuel pump due to the easy flow of the fuel (Acaroğlu, 2010).

Table 3 : Fuel Properties of Safflower Biodiesel and Mixture Fuels

Fuels / Properties		Intensity (kg m^{-3}) (15 °C)	Kinematic viscosity (mm^2 s^{-1}) (40 °C)	Flash point (°C)	Calorific value (Mj kg^{-1})	Water content (mg kg^{-1})	Cold filter plugging point (°C)	Copper strip corrosion (°C)
Refined safflower oil		917	28.37	200	38.8	214.68	15	1a
AB100		881	4.33	120	39.2	418	-8	1a
ABD95isoP5		877	4.15	65	39.8	465	-9	1a
ABD90isoP10		873	3.92	60	39.2	646	-10	1a
ABD95nP5		877	3.93	70	39	659	-9	1a
ABD90nP10		873	3.89	62	38.9	695	-10	1a
EN 14214	**Min.**	860	3.5	>120	38	-	< -10	Sınıf 1
	Max.	900	5			500		

It is seen that the calorific value (thermal values) of the fuel mixtures decreases as the alcohol content increases in both iso-pentanol and n-pentanol mixtures (Nanthagopal et al., 2018).

According to the biodiesel standard EN 14214, copper strip corrosion, which is used to determine the corrosive effect of fuels, is expressed as class 1 at most. It has been determined that all fuels comply with the standard.

The flash point is important in the risk classification of fuels, and high flash point values are required in terms of transportation and storage (Öğüt & Oğuz, 2006). It was determined that the flash point values decreased with the increase in the pentanol ratio in the fuels. The low flash point of pentanol causes rapid evaporation of the fuel mixture, thereby improving fuel atomization within the combustion chamber. Therefore, better mixing of fuel vapor with air leads to better combustion (Ashok et al., 2019).

The cold filter plugging point (CFPP) is the lowest temperature at which the crystals formed when the fuel reaches the cloud point will clump and flow through a particular filter. (Anonymous, 2002) It was determined that CFPP values decreased as the pentanol ratio in the fuels increased. In the

studies of Yesilyurt et al. (2018), the cold filter plugging point decreased as the pentanol ratio of the fuel mixtures increased.

6. Conclusion

AB95isoP5, AB90isoP10, AB95nP5, and AB90nP10 fuels were obtained by mixing 5% and 10% n-pentanol and iso-pentanol to safflower biodiesel obtained from safflower oil by transesterification method.

The fuel properties of safflower biodiesel (B100) and its blended fuels were investigated. When the fuel properties of safflower biodiesel were examined, it was determined that it complied with the EN 14214 standard. It was determined that the kinematic viscosity, density, and cold flow properties improved with the increase of pentanol ratio in the blended fuels, while the water content was higher compared to the biodiesel standard, while the flash point and calorific value decreased slightly. In both high alcohol mixtures, it was determined that the viscosity, density, calorific value, and cold filter plugging point properties improved and the flash point decreased slightly compared to safflower biodiesel. However, no difference was observed between the higher alcohols in terms of fuel properties.

7. Suggestions

Engine performance and exhaust emission tests can be conducted with the fuels used in this study, and their effects on the engine and the environment can be examined. In addition, the effects of fuels on engine parts and fuel systems in different engine types should be investigated by long-term tests. Long-term tests should be carried out to reveal the effect on engine oil. The fuels used in the study can also be examined in terms of thermodynamics, environmental and economic aspects. Comparative engine performance and emission measurements of fuel mixtures prepared from n-pentanol and iso-pentanol alcohols can be made.

8. Referances

Acaroğlu, M., Ünaldı, M., Aydoğan, H. . (2010). Fuels and combustion. Nobel Yayınevi.

Akdere, Y. (2006). Experimental investigation of the use of methyl ester of soybean oil as a fuel in diesel engines.

Albayrak, S. (2014). Investigation of the effects of biodiesel on the performance, emissions and vibrations of a single cylinder diesel engine Master Thesis].

Anonymous. (2002). Understanding Cfpp, https://www.bp.com/ content/ dam/ bp-country/en_au/products-services/service-stations/ down loads/ Understanding-Cold-Filter-Plugging-Point.pdf, Date of access: 05.09.2019. Retrieved from BP Australia Limited:

Anonymous. (2021). http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC, Erişim Tarihi: 28.01.2022

Ashok, B., Nanthagopal, K., Saravanan, B., Azad, K., Patel, D., Sudarshan, B., & Ramasamy, R. A. (2019). Study on isobutanol and Calophyllum inophyllum biodiesel as a partial replacement in CI engine applications. Fuel, 235, 984-994.

Avcıoğlu, A. O. (2011). Agricultural renewable energies: biofuels. Nobel Academic Publishing.

Babaoğlu, M. (2006). Safflower plant and agriculture. TAYEK 2007 Field Crops Group Information Exchange Meeting Proceedings. Menemen, İZMİR.

Babu, V., & Murthy, M. (2017). Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines–A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78, 1068-1088.

Boz, N., Kara, M., Sunal, O., Alptekin, E., & DEĞİRMENBAŞI, N. (2009). Investigation of the fuel properties of biodiesel produced over an alumina-based solid catalyst. Turkish Journal of Chemistry, 33(3), 433-442.

Budak, N., Bayındır, H., & Yücel, H. (2009). Evaluation of the use of biodiesel in diesel engines in terms of performance and exhaust emissions. V. Renewable energy resources symposium, 123-130.

Cann, A. F., & Liao, J. C. (2010). Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms. Applied microbiology and biotechnology, 85(4), 893-899.

Cesur, C., Eryilmaz, T., Uskutoğlu, T., Doğan, H., Şenkal, B. C., & Sezer, S. A. (2021). Determination of Biodiesel Fuel Properties of Poppy Seed (Papaver Somniferum L.) Oil. Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(3), 797-808.

Coniglio, L., Bennadji, H., Glaude, P. A., Herbinet, O., & Billaud, F. (2013). Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): experiments and modeling–advances and future refinements. Progress in Energy and Combustion Science, 39(4), 340-382.

Eryilmaz, T., Şahin, S., Ertuğrul, M., & Çelİk, S. A. (2022). Investigation of Physicochemical Properties of Camelina [Camelina Sativa (L.) Crantz] Oil Biodiesel and Mixture Fuels. Konya Journal of Engineering Sciences, 10(2), 287-300.

Eryılmaz, T., Yeşilyurt, M. K., Cesur, C., Yumak, H., Aydın, E., Çelik, S. A., & Yıldız, A. K. (2014). Determination of fuel properties of biodiesel produced from safflower (Carthamus tinctorius L.) Dinçer cultivar grown in Yozgat province conditions. Journal of Gaziosmanpaşa University Faculty of Agriculture, 2014(1), 62-75.

İlkdoğan, U., & Olhan, E. (2012). Necessary conditions and policies for safflower production in Turkey [PhD Thesis, Ankara University]. Ankara.

Işığıgür, A. (1992). Türkiye kökenli aspir tohum yağlarının transesterifikasyonu ve dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmesi Fen Bilimleri Enstitüsü].

Kaplan, M., Aydin, S., & Fidan, M. S. (2009). The importance of future alternative energy source bioethanol and sorghum plant. KSU Journal of Engineering Sciences, 12(1), 24-33.

Lapuerta, M., García-Contreras, R., Campos-Fernández, J., & Dorado, M. P. (2010). Stability, lubricity, viscosity, and cold-flow properties of alcohol− diesel blends. Energy & fuels, 24(8), 4497-4502.

Nanthagopal, K., Ashok, B., Saravanan, B., Patel, D., Sudarshan, B., & Ramasamy, R. A. (2018). An assessment on the effects of 1-pentanol and 1-butanol as additives with Calophyllum Inophyllum biodiesel. Energy Conversion and Management, 158, 70-80.

Oğuz, H. (2004). Tarım kesiminde yaygın olarak kullanılan dizel motorlarında fındık yağı biyodizelinin yakıt olarak kullanım imkanlarının incelenmesi. Yayınlanmamış doktora tezi. Konya.

Öğüt, H., Akınerdem, F., Pehlivan, E., Aydın, M., & Oğuz, H. (2004). Türkiye'de Bazı Yağ Bitkilerinden Biyodizel Üretim Prosesleri Ve Dizel Motorlarda Kullanımının Tarım. Çevre, Gıda, Kimya Ve Teknolojik Boyutlarıyla Araştırılması: DPT Proje(2004/7).

Öğüt, H., & Oğuz, H. (2006). Biodiesel: the fuel of the third millennium. Nobel Publication Distribution.

Öğüt, H., Oğuz, H., Şahin, S., Gezgin, S., Aydın, F., Özen, D., . . . Dayıoğlu, R. (2015). Effects of different phosphorus application on quality of biodiesel in the cultivation of safflower. Ziraat Fakültesi Dergisi, Uludağ Üniversitesi, 29(2), 61-68.

Özgün, A. K., & Eryılmaz, T. (2018). A Comparative study of engine performance and exhaust emissions of biodiesel and its blends produced from waste cooking oil and neutralized waste cooking oil. International Journal of Automotive Engineering and Technologies, 7(3), 88-97.

Salih, Ö. (2014). Using Alcohols as an Alternative Fuel in Internal Combustion Engines Journal of Uludağ University Faculty of Engineering, 19(1), 97-114.

Taşlıgil, N., & Şahin, G. (2016). An industrial plant with increasing strategic importance: Safflower (Carthamus tinctorius L.). Turkish Journal of Geography(66), 51-62.

Wei, L., Cheung, C. S., & Huang, Z. (2014). Effect of n-pentanol addition on the combustion, performance and emission characteristics of a direct-injection diesel engine. Energy, 70, 172-180.

Yesilyurt, M. K., Eryilmaz, T., & Arslan, M. (2018). A comparative analysis of the engine performance, exhaust emissions and combustion behaviors of a compression ignition engine fuelled with biodiesel/diesel/1-butanol (C4 alcohol) and biodiesel/diesel/n-pentanol (C5 alcohol) fuel blends. Energy, 165, 1332-1351.

Yeşilyurt, M. (2020). The effects of different higher alcohols (1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol) addition into the diesel fuel on the performance, combustion, and exhaust emission characteristics of a single-cylinder diesel engine. International journal of engineering research and development, 12(2), 397-426.

Yilmaz, N., & Atmanli, A. (2016). Examination of The Use of Alternative Fuels in Aviation. Sustainable Aviation Research Society, 1(1), 3-10.

Yilmaz, N., & Atmanli, A. (2017). Experimental evaluation of a diesel engine running on the blends of diesel and pentanol as a next generation higher alcohol. Fuel, 210, 75-82.

Yilmaz, N., Atmanli, A., & Trujillo, M. (2017). Influence of 1-pentanol additive on the performance of a diesel engine fueled with waste oil methyl ester and diesel fuel. Fuel, 207, 461-469.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 11



Application of High Hydrostatic Pressure on Milk And Dairy Products

(Ece Büyükgümüş, Merve Özcan, Selda Bulca)

Application of High Hydrostatic Pressure on Milk And Dairy Products

Ece Büyükgümüş[1], Merve Özcan[2], Selda Bulca[3]
[1,2,3] *Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü*
[1]*E-mail:ecebuyukgumus@hotmail.com*
[2]*E-mail:mervozcan@gmail.com,*
[3]*Email: sbulca@adu.edu.tr*

1. Introduction

Milk and dairy products are very rich in both protein and vitamins B2, B6, B12 and various minerals. Milk is also very rich in Calcium content. Today, food quality is important criteria for consumers and products that shouldn´t contain food additives and are completely free from microorganisms and pathogens. Milk (especially raw milk) is a susceptible product for growing of all kinds of microorganisms. The microbial load of raw milk is quite high. Because various microorganisms can be transmitted from the milk channels through which the milk is secreted, can negatively affect the quality of the milk. Therefore, it is extremely important to extend the shelf life of milk, to prevent it from pathogen microorganisms and to inactivate enzymes that can cause the formation of different metabolic products in milk. There are several methods technologically to reduce the bacteria load of milk. Heat treatment is applied at certain temperatures for periods of time. For example, the pasteurization temperature and time is at 72ºC- 75ºC for 45 seconds. Especially pathogens in milk are inactivated at this time and temperature level. On the other side, sterilization kills all vegetative cells and most of the spores in milk at 135ºC-150ºC for 2-6 second holding time. As a result there are different types of heat treatment temperatures to eliminate the pathogens in milk. However, heat treatment is detrimental for the some milk constituents and can cause loss of sensory qualities and nutritional value of milk (especially loss of vitamins). Therefore, it is preferred to apply non-thermal processes, which has been increased in recent years. Thanks to these processes, losses in milk are minimized and the shelf life of milk can be extended. One of these methods used is high hydrostatic pressure technology. It is possible by means of this technique to maintain the nutritional value and sensory properties of milk, which enables to produce the milk products with high quality and reliability. Defects in milk products that may cause consumer rejection in dairy products (such as syneresis in yoghurt, lack of desired taste-smell and aroma) are eliminated by high pressure treatment.

2. High Hydrostatic Pressure (High Pressure Application)

High pressure application is the application of pressure at 100 – 1000 MPa applied to both solid and liquid foods, whether the food is packaged or unpackaged. The main purpose of this applied pressure is to inactivate microorganisms without heat treatment and to inactivate enzymes(Temiz et al., 2008). Therefore, the most important feature of the High Pressure (HP) application is to extend the shelf life of the product without causing the damage caused by the heat treatment. Here the applied pressure is a stabilizing factor used instead of the temperature in the heat treatment.

2.1. General Principle of Application

High Pressure application is generally based on Pascal principle. The pressure applied to the liquid in the closed environment and the equal distribution of this pressure everywhere are utilized. Any product, whether packaged or unpackaged, is placed in the pressure equipment and applied. The fluids used can often be water, hydraulic oils or hydrocarbons. However, water is generally preferred because it is cheap and easily availability (Çınar and Aydın, 2018).

High pressure systems consist of a closed pressure cell or chamber, pressure generating system, temperature control mechanism and product collection system. In the general working principle, the food to be processed is placed in the pressure cell. The liquid will transmit the pressure in the cell according to the Pascal's. Predetermined pressure is applied on the system and pressure-time monitoring is performed at the same time. As shown in figure 1, when the desired pressure is reached (when the process is completed), the pressure relief valves are opened and the water used to transmit the pressure is returned to normal atmospheric pressure. After application the product is taken from the system (Çınar and Aydın, 2018). High hydrostatic pressure equipment is also shown in figure 2.

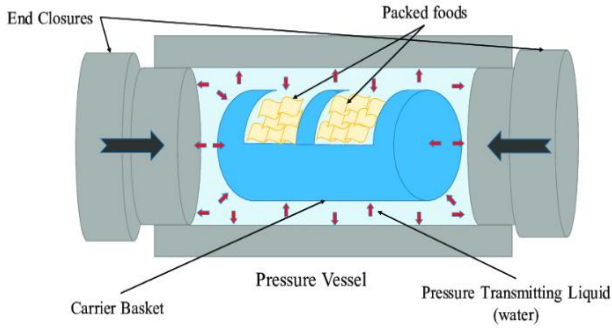


Figure 1: The basic principle of high pressure application (Balakrishna et all.,2020).

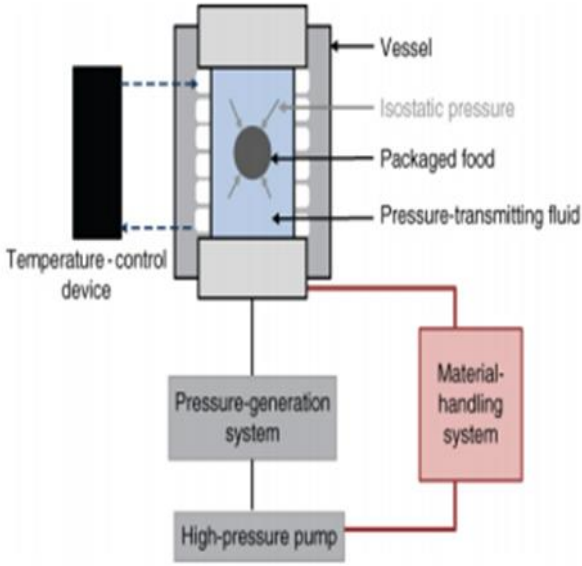


Figure 2: High hydrostatic pressure equipment(Çınar and Aydın,2018).

3. Processing Factors during Pressure Application

3.1. Capacity

The processing time of the application consists of the pre-treatment of the material, loading - unloading, opening - closing of the system, providing the desired pressure, compression, back compression times. When these periods are shortened, the capacity is increased. The following methods are used to shorten the time: Increase of the pressure, the residence time of the food in the pressure chamber is shortened, the time for opening and closing of the system are reduced and the compression speed of the pressure is increased (Tülek and Filizay, 2006).

3.2. Process Control

Since Pascal's principle is used in practice, the pressure measured at any point of the system shows whether the desired pressure has been reached. In addition, considering the increase in temperature with an increase in pressure, pressure-temperature controls are carried out regularly (Tülek and Filizay, 2006).

3.3. Cleaning and Disinfection of the System

Since the main purpose of the application is to extend the shelf life of the product and to eliminate the pathogens from the product, every material that

comes into contact with the product to be placed in the pressure chamber should be clean and sterile (Tülek and Filizay, 2006).

3.4. Security

Energy is stored in the pressure chamber and this energy is due to the tension in the closed system and the compression that occurs in the pressure environment. The compression force arising from the applied pressure is balanced by compression from the opposite wall, thus reducing the risk of cracking during application (Tülek and Filizay, 2006).

3.5. Packaging Design

The packaging material should be resistant against to pressure and flexible. Moreover, it should continue to protect the food despite the applied pressure (Tülek and Filizay, 2006).

3.6. Cost

The main factors affecting the cost of the application are: the pressure applied and the volumetric chamber where the pressure is applied. It is possible to reduce the process cost by considering parameters such as pressure, time and temperature (Tülek and Filizay, 2006).

4. Advantages of High Pressure System

- Heat application may affect the covalent bonds of the food and cause some undesirable changes in the food (Sayn and Tamer, 2014).

- Since it inactivates saprophytic microorganisms and various enzymes, so it extends the shelf life of foods (Oguzhan, 2013).

- Small molecules such as vitamins, amino acids, simple sugars and flavor compounds are not affected by high pressure (Oguzhan, 2013).

- The amount of energy consumed is low (Tülek and Filizay, 2006)

- Since the applied pressure is homogeneously distributed to the food, the geometric shape of the food or whether it is packaged does not reduce the efficiency of the application (Tülek and Filizay, 2006).

- No preservatives required (Sain and Tamer, 2014).

5. Disadvantages of High Pressure System

- High investment and high cost (Oguzhan, 2013).

- It may cause aggregation by affecting high molecular weigth starch and proteins (Kaletunç, 2009).

- The cleaning and maintenance of the system should also be taken care of (Tülek and Filizay, 2006)

6. Effects of High Pressure on Microorganisms

HP application is also known as cold pasteurization since it does not require a high temperature treatment and provides the inactivation of microorganisms at certain rates. In this application, the death of microorganisms is ensured due to changes in the permeability of cell membranes and inactivation of enzyme systems (Patterson, 2014; Beekeeper, 2006). Bacterial spores are known to be highly resistant against to pressure compared to vegetative cells. This is because they contain calcium-rich dipicolenic acid, which is unique to spore-forming bacteria (Saharam et al., 2011).

The most resistant microbial form against to pressure is gram positive bacteria. On the other side, gram negative bacteria are very sensitive to HHP application. This may be related with that the gram-negative bacteria have a thinner peptidoglycan layer in their cell walls compared to gram-positive bacteria. The pressure applied to the thin layer is less than the thick layer, which causes the cell wall of the bacteria to change in a shorter time and makes the bacteria more sensitive (Arıcı, 2006; Tamer et al., 2014).

Clostridium botulinum, is one of the most heat-resistant pathogens and also one of the most dangerous to humans, is at the top of the list of organisms that are most resistant to pressure and dangerous among microorganisms that are subjected to high hydrostatic pressure. Likewise, the spores of *C. botulinum* are among the ones known to be most resistant to pressure(Açu et al., 2014). In other words, *Clostridium botulinum* is a pathogenic bacterium that is resistant to both high hydrostatic pressure and temperature.

The number of *Yersinia enterocolitica* is reduced at the level of 5 logarithmic units by applying of a pressure of 275 MPa for 15 minutes in saline phosphate buffer. For a reduction of 5 logarithmic units it is necessary a pressure application, for *S. typhimurium* 350 MPa, for *L. monocytogenes* 375 MPa, for *S.enteritidis* 450 MPa, for *E. coli* O157:H7 and for *S. aureus* 700 MPa for 15 minutes long. From these data, it can be concluded that *S.aureus* is the most resistant bacteria against to HP application (Arıcı, 2006).

Yeast and molds are the most pressure sensitive microorganisms and become inactive under very low pressure (Özcan and Kurtuldu, 2011).

7. Effects of High Pressure on Milk Components

7.1. Water

Milk has water by %87. The effect of HP application on water, which is one of the basic components of milk, lowers the freezing point of water to -22°C. While water is incompressible under normal atmospheric conditions, it can be compressed about 4% at 100MPa or about 15% at 600MPa (Huppertz et al., 2002).

7.2. Mineral

The mineral substance balance in milk changes with heating of milk, leads to increase in acidity or cold storage of milk (Huppertz et al., 2002). Mineral substances in milk found are either soluble or ionized form.

Calcium forms in milk is also shown in figure 3,the effect of HHP application on mineral substances in milk can occur in 2 ways:

1) By acting on its distribution between colloidal and dispersed phases.

2) By affecting its ionization.

Forms of calcium(Ca) that can be distunguished in milk	
Total Ca	The total concentration of calcium in the milk
Colloidal Ca	Calcium associated directly with casein molecules in the absence of phosphates and calcium that forms an integral part of colloidal calcium phosphate (CCP)
Diffusible Ca	Also referred to as soluble calcium; calcium present in the soluble phase as free ionic calcium (Ca^{2+}) or complexed predominantly by citrate of phosphate
Ionic Ca	The ionic form of calcium ($Ca^{2+)}$

Figure 3:Calcium forms in milk(Huppertz et al., 2002).

The reason for the increase in the level of ionic minerals under pressure is not only the dissociation of the structure of the casein micelles, but also a decrease in the volume with the effect of pressure, disrupting the interaction between the micelles and inorganic substances (Fuente, 1998).

It was observed no changes in the ionic calcium concentration in milk with the application of pressure under 600 MPa. However, the soluble calcium level increased with the application of 200 MPa pressure. It has been reported that there is an increase in the level of soluble calcium by applying 400 MPa pressure to the milk that has been previously pasteurized. Thus, it is

possible to sum that HP application dissolves colloidal calcium phosphate both naturally and by heat treatment (Huppertz et al., 2002).

7.3. Whey Proteins

The effect of high pressure breaks non-covalent bonds and undergoes both intramolecular and intermolecular changes of whey proteins. Since the high pressure application does not affect the covalent bonds, it has no effect on the primary structure of proteins. In addition, it causes changes in the secondary structure and results in an irreversible denaturation of whey proteins. As a results of high pressure the hydrogen bonds support the formation of the helical structure of proteins are broken (Tülek and Filizay, 2006). High pressure application causes protein denaturation by rearrangement and/or breaking of non-covalent bonds such as tertiary ionic bonds, hydrogen bonds and hydrophobic interactions. While β-lactoglobulin is not denatured by pressure up to 100 MPa of raw milk, it is denatured by 70-80% by applying pressure of 400 MPa (Huppertz et al., 2002). Compared to β-lactoglobulin, α-lactalbumin is more resistant against to denaturation under high pressure. The reason is related with its molecular structure. There are different numbers of disulfide bonds in both proteins. Unlike β-lactoglobulins, serum albumins are resistant to 400 MPa, while immunoglobulins are more resistance up to 300 MPa hydrostatic pressure. From this evidence it is concluded that immunoglobulins are more sensitive against to pressure (Huppertz et al., 2002). Goyal et al. (2013) investigated in their study that whey proteins in milk were not denatured up to 100 MPa on average and denaturation increased as the pressure increased. Moreover, they showed that denaturation of β- Lg and α-La in milk that were treated at high pressures from 100 to 800 MPa for 30 minute, respectively.

7.4. Casein Micelles

Under high presssure application there are seen three different types of changes on the structure of casein micelles at room temperature. At 100-200 MPa pressure either no or little changes are observable in their structure. In a study applied at the 250 MPa it was detected that the size of casein micelles increased 50%, whereas an application of the 300 MPa - 500 MPa pressure led to fragment formation of casein micelles. During the application of pressure, the casein fractions are disrupted from each other in the following order: β-casein > κ-casein > αs1 casein > αs2 casein (Sakharam et al., 2011). The main factor affecting this ranking is the amount of phosphate involved in the protein structure . Casein fractions with high phosphate content are less susceptible to degradation (Goyal et al., 2013). In an other study, when the caseins in milk were exposed to pressures below 200 MPa at 20-40°C, no changes were observed in the structure of casein micelles, while at 40°C,

there was in increase in the size of the casein micelles after 200 MPa. When the high pressure was applied above 300 MPa pressure, there was in decrease in the size of the casein micelles about 50% (Goyal et al., 2013).

7.5. Milk Fat

Milk fat is reported that it was crystallized under high hydrostatic pressure conditions. Milk fat crystallization is less evident at high pressures. This is may be due to the mobility and decrease of crystallization growth. If we look at the HP application from the side of the fat globule membrane, no changes were observed in the membrane structure of fat globules at <400 MPa pressure conditions, while the size of the membrane increased under higher pressure. However, it was stated that lipolysis was not observed despite the increase in the fat globule size. It was reported that the HP application did not damage the fat globule membrane material (Huppertz et al., 2002).

7.6. Enzymes

Inactivation of enzymes in milk is an indicator for various processes applied to milk. For example, the alkaline phosphatase enzyme in the milk is indication for whether the milk is pasteurized. Because this enzyme is inactived at pasteurization temperature. Thus, a negative alkaline phosphatase in milk shows that the milk is pasteurized. While some enzymes in milk are sensitive to HP application, some are quite resistant. For example; the alkaline phosphatase enzyme is highly resistant to pressure. For its complete inactivation, a pressure should be applied at 800 MPa for 8 minutes (Huppertz et al., 2002). It is known that not spore formers bacteria are inactivated at very high pressure application. In addition, lactoperoxidase and ɣ-glutamyltransferase enzymes keep their activities up to a maximum pressure of 400 MPa (Huppertz et al., 2002). This shows that they are not useful as criteria for applying HHP. In other words, because these enzymes are resıstant to pressure, they can be determıned as a crıterıon ın hhp applıcatıon, so we can understand ıf a column ıs pressure treated. The proteolytic activity increased in milk due to the change in the structure of casein micelles in milk at 300-400 MPa pressure(Rastogi and Knorr, 2013). Because the surface area of the fragmented micelles increases, the amount of substrate that the enzyme will act on increases (enzyme-substrate key-lock relationship).

8. Effect of High Pressure on Dairy Products

8.1. Effect on Cheese Production

8.1.1. Effect on Coagulation Properties of Cheese

Cheese is a dairy product in which has desired hardness and aroma and are formed by coagulation of the milk with rennet. After that cheese is subjected to the ripening process. The most commonly used enzyme in cheese is rennet enzyme, which is an animal origin. The enzyme added to the pretreated milk to break the bonds of κ-casein between 105-106, which is responsible for the stability of the casein micelles in milk. These bonds contain the amino acids Phenylalanine and Methionine. As a result of the split of κ-casein two different parts are formed: Glycomacropeptide (Caseinomacropeptide) and Para κ-casein. While glycomacropeptide passes into the serum phase due to its hydrophilic structure, para-k-casein plays a role in clot formation due to its hydrophobic structure. In other words, the casein that provides clot formation in cheese is para κ-casein (O'Relly et al., 2001). Rennet coagulation time (RCT) is the time for the milk clot to reach the hardness to be cut after the addition of rennet to milk. High hydrostatic pressure affects on cheese coagulation in 2 ways:

- Denatured whey proteins, especially β-lactoglobulin, interact with casein micelles, which prevents the attack of rennet on the κ-casein fraction.

- As a result of high pressure application, the surface area of casein micelles increases as a result of the change in casein micelle sizes sizes because enzymes break down their substrate casein, which is the coagulation stage of paracasein (Özlü, 2008; O'Relly et al., 2001).

It has been reported that the HHP application applied to raw milk gives a different response at certain pressure ranges. While there is no change in the coagulation time when very low pressure, at very high pressure, the coagulation time increases, which means that the coagulation phase is prolonged. It is stated that the coagulation time decreased at the application of 200-250 MPa pressure, but the coagulation time increased above 300 MPa pressures (Saharam et al., 2011; Fandino, 2006). The reason for the increase in the coagulation time is that the denaturation of whey proteins and prevention of the clotting of milk. However, the decrease in the coagulation time may be related with the dissociation of the casein micelles and the disruption of their structure (Naik et al., 2013). The coagulation time depend not only the pressure but also its intensity. In this case the temperature and time factors are main players. The application of different pressures at different holding times causes a change in the coagulation time (Özlü, 2008).

8.1.2. Effect on Cheese Ripening

Ripening of cheese is the time which is necessary to give rise to the cheese to contribute to biochemical, microbiological and textural changes under certain conditions (temperature, humidity, etc.). In this way it is aimed that cheese wins its unique taste, smell and aroma. These changes can be physical, microbiological, enzymatic. At the ripening stage, proteolysis, lipolysis and glycolysis reactions occur with the effect of enzymes in curd. As a result of these, aldehydes, ketones, esters, amino acids, amines, alcohols, fatty acids are formed (Yetisemiyen, 2013). High pressure affects biochemical reactions such as glycolysis, proteolysis and lipolysis, which play an active role in the quality improvement of cheese, taste-smell, and aroma development. It accelerates maturation by changing the structure of enzymes that are unique to each of these reactions.High pressure technology causes the lyse of the cell by changing in the cell membrane and cell walls of microorganisms, and enzymes such as peptidase. Proteinase in the cell become more active and accelerate the proteolysis stage of maturation. Casein micelles dissociated as a result of pressure application and become more susceptible to peptidase enzymes. Based on that the more the substrate, the greater the efficiency of the enzyme, the proteolysis stage is accelerated by the dissociated casein micelles and thus the maturation time is shortened (Hayaloğlu and Özer, 2021). Lipolysis stage does not reflect very positively like proteolysis. It is reported that the lipase enzyme found in milk is resistant to pressure (Buffa et al., 2001). In a study conducted on goat milk, it was reported that the lipolysis level of cheese produced from goat milk treated with high pressure was similar to that of raw milk.

8.1.3. Effect on Cheese Yield

Whey proteins denatured by application of high pressure are involved in the clot and are not separated as whey. As a result of this, the water holding capacity of denatured proteins increases, the moisture content of the cheeses obtained increases. This is not the only reason for the water content. It is the increase in hydration of casein micelles, which are dissociated with pressure (Huppertz et al., 2004). In addition, salt transition will be higher in the brine salting stage of cheeses produced by high pressure. In addition, salt transition will be more in the brine salting stage of cheeses produced with HHP because when a cheese with a high moisture content transitions to a salty environment, they will add salt to their structure due to the density difference (Trujillo et al., 2000). The effects of HHP application on cheese are (Chopde et al., 2014):

- Increase in cheese yield
- Improved body and texture

- Preservation of cheese
- Improvement of overall acceptability
- Reduced rennet coagulation time
- Accelerated cheese ripening

8.2. Effects in Yogurt

Yogurt: In fermentation, specifically *Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*, refers to the fermented milk product in which symbiotic cultures are used(Turkish Food Codex Fermented Dairy Products Communiqué).

High pressure application is an alternative way to yogurt production. The rheological and sensory properties of yogurt can be improved with the high pressure technique (Chawla et al., 2011).

Acidification is a desired feature in yogurt production at certain levels. Increasing the acidification of yogurt is supplied either by lactic acid bacteria or by adding glucone β-lactone (GDL) from the outside. The phenomenon called over-acidification means that the acidity of the yoghurt gel rises to very high levels.

This defect can be prevented with the application of high pressure. It is stated that acid production of lactic acid bacteria is faster in yogurt obtained from HHP treated milk. Due to the dissociation of casein micelles under the influence of pressure, a new nitrogen source is formed fort the growth of lactic acid bacteria (Fandino, 2006). However, when the acid formation is provided by GDL, the yogurt gel formation by high pressure, the produced yogurt does not show an homogeneous appearance but when the transglutaminase enzyme and HHP are applied together to form an acid gel, such a problem, that is, an inhomogeneous clot appearance, does not occur(Fandino, 2006). When 200-300MPa is applied for 10 minutes, it is seen that over-acidification is prevented and even does not harm lactic acid bacteria (yogurt bacteria). In addition, there are seen no changes in the textural properties of yoghurt. When a pressure much higher than these pressure ranges is applied, the yogurt bacteria are damaged. It was stated that while *Lactobacillus bulgaricus* was inactive at 400MPa pressure application, *Streptococcus thermophilus* was more resistant, but its acid-forming ability was reduced (Sakharam et al., 2011; Trujillo et al., 2002). Contrary to cheese technology, syneresis is not desirable in yogurt technology. The higher the rate of denatured whey proteins the higher the water holding capacity of yogurt. Therefore it is recommended that an application of heat treatment above pasteurization temperature. Thus, up to 90% denaturation of whey

proteins is achieved. It is important technological application to prevent the syneresis of yogurt, which is vital for consumer acceptability. There are many methods to prevent this problem in the industry and high pressure application is one of these methods. Whey proteins (especially β-lg) denatured by high pressure interacts with casein micelles and decrease syneresis by increasing their water binding capacity. Yoghurt produced by high pressure will be firmer and more homogeneous (Fandino, 2006). It is stated that the relationship between these two proteins will increase with the application of high pressure and the application of temperature together (Özdemir et al., 2006).

The sensory properties of yogurt are good for the development of acidity, the desired gel viscosity, the homogeneous appearance, the absence of syneresis, and the formation of flavor-aroma substances. By the high pressure application, all these features can be improved. Moreover,the over acidification is also prevented.

In the study of Swelam (2018), some properties of yogurt produced by high pressure and heat treated milk were compared. In this study 500, 600, 700MPa pressures were applied. It was found that the viscosity of yogurt gel produced by at 700MP applied pressure was higher than yogurt produced by heat treated milk. In this study was reported that the viscosities of yogurt samples produced by high pressure milk increased by increasing pressure. It was also detected that the syneresis increased during storage in the heat-treated control sample, but the serum separation in the samples obtained with HHP wasnt observed during storage. As a result, pressure reduced the syneresis of yogurt.

8.3. Effects on Ice Cream Production

According to the Turkish Food Codex Freezing Communiqué (2004/45); Ice cream mix is described follows: A mixture that has not yet been frozen, containing milk and/or dairy products, drinking water, sugar and permitted additives, depending on taste and type, added other components such as salep, egg and/or egg products, flavorings and seasonings, if desired. Ice cream, on the other hand, refers to the product obtained by processing and freezing the ice cream mixture in accordance with suitable technique after pasteurization, and offered for consumption in soft form or after hardening. Ice cream basically consists of air bubbles, ice crystals, fat globules. The structure of ice cream is shown in figure 5.



Figure 5: The structure of ice cream (Yetisemiyen,2013).

High pressure mentioned above fat crystallization. The reason for is related with the change in the transition temperature of fat from liquid to solid at high pressure (Naik et al., 2013). Fat crystallization causes that the ripening phase of ice cream is shortened (Chavla et al., 2011; Trujillo et al., 2002; Pal et al., 2015). Crystallization of fat is higher at 300 -500MPa pressure levels.

The dissociation of casein micelles by high pressure may increase the viscosity of the ice cream mix, as well as provides a more homogeneous appearance of the ice cream. It is stated that the increase in viscosity may vary depending on the fat, protein and non-fat dry matter of the ice cream. The increase in viscosity may be maximum when these components are present in high proportions in the mix (Huppertz et al., 2012).

It is stated that the increasing viscosity also reflects positively on the textural properties of the ice cream mix. It does not change the texture properties even when stabilizers are not used (Huppertz et al., 2012).

Another effect of HHP is on the solubility of ice cream. The melting rate of ice creams obtained with high pressure technology is quite slow (Liepa et al., 2016).

Huppert et al.(2011) applied at 400MPa pressure was to ice cream mixtures containing various ratios (low, high) fat, sucrose, non-fat dry matter and their ratio against melting was compared. It was reported that samples with high fat and dry matter content melted more slowly, but samples with low fat and dry matter melted quickly. However, considering the sucrose ratios it was determined that ice cream mixes contained low and high sucrose

melted quickly. In the same study the consistency of these ice cream mixtures was evaluated by exposing the samples with 6% fat, 12% milk solid non fat, 14% sucrose at 0-500 MPa pressure in different times. The increase in pressure intensity and time caused an increase in the consistency of ice cream mixtures. In addition, the flow movements of these ice cream mixtures were also investigated. Depending on the pressure and the application time, this parameter showed inverse proportion because the flow movement of ice cream mixtures ,as the consistency increases, is slow (Huppertz et al., 2011).

8.4. Effects on Butter

Butter is a milk product with minimum 80% milk fat, maximum 90% milk fat, maximum 2% dry matter and maximum 16% water content (Turkish Food Codex Butter, Other milk fat-based spreadable products and plain oil. communiqué, No: 2005/19). Butter structure is given in Ronholt et al. (2013) below (Fig. 6)

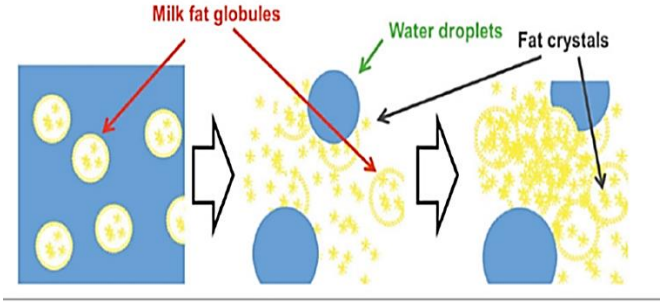


Figure 6:Butter structure(Ronholt et al., 2013).

High pressure application affects generally the physical ripening stage of butter. It shortens the physical maturation stage by providing the crystallization of milk fat (Sakharam et al., 2011; Trujillo et al., 2002; Chawla et al., 2011). During the physical maturation of butter, partially crystallization of liquid fat particles are induced. This is one of the obligatory processes for the next stages. The fat crystals formed in the physical stage provides that the fat globules come together. Thus, the physical maturation time is shortened thanks to the oil crystals formed by the application of high pressure (Atamer, 2016).

It has been stated above that the minimum crystallization of fat by high pressure is at 400 MPa at 10ºC and the result of the treatment at 100 MPa at 40ºC. With the increase in pressure and temperature, the fat crystallizes better and this shortens the ripening time of the butter (Staniewski et al.,2015).

8.5. Effect on Cream

Cream; It means the fat-rich emulsion of milk fat obtained by physical separation from milk in skimmed milk (Turkish Food Codex Cream and Cream Communiqué, No:2003/34).

High pressure technology has a positive effect on the whipping feature of the cream. Because milk fat, which crystallizes by the effect of pressure, helps the fat globules to hold the air tightly by enabling the fat globules to come together. If the applied pressure is below 400 MPa, it does not affect the whipping feature of the cream (Trujillo et al., 2002). In addition, denaturation of whey proteins increases when the applied pressure and the time increases. By whipping the cream, both increases the time to reach the appropriate consistency and disrupts the stabilization of the whipped cream (Saharam et al., 2011).

9. Conclusions

During the production of milk and dairy products, heat treatments such as pasteurization and sterilization are used to inactivate microorganisms, inactivate unwanted enzymes and increase the shelf life of the products. However, HHP is considered more advantageous because heat treatments can cause losses in the sensory properties and nutritional values of the products, cause non-enzymatic browning reactions and the formation of undesirable substances that can negatively affect the quality.

There are some alternatives ways to overcome these problems of heat treatment. the way in developing the desired quality in dairy products. One of them is application of high pressure. In this review it is reported the influences of this technique on the milk components and different milk products. It is concluded that high pressure preferred due to many advantages in production of milk products.

In addition this new processing technique, which does not cause environmental pollution shows great importance in waste management in recent years, to become a widely used method in food processing, it would be appropriate to concentrate on studies and conduct detailed research on the subject. However, an important disadvantage of this technique is expensive and needs high investments costs.

10. References

Arıcı, M. (2006). Gıda muhafazasında yüksek hidrostatik basıncın mikroorganizmalar üzerine etkisi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 3(1), 41-49.

Atamer,M. (2016). Tereyağı teknolojisi. Ankara: Sidaş Medya Ltd. Şti.

Balakrishna, A. K., Wazed, M. A., & Farid, M. (2020). A review on the effect of high pressure processing (HPP) on gelatinization and infusion of nutrients. *Molecule*s, 25(10), 2369.

Buffa, M., Guamis, B., Pavia, M., & Trujillo, A. J. (2001). Lipolysis in cheese made from raw, pasteurized or high-pressure-treated goats' milk. International Dairy Journal, 11(3), 175-179.

Chawla, R., Patil, G. R., & Singh, A. K. (2011). High hydrostatic pressure technology in dairy processing: a review. Journal of food science and technology, 48(3), 260-268.

Chopde, S. S., Deshmukh, M. A., Kalyankar, S. D., & Changade, S. P. (2014). High pressure technology for cheese processing-a review. Asian Journal of Dairy & Food Research.

ÇINAR, İ. (2018). Peynir Üretiminde Yüksek Hidrostatik Basınç Uygulamaları. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21(1), 86-91.

De la Fuente, M. A. (1998). Changes in the mineral balance of milk submitted to technological treatments. Trends in Food Science & Technology, 9(7), 281-288.

Goyal, A., Sharma, V., Upadhyay, N., Sihag, M., & Kaushik, R. (2013). High pressure processing and its impact on milk proteins: A review. Journal of Dairy Science and Technology, 2(1), 2319-3409.

Gürsoy,A. (2013). Dondurma teknolojisi. Yetişemiyen,A.(Ed.), Süt Teknolojisi (263-297). Ankara:Ankara Üniversitesi.

Hayrunnisa, Ö. Z. L. Ü., & Atassever, M. Gıdalara Yüksek Basınç Uygulaması. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 2(1).

Huppertz, T., Fox, P. F., & Kelly, A. L. (2004). Effects of high pressure treatment on the yield of cheese curd from bovine milk. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 5(1), 1-8.

Huppertz, T., Kelly, A. L., & Fox, P. F. (2002). Effects of high pressure on constituents and properties of milk. International dairy journal, 12(7), 561-572.

Huppertz, T., Smiddy, M. A., Goff, H. D., & Kelly, A. L. (2011). Effects of high pressure treatment of mix on ice cream manufacture. International Dairy Journal, 21(9), 718-726.

Huppertz,T. Smiddy,A.M. Kelly,A.L. Goff,D. (2012). High pressure processing for better ice cream. Agro Food Industry Hi Tech 23(3):22-24.

Kaletunç, G. (2009). Gıda endüstrisinde alışılmamış yöntemler. Bilim ve Teknik, 502(42), 60-63.

Koca,N. (2021). Peynir üretiminde yüksek basınç uygulamaları. Hayaloğlu,A.A. Özer,B.(Ed.), Peynir Biliminin Temelleri (407-427). Ankara:Nobel yayınevi.

Koçak,C.(2013).Peynir teknolojisi. Yetişemiyen,A.(Ed.), Süt Teknolojisi (137-173). Ankara:Ankara Üniversitesi.

Liepa, M., Zagorska, J., & Galoburda, R. (2016). High-Pressure processing as novel technology in dairy industry: A Review. Research for Rural Development, 1, 76-83.

Lopez-Fandino, R. (2006). High pressure-induced changes in milk proteins and possible applications in dairy technology. International Dairy Journal, 16(10), 1119-1131.

Merve, A. Ç. U., Yerlikaya, O., & Kınık, Ö. (2014). Gıdalarda ısıl olmayan yeni teknikler ve mikroorganizmalar üzerine etkileri. Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, (14).

Naik, L., Sharma, R., Rajput, Y. S., & Manju, G. (2013). Application of high pressure processing technology for dairy food preservation-future perspective: A review. Journal of Animal Production Advances, 3(8), 232-241.

Oğuzhan, P. (2013). Yüksek hidrostatik basınç teknolojisinin gıda endüstrisinde kullanımı. Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 205-219.

Özcan, T., & Kurtuldu, O. (2011). Sütün raf ömrünün uzatılmasında alternatif yöntemler. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 25(1), 119-129.

Özdemir, C., Demirci, M., Özdemir, S., & Sağdıç, O. Süt Sanayiinde Yüksek Basınç Uygulamaları.

Pal,M. Desta,A. Worldemariam,T. Karanfil,O. (2015). Use of High Pressure Technology on Milk and Milk Products. Bevarage & Food World, 42(10) 25-27.

Patterson.M. (2014). High-Pressure Treatment of Foods. Reference Module in Food Science, 206-212.

Rastogi, N. K., & Knorr, D. (2013). Recent developments in high pressure processing of foods. Berlin: Springer, 51-63.

Rønholt, S., Mortensen, K., & Knudsen, J. C. (2013). The effective factors on the structure of butter and other milk fat-based products . Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 12(5), 468-482.

Sakharam, P., Prajapati, J. P., & Jana, A. H. (2011). High hydrostatic pressure treatment for dairy applications. National seminarIndian Dairy Industry-Opportunities And Challenges, 2014, 176-180.

Sayın, L., & Tamer, C. E. (2014). Yüksek Hidrostatik Basınç ve Ultrasonun Gıda Koruma Yöntemi Olarak Kullanımı. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 28(1), 83-93.

Staniewski, B., Smoczyński, M., Staniewska, K., Baranowska, M., Kiełczewska, K., & Zulewska, J. (2015). Assessment of changes in crystallization properties of pressurized milk fat. Journal of dairy science, 98(4), 2129-2137.

Swelam, S. (2018). Impact of high hydrostatic pressure on composition and quality of yoghurt. Journal of Food and Dairy Sciences, 9(1), 31-35.

Trujillo, A. J., Capellas, M., Buffa, M., Royo, C., Gervilla, R., Felipe, X., ... & Guamis, B. (2000). Application of high pressure treatment for cheese production. Food Research International, 33(3-4), 311-316.

Trujillo, A. J., Capellas, M., Saldo, J., Gervilla, R., & Guamis, B. (2002). Applications of high-hydrostatic pressure on milk and dairy products: a review. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3(4), 295-307.

Tülek, Y., & Filizay, G. (2011). Gıda endüstrisinde kulanılan yüksek hidrostatik basınç sistemleri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 12(2), 225-231.

Türk Gıda Kodeksi Dondurma Tebliği, No:2004/45, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı,Ankara.

Türk Gıda Kodeksi Fermente Süt Ürünleri Tebliği, No:2009/25,Tarım ve Köyişleri Bakanlığı,Ankara.

Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak Tebliği, No:2003/34, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı,Ankara

Türk Gıda Kodeksi Tereyağı, Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler ve Sadeyağ Tebliği, No:2005/19, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı,Ankara.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 12



The Ecological Role of Hydrozoa

(Sera Övgü Kabadayı Yıldırım)

The Ecological Role of Hydrozoa

Sera Övgü Kabadayı Yıldırım
Isparta University of Applied Sciences,
E-mail:serakabadayi@isparta.edu.tr

1. Introduction

Hydrozoa is a class of phylum Cnidaria which has a two staged life cycle; benthic life form polyp and free swimming medusa. The polyp stage named as hydroid and is generally colonial. Multiple polyps are connected by 'hydrocaulii' in colonies and it is mostly surrounded by a chitin cover and proteins (Gili and Hughes, 1995). Colonies often have some division of function, with specific polyps specialized for reproduction, feeding, or defense (defensive dactylozooids, reproductive gonozooids, nutritive gastrozooids, etc.) Benthic hydrozoans are protected by a tubular exoskeleton, the perisarc is formed of an outer layer of polysaccarids such as chitin and inner layer of structural proteins. Hydrozoans are present in almost every marine habitat type, even some of them are picking harbours as a marine habitats, only a few species live in freshwater (Megina et. al., 2013). These animals are highly seasonal and annual cycle is mostly depend on temprerature (Bavestrello et. al. 2006).

Sessile benthic Hydrozoans are common member of marine rocky bottom groups. Comparison between hydroid communities on sea-walls of harbours and natural rocky bottoms showed that, less medusa containing taxa were optimized for low dispersal besides barely represented in harbour habitats. On the other hand ''Port species''; cosmopolitan large-size taxa; considerably distributed both in natural habitats and in harbours; were small, rich from non-indigenous species and short-living species. Contratily in harbour habitats has almost break even the same species richness as natural habitats (Megina et. al., 2013).

Cnidarians are famous with their venoms through stinging people at beaches. They are well known for their envenomation with their venomous organelle, cnidocyst. Phylum Cnidria members has epidermis, gastrodermis layers and between them there is mesoglea. The cnidoblast cells which contains nematocysts; are characteristic for this phylum, placed between epidermis and gastrodermis (Gili and Hughes, 1995). Most hydrozoans are carnivores some are herbivore and rarely filter-feeders, even though a few are symbiotic with algae (zooxanthellae) (Gili et. al., 2008).

Hydrozoans, particularly those exists also by a medusa stage, through their ability to feed upon fish larvae-eggs and also on the plankton that fish larvae prey, so acting as potential competitors of traded fish species (Boullion et al., 2004). The *Clytia hummelincki* example in the Mediterranean, and its producing great numbers of large medusae fed on eggs and larvae from the environment, might play an important role in the success of fish recruitment. We know that the hydroids are could be consuming from 50% to 100% of the daily production of copepods. They fed on copepods which are also prey for fish and on young fish themselves. Predation mortality and food availability are both important components for economic marine fish species when they are in their early life stage such as cod and haddock (Madin et al., 1996). However, some of the hydrozoan species can be fed on phytoplankton, protozoans, bacteria, and even dissolved organic matter (Bouillon et al., 2006). In addition to these, hydroids were rarely part of the diet of these fishes; the known predators of these cnidarians are winter flounder, juvenile cod and European eel (Avent et. al., 2001; Ayala et. al., 2018).

They have developed relationships ranging from parasitism to mutualism, with many animal groups especially those with hard shells (sponges, molluscs, crustaceans, echinoderms etc.) therefore they are mostly distributed on hard substrates (Romagnoli et al., 2014). Also, some hydrozoans (most famously the Portuguese man-o-war, *Physalis physalis*) are dangerous to humans; stinge swimmers during the summer season and caused health problems which some of them are very serious. Inevitably, the fire corals (Milleporidae) get their name from the painful sensation divers get if they touch them.

Therewithal, benthic hydrozoans are common members of fouling communities and so grow on submerged water pipes, on the hulls of ships and interfering with their function. They have also direct negative effects on human enterprises, especially on fishing and aquaculture by clogging nets, feding on both zooplankton and ichthyoplankton and power plants by clogging seawater-intake pipes (Galil, 2007; Cinar et al., 2011). Also some benthic metazoans, diatoms and zooplanktonic organisms which are smaller size from the polyp, mainly consists of the hydroid polyps diet. However, a study has been conducted investigating the massive deaths of juvenile shells in a shellfarm in China. The study find out that an ignored animal; *Eirene* sp. (Cnidaria: Hydrozoa: Eirenidae) which are small sized hydroid species were predation on the shells (Huang et al., 2020).

For hydroid polyp colonies that are stably located in the benthic region, current velocity and direction is important for their size and form of the colonies. Generally size of the polyps in the colonies inversely proportional to the flow velocity. Between shallow and upriver waters and deep-open

waters comparison on *Aglaophenia pluma* showed that in the shallow and upriver waters polyp size measured around 1.5 cm, in contrary while in open and deep waters polyp size reached around 50 cm (Gili and Hughes, 1995). Hydorid polyps can be used as indicators for monitoring studies of water masses and anthropogenic impact at the regional level (Topçu et. al., 2018). In terms of monitor and indicator species of environmental conditions in the marine habitats, benthic hydrozoans are often having a high potential (Yılmaz et. al., 2020). In addition to all this hydromedusae have been used to detect oceanic water movements as biological indicators. Several species are known as indicators of upwelling systems (Boullion et. al., 2006).

Cnidarians are very useful models for understanding the evolution comparative the complete set of RNA transcripts that are produced by the genome, and genetic regulation of developmental paths, morphogenesis, body patterning and regeneration. To reach deeper understanding into the evolution of developmental processes, larger sampling of biological diversity should be performed. Cnidaria are highly charming model organisms for investigation of morphogenetic processes and body patterning. Through all the cnidarians, hydrozoans have the complex life cycles. Their extreme diversity in terms of body plans combined with the relatively simple organization, mechanisms and development of morphogenesis makes them an ideal group to investigate the evolution of key aspects of animal development. Consequently, in the life-cycle evolution research hydrozoans are an important group. Genomic resource of Cnidaria will provide opportunities for future investigations (Kupaeva et al., 2020).

2.Conclusions

2.1.Climate Change

Climate change is a Global problem affecting the all planet in every respect. Being aware of species which constituent biodiversity could give us an opinion about the Planet Earth's health. Climate Change affects on biodiversity, marine ecosystems and species distrubitons. We can observe the results of the shifting seasons affects caused by Global warming through species. As an example; about two hydrozoan taxa; *Millepora* spp. and *Ectopleura crocea*, historical and recently collected in depth changes data showed that these two taxa migrated to deeper habitats to avoid increased temperature and thus they survived. Migration could be not only to avoid higher tempratures but also for protection from sudden temperature changes in the shallow water. So if climate change triggered the migration, this also may cause increase the invasiveness of these animal groups and start a competition for the habitat with the native species (Morri et. al., 2017).

2.2.Invasiveness

Invasive species and climate change has both negative effects on native species in terms of biodiversity. The climate change has provide advantage to invasive species over native species. For this reason, determination of how changing climate conditions are linked to population characteristic of nonnative species is staminal. For this purpose a study determined, effects of salinity and temperature changes on the growth rate of an invasive hydrozoa (*Cordylophora caspia*) population, to predict possible responses to climate change has been carried out. Consequenlty, *C. caspia* population growth increased with temperature so we could expect that it has the potential to future climate change scenarios and may later on increase its negative impact on the food web (Meek et al., 2012). For instance; the *Clytia hummelincki* first recorded in the Mediterranean in 1996 and producing great numbers of relatively large medusa might play an important role in the success of Mediterranean fish recruitment, by predation of their eggs and larvae from the environment (Bouillon et. al.,2004). Also in a recent study determined the risk of jellyfishes invasiveness in Mediterranean Sea used by ‘’Aquatic Species Invesiveness Screening Kit’’, emerged that 16 of total 45 species were classified as highly risky in term of invasiveness and the highest risk scores of AS-ISK species are *Cassiopea andromeda, Chrysaora quinquecirrha, Phyllorhiza punctata* and *Rhopilema nomadica* (Killi, et. al., 2020). Nevertheless they might have positive impact on biodiversity; since predation on the larvae of successful fish species might reduce their abundance or leave chance for the development of other fish species, so might cause increasing fish diversity (Bouillon et. al.,2004).

2.3. Symbiotic Relations

Hydroids are settle on varies of substrates such as; marine macrophytes, rocks, artifical substrates, other animal groups and even sandy bottoms. It’s very well known that they have symbiotic relations from parasitism to mutualism with algea and many other animal groups such as sponges, cnidarians, molluscs, annelids, crustaceans, bryozoans, echinoderms and tunicates (Bouillon et. al. 2004). It makes their habitat a bit complex. Symbiotic relationships play a role on hydroid polyps tentacle number, colony size and substrate selection. In contrary hydroids can effect host morphology; gorgonian *Ellisella* sp. is developed new branches for tuck up the hydroid *Ralpharia neira*. Usually, symbiotic species belongs to the Anthomedusae because of the absence of the theca, provides more plasticity for cling to the hosts. Though, Leptomedusae are certainly related with algae or sea grasses, with no observed behavioural or morphological adaptations.

Even they usually attach virgin substrates if they have other benthic animal groups as a competitor, then they attach as epibionts (Puce et. al., 2008).

It's very interesting to see that epiphytic hydroids may provide for epifauna an additional space. It turn out that hydroid abundance had a positive effect on caprellids, a study shows that Sargassum fronds with hydroid abundance are richer from caprellids. Juvenile caprellids prefer the algea with hydroids to without ones and hang on directly to the hydroids (Cunha et. al., 2018). However some diatom species such as, *Navicula* cf. *consentanea*, *Caloneis alpestris*, *Psammodictyon mediterraneum*, *Diploneis oculata*, ve *Tryblionella marginulata* var. *Subconstricta* f. *minuta* lives on hydroids as an epibiont organism (Romagnoli et al., 2014).

Plant–herbivore relations are critical for the functioning of ecosystems, especially with the inclusion of habitat-forming species. In some cultures kelp forests have an economic importance. The study showed that when hydroids epibiont on *Lessonia trabeculata*, the snail *Tegula tridentata* which is grazing on the kelps, prefer 3 or 4 times lover then without hydroids. The presence/absence of hydroids could be critical in point of herbivory pressure. When hydroids epibiont on kelps they have protection from the herbivores. The kelp-hydroid mutualistic relationship can change the interactions kelp-herbivore. As a result of this study we can say that hydroids can be the key factor for kelp productivity (Gonzales-duarte et. al., 2020). In contrary epibionts may cause loss of kelp biomass, through increased friction and drag, decreased resiliance, light retention and mechanical damage. Besides, when hyroids settle on the kelps as an epibiont, due to curroption of kelp tissue, epibionts can make the biomass unsuitable for human consumption. (Matsson et al., 2019).

Cnidarians create especially shallow water epibenthic communities. In tropical regions they are the main ''frame-builders'' of coral reefs. They are zoned depend on their ecological requirements with number of biotic and abiotic factors. However, there is less information about cnidarian zonation in tropical waters when devoid of coral reefs (Morri and Bianchi, 1995). The occurrence of hydrozoans on corals showing signs of different health conditions (i.e., algal overgrowth, bleaching, corallivory, and some other coral diseases). After assessed for geographical, ecological, and co-evolutionary factors, signs of corallivory and disease are considerably lower in coral colonies hosting hydrozoans than in hydrozoan-free corals. These informations has significant outcomes for understanding of the ecology of coral reefs, and for their conservation in the current stiuation of global climate change, because it showed that scleractinians could protect from stresses caused by warming water temperatures with symbiotic hydrozoans (Montano et al., 2017).

If we have a look on relations with fish, a study focusing on the relationship between two deep-sea fish and large sessile invertebrates. The study compiled using over twenty years of unpublished in situ observations and data, comprising 127 *Lappanella fasciata* (Labridae) and 15 *Benthocometes robustus* (Ophiididae), were collected. These observations proved that these two fish species associations with cold water corals and some large hydrozoans. It turns out that the labrids prefer areas with large sessile invertebrates mostly hydroids. These, included hydrozoans (Polyplumaria flabellata, Nemertesia antennina), cold water corals, and less often sponges. Thus, we can say that hydroid and cold water coral gardens are important habitats for both fish species (Pereira et al., 2017).

2.4. Biofouling

Hydrozoans are mostly tiny animals to be likely as insignificant compared to other visible groups. Mostly they attach to the plastic ropes, ship hulls, piers and other artifical substrates in the marine habitats. They cause problems to the fishermans by attaching the ship hulls so they use antifouling paints. Yet they are a well known biofouling organism; they are more problematic in aquaculture facilities. Biofouling is a very well known problem in marine fish and mussel aquaculture, can cause many negative effects on the hydrodynamic behavior of the aquaculture facility (Wei-bi et al., 2018). Especially around Norvay; the direct health problems such as amoebic gill disease seen on cultured salmonids caused by the hydroid *Ectopleura larynx* to the gills of cultured *Salmo salar* and it is one of the best known problematic biofouling species in Norwegian and also Irish finfish farms (Guenther et. al. 2009; Baxter et. al., 2012, Bloecher et. al., 2018). For elimination *E. larynx* from cage nets like washing them with high pressured water, letting dry the nets or changing the nets after fouling season unfortunately unable to eliminate fouling from the fish farms. Also different surface wettabilities (hydrophilicity–phobicity) and microtopographies tried and both weren't effective for prevent settlement of the *E. Larynx* (Bloecher et. al., 2013). Considering lots of solutions tried and failed, even so studies are ongoing because its causing the financial loss.

Both the accumulation of anthropogenic marine debris (AMD) and the invasion of non-indigenous marine species (NIMS) are common problems in coastal urban ecosystems. The most seen biofouling taxa are hydroids on the plastic ropes present on beaches. Campbell (2017), found that plastic ropes that also using in marine aquaculture has biosecurity risk by spread of non indigenous species by rafting. In summer swimmers stinging by cnidarians is common problem that caused health problems. The study about *Pennaria disticha* which is a benthic hydrozoan belonging to Cnidaria phylum, showed

that envenomations result in local tissue reactions on human skin like edema, erythema, piloerection, necrosis, and localized lymphadenopathy (Tezcan and Sarp, 2013). From the aspect of biodiversity that manage the size and effect of ecosystem processes and features, the richness of species, functional groups, or genotypes are cruical. In addition to these, biodiversity also has economic values, protecting biodiversity is essential for providing goods and services to human society (Gamfeldt et.al., 2008).

2.5. Human Health

In Generally the marine organisms, even though their variety and abundance, had a limited pharmacological interest until some of the marine source were noticed to apply against human pathologies affecting the endocrine, cardiovascular, nervous and immune systems and use successfully as antiplatelet, antiinflammatory, cytotoxic or antitumoral either on infectious diseases. Some of them are currently in preclinical, I and/or II phase trials. As an example, the venom of the scyphozoan *Cassiopea xamachana* induced to growth and incidence of SNC tumors and also Ehrlich ascites tumors vaccined mice trials showed tumors inhibited by extracts of tissues from soft coral and jellyfish. The venoms are mainly consist of peptides, proteins and other pharmacologically important substances, therefore, as proved by the reaction of laboratory trials on animals, venoms can act on human system like antigens, hence provoke a defensive reaction by the immune system with specific antibodies and activation of the "memory" phenomenon. Presumably ''cytolytic proteins, peptidic sodium channel neurotoxins, and non-peptidic toxins'' have been discovered in Cnidaria (D'Ambra and Lauritano, 2020). Also the treatment with jellyfish extract could induce the cancer cells which is one of the most common diseases of the age. Experiments showed the extracts of *Aurelia aurita* medusa also highly inhibit and cytotoxic to leukemia, lung carcinoma and breast adenocarcinoma cells (Mariottini and Pane, 2010).

Despite everyhing, marine invertebrates also could be a rich source of small antiparasitic compounds. As an example case; Chagas disease (CD), also known as American Trypanosomiasis, is an infection caused by the *Trypanosoma cruzi* (Kinetoplastida, Trypanosomatidae) which is a protozoan hemoflagellate. World Health Organization reported that 8 million people are infected with *T. cruzi* and around 7000 deaths are counted per year. In the recent studies, the chemical extract from the marine hydroid *Macrorhynchia philippina* (Hydrozoa: Cnidaria) afforded the isolation and structural characterization of the carotenoid isololiolide and it is rapidly leading that parasite to death. That chemical gives expactions about the treatment for future against Chagas disease or even visceral leishmanias (Lima et al. 2019).

To say the last, Hydrozoans cause problems such as; biofouling, diseases, treat to native species (through invasiveness) and economic loss but also could be a solution for many human diseases in the future and protect and provide advantage to coral reefs and kelp forests which are endangered by climate changes. Hydrozoans are also under pressure of the climate change like all other animal groups. Besides all these so many information about this animal group is awaiting to be discovered.

3. References

Alvareze,, H., Aguilar, R., . . . Porteiro, F. (2017). Cold-water corals and large hydrozoans provide essential fish habitat for Lappanella fasciata and Benthocometes robustus. *Deep-Sea Research Part II, 145*, 33-48.

Avent, S. R., Bollens, S. M., Butler, M., Horgan, E., & Rountree, R. (2001). Planktonic hydroids on Georges Bank: ingestion and selection by predatory "shes. *Deep-Sea Research II*(48), 673-684.

Bavestrello, G., Puce, S., Cerrano, C., Zocchi, E. & Boero, N. (2006). The problem of seasonality of benthic hydroids in temperate waters. *Chemistry and Ecology, 22(1)*, 197–205.

Baxter, E. J., Sturt, M. M., Ruane, N. M., Thomas, K. D., McAllen, R., & Rodger, H. D. (2012). Biofouling of the hydroid Ectopleura larynx on aquaculture nets in Ireland: İmplications for finfish health. Fish Veterinary Journal(13), 17-29.

Bi, C.-W., Zhao, Y.-P., Dong, G.-H., Wu, Z.-M., Zhang, Y., & Xu, T.-J. (2018). Drag on and flow through the hydroid-fouled nets in currents. Ocean Engineering, 161, 195-204.

Bloecher, N., de Nys, R., Poole, A. J. & Guenther, J. (2013). The fouling hydroid *Ectopleura larynx*: a lack of effect of next generation antifouling technologies. *Biofouling, 29(3)*, 237–246.

Bloecher, N., Powell, M., Hytterød, S., Gjessing, M., Wiik-Nielsen, J., Mohammad, S. N. & Gjevre, A. G. (2018). Effects of cnidarian biofouling on salmon gill health and development of amoebic gill disease. PLoS ONE, 13(7), 1–18.

Bouillon, J., Medel, M. D., Pagès, F., Gili, J.-M., Boero, F., & Gravili, C. (2004). Fauna of the Mediterranean Hydrozoa. *Scıentıa Marına, 68*(2), 5-438.

Campbell, M. L., King, S., Heppenstall, L. D., van Gool, E., & Martin, R. (2017). Aquaculture and urban marine structures facilitate native and non-indigenous species transfer through generation and accumulation of marine debris. *Marine Pollution Bulletin, 123*, 304-312.

Cunha, F. A., Maruyama, P. K., Jacobucci, G. B., (2018) Epiphytic hydroids (Cnidaria, Hydrozoa) contribute to a higher abundance of caprellid amphipods (Crustacea, Peracarida) on macroalgae. Hydrobiologia, 808:251–264.

D'Ambra, I., & Lauritano, C. (2020). A Review of Toxins from Cnidaria. *Marine drugs, 18*(507), 1-28

Gamfeldt, L., Hillebrand, H., & Jonsson, P. P. (2008). Multiple functions increase the importance of biodıversıty for overall ecosystem functioning. *Ecology, 89*(5), 1223-1231.

Gili, J.-M., & Hughes, R. G. (1995). The Ecology of Marine Benthic Hydroids. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review*(33), 351-426.

Gili, J. M., Duro, A., Garcia-Valero, J.,Gasol, J. M., Rossi, S., (2008) Herbivory in small carnivores: benthic hydroids as an example. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 2008, 88(8), 1541–1546.

Gonzalez-Duarte, M. M., Cesar , M., & Subida, M. D. (2020). Anti-herbivory protection by mutualism in marine ecosystems: The case of kelps and hydroids. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*(235), 1-10.

Guenther, J., Misimi, E., & Sunde, L. M. (2010). The development of biofouling, particularly the hydroid Ectopleura larynx, on commercial salmon cage nets in Mid-Norway. *Aquaculture,* 300, 120-127.

Huang, Y., Fu, J., Shi, Y., Wang, Y., Cui, Q., & Song, X. (2020). Predation behaviour of millimetre-sized hydrozoan polyps on early ivory shell juveniles. Journal of the Marine, 1-7. Doi:https:// doi.org/10.1017/S0025315420000788

Killi, N., Tarkan, A. S., Kozic, S.,. Copp, G. H., Davison, P. I., Vilizzi, L., (2020) Risk screening of the potential invasiveness of non-native jellyfishes in the Mediterranean Sea,Marine Pollution Bulletin,Vol. 150,110728, ISSN 0025-326X,

Kupaeva, D., Konorov, E., & Kremnyov, S. (2020). De novo transcriptome sequencing of the thecate colonial hydrozoan, Dynamena pumila. Marine Genomics, 51, 100726.

Lima, M. L., Romanelli, M. M., Borborema, S. E., Johns, D. M., Migotto, A. E., Lago, J. G., & Tempone, A. G. (2019). Antitrypanosomal activity of isololiolide isolated from the marine hydroid Macrorhynchia philippina (Cnidaria, Hydrozoa). Bioorganic Chemistry, 89, 103002.

Madin, L. P., Bollens, S. M., Horgan, E., Butler, M., Runge, J., Sullivan, B. K., . . . Clarke, M. E. (1996). Voracious planktonic bydroids: unexpected predatory impact on a coastal marine ecosystem. Deep-Sea Research II, 43(7-8), 1823-1829.

Mariottini, G. L., & Pane, L. (2010). Mediterranean Jellyfish Venoms: A Review on Scyphomedusae. Marine Drugs, 8, 1122-1152.

Matsson, S., Christie, H., & Fieler, R. (2019). Variation in biomass and biofouling of kelp, Saccharina latissima, cultivated in the Arctic, Norway. *Aquaculture*(506), 445-452.

Meek, M. H., Wintzer, A. P., Wetzel, W. C., & May, B. (2012). Climate Change Likely to Facilitate the Invasion of the Non-Native Hydroid, Cordylophora caspia, in the San Francisco Estuary. *PLoS ONE, 7*(10), e46373.

Megina,C., Gonzales- Duarte, M. M., Lopez- Gonzales, P. J., Piraino, S., (2013) Harbours as marine habitats: hydroid assemblages on sea-walls compared with natural habitats. Marine Biology 160:371–381

Montano, S., Fattorini, S., Parravicini, V., Berumen, M. L., Galli, P., Maggioni, D., . . . Strona, G. (2017). Corals hosting symbiotic hydrozoans are less susceptible to predation and disease. *Proc. R. Soc. B*(284), 20172405.

Morri, C., Bianchi, C. N.,(1995) Cnidarian Zonation at Ilha do Sal (Arquipélago de Cabo Verde) Beiträge zur Paläontologie, **20**: 41-49. 6 Figures, 4 Tables, Wien.

Morri, C., Bianchi,C. N., Di Camillo,C. G., Ducarme,F., Bavestrello W. R. A. & G.(2017) Global climate change and regional biotic responses: two hydrozoan tales, Marine Biology Research, 13:5, 573-586, DOI: 10.1080/17451000.2017.1283419

Puce, S., Cerrano, C., Di Camillo, C. G. & Bavestrello, G. (2008). Hydroidomedusae (Cnidaria: Hydrozoa) symbiotic radiation. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 88(8)*, 1715–1721.

Šuput, D. (2011,). Interactions of Cnidarian Toxins with the Immune System. *Inflammation & Allergy - Drug Targets, 10*, 429-437.

Tezcan, Ö. D., & Sarp, S. (2013). An unusual marine envenomation following a rope contact: A report on nine cases of dermatitis caused by Pennaria disticha. *Toxicon*(63), 125-128.

Topçu, N., Martell, L., Yılmaz, İ., & İşinibilir, M. (2018). Benthic Hydrozoans as Potential Indicators of Water Masses and Anthropogenic Impact in the Sea of Marmara. *Mediterranean Marine Science*(19).

Yılmaz, I., Martell, L., Topçu, N., & İşinibilir, M. (2020). Benthic hydrozoan assemblages as potential indicators of environmental health in a mediterranean marine protected area. *Mediterranean Marine Science, 21*(1), 36-46.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 13



Açık Kuantum Sisteminde Çarpışma Modeli ve Kuantum Sınıflandırıcı

(Ufuk Korkmaz, Deniz Türkpençe)

Açık Kuantum Sisteminde Çarpışma Modeli ve Kuantum Sınıflandırıcı

Ufuk Korkmaz[1], Deniz Türkpençe[2]
[1]*Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye;*
E-mail: ufukkorkmaz@itu.edu.tr
[2] *Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye,*
E-mail: dturkpence@itu.edu.tr

1. Giriş

Günümüzde yapay zekâ ve makine öğrenmesi alanları ve potansiyel uygulamaları son derece önemli noktalara ulaşmıştır. Bilgisayar teknolojisinin ve işlem kapasitesinin güçlenmesi ile birlikte son zamanlarda önemli uygulamalara imza atan yapay zekâ teknolojilerinin kuantum bilgisayarlarla birlikte gücünün katlanması beklenmektedir. Ne var ki, mevcut kuantum bilgisayarları günümüz itibariyle gürültülü ara bölge (NISQ) denen bir evrede bulunmakta ve bu durum ideal algoritmaların uygulanmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, bu ara bölgede, açık kuantum sistemlerde dahil olmak üzere çeşitli hibrit çözümler üzerinde durulmaktadır.

Yapay sinir ağları, makine öğrenmesinin önemli yapılarından biri olmakla birlikte ikili sınıflama, yapay sinir ağları için temel alt görevlerden biridir. Bu bölümde kuantum bilgisini ikili sınıflayan ve açık kuantum sistem ilkelerine dayanan bir protokolle ilgili çalışmaları takdim etmekteyiz. İkili sınıflama protokolleri kuantum devre modelinde çoklu kuantum mantık kapıları gerektirdiğinden hataya en açık protokollerdir. Bu yüzden açık sistem dinamiği ile önerilen ikili sınıflama protokolünün bir kuantum bilgisayarında hibrit bir şekilde kullanılması olası bir kuantum yapay zekâ algoritmasının performansını arttırması beklenebilir.

Girdi verilerinin ağırlıklı bir kombinasyonu verildiğinde çıktı olarak ikili sınıflandırma sonucu veren veri sınıflandırması için en basit model, Rosenblatt tarafından tanıtılmıştır (Rosenblatt, 1958). Günümüzde ikili sınıflandırma, makine öğrenimi algoritmalarında gerçek dünya problemlerini uygulamak için temel bir alt rutin olarak kullanılmaktadır (Lorena vd., 2009; Galar vd., 2011). Giderek artan sayıda çalışma, makine öğreniminde kuantum hesaplamanın bilinen avantajlarından yararlanmanın çeşitli yollarını öngörmektedir (Banchi vd., 2016; Huang vd., 2021; Lloyd ve Weedbrook, 2018; Rebentrost vd., 2014; Schuld vd., 2014). Kuantum algoritmalarında uygulanacak üniter kapılar aracılığıyla kuantum sınıflandırıcıları önerme konusunda rapor edilmiş çalışmalar bulunmaktadır (Abbas vd., 2020;

Mangini vd., 2021; Schuld vd., 2015; Tacchino vd., 2019; Torrontegui ve García-Ripoll, 2019; Yamamoto vd., 2018). Bununla birlikte, optimize edilmiş zamana bağlı kontrol gerektiren üniter kapılar tarafından çok sayıda giriş için klasik bilgiyi kuantum kaydına kodlamak zor bir görev haline gelir.

Dağıtıcı (Dissipative) kuantum hesaplamanın, kuantum hesaplamanın devre modeline eşdeğer olduğu gösterilmiştir (Verstraete vd., 2009). Dağılım destekli yöntemler, kuantum rezervuar mühendisliği (Poyatos vd., 1996) olarak adlandırılan, uyarlanmış kuantum durumları elde etmenin bir yolu olarak kullanılabilir (Altintas, 2014; Du vd., 2021; Marshall vd., 2019; Wang ve Gertler, 2019). Ayrıca, kuantum rezervuarlarının sisteme bilgi ileten iletişim kanalları olarak okunabileceğine işaret eden çalışmalarda bulunmaktadır. (Blume-Kohout ve Zurek, 2005; Zwolak ve Zurek, 2017).

Yukarıdaki fikirlerden ilham alarak, bilgi ortamlarında çalışan tek bir kübitin açık kuantum sınıflandırıcı olarak öneriyoruz. Belirli parametrelere sahip saf kuantum durumlarında idealize edilmiş kübitler olduklarını varsaydığımız için bu ortamlara bilgi rezervuarları adını veriyoruz (Deffner, 2013; Deffner ve Jarzynski, 2013). Önerilen şemada, farklı bilgi rezervuarlarına zayıf bir şekilde bağlanmış bir araştırma kübiti, tüketen bir süreçten geçer. Sınıflandırma sonucu, açık kuantum evriminin bir sonucu olarak sonda kübitinin kararlı durumunda kodlanmasına imkân sağlar.

Böyle bir planın mevcut son teknolojide uygulanabilir olduğunu sayısal olarak zaten göstermiştik (Korkmaz vd., 2021; Korkmaz ve Türkpençe, 2022; Türkpençe vd., 2019). Bununla birlikte, kuantum sınıflandırıcının çalışma prensibi, kuplaj oranları (ağırlıklar) ve rezervuar bilgi parametreleri (kuantum özellikleri) açısından açıkça tanımlanmalıdır. Böyle bir tanım, özellikle önerilen sınıflandırıcı, ileri beslemeli kuantum ağının bir parçası olduğunda öğrenme ve eğitim süreçleri için gereklidir.

Bu amaçla, tekrarlanan etkileşim sürecine dayalı bir çarpışma kuantum master denklemi geliştiriyoruz (Korkmaz ve Türkpençe, 2022). Özellikle mevcut problemimizde olduğu gibi rezervuar durumlarının açıkça tanımlanması gerektiğinde, açık kuantum dinamiklerini tanımlamada, çarpışma modelleri (Nagaj vd., 2002; Scarani vd., 2002; Vacchini, 2014; Ziman vd., 2002) son derece yararlı hale geldi. İndirgenmiş dinamiklerle, sınıflandırma sonucunun kodlandığı sonda kübiti için master denklemin kararlı hal çözümünü elde ederiz. Kuantum dinamik haritalarının (Filippov vd., 2017; Kołodyński vd., 2018; Wolf ve Cirac, 2008) toplanabilirliği ve bölünebilirliği, zamana bağlı kontrol olmaksızın herhangi bir sayıda girdi verisi verildiğinde çarpışma dinamikleri tarafından kararlı durum çıktısına izin verir.

Analitik sonuçlarımızda, önerilen sınıflandırıcının rezervuar parametreleri açısından çalışma prensibini ve ayrıca sonda kübitinin rezervuarlara bağlanma katsayılarını elde ettik. Durağan durumdaki sonda kübitinin gözlenebilirlerinden birinin, farklı kuantum bilgi rezervuarlarının parametrelerinin ağırlıklı kombinasyonları olarak ifade edilebileceğini göstererek, kuantum bilgisinin bilgi rezervuarlarından açık kuantum sistemine transferini dile getirdik.

2. Klasik Sınıflandırma

İkili sınıflandırma, $\mathcal{X}$ soyut özellik uzayından bir dizi ikili etikete bir eşlemeyi gösteren bir sınıflandırma kuralı geliştirmeyi amaçlayan denetimli öğrenme problemlerinin bir alt rutinidir

$$\mathcal{X} \to \{0,1\}. \tag{1}$$

Burada $\mathcal{X}$, $\mathcal{D} = (\mathcal{X}, \mathcal{Y})$ eğitim kümesinin girdi veri alanı anlamına gelir; $\mathcal{Y}$, ise ifade edilen ikili etiketlere karşılık gelen çıktı veri alanıdır. Eğitim seti şu şekilde de ifade edilebilir:

$$(\mathcal{X}, \mathcal{Y}) = \{(\boldsymbol{x_i}, \boldsymbol{y_i})\}^{\boldsymbol{M}} \tag{2}$$

M öğeleri ile ilişki bu çiftler, $\boldsymbol{x_i}$, sınıflandırılmamış girdi verilerini temsil eden bir vektör iken; $\boldsymbol{y_i}$ ise $\boldsymbol{x_i}$'ye karşılık gelen çıkış vektörünü temsil eder. Girdi özelliği verileri N boyutlu gerçek uzayda bir vektördür. Bu nedenle ikili sınıflandırma $\mathbb{R}^N \to \{0,1\}$ haritasını tanımlar.

Pratik uygulamalarda, yapay sinir ağları gibi matematiksel modeller aracılığıyla ikili sınıflandırma yapılmaktadır. Yapay sinir ağlarının temel işlem birimi olan perseptron, en basit ikili sınıflandırıcıdır (Rosenblatt, 1958). Biyolojik bir nörondan esinlenen ikili sınıflandırma modeli, $\boldsymbol{x} = [\boldsymbol{x_1}, \cdots \boldsymbol{x_N}]^{\boldsymbol{T}}$, girdi bilgisini karşılık gelen vektör ile $\boldsymbol{w} = [\boldsymbol{w_1}, \cdots \boldsymbol{w_N}]^{\boldsymbol{T}}$ağırlık vektörünü temsil eden bu vektörler açısından $z = f(\boldsymbol{x^T w})$ olarak tanımlanır. Burada f, sınıflandırma kuralının belirlenmesinde önemli rolü olan lineer veya lineer olmayan aktivasyon fonksiyonudur. Model, $z = f(\boldsymbol{x^T w}) \geq 0$ ise $z \equiv 0$ değilse $z \equiv 1$ olarak sınıflandırmayı gerçekleştirir.

3. Açık Kuantum Modeli

Klasik ikili sınıflandırma modeli, girdi veri örneklerinin ağırlıklı bir kombinasyonunu

$$\boldsymbol{x^T w} = \sum_{\boldsymbol{i}} \boldsymbol{w_i x_i} \tag{3}$$

şeklinde kabul eder. Bu klasik bakış açısından motive olarak, modelimizi, her biri sistemin farklı bir rezervuara bağlanmasını temsil eden kuantum dinamik haritaların doğrusal kombinasyonlarına dayalı olarak

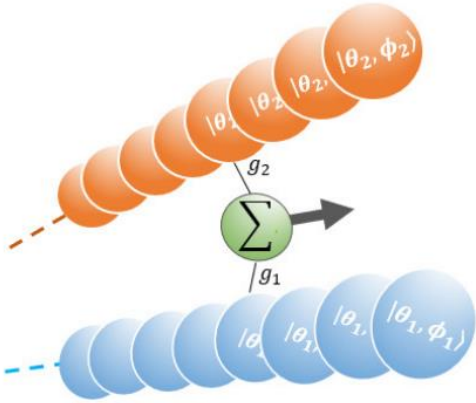
$$\Lambda_t[\varrho_0] = \sum_i P_i \Phi_t^{(i)}[\varrho_0] \tag{4}$$

şeklinde oluşturuyoruz. Burada ϱ_0, çıktı verilerinin okunduğu sonda kübitini ve P_i ise sistemin her bir rezervuardan deneyimleme olasılığını karakterize eden pozitif bir sayıyı ifade eder.

Denklem (2)'deki her harita

$$\Phi_t^{(i)}[\varrho_0] = Tr_{\mathcal{R}_i}\left[U_t\left(\varrho_0 \otimes \varrho_{\mathcal{R}_i}\right)U_t^{\dagger}\right] \tag{5}$$

$\varrho_{\mathcal{R}_i}$'nin $i.$ rezervuarın kuantum durumu olduğu ve U_t'nin hem sistem hem de rezervuar serbestlik dereceleri üzerinde hareket eden üniter yayıcı olduğu, tamamen pozitif iz koruyan (CPTP) kuantum dinamik haritası ile karakterize edilir. Ayrıca, t ve $s \geq 0$ için $\Phi_{t+s} = \Phi_t(\Phi_s[\varrho])$ tam pozitifliği (CP) sağlayan bir dinamik haritaya, CP bölünebilir harita denir. Denklem (4)'ün denklem (3)'ün açık kuantum eşdeğeri olduğunu ve yalnızca kuantum dinamik haritaların toplama ve bölünebilirlik koşullarını (Filippov vd., 2017; Kołodyński vd., 2018; Wolf ve Cirac, 2008) sağladığında geçerlidir. Kuantum dinamik haritaların bölünebilirlik koşulunun yanı sıra tam pozitifliğin zayıf eşleşme koşulu sağlandığında geçerli olduğu bildirilmiştir (Filippov vd., 2017). Modelimizi daha iyi anlamak için iki önemli noktaya dikkat etmemiz gerekir. İlk olarak, önerilen sınıflandırıcının dinamiklerini, bir sonda kübitinin, sonlu bir τ süresine sahip bir rezervuarın birbirinin aynı ve etkileşmeyen birimleri ile sırayla etkileşime girdiği bir çarpışma modelini tanımlıyoruz (Şekil 1).



Şekil 1: Önerilen modelin şematik gösterimi. Bir sonda kübiti, g_i bağlantı kuvvetlerine (kuplaj katsayılarına) sahip iki bilgi deposunun özdeş birimleriyle sırayla etkileşime girer. Rezervuar parametrelerinin ağırlıklı kombinasyonu cinsinden ikili sınıflandırma sonucu, kararlı durumda kodlanır (Korkmaz ve Türkpençe, 2022).

İkinci olarak, bu rezervuarlara, çarpışma modelinin tanımını takiben belirli parametrelerle idealize edilmiş özdeş kübitlerden oluşan bilgi rezervuarları diyoruz. Bu tanımlamalara göre, tüm sistemin ilk kuantum durumu $\varrho(0) = \varrho_S(0) \otimes \varrho_{\mathcal{R}_i}$ olarak okunur. Yukarıda belirtildiği gibi, her bilgi deposu,

$$\varrho_{\mathcal{R}_i} = \bigotimes_{k=1}^{n} \varrho_k(\theta_i, \emptyset_i) \tag{6}$$

özdeş ve saf kuantum durumlarında birbirleri ile etkileşmeyen kubitlerin bir dizisidir (bkz. Şekil 1). Burada $\varrho_k(\theta_i, \emptyset_i)$, $i.$ bilgi rezervuarının $k.$ alt birimidir. Sistem ile $i.$ bilgi rezervuarının Hamiltoniyeni $H = H_0 + H_{int}$ olarak aldığımızda; burada serbest terimleri

$$H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}\sigma_0^z + \frac{\hbar\omega_i}{2}\sum_{i=1}^{n}\sigma_{k_i}^z \tag{7}$$

ifade ederken; etkileşim terimi ise

$$H_{int} = \hbar\sum_{i=1}^{n} g_i\left(\sigma_0^+\sigma_{k_i}^- + H.c.\right) \tag{8}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hbar$, Planck sabiti, σ^z, Pauli-z operatörü, σ^+ ve σ^-, sırasıyla Pauli yükseltme ve indirgeme operatörleridir. Basitlik için sonda kübit frekansını ve rezervuar kübit frekanslarını $(\omega_0 = \omega_i)$ eşit olarak belirledik. Ayarlanabilir bir parametre olduğunu varsaydığımız çiftlenim oranını g ile gösteriyoruz. Ayrıca, zayıf eşleşme rejiminde olmamız

koşuluyla, sonda kübitinin her bir rezervuara bağlanmasının, denklem (4)'de gösterildiği gibi ilgili rezervuardan deneyimlenen $g_i \propto P_i$ olasılığını belirlemektedir. Çarpışma modeli aracılığıyla dinamik haritaları tanımlamak için Denklem (5)'i basamaklı kısmi iz işlemleri olarak yeniden düzenleyerek

$$\Phi_{n\tau}^{(i)}[\varrho_0] = Tr_n\left[U_{0i_n}\cdots Tr_1\left[U_{0i_1}\left(\varrho_0 \otimes \varrho_{\mathcal{R}_{i_1}}\right)U_{0i_1}^{\dagger}\right]\otimes\cdots\otimes\varrho_{\mathcal{R}_{i_n}}U_{0i_n}^{\dagger}\right] \quad (9)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada, $U_{0i_n} = exp\left[-iH_{0i}^{k}\tau\right]$, hem sistem hem de rezervuar kübitleri üzerinde etkili olan üniter yayıcıdır ve $n\tau$, n çarpışma için geçen süredir. Genel olarak n, sonda kübitini kararlı duruma getirmek için yeterince büyük sonlu bir sayıdır. Kuantum rezervuarı, sonlu sıcaklığa sahip bir termal durumda olduğunda, bağlı sonda kübitinin dengelenmiş kuantum durumu, rezervuar durumuyla aynı hale gelir. Bu durum, kuantum 'homojenizasyon' olarak adlandırılır (Scarani vd., 2002). Problemimizde, rezervuar birimleri saf kuantum durumundadır ve dengelenmiş sonda kübiti, tüketen süreçlerde karışık durağan durumlar verdiği için bu saf durumlarla aynı olamaz. Bununla birlikte, kuantum bilgisinin dağılan aktarımı, analitik sonuçlarda gösterilen bilgi deposunun genlik parametresi θ_i aracılığıyla gerçekleştirilecektir. Bu nedenle, sınıflandırılacak rezervuar bilgilerinin genlik parametrelerini kullanarak önerilen modelin sınıflandırma kuralını geliştiriyoruz.

4. Kuantum Master Denklemi

Mikromaser teorisi geçmişte ışık-madde etkileşimlerini deneysel olarak anlamada aydınlatıcı bir araştırma alanı açmıştır (Cresser, 1992; Filipowicz vd., 1986). Günümüzde bu teori, tekrarlanan etkileşimlere dayalı açık kuantum dinamiğinin incelenmesi kapsamında yeniden gözden geçirilmektedir (Strasberg vd., 2017). Açık bir kuantum sınıflandırıcı modeli önermek için tekrarlanan etkileşimlere dayanan mikromaser benzeri bir master denklem geliştiriyoruz (Liao vd., 2010; Román-Ancheyta vd., 2019). Sınıflandırıcının analitik çalışma prensibinin mikromaser benzeri bir master denklem ile standart çarpışma modeline dayalı olarak türetilmesi, modelimizin gerçekçi fiziksel sistemlerle uygun bir bağlantı kurmasını sağlar. İlk olarak, etkileşim resminde ($\hbar = 1$) çarpışma modeli $U(\tau) = exp[-iH_{int}\tau]$'nun üniter yayıcısını H_0'a göre değerlendiriyoruz. Üniter zaman-evrimi operatörünü $U(\tau) = exp[-iH_{int}\tau] = exp[-i\tau\mathfrak{U}]$ şekilinde ifade edelim. Burada

$$\mathfrak{U} = \sum_{i=1}^{N} g_i(\sigma_0^{+}\sigma_i^{-} + H.c.) \quad (10)$$

olmak üzere τ'ya göre ikinci mertebe yaklaşıklığa göre üniter yayıcıyı elde ediyoruz. Yani $exp[A] = \mathbb{1} + A + \frac{A^2}{2!} + \cdots$ şeklinde ikinci dereceden yaklaşıklığı kullanacağız. O halde,

$$U(\tau) \cong \mathbb{1} - i\tau\mathfrak{U} - \frac{(\tau\mathfrak{U})^2}{2} \tag{11}$$

şeklinde üniter yayıcıyı elde ederiz. $\mathfrak{U} = \sum_{i=1}^{N} g_i(\sigma_0^+\sigma_i^- + \sigma_0^-\sigma_i^+)$ ve $\mathfrak{U}^2 = \sum_{i=1}^{N} g_i(\sigma_0^+\sigma_i^- + \sigma_0^-\sigma_i^+) \otimes \sum_{i=1}^{N} g_i(\sigma_0^+\sigma_i^- + \sigma_0^-\sigma_i^+)$ ifadelerini denklem (11)'de yerine yazdığımızda üniter yayıcı

$$U(\tau) = \mathbb{1} - i\tau\left(\sigma_0^+ J_{g_i}^- + \sigma_0^- J_{g_i}^+\right) - \frac{\tau^2}{2}\left(\sigma_0^+\sigma_0^- J_{g_i}^- J_{g_i}^+ + \sigma_0^-\sigma_0^+ J_{g_i}^+ J_{g_i}^-\right) \tag{12}$$

şeklinde ifade ederiz. Burada $J_{g_i}^{\pm} = \sum_{i=1}^{N} g_i\sigma_0^{\pm}$, g_i ile ağırlıklandırılmış toplu (collective) operatörlerdir. $\mathfrak{U}$ ve $\mathfrak{U}^2$ operatörlerini matris formunda

$$\mathfrak{U} = \begin{bmatrix} & J_{g_i}^- \\ J_{g_i}^+ & \end{bmatrix} \tag{13.a}$$

$$\mathfrak{U}^2 = \begin{bmatrix} J_{g_i}^- J_{g_i}^+ & \\ & J_{g_i}^+ J_{g_i}^- \end{bmatrix} \tag{13.b}$$

yazabiliriz. Denklem (13.a) ve (13.b)'yi denklem (11)'de yerine yazdığımızda

$$U(\tau) = \begin{bmatrix} \mathbb{1} - \frac{\tau^2}{2} J_{g_i}^- J_{g_i}^+ & J_{g_i}^- \\ J_{g_i}^+ & \mathbb{1} - \frac{\tau^2}{2} J_{g_i}^+ J_{g_i}^- \end{bmatrix} \tag{14}$$

Denklem (12)'de ifade edilen zaman-evrim operatörünün matris formunu elde ederiz.

Rezervuar durumları her etkileşimden sonra ilk durumlarına sıfırlandığından, tüm sistemin $\varrho(t) = \varrho_0(t) \otimes \varrho_{\mathcal{R}_i}$ şeklinde çarpanlarına ayrıldığı varsayılır. Poisson süreci ile tanımlanan üniter etkileşimleri mikromaser teorisi kapsamında inceliyoruz. Sistemin dinamiği, δt zaman aralığında

$$\varrho(t + \delta t) = r\delta t U(\tau)\varrho(t)U^{\dagger}(\tau) + (1 - r\delta t)\varrho(t) \tag{15}$$

ifade edilir. Burada $r\delta t$, Poisson oranı r'de bir etkileşim olayının olasılığını ve $1 - r\delta t$, etkileşimsiz bir durumun olasılığını verir. Sonda kübitinin dinamiklerini tanımlayan master denklem, $\delta t \to 0$ limitinde

$$\lim_{\delta t \to 0} \frac{\varrho(t + \delta t) - \varrho(t)}{\delta t} = \dot{\varrho}_0(t) = rU(\tau)\varrho(t)U^{\dagger}(\tau) - r\varrho(t) \tag{16}$$

elde edilir. Denklem (16) master denklem formunu alır.

$$\dot{\varrho}_0(t) = rTr_{\mathcal{R}_i}[U(\tau)\varrho(t)U^{\dagger}(\tau) - \varrho(t)] \tag{17}$$

Denklem (11)'i $U(\tau) \cong \mathbb{1} - U_1(\tau) - U_2(\tau)$ şeklinde tekrar düzenleyelim. Burada $U_1(\tau) = i\tau\mathfrak{U}$ ve $U_2(\tau) = \frac{(\tau\mathfrak{U})^2}{2}$'dir. Bu ifadeyi denklem (17)'de yerine yazdığımızda denklem (18)'i elde ederiz.

$$\dot{\varrho}_0(t)rTr_{\mathcal{R}_i}\big[U_1(\tau)\varrho(t)U_1^{\dagger}(\tau) - U_1(\tau)\varrho(t) - U_2(\tau)\varrho(t) - \varrho(t)U_1^{\dagger}(\tau) - \varrho(t)U_2^{\dagger}(\tau)\big] \tag{18}$$

Burada $U_2(\tau)\varrho(t)U_2^{\dagger}(\tau) \propto \tau^4$ veya $U_1(\tau)\varrho(t)U_2^{\dagger}(\tau) \propto \tau^3$ gibi ikinci dereceden büyük olan terimleri eledik. Referans (Román-Ancheyta vd., 2019) 'daki yöntemleri takip eden bazı analitik düzenlemelerden sonra master denklemin son şekli

$$\dot{\varrho}_0 - i\big[H_{eff}, \varrho\big] + \sum_{i=1}^{N} g_i^2(\zeta^{+}\mathcal{L}[\sigma_0^{+}] + \zeta^{-}\mathcal{L}[\sigma_0^{-}]) + \sum_{i<j}^{N'} g_i g_j(\zeta_s^{+}\mathcal{L}_s[\sigma_0^{-}]\,\zeta_s^{-}\mathcal{L}_s[\sigma_0^{+}]) \tag{19}$$

elde edilir (Korkmaz ve Türkpençe, 2022). $H_{eff} = r\tau\sum_i^N g_i(\langle\sigma_i^{-}\rangle\sigma_0^{+} + \langle\sigma_i^{+}\rangle\sigma_0^{-})$, sonda kübiti üzerinde tutarlı bir sürüşü temsil eden etkin Hamiltoniyen'dir. Burada $\langle\mathcal{O}_i\rangle = Tr\big[\mathcal{O}\varrho_{\mathcal{R}_i}\big]$, i. bilgi deposu üzerinden hesaplanan ortalamaları, $\mathcal{L}[o] \equiv 2o\varrho o^{\dagger} - \varrho o^{\dagger}o - o^{\dagger}o\varrho$ standard Lindblad süper operatörünü ve $\mathcal{L}_s[o] \equiv 2o\varrho o - o^2\varrho - \varrho o^2$ ise rezervuar tarafından bir sıkma etkisini açıklar. $\zeta^{\pm} = \frac{r\tau^2}{2}\langle\sigma_i^{\pm}\sigma_i^{\mp}\rangle$ katsayıları diyagonal girdiler içerir ve $\zeta_s^{\pm} = 2r\tau^2\langle\sigma_i^{\pm}\rangle\langle\sigma_j^{\pm}\rangle$ katsayıları ise off-diagonal girdileri içermektedir. Linbladian katsayıları, toplamda $N' = N(N-1)/2$ terim sayısı ile bilgi rezervuarlarından aktarılan bilgileri gösterir. Bilgi ortamının serbestlik dereceleri üzerinden izini alarak ve izleme işleminin doğrusallık ve döngüsel özelliklerini kullanarak, sonda kübiti için ana denklemin açık biçimini

$$\dot{\varrho}_0 = -ir\tau\left[\sum_{i=1}^{N} g_i(\langle\sigma_i^-\rangle\sigma_0^+ + \langle\sigma_i^+\rangle\sigma_0^-)\,,\varrho\right] + \frac{r\tau^2}{2}\sum_{i=1}^{N} g_i^2(\langle\sigma_i^+\sigma_i^-\rangle\mathcal{L}[\sigma_0^+] + \langle\sigma_i^-\sigma_i^+\rangle\mathcal{L}[\sigma_0^-]) + 2r\tau^2\sum_{i<j}^{N'} g_i g_j\big(\langle\sigma_i^+\rangle\langle\sigma_j^+\rangle\,\mathcal{L}_s[\sigma_0^-] + \langle\sigma_i^-\rangle\langle\sigma_j^-\rangle\,\mathcal{L}_s[\sigma_0^+]\big) \quad (20)$$

şekilinde elde ederiz.

Sonda kübitinin kararlı kuantum durumunu elde edebilmek için $\varrho(t) = p_e(t)|e\rangle\langle e| + p_g(t)|g\rangle\langle g| + (c(t)|e\rangle\langle g| + H.c.)$ en genel galini dikkate alalım. $\sigma_0^+ = |e\rangle\langle g|$, $\sigma_0^- = |g\rangle\langle e|$, $\sigma_0^+\sigma_0^- = |e\rangle\langle e|$ ve $\sigma_0^-\sigma_0^+ = |g\rangle\langle g|$ ifade ettikten sonra,

$$(\varrho\sigma_0^+ - \sigma_0^+\varrho) = -c^*|e\rangle\langle e| + \big(p_e - p_g\big)|e\rangle\langle g| + c^*|g\rangle\langle g| \quad (21.\text{a})$$

$$(\varrho\sigma_0^- - \sigma_0^-\varrho) = c|e\rangle\langle e| + \big(p_g - p_e\big)|e\rangle\langle g| - c|g\rangle\langle g| \quad (21.\text{b})$$

$$\mathcal{L}[\sigma_0^+] = 2p_g|e\rangle\langle e| - c|e\rangle\langle g| + -c^*|g\rangle\langle e| - 2p_g|g\rangle\langle g| \quad (21.\text{c})$$

$$\mathcal{L}[\sigma_0^-] = -2p_e|e\rangle\langle e| - c|e\rangle\langle g| + -c^*|g\rangle\langle e| + 2p_e|g\rangle\langle g| \quad (21.\text{d})$$

$$\mathcal{L}_s[\sigma_0^-] = c|g\rangle\langle e| \quad (21.\text{e})$$

$$\mathcal{L}_s[\sigma_0^+] = c^*|e\rangle\langle g| \quad (21.\text{f})$$

(21.a-f) ile birlikte $\gamma_1^- = r\tau\sum_{i=1}^{N} g_i\langle\sigma_i^-\rangle$, $\gamma_2^+ = r\tau\sum_{i=1}^{N} g_i\langle\sigma_i^+\rangle$,

$\gamma_3^+ = r\tau\frac{r\tau^2}{2}\sum_{i=1}^{N} g_i^2\langle\sigma_i^+\sigma_i^-\rangle$, $\gamma_4^- = r\tau\frac{r\tau^2}{2}\sum_{i=1}^{N} g_i^2\langle\sigma_i^-\sigma_i^+\rangle$,

$\gamma_5^- = 2r\tau^2\sum_{i<j}^{N'} g_i g_j\langle\sigma_i^-\rangle\langle\sigma_j^-\rangle$ ve

$\gamma_6^+ = 2r\tau^2\sum_{i<j}^{N'} g_i g_j\langle\sigma_i^+\rangle\langle\sigma_j^+\rangle$ ifadelerini denklem (20)'de yerine yazdığımızda $\dot{\varrho}(t) = \dot{p}_e(t)|e\rangle\langle e| + \dot{p}_g(t)|g\rangle\langle g| + (\dot{c}(t)|e\rangle\langle g| + H.c.)$

$$\begin{aligned}\dot{\varrho}_0 = {} & \big(-i\gamma_1^- c^* + i\gamma_2^+ c + 2\gamma_3^+ p_g - 2\gamma_4^- p_e\big)|e\rangle\langle e| \\ & +\big(i\gamma_1^-\big(p_e - p_g\big) - \gamma_3^+ c - \gamma_4^- c + \gamma_5^- c^*\big)|e\rangle\langle g| \\ & +\big(i\gamma_2^+\big(p_g - p_e\big) - \gamma_3^+ c^* - \gamma_4^- c^* + \gamma_6^+ c\big)|e\rangle\langle g| \\ & +\big(i\gamma_1^- c^* - i\gamma_2^+ c - 2\gamma_3^+ p_g + 2\gamma_4^- p_e\big)|e\rangle\langle e| \end{aligned} \quad (22)$$

şeklinde ifade ederiz. $\dot{\varrho}_0 = 0$ ve $c = c^* = 0$ koşulu için

$$\varrho_0^{ss} = \frac{1}{\sum_i^N g_i^2} \sum_{i=1}^{N} g_i^2 \left(\langle \sigma_i^+ \sigma_i^- \rangle |e\rangle\langle e| + \langle \sigma_i^- \sigma_i^+ \rangle |g\rangle\langle g| \right. \\ + i\gamma_1^- (\langle \sigma_i^+ \sigma_i^- \rangle - \langle \sigma_i^- \sigma_i^+ \rangle) |e\rangle\langle g| \\ \left. + H.c. \right) \quad (23)$$

sonda kübitinin kararlı kuantum durumunu elde ederiz.

5. Kuantum Sınıflandırıcı

Sonda kübitinin genlik parametresi, sınıflandırmanın tanımlayıcı değeri olarak seçildiğinden, sonda kübitinin $\langle \sigma_z^0 \rangle^{ss}$ kararlı durum manyetizasyonu yoluyla sınıflandırma kuralını tanıtıyoruz. Böylece, {0, 1} ikili etiketli kararlı durumda sınıflandırıcının ikili kararı aşağıdaki şekilde okur.

$$Karar: \begin{cases} 0, \langle \sigma_z^0 \rangle^{ss} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N g_i^2} \sum_i^N g_i^2 \langle \sigma_z \rangle_i \geq 0 \\ 1, diğer \end{cases} \quad (27)$$

Burada $\langle \langle \sigma_z \rangle_i$, $i.$ bilgi rezervuarının yardımcı manyetizasyonudur ve g_i, sonda kübitinin $i.$ rezervuarın her bir yardımcısına bağlanma gücüdür. Yukarıdaki ifadede olduğu gibi, bir çarpışma master denkleminin türetilmesi, sınıflandırıcı için rezervuar parametrelerinin g ile ağırlıklı bir kombinasyonu şeklinde bir karar kuralı sağlar. Daha açık olarak, manyetizasyon $\langle \sigma_z \rangle_i = \langle \sigma_i^+ \sigma_i^- \rangle - \langle \sigma_i^- \sigma_i^+ \rangle = \cos\theta_i$ olarak da tanımlanabilir. Böylece genlik parametresi cinsinden ikili sınıflandırma kuralı aşağıdaki gibi de ifade edilebilir.

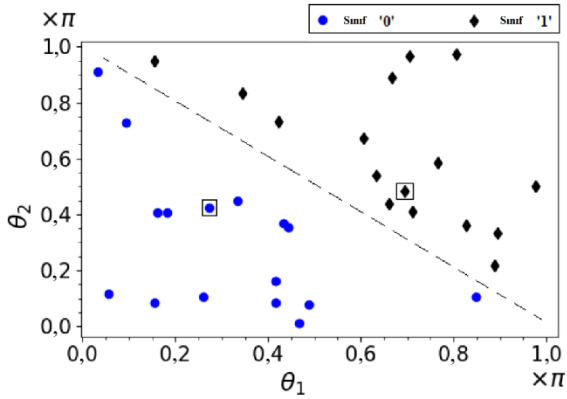
$$Karar: \begin{cases} 0, \langle \sigma_z^0 \rangle^{ss} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N g_i^2} \sum_i^N g_i^2 \cos\theta_i \geq 0 \\ 1, diğer \end{cases} \quad (28)$$

Şekil 2, sınıflandırma kuralının başarısını ifade eden Denklem (28)'i takip eden iki bilgi deposunun bazı rastgele genlik parametre çifti değerlerinin doğrusal sınıflandırma modelini göstermektedir. Tablo 1'de rastgele oluşturulmuş veri çiftlerine (radyan cinsinden), karşılık gelen sınıflandırma listelenmiştir.

Tablo 1: Rastgele oluşturulmuş genlik parametre çiftlerinin listesi ve bunların ikili sınıflandırması.

θ_1/π	θ_2/π	Sınıf	θ_1/π	θ_2/π	Sınıf
0,83	0,36	1	0,44	0,36	0
0,89	0,33	1	0,71	0,41	1
0,09	0,73	0	0,06	0,12	0
0,47	0,01	0	0,34	0,83	1
0,63	0,54	1	0,98	0,50	1
0,69	0,48	1	0,66	0,44	1
0,86	0,13	0	0,33	0,45	0
0,61	0,67	1	0,04	0,93	0
0,42	0,08	0	0,16	0,95	1
0,16	0,08	0	0,43	0,37	0
0,89	0,22	1	0,49	0,08	0
0,42	0,16	0	0,77	0,58	1
0,18	0,41	0	0,67	0,89	1
0,71	0,97	1	0,27	0,42	0
0,26	0,11	0	0,42	0,73	1

Örneğin, Tablo 1'in ilk satırı için $\theta_1 = 0{,}83\pi$, $\theta_2 = 0{,}36\pi$ $\langle\sigma_z^0\rangle^{ss} = \frac{1}{g_1^2+g_2^2} \times (g_1^2 \cos(0{,}83\pi) + g_1^2 \cos(0{,}36\pi)) \cong -0{,}17 < 0$ olması nedeniyle Sınıf "1"; $\theta_1 = 0{,}89\pi$, $\theta_2 = 0{,}33\pi$ durumunda ise $\langle\sigma_z^0\rangle^{ss} = \frac{1}{g_1^2+g_2^2} \times (g_1^2 \cos(0{,}44\pi) + g_1^2 \cos(0{,}36\pi)) \cong 0{,}30 > 0$ olması nedeniyle Sınıf "0" olmaktadır. Bu iki değer Şekil 2'de kare içini alınan değerlerdir. Ayrıca Şekil 2'deki veri örneklerinin bir çizgi ile ayrılmış olması sınıflandırma kuralının başarısını göstermektedir.



Şekil 2: Önerilen sınıflandırıcının doğrusal sınıflandırma modeli. Sonda kübitinin rezervuarlara bağlantıları $(g_1 = g_2 = 0.05)$ eşit olarak ayarlanır. Sınıflama $\theta_{1,2}$ için, $0 < \theta_{1,2} < \pi$ arasındaki 32 farklı değerden rastgele örneklenerek yapılmıştır. Kare içinde işaretlenmiş iki veri örneği için örnekler (metinde verilmiştir).

6. Nümerik Analiz

Bu bölümde sistem dinamiklerini sayısal yöntemlerle analiz ediyoruz. Dinamikler Denklem (4) ve (9)'da tasvir edilmiştir. Rezervuarların gerçekçi durumlarda ideal kübitler olduğunu varsaymaya devam etsek de gürültü etkileri araştırma kübitinin sınıflandırma performansını bozma eğiliminde olacaktır. Bu nedenle, dinamikleri gerçekçi parametrelerle simüle etmek için Denklem (9)'da ki dinamik üreteçler şu şekilde yeniden tanımlanabilir:

$$\Phi_{n\tau}^{(i)}[\varrho_0] = Tr_n\left[\Lambda_{0i_n} \cdots Tr_1\left[\Lambda_{0i_1}\left(\varrho_0 \otimes \varrho_{\mathcal{R}_{i_1}}\right)\Lambda_{0i_1}^{\dagger}\right] \otimes \cdots \otimes \varrho_{\mathcal{R}_{i_n}}\Lambda_{0i_n}^{\dagger}\right] \quad (29)$$

Burada $\Lambda_{0i}[\varrho] = -i\left[H_{eff}, \varrho\right] + \mathcal{L}_0[\varrho]$, CP'nin bölünebilirliğini sağlayan dinamik bir haritadır. Burada, $\varrho = \varrho_0 \otimes \varrho_{\mathcal{R}_{i_n}}$ ve Lindblad terimi $L_0\,[\varrho] = \Gamma_0\,(2A\varrho A\hat{}\dagger - A\hat{}\dagger A\varrho - \varrho A\hat{}\dagger A)'$ın, $A = \sigma_0^- \otimes \mathbb{1}^{\otimes N}$ ve Γ_0'nın sonda kübitinin enerji dağılma oranı olduğu sonda kübiti üzerinde etki ettiğini fark ediyoruz. Aşağıda gösterileceği gibi, sayısal yöntemleri takip eden ardışık etkileşimler arasında geçen süreyi ifade etmek için $\bar{t}$ kullanıyoruz. Mikromaser benzeri master denklemin türetilmesinde olduğu gibi sayısal hesaplamalarımızda stokastik etkileşim sürecini takip ediyoruz. Bu resimde, çok sayıda K denemesi arasında, bir zaman aralığındaki başarılı k etkileşimlerinin sayısı dalgalı bir niceliktir. Aşağıdaki rasgele değişken k için bir binom dağılımını makul bir şekilde varsayabiliriz:

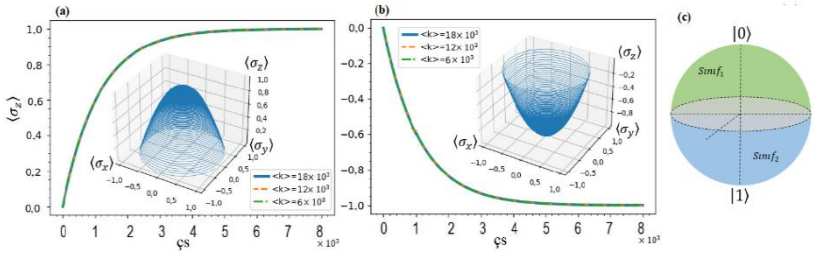
$$b(k,K) = \binom{K}{k} p^k (1-p)^{K-k} \tag{30}$$

burada $0 < p < 1$, $\langle k \rangle = \sum_k b(k,K) = pK$ beklenen değerine sahip bir etkileşim olayının meydana gelme olasılığıdır. Denklem (30)'da ki dağılım $p = 1$ için normal dağılıma ulaşır, $p \to 0$ ve $K \to \infty$ için Poisson dağılımına indirgenir, böylece $pK = \langle k \rangle$ sabit olur. Bu ifadelerden sonra, k'nin T ortalama zaman aralığı ile orantılı olması beklentisi $\langle k \rangle = rT$ olarak tanımlanır; burada r, analitik hesaplamalarda etkileşim oranıdır. Burada $\bar{t} = \overline{t_{k+1} - t_k} = 1/r$, üst çizginin ortalama değer olduğu iki başarılı etkileşim arasındaki süre olarak tanımlıyoruz. Gerçekçi parametrelerle uygun şekilde çalışarak, $\langle k \rangle = r/\Gamma_0$, sonda kübitinin yaşam süresinde, ortalama başarılı etkileşim sayısı olacak şekilde T'yi seçeriz. $\bar{t} = \tau + \tau_0$ iki farklı zaman ölçeğinin toplamı olarak tanımlarız, burada τ etkileşim zamanıdır ve τ_0 etkileşimsiz bir olay sırasındaki zamandır. Tüm etkileşim olayları ve $\tau \ll r/\Gamma_0$, için τ'nun sabitlendiğini varsayarsak, Denklem (29)'daki dinamik haritayı, τ etkileşim süresi boyunca ve τ_0 aralığı sırasında $\mathcal{L}_0[\varrho]$'ın etkisi altında üniter bir evrim olarak yaklaşık olarak tahmin edebiliriz. Sayısal hesaplamalar için kuantum bilgi işleme uygulamaları için en başarılı platformlardan biri haline gelen süperiletken devrelerin parametrelerini kullanıyoruz (Blais vd., 2021; Deng vd., 2017; Krantz vd., 2019). Transmon kübitleri, etkileşimlerin sanal fotonların değiş tokuşunun aracılık ettiği bir rezonatör veriyolu aracılığıyla birleştirilebilir (Majer vd., 2007). Bu mimaride, kübitler arasındaki bağlantı güçleri, iletim hattı rezonatörüne dağılan bağlantı yoluyla kontrol edilebilir. Zayıf bağlı transmon kübitleri olan bir süper iletken devre, tipik olarak, $w_r \sim 1 - 10\ GHz$ rezonatör frekansına ve $g \sim 1 - 500$ MHz kübit-rezonatör eşleşmesine ve $J \sim 1 - 100$ MHz etkin kübit-kübit eşleşmesine ve kübit enerji gevşeme süresi $T_1 \sim 20 - 60$ μs'ye sahiptir (Deng vd., 2017; Majer vd., 2007).

Şekil 3'de, bozunmayan bir sonda kübiti ile temas halinde olan tek bir (sadece $g_1 \neq 0$) bilgi rezervuarını $\varrho_1 = |\psi(\theta_1, \phi_1)\rangle\langle\psi(\theta_1, \phi_1)|$ ele alıyoruz. Teklifimizdeki sınıflandırma sonucu için genlik parametresini takip ederken, denge dinamiklerini sabit bir durum üzerinden izliyoruz. Bu en basit durumda, durağan dinamikler hiçbir sınıflandırma sonucu vermez, ancak kuantum homojenizasyonunun öğretici bir örneğini sağlar.

Şekil 3 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi, sonda kübit manyetizasyonu, sırasıyla $\theta_1 = 0$ ve $\theta_1 = \pi$ genlik parametreleri ile rezervuar birimlerinin manyetizasyonuna yakınsar. Başlangıçta boş bir manyetizasyon sağlamayı hedefleyen sonda kübiti $\varrho_0 = |+\rangle\langle+|$ olarak hazırlandı. Genellemeyi kaybetmeden, θ'ya göre sınıflandırma hesaplamalarımızda $\phi_i = 0$ alıyoruz. Denge eğrilerinin düzgün ve monotonik yakınsaması, CP bölünebilir çarpışma dinamiklerinin başarısını gösteren bir Markov evrimi sergiler.

Etkileşim istatistikleri $\langle k \rangle$, idealleştirilmiş sonda kübiti durumunda dengeyi etkilemez. Burada homojenizasyon, sistemin kuantum durumunun diyagonal girişleri olan rezervuar yoğunluk matrisininkiyle aynı hale geldiği bir dengeleme süreci anlamına gelir (Nagaj vd., 2002; Ziman vd., 2002).



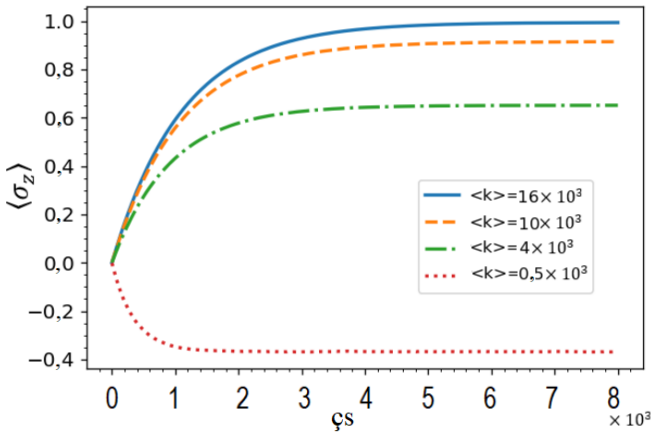
Şekil 3: T_1 zaman aralığında $\langle k \rangle$ ortalama etkileşim sayısına bağlı olarak çarpışma sayısına (çs) karşı tek bir bilgi rezervuarı tarafından bozunmayan sonda kübit manyetizasyonunun çarpışma dengesi. Başlangıçta $|+\rangle = (|e\rangle + |g\rangle)/\sqrt{2}$ durumunda hazırlanan sonda kübiti (a) $\theta = 0, \phi = 0$ ve (b) $\theta = \pi$, $\phi = 0$ ile özdeş rezervuar birimleri $|\psi(\theta, \phi)\rangle$ ile çarpışmalı olarak temas etti. Birden fazla bilgi rezervuarı olması durumunda, Bloch küresinin (c) hangi yarım küresinin sonda kübitinin kararlı durum manyetizasyon değerinin sonuçlanacağına göre ikili sınıflandırma sonucu elde edilir. Evrim sırasında, $\langle k \rangle = 18 \times 10^3$ etkileşimleri için elde edilen (a) ve (b)'nin ekleri olarak gösterilen $\langle \sigma_v(n\bar{t}) \rangle = Tr[\varrho_0(n\bar{t})\sigma_v]$ bileşenlerine sahip Bloch vektör yörüngeleridir. Sonda qubit-rezervuar etkileşim süresi τ=3 ve rezervuara bağlanma kuvveti $g = 0{,}01$ boyutsuzdur ve w_r ile ölçeklendirilir.

Şekil 3 (a) ve (b)'nin ekleri, tüketen süreç sırasında sonda kübit, Bloch vektörünün yörüngesini göstermektedir. Denge eğrilerinin aksine, Bloch vektörü, yalnızca düzenli etkileşim istatistiklerine karşılık gelen $\langle k \rangle > 18 \times 10^3$ için düzgün bir yörüngeye sahip bir evrim sergiler. Kuantum çarpışma dinamikleri tarafından elde edilen enerji tüketen kuantum işleme görevleri için bu önemli olacaktır.

Beklenebileceği gibi, Bloch vektör evrimi, kuantum homojenleştirme süreciyle tutarlı olarak Bloch topunun ilgili yarım küresi ile sonuçlanır. Bu önemsiz gibi görünen sonuç, sonda kübitinin dengelenmesi birden fazla bilgi deposunun varlığında gerçekleştiğinde anlamlı olacaktır. Bu durumda, Şekil 3 (c)'de gösterildiği gibi, dengeleme dinamikleri, sonda kübit manyetizasyon değerine bağlı olarak sınıflandırma sonucunu verir.

Şekil 4'te gösterildiği gibi, sonda kübitine hatalar ekleyerek çarpışma dinamiklerini değerlendiriyoruz. Daha küçük bir ortalama başarılı etkileşim sayısı için, ardışık etkileşimler arasındaki ortalama süre $\bar{t}$ arttıkça dengeleme süreci bozulur. $\langle k \rangle = pK$ ilişkisini takiben, $\langle k \rangle$'ye bağlı başarı olasılığı p

belirlenebilir. T içindeki deneme sayısını $K = T/\tau$ olarak tanıtarak, $p = \langle k \rangle \tau/T$ şeklinde kolayca tanımlanır. $p \cong 1$, $p \cong 0$ ve $0 < p < 1$ için sırasıyla düzenlediğimizde, Poisson ve alt Poisson istatistikleri elde edilir.



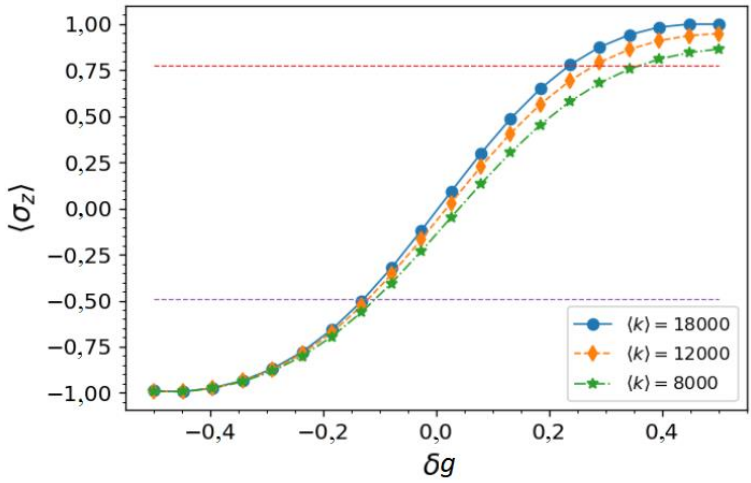
Şekil 4: Gürültülü sonda kübit manyetizasyonunun $T = 1/\Gamma_0$ zaman aralığında $\langle k \rangle$ ortalama etkileşim sayısına bağlı olarak çarpışma sayısına (nc) karşı tek bir bilgi rezervuarı tarafından çarpışma dengesi. Rezervuar birimlerinin genlik parametresi $\theta = 0$'dır. Sonda kübitinin bozunma hızı $\Gamma_0 = 2 \times 10^{-5}$ 'tir. Sonda kübitinin ilk durumu ve kalan parametreler Şekil 3'deki ile aynıdır.

Hem düzenli hem de Poisson altı etkileşim istatistiklerinin, sınıflandırma için gerekli olan başarılı dengeleme dinamiklerini sağladığını gözlemliyoruz. Ayrıca, gürültü etkilerine karşı Şekil (3)'te gösterildiği gibi daha büyük $\langle k \rangle$ değerleri kullanılabilir. Ancak, süperiletken devreler için mevcut en son teknoloji, τ_0 için olası minimum değer için bir sınır belirler. Çarpışma dinamiklerini başarılı bir şekilde uygulamak için, sonda kübiti, her etkileşimden sonra rezervuar kübitlerinden ayrılmak için ilk değerine sıfırlanmalıdır. Bu, bir kübit-reset protokolü ile başarılabilir. Son zamanlarda, transmon kübitlerde 34 ns'de bir parametrik sıfırlama protokolünün gerçekleştirilebileceği ve prensipte 10 ns'ye düşürülebileceği belirtildi (Zhou vd., 2021). Gürültülü bir sonda kübiti ile tüketen sınıflandırma şemamızda, 30 ns kübit sıfırlama süresi (bir sonraki çarpışma için kübit hazırlık süresi dahil) $\langle k \rangle = 1/\Gamma_0(\tau + \tau_0) \cong 12 \times 10^3$ başarılı çarpışmalara karşılık gelir.

Açık kuantum dinamiğini temsil eden şemamızın sabit durumları elde edebildiğini onayladıktan sonra, sistemin sabit durum yanıtını giriş parametrelerinin lineer değişimi altında inceleyeceğiz. İki farklı durumu ele alıyoruz; biri sabit rezervuar parametreleriyle ve diğeri sabit bağlantı

parametreleriyle ve yine kararlı durum tanımlayıcısı olarak spin manyetizasyonunu seçiyoruz.

Şekil 4'te de ifade edildiği gibi Şekil 5'te de sonda kübitine hatalar ekleyerek çarpışma dinamiklerini değerlendiriyoruz. Daha küçük bir ortalama başarılı etkileşim sayısı için, ardışık etkileşimler arasındaki ortalama süre $\bar{t}$ arttıkça dengeleme süreci bozulur. Şekil 5'te bir faktör olan δg 'ye karşı gösterilen kararlı durum manyetizasyonunun $g_1 = g/2 + \delta g$ ve $g_2 = g/2 - \delta g$ eşleşme katsayılarına göre bilgi rezervuarları $\theta_1 = 0, \phi_1 = 0$ ve $\theta_2 = \pi$, $\phi_2 = 0$ ile sırasıyla etkileşmektedir. Şekilde açıkça görüldüğü gibi, sistemin kararlı durum yanıtı, δg'nin genel varyasyonuna karşı doğrusal değildir ve Hiperbolik tanjant gibi bir aktivasyon fonksiyonu benzeri davranış sergiler. Ayrıca sırasıyla 0.774 (kırmızı kesikli çizgi) ve -0.492 (mor kesikli çizgi) değerleri için sayısal ve analitik doğrulama elde edilmiştir.



Şekil 5: Gürültülü sonda kübit manyetizasyonunun $T = 1/\Gamma_0$ zaman aralığında $\langle k \rangle$ ortalama etkileşim sayısına bağlı olarak $g_1 = g/2 + \delta g$ ve $g_2 = g/2 - \delta g$ eşleşme katsayılarına göre değişimi, burada δg, $g = 0.01$ ile g'nin bir kesridir. Bilgi rezervuarlarının durumu $\theta_1 = 0$, $\phi_1 = 0$ ve $\theta_2 = \pi$, $\phi_2 = 0$. Sırasıyla 0,774 (kırmızı kesikli çizgi) ve $-0{,}492$ (mor kesikli çizgi) değerleri için sayısal ve analitik doğrulama elde edildi. Sonda kübitinin ilk durumu ve kalan parametreler Şekil 3'deki ile aynıdır.

7. Sonuç

Kuantum bilgisi için dağılma destekli (dissipation-assisted) bir sınıflandırma modeli tanımladık. Modelimiz, çıktının okunduğu bir sonda kübitine, zayıf bağlanma rejiminde bağlı bilgi taşıyan rezervuardan kuantum bilgisinin tüketen transferine dayanır. Burada, çarpışmalı kuantum master

denklemi türetiyoruz. Perseptron (sonda) kübitinin ilk durumuna bakılmaksızın, açık kuantum gelişiminin sonundaki durağan durum (steady state), perseptronun durağan durum cevabıdır. Yani önerilen açık kuantum perseptron, bağlı olduğu rezervuarlardaki kuantum bilgisini sınıflamakta, bu sınıflama durağan durumda kodlanmaktadır. Önerilen modelimizde yayılım destekli kuantum süreçlerinin kullanılması, prensipte girdi rezervuarlarının sayısı üzerinde herhangi bir kısıtlama getirmez. Sınıflandırma yanıtı durağan bir durumda kodlandığından, dengeleme, zamana bağlı kontrol olmaksızın sınıflandırmayı yöneten doğal bir süreç gibi görünmektedir. Sınıflandırma sürecinin açık analitik formülasyonu, ileri beslemeli kuantum sinir ağlarının eğitimini kolaylaştırabilir.

8. Teşekkürler

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK-Proje No. 120F353) desteği için; ayrıca, motive edici ve teşvik edici tartışmalar için ortam sağlayan Elektrik Mühendisliği Bölümü'ndeki Bilişsel Sistemler Laboratuvarı'na teşekkürlerimizi sunarız.

9. Referanslar

Abbas, A., Schuld, M., Petruccione, F. 2020. "On quantum ensembles of quantum classifiers". Quantum Machine Intelligence, *2*(1), 6.

Altintas, F. 2014. "Dissipative dynamics of atom–field entanglement in the ultrastrong-coupling regime". Physica Scripta, *T160*, 014002.

Banchi, L., Pancotti, N., Bose, S. 2016. "Quantum gate learning in qubit networks: Toffoli gate without time-dependent control". Npj Quantum Information, *2*(1).

Blais, A., Grimsmo, A. L., Girvin, S. M., Wallraff, A. 2021. "Circuit quantum electrodynamics". Reviews of Modern Physics, *93*(2), 025005.

Blume-Kohout, R., Zurek, W. H. 2005. "A Simple Example of "Quantum Darwinism": Redundant Information Storage in Many-Spin Environments". Foundations of Physics, *35*(11), 1857-1876.

Cresser, J. D. 1992. "Quantum-field model of the injected atomic beam in the micromaser". Physical Review A, *46*(9), 5913-5931.

Deffner, S. 2013. "Information-driven current in a quantum Maxwell demon". Physical Review E, *88*(6), 062128.

Deffner, S., Jarzynski, C. 2013. "Information Processing and the Second Law of Thermodynamics: An Inclusive, Hamiltonian Approach". Physical Review X, *3*(4), 041003.

Deng, X.-H., Barnes, E., Economou, S. E. 2017. "Robustness of error-suppressing entangling gates in cavity-coupled transmon qubits". Physical Review B, *96*(3), 035441.

Du, Y., Hsieh, M.-H., Liu, T., Tao, D., Liu, N. 2021. "Quantum noise protects quantum classifiers against adversaries". Physical Review Research, *3*(2), 023153.

Filipowicz, P., Javanainen, J., Meystre, P. 1986. "Theory of a microscopic maser". Physical Review A, *34*(4), 3077-3087.

Filippov, S. N., Piilo, J., Maniscalco, S., Ziman, M. 2017. "Divisibility of quantum dynamical maps and collision models". Physical Review A, *96*(3), 032111.

Galar, M., Fernández, A., Barrenechea, E., Bustince, H., Herrera, F. 2011. "An overview of ensemble methods for binary classifiers in multi-class problems: Experimental study on one-vs-one and one-vs-all schemes". Pattern Recognition, *44*(8), 1761-1776.

Huang, H.-Y., Broughton, M., Mohseni, M., Babbush, R., Boixo, S., Neven, H., McClean, J. R. 2021. "Power of data in quantum machine learning". Nature Communications, *12*(1), 2631.

Kołodyński, J., Brask, J. B., Perarnau-Llobet, M., Bylicka, B. 2018. "Adding dynamical generators in quantum master equations". Physical Review A, *97*(6), 062124.

Korkmaz, U., Sanga, C., Türkpençe, D. 2021. "Mimicking an Information Reservoir by Superconducting Quantum Circuits". İçinde *2021 5th International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies (ISMSIT)* (ss. 105-109).

Korkmaz, U., Türkpençe, D. 2022. "Transfer of quantum information via a dissipative protocol for data classification". Physics Letters A, *426*, 127887.

Krantz, P., Kjaergaard, M., Yan, F., Orlando, T. P., Gustavsson, S., Oliver, W. D. 2019. "A quantum engineer's guide to superconducting qubits". Applied Physics Reviews, *6*(2), 021318.

Liao, J.-Q., Dong, H., Sun, C. P. 2010. "Single-particle machine for quantum thermalization". Physical Review A, *81*(5), 052121.

Lloyd, S., Weedbrook, C. 2018. "Quantum Generative Adversarial Learning". Physical Review Letters, *121*(4), 040502.

Lorena, A. C., de Carvalho, A. C. P. L. F., Gama, J. M. P. 2009. "A review on the combination of binary classifiers in multiclass problems". Artificial Intelligence Review, *30*(1), 19.

Majer, J., Chow, J. M., Gambetta, J. M., Koch, J., Johnson, B. R., Schreier, J. A., … Schoelkopf, R. J. 2007. "Coupling superconducting qubits via a cavity bus". Nature, *449*(7161), 443-447.

Mangini, S., Tacchino, F., Gerace, D., Bajoni, D., Macchiavello, C. 2021. "Quantum computing models for artificial neural networks". EPL (Europhysics Letters), *134*(1), 10002.

Marshall, J., Campos Venuti, L., Zanardi, P. 2019. "Classifying quantum data by dissipation". Physical Review A, *99*(3), 032330.

Nagaj, D., Štelmachovič, P., Bužek, V., Kim, M. 2002. "Quantum homogenization for continuous variables: Realization with linear optical elements". Physical Review A, *66*(6), 062307.

Poyatos, J. F., Cirac, J. I., Zoller, P. 1996. "Quantum Reservoir Engineering with Laser Cooled Trapped Ions". Physical Review Letters, *77*(23), 4728-4731.

Rebentrost, P., Mohseni, M., Lloyd, S. 2014. "Quantum Support Vector Machine for Big Data Classification". Physical Review Letters, *113*(13), 130503.

Román-Ancheyta, R., Çakmak, B., Müstecaplıoğlu, Ö. E. 2019. "Spectral signatures of non-thermal baths in quantum thermalization". Quantum Science and Technology, *5*(1), 015003.

Rosenblatt, F. 1958. "The perceptron: A probabilistic model for information storage and organization in the brain.". Psychological Review, *65*(6), 386-408.

Scarani, V., Ziman, M., Štelmachovič, P., Gisin, N., Bužek, V. 2002. "Thermalizing Quantum Machines: Dissipation and Entanglement". Physical Review Letters, *88*(9), 097905.

Schuld, M., Sinayskiy, I., Petruccione, F. 2014. "The quest for a Quantum Neural Network". Quantum Information Processing, *13*(11), 2567-2586.

Schuld, M., Sinayskiy, I., Petruccione, F. 2015. "Simulating a perceptron on a quantum computer". Physics Letters A, *379*(7), 660-663.

Strasberg, P., Schaller, G., Brandes, T., Esposito, M. 2017. "Quantum and Information Thermodynamics: A Unifying Framework Based on Repeated Interactions". Physical Review X, *7*(2), 021003.

Tacchino, F., Macchiavello, C., Gerace, D., Bajoni, D. 2019. "An artificial neuron implemented on an actual quantum processor". Npj Quantum Information, *5*(1), 1-8.

Torrontegui, E., García-Ripoll, J. J. 2019. "Unitary quantum perceptron as efficient universal approximator". EPL (Europhysics Letters), *125*(3), 30004.

Türkpençe, D., Akıncı, T. Ç., Şeker, S. 2019. "A steady state quantum classifier". Physics Letters A, *383*(13), 1410-1418.

Vacchini, B. 2014. "General structure of quantum collisional models". International Journal of Quantum Information, *12*(02), 1461011.

Verstraete, F., Wolf, M. M., Ignacio Cirac, J. 2009. "Quantum computation and quantum-state engineering driven by dissipation". Nature Physics, *5*(9), 633-636.

Wang, C., Gertler, J. M. 2019. "Autonomous quantum state transfer by dissipation engineering". Physical Review Research, *1*(3), 033198.

Wolf, M. M., Cirac, J. I. 2008. "Dividing Quantum Channels". Communications in Mathematical Physics, *279*(1), 147-168.

Yamamoto, A. Y., Sundqvist, K. M., Li, P., Harris, H. R. 2018. "Simulation of a Multidimensional Input Quantum Perceptron". Quantum Information Processing, *17*(6), 128.

Zhou, Y., Zhang, Z., Yin, Z., Huai, S., Gu, X., Xu, X., … Zhang, S. 2021. "Rapid and unconditional parametric reset protocol for tunable superconducting qubits". Nature Communications, *12*(1), 5924.

Ziman, M., Štelmachovič, P., Bužek, V., Hillery, M., Scarani, V., Gisin, N. 2002. "Diluting quantum information: An analysis of information transfer in system-reservoir interactions". Physical Review A, *65*(4), 042105.

Zwolak, M., Zurek, W. H. 2017. "Redundancy of einselected information in quantum Darwinism: The irrelevance of irrelevant environment bits". Physical Review A, *95*(3), 030101.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 14



An Approach to Determining the Optimal Composite Length for Reserve and Quality Estimation in an Ore Body Modelling

(Zeynep Sertabipoğlu, Abdulkadir Karadoğan, Ümit Özer, Meriç Can Özyurt, Ülkü Kalaycı Şahinoğlu)

An Approach to Determining the Optimal Composite Length for Reserve and Quality Estimation in an Ore Body Modelling

Zeynep Sertabipoğlu[1], Abdulkadir Karadoğan[1], Ümit Özer[1], Meriç Can Özyurt[1], Ülkü Kalaycı Şahinoğlu[1]

[1]Istanbul University-Cerrahpasa Engineering Faculty Department of Mining Engineering, Istanbul, Turkey, E-mail: zeysert@iuc.edu.tr, E-mail: akadir@iuc.edu.tr, E-mail: uozer@iuc.edu.tr, E-mail: meric.ozyurt@iuc.edu.tr, E-mail:ukalayci@iuc.edu.tr

1. Introduction

Before starting a mining operation, it is necessary to accurately estimate the location, shape, size and properties of the solid materials to be extracted to evaluate the economic feasibility of the mine production and select a suitable location for placing mining equipment and establishing the plant [1 - 3]. This is achieved by orebody modelling, presenting the model results of the three-dimensional (3D) shape and properties of the materials in the mineral deposits in an accessible form to mine planning engineers [1, 4]. All requests regarding resources or reserves ultimately lead back to the ore body modelling on which planning and production activities are based [5].

Ore body modelling's basic concept is the ore body's division by block modelling into a series of blocks by making certain assumptions about the continuity of ore body parameters [4]. Each block of uniform size represents a small volume of material to which grade, tonnage, chemical component, and other geological parameters can be assigned.

The unknown blocks are estimated by one of the interpolation methods, such as the geometrical, inverse distance, nearest neighbour, or geostatistics [6]. The geostatistical method is distinguished from other approaches by variogram analysis, involving estimating the spatial relationship between the known sample values [7]. That estimation derives a model of this relationship for the orebody or a region within it. This model is then used to calculate the relationships between known sample values and the unknown block values, thereby producing the best possible estimate of the block value [8-10].

Since the size of the samples collected for the evaluation of the ore deposit varies considerably, the data need to be regularized to assign values to blocks. The procedure is called composite drilling data [11]. Compositing can be thought of as re-cutting the drill core into pieces of equal length. It is necessary for samples to have the same weight or effect when used to calculate block values. Compositing reduces erratic variation due to very

high or very low assay values by reducing the numbers of data and hence computational time. Thus, it makes the data more suitable for further statistical and geostatistical studies [12].

Detailed attention to the compositing method (or approach) and choice of composite length are essential because, generally, raw data give their place to composites as the basis for resource estimation [13]. Compositing methods can obtain a representative value for orebody intersections, lithological or metallurgical composites, down-the-hole composites, bench composites, section composites, high-grade composites, or minimum length and grade composites. Each type of composite is produced for different purposes and in different situations. Down-the-hole and bench composites are most common in resource estimation [14]. In bench compositing is common in open-pit mines for nearly vertical drilling. Bench compositing, the lengths of composites are equal to bench height. With down-the-hole compositing, the length of material composited is generally the same in the deposit [15]. Down-the-hole composite is more useful than bench composite for further statistical and geostatistical studies as it composites samples of equal length down for a set of drill holes [16]. But, even so, more is needed for resource estimation since it defines a fixed value for the composite length using the fixed-length approach. The approach is slicing samples precisely at the defined composite length and also defining the minimum composite length. If the remaining part of a sample or group of samples is smaller than the minimum allowed length, they are rejected in the compositing process.

Thus, part or all of one or more sample data to be excluded from the composite may lead to misestimating the resource. However, the optimum length compositing approach overcomes the problem of rejected samples as it forces all samples to be included in one of the composites by adjusting the composite length while keeping the composite length as close as possible to the defined composite length [11]. For the choice of the optimal compositing length, it is necessary to study the sample length, distribution of the metal grades, and metal accumulation (grade x length) by length intervals. First, it requires examining the distribution of sample lengths presented as histograms. The key points which should be considered when choosing the sample compositing length are as follows [11]:

- The composite length should be larger than the average sample length.
- The composite length should be approximately half of the block dimension for Kriging model [17]
- Compositing should not change the mean grade of samples (Sinclair and Blackwell, 2004). Any major changes (>5%) should be investigated;

- Compositing should not change the total sum of the metal accumulation (grade x length) [13, 18]. Any major changes (>5%) should be investigated.

In theory, larger composite lengths may lead to easier calculations. However, if the mineral distribution is not continuous throughout the area under investigation, large composite lengths may result in erroneous estimation. In the case of large composite length, the smoothness of the samples will be high, and the total number of samples used in the analysis of the variogram curve will be low, which leads to the gradual smoothing of the curve of the variogram and not including a large amount of mineral body in the estimation. The smaller the composite length, the more sample number and the greater information of the variogram curve after the samples are composited. However, the decomposition of large samples into smaller composites, especially when the composite length is shorter than the average. More details of some original data will be considered to be generated, and then influence and even mislead the correct curve fitting. Because, it creates an unrealistically smooth spatial distribution of the grade values, which will be reflected in the variograms [11, 19, 20]

Some researchers investigated the effects of composite length on variogram analysis and resource estimation to avoid problems caused by incorrect selection of the composite length. In Moharaj and Wangmo's study [19], different composite lengths were compared to the statistical results of composite grades. The composite length with the highest grade average was chosen as the best composite length. The choice is based on the highest grade mean, as the mean reduces continuously with larger and smaller composite lengths. An and Huang [20] researched the relationship between the variation of the composited sample length and the variogram curve's structural characteristics. In their study, the data were combined with six composite lengths of 0.5 m, 1 m, 2 m, 4 m, 6 m, and 10 m, respectively. It was concluded that when the composite length increased to only 10 m, there was a great change in the variogram curve; with this result, there would be no significant change in the variogram's stability at certain intervals.

The number of research for selecting the appropriate composite is not sufficient, and practical information obtained from applications is generally used for selection. For this reason, this study aimed to develop an approach to determine the optimal composite length by investigating the effect of different composite lengths on variogram analysis. For this reason, 67 drilling data samples of the Hekimhan-Deveci siderite deposit in Malatya, Turkey, were respectively composited with six different lengths, chosen as 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m. Each composite process was performed using the optimal composite length approach and considering the key points

of length selection. The variogram validation results of iron grades composited with each composite length were compared and two composite lengths were chosen as the optimum length according to the comparison of the results. In addition, the effect of correct composite length determination on the estimation was investigated by comparing the reserve and quality estimation values of the deposit obtained using optimum composites and unsuitable composite lengths.

2. Study Area

The Deveci-Hekimhan iron deposit is located about 60 km northwest of Malatya, Turkey (Fig. 1) [21]. Mineralisation is deposited within volcanic and flysch rocks. At depth, the orebody consists of Mn-bearing siderite while it occurs as limonite and goethite in the upper sectors [21- 23]. In general, the floor and ceiling rocks of siderite are ultrabasic at the bottom, with very thin layers of conglomerate, carbonate assemblages, and partly carbonated tuffice come above it.. Breccias are generally observed on the ceiling of siderite [24]. Many researchers have studied reserve amount and grade estimation of the Deveci siderite deposit to present the Turkish economy's contribution (Table 1).

Between the years 1960 and 1980, sixty-seven bore drilling activities were carried out by MTA (Mineral Research and Exploration General Directorate) to examine the quality and location of siderite formation at the Hekimhan–Deveci iron ore. In this study, subsequently, a number of studies were performed that used the data obtained from these drilling activities. Figure 1 shows the study-area map and the bore locations.

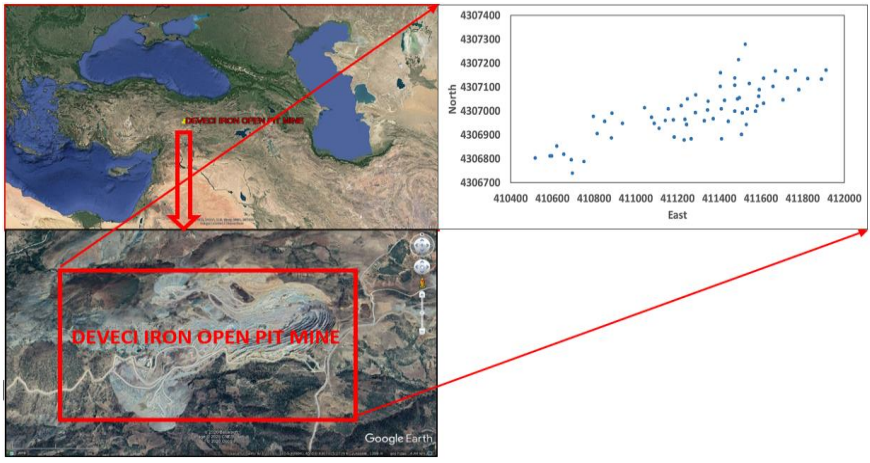


Figure 1: Study-area map and drill locations at the Hekimhan-Deveci iron deposit

Table 1: Previous studies on the ore deposit in Deveci siderite

References	Reserve (tons)	Overall Average Grade (%)
[25]	85 000 000	-
[26]	85 318 243	37.46 % Fe
[24]	-	38.97 % Fe
[27; 28]	88 000 000	37.00 % Fe

3. The Approach of Determining Optimal Composite Length

The procedure of determining the optimal composite length consists of two main stages. In the first stage, composite lengths are selected that meet the condition that the composite length must be greater than the average sample length, which is one of the key points of composite selection mentioned in [11]. Using the optimal composite length approach in each composite process, the composite data is compared with the non-composited (raw) data in terms of three main parameters (length of mineralized intersection, metal accumulation, and average grade) to ensure the accuracy of compositing. The lengths that cause sample and metal loss are considered invalid and eliminated. The composite lengths provide data representing raw data that are selected to be used in the second stage.

In the second stage, the basic statistical results and histograms of the Fe % data generated with the selected composite lengths are examined to understand that the data show a homogeneous population for variogram analysis. After the variogram analysis of the data obtained with the composite lengths, by the variogram validation results are compared, and the optimal composite length that gives the most accurate result (giving the best fit model) is determined. Invalid lengths with more incorrect results are eliminated. The sizes of blocks are chosen approximately two times the optimal composite length to meet the requirement of "The composite length should be approximately half of the block dimension used for the kriging model [17]", which is one of the key points required to select the composite length. All stages are given in Figure 2 in the form of a flow diagram and examined as subtitles.

3.1. Analysis of Sample Composite Lengths

This study used sample data of 67 drill holes for compositing. First, the histogram of the raw sample lengths obtained from the drill hole was created to analyse the variation of sample lengths (Figure 3a). The histogram showed that the raw sample length distribution was not compact and varied from 0.23

m to 12.00 m on a vast range of length with a mean of 9.15 m. The standard deviation was 3.187. Six different lengths, 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m, were selected before composite processing to meet the requirement of "composite length should be greater than the average sample length," which is one of the key points to consider when choosing the composite length.

Samples were composited with the 10 m composite length using the fixed length and optimal length approach. The histogram of the composited sample lengths using the fixed-length approach is characterized by a long tail ranging from 1.13 to 10 m (Figure 3b). However, the optimal compositing algorithm does not leave long tails of the small composites [11]. The histogram of composite lengths has a compact shape; lengths range from 7.68 to 12.40 m symmetrically around the mean length equal to 10.01 m (Figure 3c). The standard deviation was 0.519 (Fig. 3b), which means a significant reduction and more regular distribution compared to the 1.823 value of the standard deviation of the composites generated using fixed length approach (Figure 3c). Samples were also composited with the 11 m 12 m, 13 m, 14, and 15 m composite lengths using the optimal length approach. When comparing the combined sample lengths using the optimum length approach, the sample lengths' standard deviation values decrease as the composite length increases, and the sample length distribution shows a similar distribution (Figure 3c- h). The data's variability decreases as the composite length increases because the sample length affects values and variability [29].

3.1.1. Validation of composited samples

According to [11], in order to ensure the accuracy of compositing, the composited data should be compared with non-composited (raw) data in terms of three main parameters:

- length of the mineralised intersection,
- average grade,
- total metal accumulations (length x average grade) by calculating the drill hole intersections through mineralised domain.

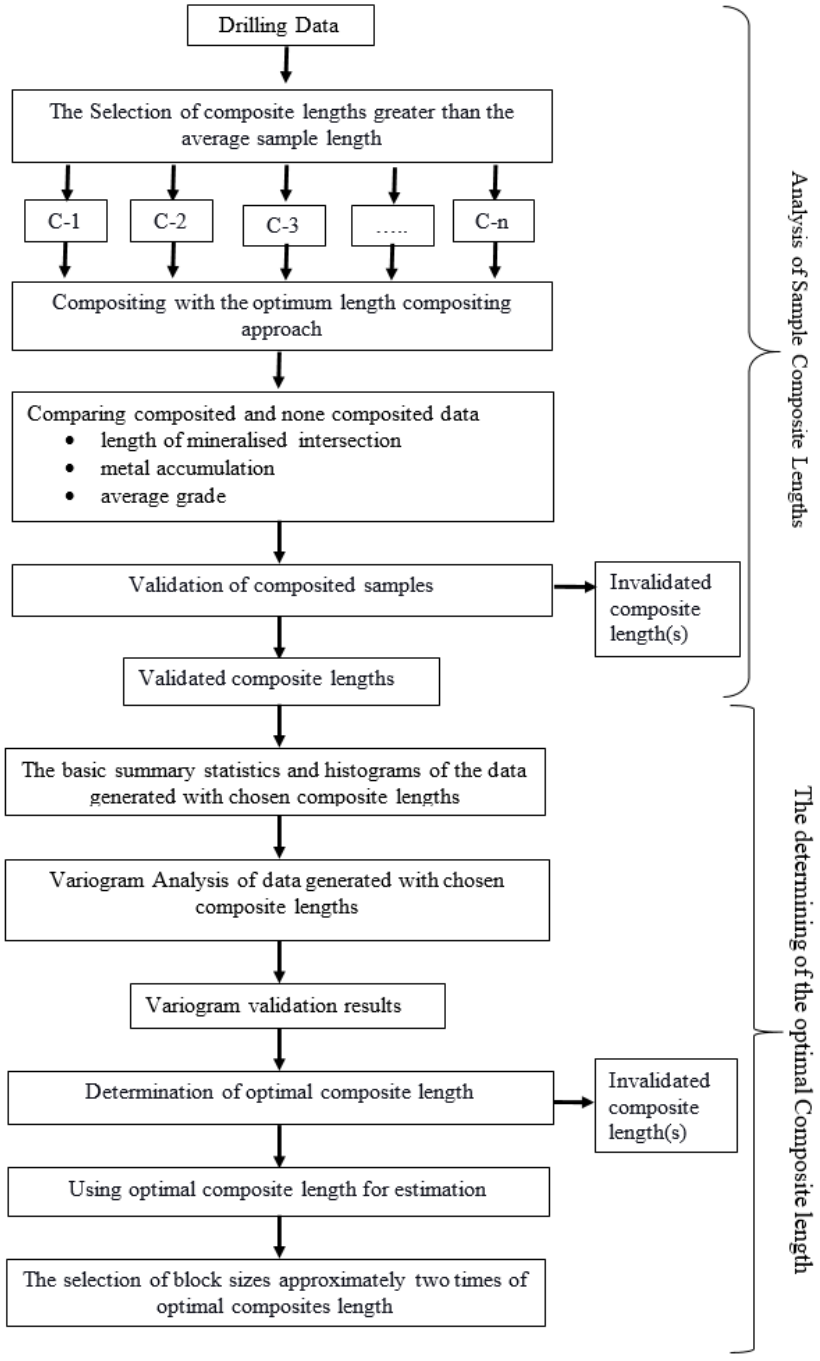


Figure 2: The Approach of determination the optimal composite length

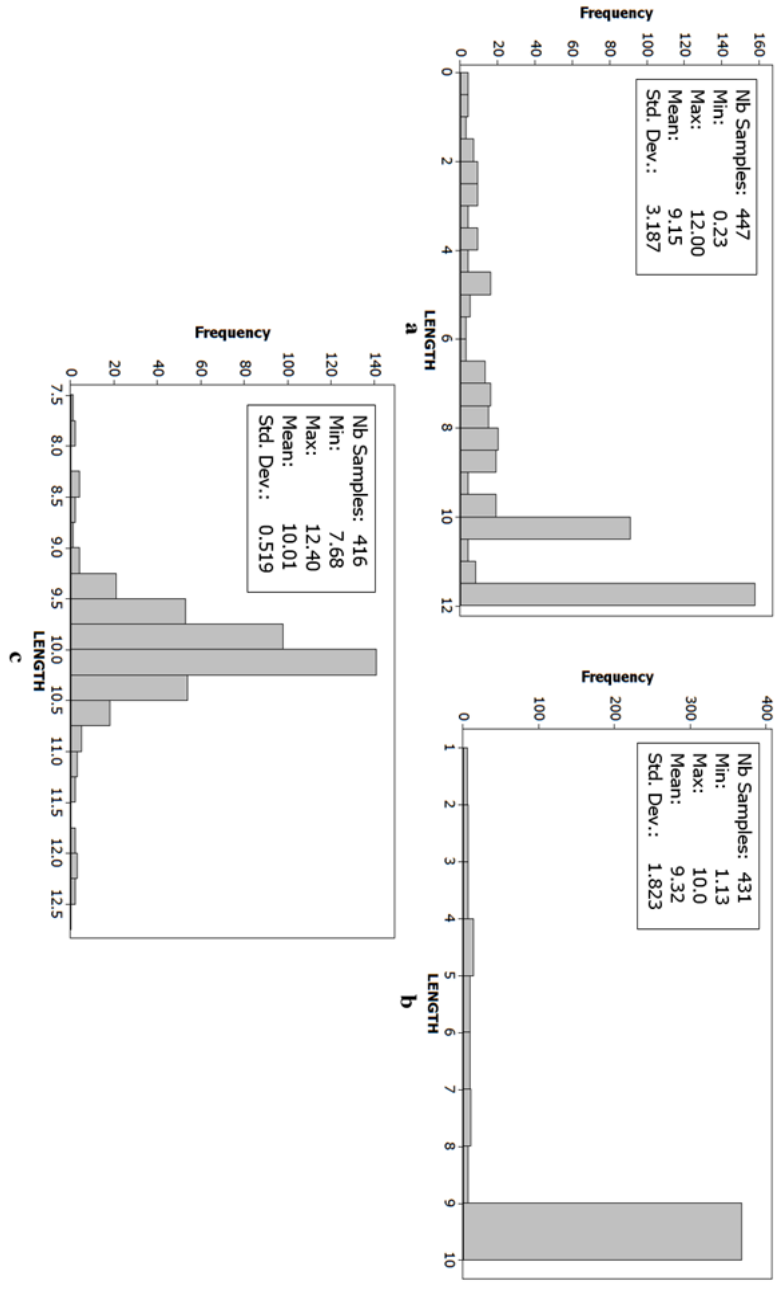


Figure 3: Histogram of the sample lengths, raw (non-composited) data (a); sample lengths using fixed length approach with composite length–10m and minimum composite –1.13 (b); sample lengths using optimal length approach with composite length–10m (c)

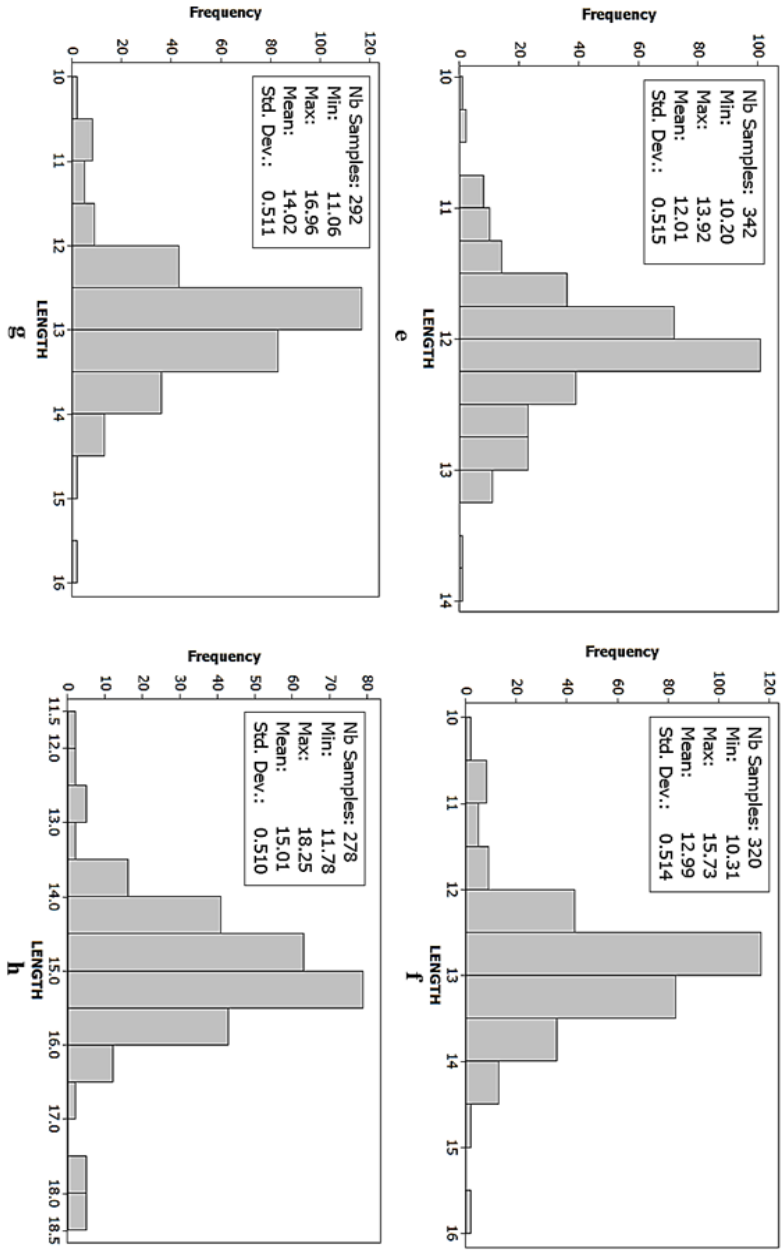


Figure 3 (Continued): Histogram of the sample lengths, using optimal length approach with composite length–11 m (d); with composite length–12 m (e); with composite length–13 m (f); with composite length–14 m (g); with composite length–15 (h)

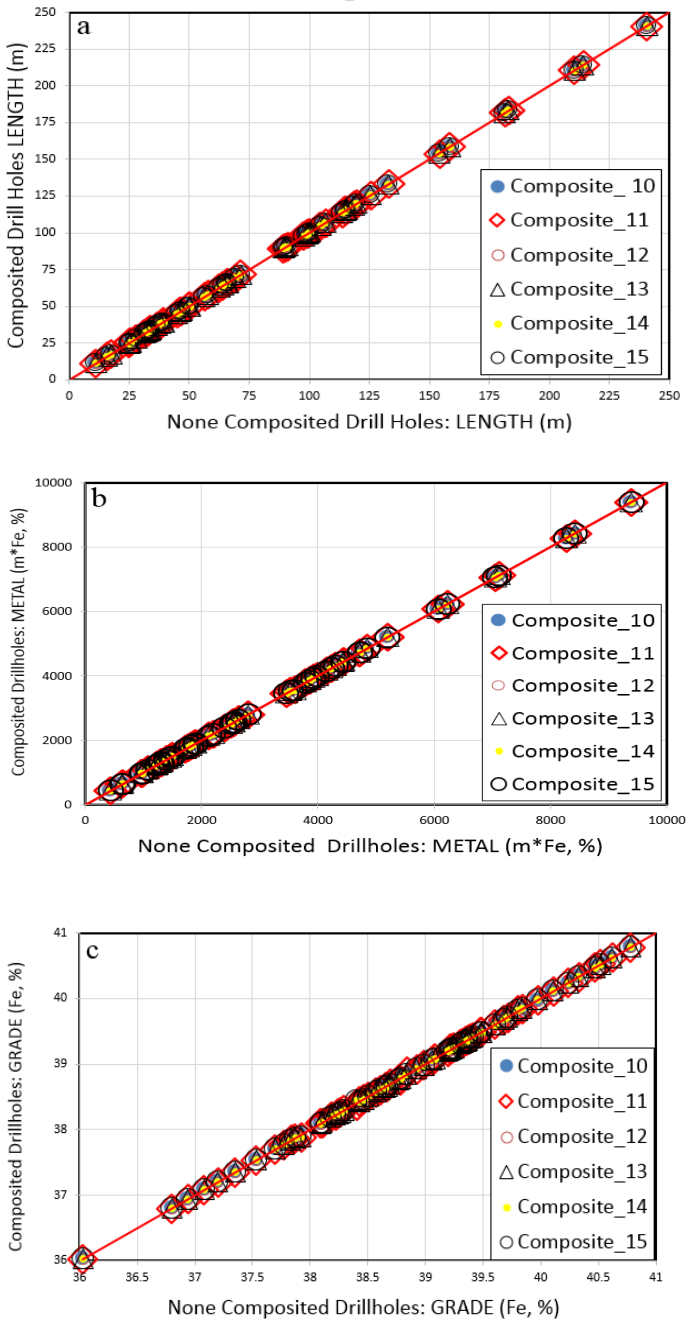


Figure 4: Validating of the samples compositing by comparing using composited and none composited data: (a) length of mineralized intersection; (b) metal accumulation; (c) average grade

In view of such information, the data composited separately with lengths of 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m through the siderite deposit were compared with the raw data results according to three main parameters (Figure 4). The data points on the scatter plots showed that there was no deviation from 1:1, which represents the total length of the mineralised intersection (Figure 4a), total metal accumulation (Figure 4b), or average iron grade (Figure 4c). All six parameters predicted from the composite data generated with the six selected composite lengths gave the same results as predicted from the raw (non-composited) data. The data obtained with each of the six lengths represent raw data without causing loss of sample and metal.

3.2. The Determining of the Optimal Composite Length

The effects of six composite lengths on variogram analysis were investigated to determine the optimal composite length. Before variogram analysis, basic statistical analysis and histograms should be examined to understand that the data show a homogeneous population for geostatistics [30].

3.2.1. The basic statistic of iron grades

First, a low-grade outlier was detected in the raw (non-composited) data and removed from each data composited with lengths of 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m. The removed outlier was 36.03 % Fe (Figure 4c). The basic summary statistics and histograms of the raw data and composite data (without outliers) are given in Table 2 and Fig. 5, respectively. When the statistical results and the histograms of raw and composite data were examined, it was seen that there was no remarkable difference in the average, variance, and standard deviation values of the data, and all of them exhibited similar normal distributions (Figure 5 a-g).

Table 2: Statistical analysis of iron grades with respect to raw and composite data

	Fe (%) Raw	Fe (%) Comp. 10 m	Fe (%) Comp. 11 m	Fe (%) Comp. 12 m	Fe (%) Comp. 13 m	Fe (%) Comp. 14 m	Fe (%) Comp. 15 m
Number of Samples	447	416	373	342	320	292	277
Minimum Value	36.03	36.75	36.76	36.78	36.78	36.79	36.79
Maximum Value	40.97	40.97	40.97	40.98	40.96	40.96	40.95
Mean	38.86	38.87	38.86	38.87	38.85	38.86	38.86
Median	38.91	38.91	38.90	38.90	38.89	38.91	38.90
Variance	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01
Standard Deviation	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Skewness	-0.41	-0.30	-0.15	-0.19	-0.17	-0.21	-0.11
Kurtosis	0.49	0.19	0.02	0.25	0.31	0.20	0.13

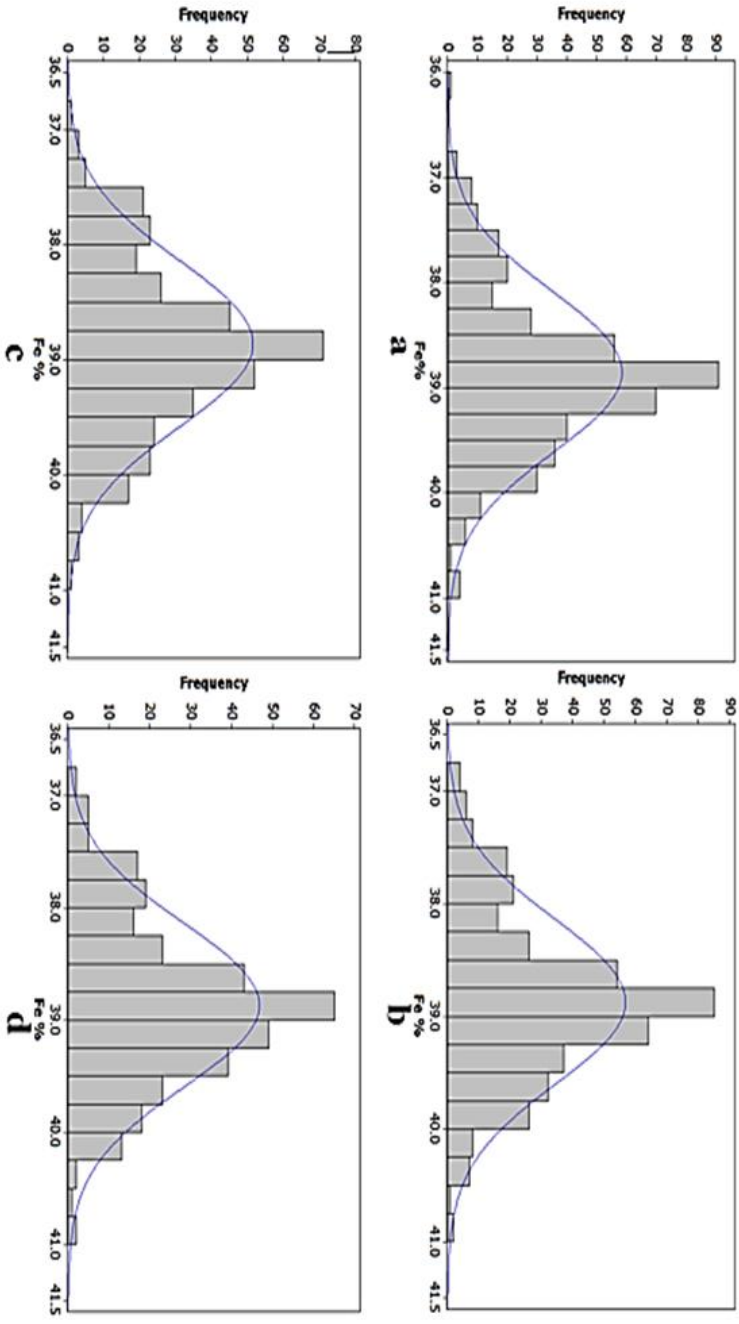


Figure 5: Histogram of iron grades, raw (non-composited) data (a); generated with, composite length 10m (b); composite length 11 m (c); composite length 12 m (d).

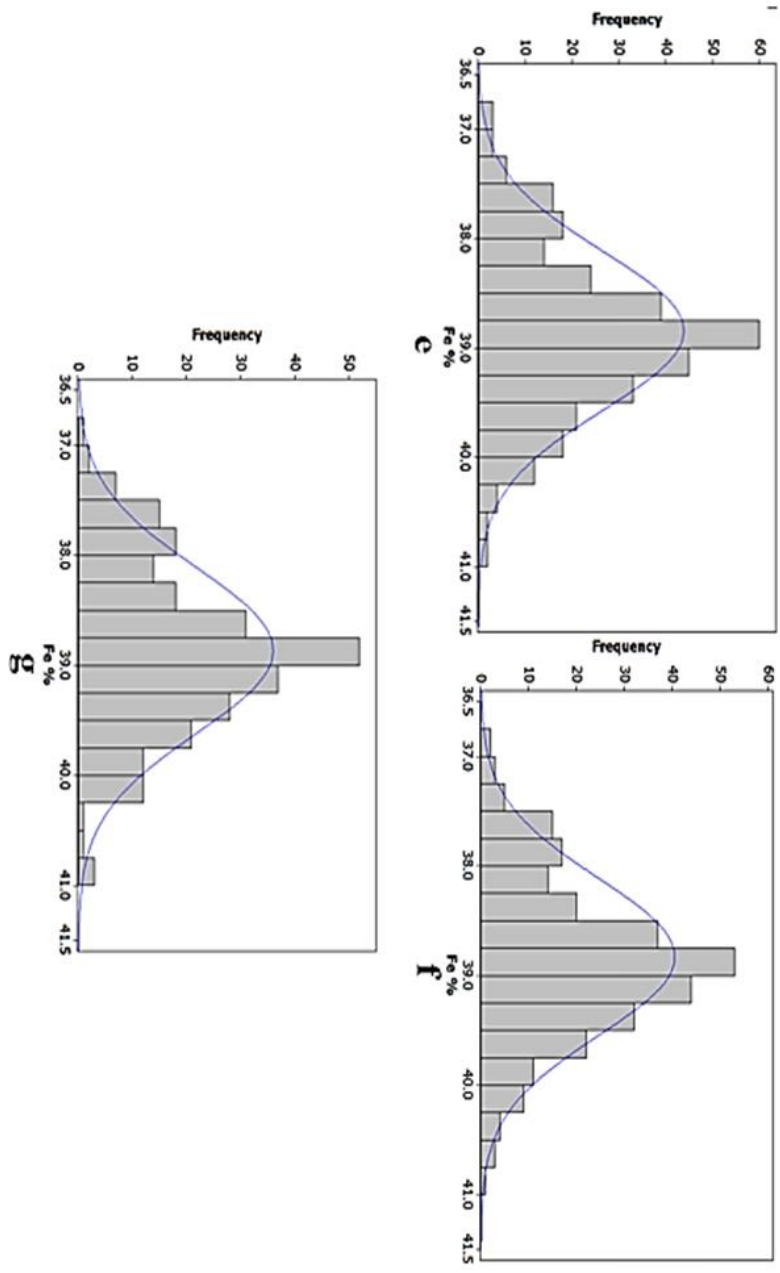


Figure 5 (Continued): Histogram of iron grades composite length 13 m (e); composite length 14 m (f), composite length 15 m (g)

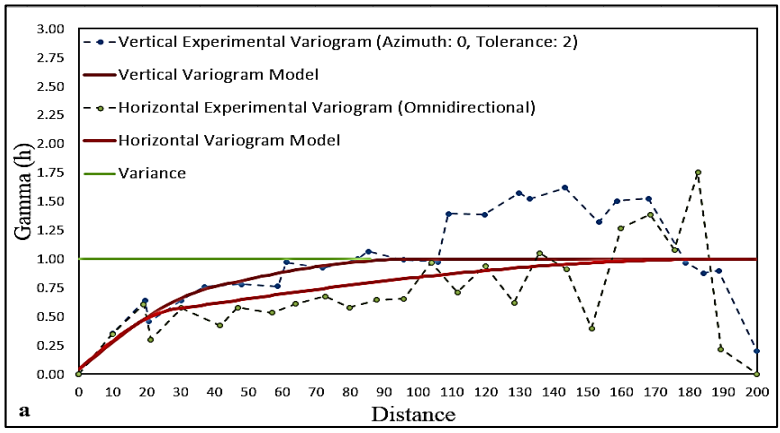
3.2.2. Variogram analysis

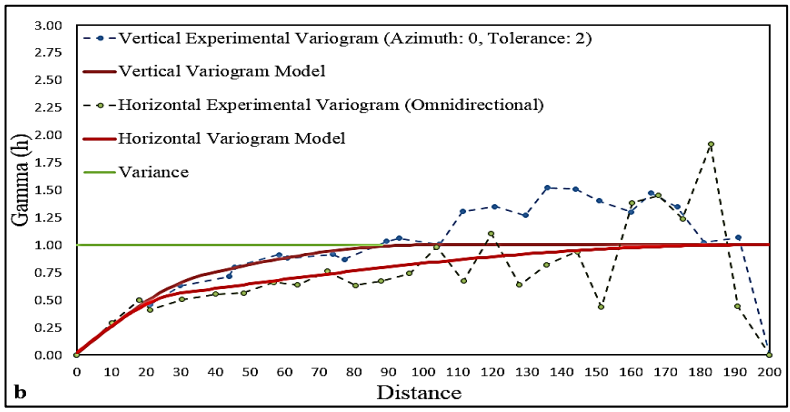
Variogram analysis of Fe% data sets was composited with 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m lengths. The three-dimensional directional change, effect distance, and anisotropy ratio of the Deveci siderite deposit were investigated with experimental variogram graphics of the deposit created in different directions. The semi variograms were calculated separately using a lag interval of 12 m, a direction angle of 20°, and an angle-of-tolerance of $\pm$ 10° in the 360° horizontal plane. Although anisotropy was observed in the horizontal plane, the maximum anisotropy ratio was ignored due to not exceeding 1.8 [31], and the horizontal semi variogram for all six data sets was calculated as the average isotropic (omnidirectional). A lag interval of 8 m and an angle-of-tolerance of $\pm$ 2° were used in the vertical plane, and semivariograms were calculated separately for searching anisotropy. Geometric anisotropy was observed between the vertical and horizontal planes. Horizontal and vertical variogram analyzes are shown in Figure 6, and variogram model parameters and anisotropy rates are given in Table 3.

In order to investigate the structural change of the variogram curve with the variation of the length of the composited sample, All vertical variogram (Figure 7a) and horizontal variogram (Figure 7b) curves of data generated with the six composite lengths were evaluated separately. As the composited sample length increases, the variogram curve smoothness of the data generally increases. The nugget effect value decreased after 10m sample length and increased again after 13 m. When the composited length increased to 13 m, the curve's fluctuation amplitude began to decrease, which is more clearly visible in composite lengths of 14 m and 15 m. Although fluctuations mostly occur at delay distances outside the range, It was observed that when the composited length increased to 14 m and 15 m, the curves partly tended out of the general trend (high peaks). In addition, the length of the major and minor axis gradually decreased (Table 3). According to these results, it is seen that there is a great change in the curves of 14 m and 15 m.

Comparing of variogram model parameters and validation results of the six % Fe data sets (Table 3 and Figure 7), although composite samples of 14 m and 15 m lengths showed the most uniform distributions (least variability) (Figure 3g-h), they produced the most erroneous prediction with the worst validation results (Table 3) In theory, as the composite length increases, the variability of the data decreases [29]. However, the mineral distribution is not continuous throughout the area under investigation, especially in metallic deposits. In that case, large composite lengths can gradually smooth the variogram curve and not include a large amount of mineral body in the estimation [20, 32]. On the other hand, model parameters and validation results of data generated with 11 m and 12 m composite lengths are close to

each other and have the best validation results (Table 3). It means that the 11 m and 12 m composite lengths generating the data give the best fit model, and either of them can be selected as the optimum composite length for the siderite deposit. The correlation coefficients of the models of the data produced with both lengths are 0.784 (r^2=0.6149) and 0.788 (r^2= 0.6221), respectively, and they have the highest correlation coefficients among the six models (Table 3, Figure 8).





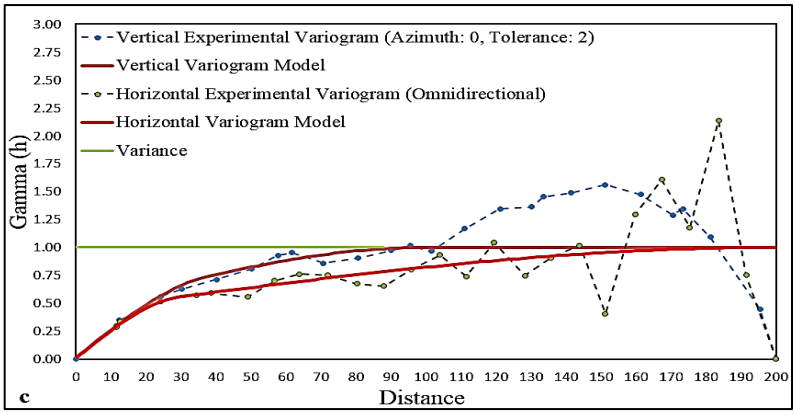
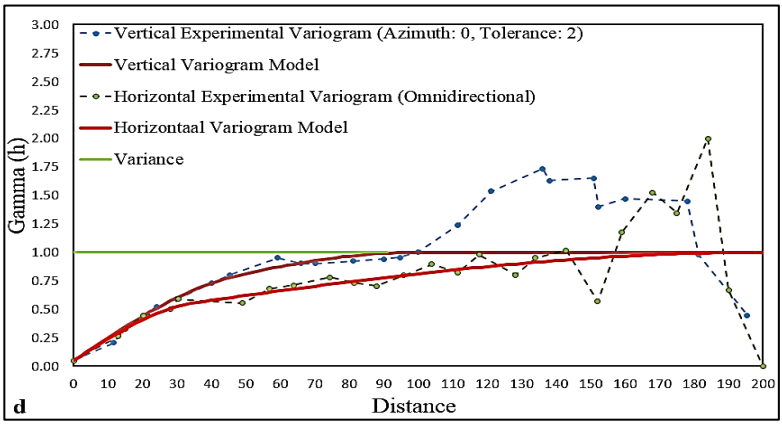
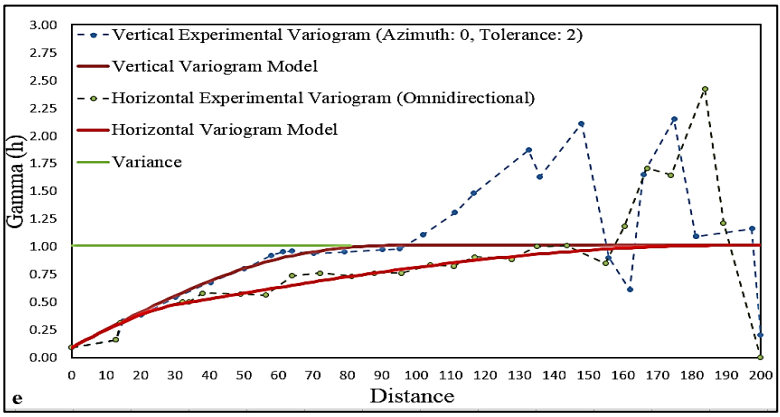


Figure 6: Variogram Analysis of % Fe data sets generated with (a) composite length 10m; (b) composite length 11 m; (c) composite length 12





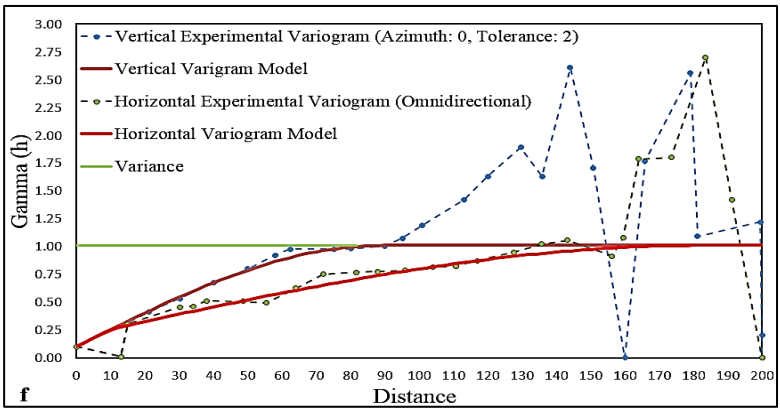


Figure 6 (continued): Variogram Analysis of % Fe data sets generated with (d) composite length 13 m; (e) composite length 14 m; (f) composite length 15

Table 3: Variogram analysis and estimation results of iron grades (%) respect to the composite lengths

Composited Fe%	Composite 10 m		Composite 11 m		Composite 12 m		Composite 13 m		Composite 14 m		Composite 15 m	
Search Ellipse Parameters												
Major Axis	190		200		200		200		190		182	
Major/Semi-major	1		1		1		1		1		1	
Major/Minor	1.90		2.00		2.00		2.00		2.04		2.02	
Variogram Model	Hor.	Vert.	Hor.	Vert.	Hor.	Vert.	Hor.	Vert.	Hor.	Vert.	Hor.	Vert.
Co *	0.041	0.041	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.05	0.09	0.09	0.10	0.10
(C_1) ** - (a_1) ***	0.40 - 24	0.40 - 38	0.41 - 30	0.41 - 37	0.42 - 30	0.42 - 40	0.35 - 35	0.35 - 47	0.22 - 31	0.22 - 67	0.09 - 15	0.09 - 80
(C_2) ** - (a_2) ***	0.56 - 190	0.56 - 100	0.57 - 200	0.57 - 100	0.57 - 200	0.57 - 100	0.60- 200	0.60 - 100	0.70 - 190	0.70 - 93	0.82 - 182	0.82 - 90
Variogram Model Type	N.S.		N.S.		N.S.		N.S.		N.S.		N.S.	
Validation Results												
A.E.	0.0023		0.0011		0.0010		0.0014		0.0017		0.0019	
E.V.	0.3680		0.3284		0.3062		0.3372		0.3542		0.3713	
A.K.V	0.4758		0.4013		0.3856		0.4381		0.4821		0.4905	
$\pm 2 \times \sigma_k$****	95.15		95.02		95.05		95.10		95.11		95.17	
R*****	0.752		0.784		0.788		0.747		0.736		0.730	
Block Dimensions (m)	20x20x20		22x22x22		25x25x25		26x26x26		28x28x28		30x30x30	
Estimation of grade-tonnage distribution (Average Fe%- Tonnage (tons))												
	Fe%	Tons	Fe%	Tons	Fe%	Tons	Fe%	Tons	Fe%	Tons	Fe%	Tons
36 Fe% - 37 Fe%	36.81	973517	36.80	703102	36.80	702157	36.79	700453	36.78	699364	36.78	698288
37 Fe% - 38 Fe%	37.87	3653868	37.80	2201120	37.79	2126173	37.80	2934611	37.80	3416248	37.81	3551696
38 Fe% - 39 Fe%	38.54	44225880	38.54	44402273	38.55	44440080	38.54	44044043	38.53	43584125	38.53	43452395
39 Fe% - 40 Fe%	39.53	37030490	39.56	38605622	39.56	38707505	39.54	38147215	39.54	38044277	39.53	38009212
40 Fe% - 41 Fe%	40.03	487373	40.04	488164	40.04	488476	40.04	485147	40.03	479251	40.03	478243
Overall Average	38.87 Fe %		38.87 Fe %		38.87 Fe %		38.87 Fe %		38.87 Fe %		38.87 Fe %	
Reserves (tons)	86 371 128		86 371 128		86 464 391		86 311 469		86 223 265		86 189 834	

*Nugget Effect, **Sill, ****Range, **** Standard Deviation, ***** Correlation Coefficient, N.S: Nested Spherical, A.E: The Average Error, E.V.: Error Variance, A.K.V.: The Average Kriging Variance

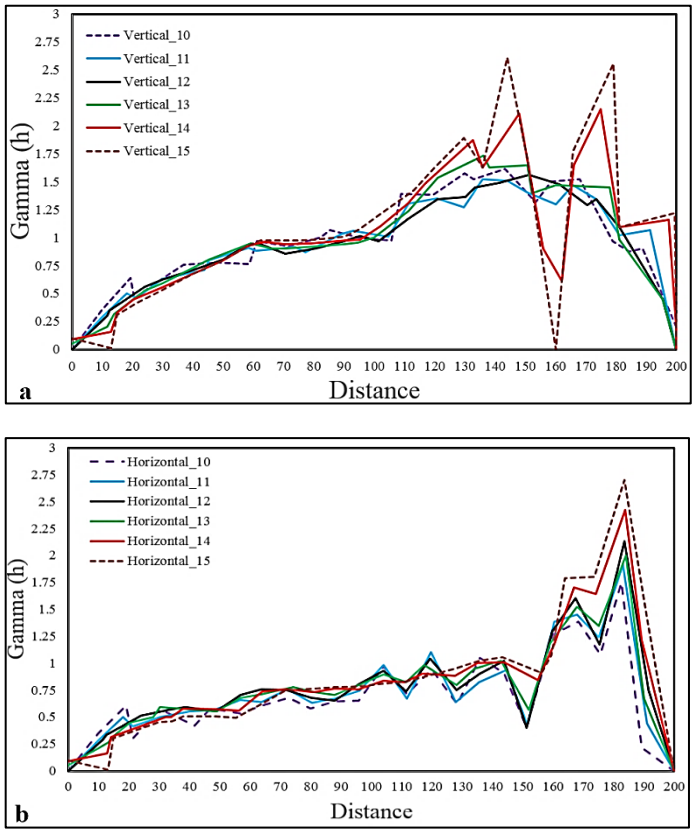


Figure 7: (a) Vertical variogram analysis (b) Horizontal variogram analysis of % Fe data sets generated by, composite lengths (10m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m and 15 m)

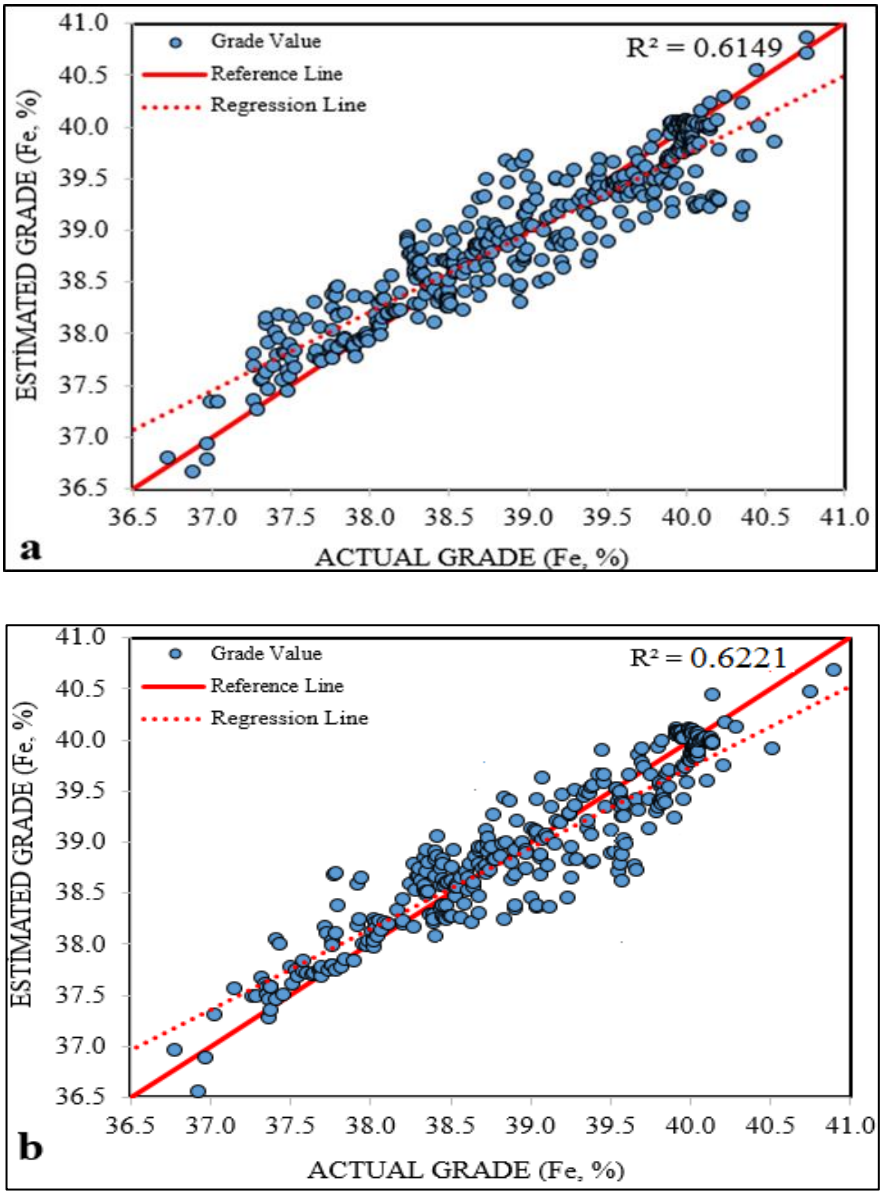


Figure 8: Variogram cross-validation test of % Fe data generated (a) with composite length 11 m and (b) with composite length 12 m (optimal composite lengths

After the variogram analysis, the unknown blocks were estimated by ordinary kriging technique. The sizes of blocks in all six data sets were chosen approximately two times the length of the composite to meet the requirement of "The composite length should be size approximately half of the block dimension used for kriging model [17] ", which is one of the key points required to select the composite length (Table 3). In order to show the effect of correct composite length selection on estimation and reserve calculation, the iron grade distribution and reserve amount of the deposit were determined using six data sets. As a result of the comparison of the six quality values (% Fe distribution) and the reserve estimation results, although the overall average % Fe grade value of the deposit (38.87%) did not change with the increase in the composite sample length, the highest reserve values were obtained with the optimum length of 11 m (86 400 281 tons) and 12 m (86 189 904 tons) composite lengths. In addition, they gave higher tonnage amounts between 38-41% Fe compared to other composite lengths. Data composited with the length of 14 m (86 223 265 tons) or 15 m (86 189 834 tons) giving the worst validation results, gave the most erroneous reserve estimates with excluding large amounts of mineral mass in the reserve estimation.

As a result of the estimation made using the data obtained with optimal composite lengths, the siderite deposit reserve varies between 86400 281 tons and 8646 4391 tons. According to the data obtained with composite lengths of 11 m and 12 m, the% Fe distributions in the deposit are given in Figure 9a and Figure 9b, respectively.

4. Conclusion

In the study, using the optimal composite length approach and considering the key points of length selection, six different lengths were chosen as 10 m, 11 m, 12 m, 13 m, 14 m, and 15 m, with the potential to be the optimal composite length. Among these six lengths, the validation results of the data composited with the 11 m and 12 m lengths were close to each other, and the data gave the best validation results (Table 3). 11 m or 12 m length can be chosen as the optimal composite lengths for this study. This result reveals that although the appropriate compositing approach (method) is chosen and key points are considered, the optimal composite length should be determined by evaluating the variogram analysis results. For this reason, this study presents an approach consisting of a series of steps to determine the optimal composite length, which is decided according to the variogram validation results (Figure 2).

By comparing the experimental variogram of the six data, with the increase of the composited sample length from 10 m to 15 m, the variogram

curve smoothness of the data generally increased (Figure 7a and Figure 7b). A clear change was observed in curves of 14 m and 15 m, with a higher nugget effect, lower axis lengths, and generally less curve fluctuation amplitude across the curve and deviations from the curve to the peaks, than others. Theoretically, as the length of the composite increases, the data's variability decreases. In the light of this information, it was expected that the data produced with the longest composite length of 15 m in this study would give the best fit model as a result of variogram analysis. However, the data gave the worst validation result. The reason is that, in discontinuous deposits, such as metallic deposits, the data generated with large composite lengths cause the variogram curve to smooth out gradually and the large mineral mass loss in the estimation. Comparing the results of the estimation of reserve and quality distribution (Fe %) in the deposit to show the effect of optimum composite length selection on the estimation, the highest reserve values were obtained with the optimum length of 11 m (86 400 281 tons) and 12 m (86 189 904 tons) composite lengths.

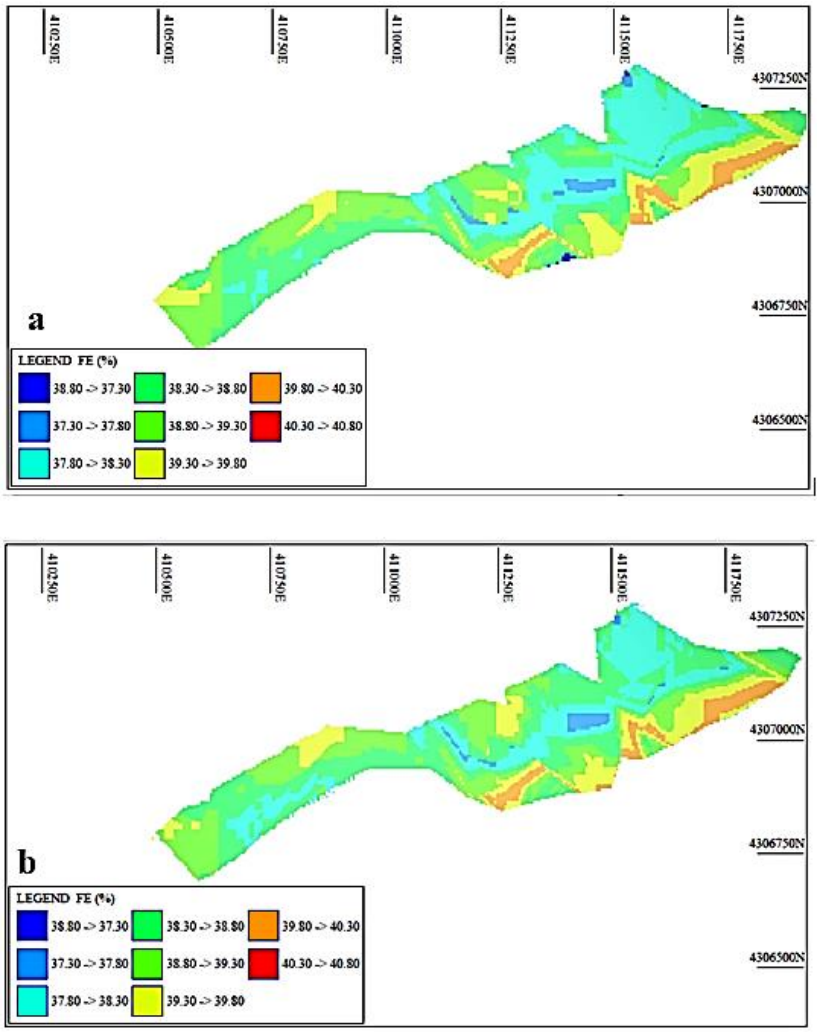


Figure 9: Fe (%) distributions Deveci siderite deposit according to the data obtained with (a) 11 m and (b) 12 m composite length

In contrast, the data composited with the length of 14 m (86 223 265 tons) or 15 m (86 189 834 tons), giving the worst validation results, gave the most incorrect reserve estimation value (86 189 904 tons) by excluding a large amount of ore mass. Examining the deposits' quality distribution (Fe %) results, no difference was observed in the average Fe% (38.87) values with the increase in the composite sample length. Optimal composite lengths gave higher tonnage amounts at average and above-average Fe% values compared to other composite lengths. In other words, the change in composite length does not show a significant change in the overall average grade of the deposit. However, it has been determined that there are differences in the

grade distributions other than the overall average grade, and this creates a significant change in tonnage amounts.

Practical information obtained from applications is generally used when selecting the composite length, and there are few scientific studies on composite length selection. However, composite length selection is essential as it is used instead of raw data for estimating the reserve and quality distribution of the deposit. Incorrect selection will lead to erroneous estimation of the resource and, therefore, inaccurate production planning. For this reason, in this study, the approach that makes a selection according to the variogram results has been tried in the siderite deposit. The approach presented in this study is recommended to be used in mineral deposits where small grade changes are essential, especially in estimating deposit quality and reserve, planning production, and determining operating conditions that require pre-homogenisation. This approach developed may be applied to other mine sites and may provide a more efficient result and may provide a general scientific approach for selecting the composite length.

5. References

[1] Sides, E. J. (1997). Geological modelling of mineral deposits for prediction in mining. Geol Rundsch, (86): 342-353.

[2] Deraisme J. and Fouquet, C. (1996). The geostatistical approach for reserves. Mining magazine, p. 2-5.

[3] Kameshwara Rao, V., Rao C.R. and Narayana A.C. (2014). Assessing grade domain of iron ore deposit using geostatistical modelling: A case study. Jour. Geol. Soc. India 83: 549-554.

[4] Pandey, S. Orebody Modelling-Concepts and Techniques https://www.academia.edu/9018457/Ore_Body_Modelling_Concepts_and_Techniques. Accessed 20 June 2020.

[5] Johnstone, W.P. (2003). Effective multi-dimensional orebody modelling: a key component of the mining value chain. Application of Computers and Operations Research in the Minerals Industries, South African Institute of Mining and Metallurgy.

[6] Yüksek, S. (1996). Computerized 3-D geological block modelling and reserve estimation of Divriği iron orebody. Cumhuriyet University, PhD thesis, p. 148 (In Turkish).

[7] Ozkan, E., Iphar, M. and Konuk, A. (2019). Fuzzy logic approach in resource classification, Int. J. of Mining, Reclamation and Environment, 33(3): 183-205 DOI: 10.1080/17480 930.201 7.1381219.

[8] Rendu, J-M and Mathieson, G. (2009). Statistical and geostatistical methods, In: B.A Kenndy (ed), Surface mining, Littleton, Colorado, p. 301-349. ISBN 978-0-87335-303-8.

[9] Afeni, T.B., Lawal, A.I. and Adeyemi, R. A. (2020). Re-examination of Itakpe iron ore deposit for reserve estimation using geostatistics and artificial neural network techniques. Arab J Geosci, 13 (657). https://doi.org/10.1007/s12517-020-05644-9

[10] Zerzour, O., Gadri, L., Hadji, R., Mebrouk, F. and Hamed, Y. (2020). Semi-variograms and kriging techniques in iron ore reserve categorization: application at Jebel Wenza deposit. Arab J Geosci 13(820). https://doi.org/10.1007/s12517-020-05858-x /

[11] Abzalov, M. (2016). Data preparation, applied mining geology, part III: mineral resources. Switzerland, p. 187-192.

[12] Hustrulid, W., Kuchta, M. and Martin, R. (2013). Open pit mine planning and design, Volume 1-fundamentals, 3th Edition NW, pp.209. ISBN-13: 978-1-4822-2117-6

[13] Sinclair, A.J. and Blackwell, G. H. (2004). Applied Mineral inventory estimation. Cambridge University, Cambridge, p. 381. ISBN: 0-521-79103-0.

[14] Rossi, M. E. and Deutsch, C.V. (2014). Mineral resource estimation, London, Springer, p. 332. ISBN: 978-1-4020-5716-8.

[15] Hustrulid, W. and Kuchta, M. (2006). Open pit mine planning and design.v.2-CSMine software package and orebody case examples, London, p. 806-807. ISBN-10:0415407400.

[16] Christoforidis, A. (2004). Computer assisted modelling of a clay quarry. In: 1st Internat. Conference of Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Hania Crete, Greece, p.251-255.

[17] Pan, G. (1995). Practical issues of geostatistical reserve estimation in the mining industry. CIM Bull. 88: 31–37.

[18] Davis,J.G., Drillhole Compositing, http://www.johndavis.co. uk/Portfolio/geobasys/compositing.htm. Accessed 15 July 2020.

[19] Moharaj, C. M. and Wagmo, Y. (2014). Orebody modelling and comparison of different reserve estimation techniques. Bachelor Thesis, Department of Mining Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, p.48.

[20] An, H. and Huang, S. (2019). Optimization of estimation parameters for Shambesai gold deposit in Kyrgyzstan, Engineering Letters, 27(3) EL_27_3_13.

[21] Ünlü, T., Dumanlılar, Ö. Tosun, L., Akıska, S and Tiringa, D. (2019). Turkish iron deposit. In: Pirajno F., Ünlü T., Dönmez C., Şahin M.B. (eds). Mineral resources of Turkey: Modern approaches in solid earth sciences. Switzerland, Springer. 16(5): 225-260. ISBN: 973-3-3-030-02948-7.

[22] Ünlü, T. (1983). Die Genese der Siderit – Lagerstätte Deveci in der Hekimhan – Provinz Malatya/ Turkei und ihre wirthschaftliche Bewertung. PhD Thesis Berlin Technical University (In German. unpublished) (The same work was originally published by the General Directorate of Turkish Iron and Steel Works at 1987, p. 84 Ankara).

[23] Ünlü, T. (1987). An example to the mineral deposits evaluation method: Deveci siderit deposit. Süleyman Demirel Univ Jour Nat Appl Sci, 2(2) (In Turkish).

[24] Kormalı, R. M., Erkan, S.R. and Akın, Z.H. (1989). Evaluation report of siderite ore deposit of Malatya Hekimhan Deveci. Turkish Iron&Steel Works (TDCI), v.1.

[25] Özer, T. and Kuşçu, A. E. (1982). Geology and reserve report of Malatya Hekimhan Deveci iron ore deposit. General Directorate of Mineral Research & Exploration, Turkey, Report No: 7332 (In Turkish).

[26] MTA, (1981), Deveci iron ore deposit feasibility study. Mineral Research and Exploration General Directorate (MTA) Turkey.

[27] Apaydın, N. and Erseçen, N. (1981). Known ore and mineral resources of Turkey: Ankara. Min. Research and Exploration Institute of Turkey, p.67.

[28] Öztürk, H., Kasapçı, C. Cansu, Z. and Hanilçi, N. (2016). Geochemical characteristics of iron ore deposits in central eastern Turkey: An approach to their genesis. Jour. Int. Geo. Review, 58(13): 1673-1690. doi:10.1080/00206814.2016.1183236.

[29] Camana, F. A. and Deutsch, C.V., The nugget effect. In J.L. Deutsch (Ed.), geostatistics lessons. retrieved from http://www.geostatistic cslessons.com/lessons/nuggeteffect. Accessed 11 July 2020.

[30] Armstrong, M. (1998). Basic linear geostatistics, Springer, 1998, p.149.

[31] Royle, A.G. and Hosgit, E. (1974). Local estimation of sand and gravel reserves by geostatistical methods. Inst. Min. Metall., Trans. Sect., A(8): 53-62.

[32] Dominy, S.C., Platten, I.M. and Raine, M.D. (2003). Grade and geological continuity in high-nugget effect gold-quartz reefs: implications for resource estimation and reporting. Applied Earth Science: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section B(112), p.239-B259

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 15



Yanma Sonrası Absorpsiyon ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Karbon Yakalama

(Ayşe Elif Ateş)

Yanma Sonrası Absorpsiyon ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Karbon Yakalama

Ayşe Elif Ateş
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü
E-mail: elifdenizler@istanbul.edu.tr

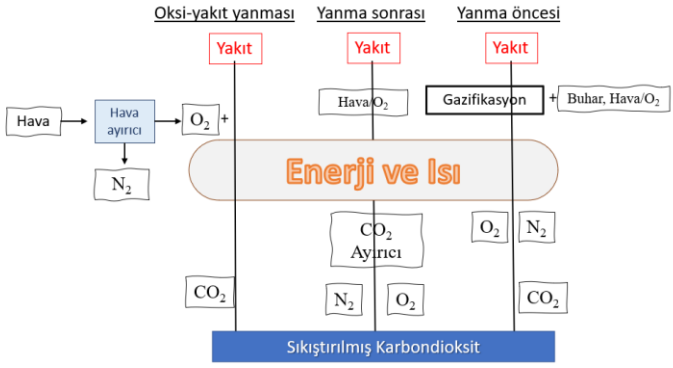
1. Giriş

Endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan baca gazında yoğun miktarlarda bulunan karbondioksit (CO_2) çevre sağlığı açısından en zararlı gazlardandır. Endüstrilerin dışında doğaya yangınlar, volkanlar ve insan faaliyetleriyle de salınmaktadır. Atmosferdeki artan konsantrasyonları sonucu sıcaklık salınımları ve iklim değişikliğine önemli ölçüde katkısı bulunmaktadır. Karbondioksit emisyonun artmasının baskın faktörü özellikle çimento ve enerji tesisleri olmak üzere endüstrilerdir. Endüstriyel faaliyetlerdeki artışın sonucunda sanayi devriminden önce 280 ppm olan konsantrasyon 400-450 ppm'lere ulaşmıştır. Bu durumun önüne geçmek ve CO_2 konsantrasyonunun sınırlandırılması için fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarının kullanımının artırılması ve karbon yakalama/depolama tekniklerinin yaygın şekilde kullanımının teşvik edilmesi gereklidir. CO_2 konsantrasyonunun azaltılamaması durumunda ekolojik dengesizliğe yol açacağı literatürde vurgulanmıştır [1-5].

Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte karbon yakalama ve depolama yöntemleri ticari ölçekte kullanılabilir hale gelmeye başlamıştır. Dünya çapında kullanımı nadir olasına rağmen ilk örneği enerji üretim tesisidir. Karbon yakalama proseslerinin ve uygun depolama yerinin seçilmesinde maliyetlerin azaltılması için Ar-Ge çalışmaları birçok disiplinde yapılmaktadır [6].

Karbon yakalama ve depolama yöntemlerinde maliyetin büyük oranı karbon yakalama yöntemlerinindir. Temelde CO_2 baca gazında yakalanır, yüksek barlarda sıkıştırılarak sıvılaştırılır ve depolama alanına taşınır. Yanma sonrası yakalama, ön yanma yakalama ve oksi-yakıt yakma teknikleri sonrası karbon yakalama şematik olarak Şekil 1'de gösterilmektedir [7-8]. Yanma öncesi karbon yakalama yönteminde (Şekil 1) yakıt kısmen oksitlenir ve buharla reaksiyona sokularak CO_2 ve H_2 üretilmesi sağlamaktadır. CO_2 yanma öncesinde yakalanırken üretilen H_2 yakıt olarak kullanılmaktadır. Çalışma için yüksek sıcaklıklar ve 20-30 bar arasında basınç gereklidir. Oksijenli yakma yönteminde ise yakıtın yanmasında hava değil oksijen

kullanılmaktadır. Bu sayede baca gazında açığa çıkan gazda saf CO_2 ve SO_x bulunmaktadır. Yöntemin avantajlarından biri CO_2'in N_2'den ayrılmasına gerek olmamasıdır. Yanma öncesi karbon yakalama yöntemiyle aynı bar aralığında çalışmasıyla birlikte reaksiyon için 100-300 °C sıcaklığa ihtiyaç vardır. Oksi-yakıt yönteminde yüksek konsantrasyonlarda oksijen kullanımı ihtiyacı korozyona ve buna bağlı olarak sızıntılara yol açacağı için yüksek bakım maliyeti ve sıkı güvenlik önlemleri gerektirmektedir. Ayrıca oksijeni havadan ayırmak için ekstra güç ihtiyacının olmasıyla yakıt tüketimini artıracağı literatür çalışmalarında belirtilmiştir. Ön yakma ve oksi- yakıt yakma yöntemlerinin avantajlarının bulunmasına rağmen yanma sonrası karbon yakalama hem verimlilik hem de maliyet açısından diğer yöntemlere kıyaslara daha kullanılabilir olmasını sağlamaktadır [7-9].



Şekil 1: Farklı yanma yöntemlerinde karbon yakalama (revize edilmiştir) [7-9]

Bu bölümde karbon yakalama yöntemlerinden yanma sonrası yöntemler olan adsorpsiyon ve absorpsiyon proseslerinin incelenmesi sunulmaktadır.

2. Yanma Sonrası Karbon Yakalama

Yanma sonrası karbon yakalama teknikleri adsoprsiyon, absorpsiyon ve membran teknolojileri olarak sınırlandırılabilir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon prosesleriyle karbon yakalama fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yanan fosil yakıt sonrası açığa çıkan CO_2 ve diğer gazların karışımından oluşan baca gazından CO_2 ayrılmasına dayanmaktadır [7].

Absorpsiyon yöntemiyle CO_2 yakalama için kullanılan en yaygın absorban monoetanolamin(MEA)dir. Ancak absorban olarak MEA kullanımın maliyeti hem kurulum hem de işletme açısından yüksek olduğu için ticari kullanımı yaygın değildir. Bununla birlikte diğer absorbanlarda yakalama yönteminde kullanılabilmektedir. CO_2 yakalamada kullanılan diğer bir yöntem olan adsorpsiyon basınç ve sıcaklık salınımlı olmak üzere

sınıflandırılabilir. Yanma sonrası CO_2 yakalama yöntemlerinden olan membran ayırma teknolojileri düşük enerji ihtiyacına ve maliyete sahip olması, tesise göre ölçeklendirilmesinin kolay olması avantajlarına sahiptir. Membran teknolojileri CO_2 yakalamanın yanı sıra sudan ağır metallerin ayrılması ve biyogaz arıtılmasında da kullanılabilmektedir [10].

Baca gazından karbondioksit yakalanmasının ana problemi CO_2 konsantrasyonun (<%20) düşük olmasıdır. Düşük konsantrasyondaki karbondioksitin yakalanmasında güçlü bir solvente ihtiyaç duyulmaktadır ve bu solventin rejenerasyonu için yüksek rejenerasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Literatür çalışmalarında düşük konsantrasyondaki karbondioksitin yakalanmasında sulu amin çözeltisinin kullanılmasıyla yaklaşık %85 oranında yakalama verimi elde edilebilmektedir. Yanma sonrası karbondioksit yakalama operasyonel esnekliğe sahip olmasına rağmen baca gazındaki kısmi basınç (0,03-0,2 bar) ve düşük CO_2 konsantrasyonu (%3-20) nedeniyle yanma öncesi yakalama yöntemine kıyasla daha düşük yakalama verimine sahiptir. Fakat yanma sonrası karbondioksit yakalama yönteminin yaygın olarak tercih edilmesinin önemli nedenleri esnek kullanım, ticarileşebilme (küçük ölçekte) ve tesislere sonradan entegre edilebilmesidir [11].

3. Absorpsiyon

Su ve atıksu arıtımında petrol ve kimya endüstrilerine kadar geniş kullanım alanına sahip ve yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntem yanma öncesi ve sonrası karbondioksit yakalamada da uygulanmaktadır. Absorpsiyon yönteminde sulu amonyak, monoetanolamin (MEA), amin bazlı çözücüler, alkali çözücüler kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle çimento endüstrisi, enerji santralleri ve petrol rafinelerinde yanma sonrası proses olarak yer alır. Yanma öncesi absorpsiyon ile CO_2 yakalama yönteminde Selexol, Rectisol, Purisol ve Fluor kullanılır. Absorpsiyon yöntemi yüksek yakalama verimine sahiptir. Ancak solvent rejenerasyonu için yüksek enerji gereksinimi önemli dezavantajlarındandır [12]. Farklı adsorpsiyon yöntemleri bu başlık altında incelenmiştir

3.1. Fiziksel Absorpsiyon

Fiziksel absorpsiyon yönteminin temeli Henry kanuna dayanmaktadır. Fiziksel absorpsiyonla CO_2 yakalamada gaz absorbentler (katı veya sıvı) içerisinden geçerek kimyasal reaksiyon olmadan tutunmasıdır. Toksisitesinin düşük olması ve solvent ihtiyacının az olması önemli avantajlarındandır. Fakat bu yöntem genellikle yanma sonrasından ziyade yanma öncesi yakalamada kullanılmaktadır [11, 13]. Bu nedenle çalışmada detaylandırılmamıştır.

3.2. Kimyasal Absorpsiyon

Kimyasal absorpsiyonda fiziksel absorpsiyondan farklı olarak baca gazından (H_2S, NO_x, CO_2 karışımı) CO_2 yakalamak için nitrojenden daha yüksek seçiciliğe sahip absorbenler kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajlarından biri düşük basınçlarda çalışabilmesidir. Kimyasal absorpsiyonda aminler, amino asitler, karbonat solüsyonları, sulu amonyak kullanılmaktadır [11,14].

3.2.1. Aminler

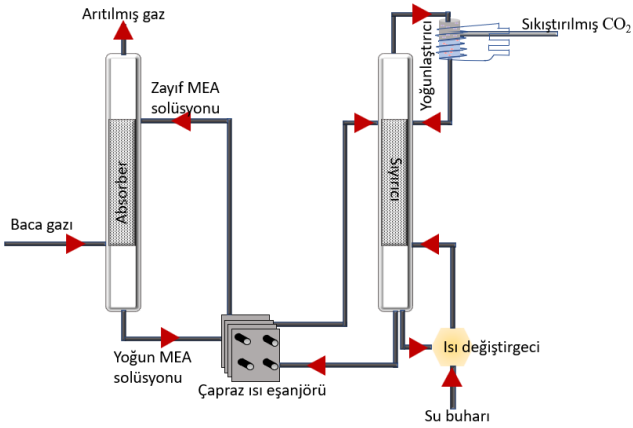
Karbondioksit yakalamada en yaygın kullanılan absorbanlardan biri olan aminler reaktif nitrojen atomları içerir. Aminler hidrojen atomlarına göre sınıflandırılırlar. Aminlerin karbondioksit absorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında birincil ve ikincil aminler 0,5 mol CO_2/mol amin absorplama kapasitesine sahiptirler. Üçüncül aminler ise 1 mol CO_2/mol amin absorplama kapasitesine sahiptir [11,15].

Aminler fiziksel absorbenlere kıyasla daha yüksek verimlerde absorplama kapasitesine sahiptir ve düşük basınçlarda çalışabilmektedir. Absorpsiyon sırasında meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir [11, 16].

$$CO_2 + 2RNH_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+$$

$$CO_2 + R_1R_2R_3N + H_2O \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCH_3^-$$

Baca gazından CO_2 yakalamada soğutma, sıkıştırma ve yoğuşma prosesleri kullanılmasına karşın baca gazında düşük konsantrasyonlarda CO_2 bulunması durumunda proses kullanımı uygun değildir. Yanma sonrası karbondioksit yakalamada alkanolaminlerin sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemde düşük CO_2 yakalama kapasitesi, korozyonluk, solventin bozunması ve enerji tüketiminin yüksek olması gibi dezavantajları vardır [15]. Karbon yakalamada kullanılan diğer sorbent ise MEA'dir. Absorpsiyonda MEA kullanımıyla reaksiyon süresi azaltılabilir ve üçüncül aminlerle kullanıldığında CO_2 yakalama kapasitesi artırılabilir. Literatür çalışmalarında CO_2 yakalama veriminin artırılabilmesi için çeşitli aminlerin karışımı kullanılmaktadır. Genellikle MEA farklı aminlerle karıştırılmaktadır. Örneğin piperazin (PZ) ile karıştırıldığında CO_2 yakalama hızının sadece MEA kullanımına kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte yakalama veriminin daha yüksek olması enerji ihtiyacında azalmayı sağlamıştır [11,17].



Şekil 2: Absorpsiyon yöntemiyle yanma sonrası karbon yakalama şeması [18]

3.2.2. Sulu amonyak (NH_3)

CO_2 yakalamada önemli kriterden biri CO_2 tutma kapasitesidir. Amonyak diğer absorbanlara kıyasla nispeten daha yüksek CO_2 tutma kapasitesine sahiptir. Ayrıca ticari olarak temin edilebilen düşük maliyetli bir kimyasaldır. Bu nedenle MEA yerine kullanılabilecek alternatiflerden biridir. Amonyak MEA'a kıyasla daha az koroziftir [7].

$$2NH_3 + CO_2 \leftrightarrow NH_2HCO_3 + NH_3$$

$$NH_2COONH_4 + H_2O \leftrightarrow NH_4HCO_3 + NH_3$$

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

Reaksiyonlarda görüldüğü gibi CO_2 reaksiyona girerek amonyak ile hareket eder ve ortamda aşırı miktarda amonyak bulunuyorsa bikarbonat oluşumu meydana gelir. Bu prosesin kullanımının sınırlandırıcılığı amonyağın yüksek uçuculuğa sahip olmasıdır. Bu durumun önüne geçmek karbondioksit yakalama için düşük sıcaklıklarda (15-30 °C) çalışılır. Tutulan CO_2 sıyırma sütununa aktarılarak sıcaklık artırılır (27-92 °C) ve karbondioksit çözeltiden sıyrılır [19-21]. Sulu amonyak çözeltisiyle CO_2 yakalamada sıcaklık oldukça önemlidir. Sıcaklığın 38-60 °C olması durumunda reaksiyon tersine çalışır. Diğer absorpsiyon süreçlerine benzer şekilde temas alanını artırmak yakalama verimini artırmaktadır. Bu prosesin avantajlarından biri elde edilen karbonatlar, nitratlar ve sülfatlar gübre olarak kullanılabilmektedir. Önemli dezavantajları ise amonyağın uçucu olması

nedeniyle kayıpların yaşanması, sıyırma sırasında ikincil kirlenmenin oluşmasıdır [7,19-21].

3.2.3. Karbonatlama

Potasyum karbonat, kalsiyum karbonat ve sodyum karbonatın sulu çözeltileri CO_2 yakalamada absorbent olarak kullanılmaktadır. Aminlerle karşılaştırıldığında düşük maliyetlidir ve yüksek verimlidir. Ayrıca düşük toksisiteye sahiptirler [11,22]. Karbonat türleri arasından potasyum karbonat diğer karbonat türlerine kıyasla daha yüksek yakalama kapasitesine sahip olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulu potasyum karbonat ve karbondioksitin reaksiyonu aşağıda verilmiştir ve reaksiyon ekzotermiktir.

$$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 \leftrightarrow 2KHCO_3$$

Karbonat çözeltilerinin piyasadaki miktarının fazla olması, düşük rejenerasyon enerjisine ihtiyacın olması ve düşük maliyetli bir yöntem olması nedeniyle aminler yerine tercih edilmektedir. Fakat aminlerle karşılaştırıldığında daha yavaş absorpsiyon kinetiğine sahiptir [11].

3.2.4. Amino Asit Tuzları

Amino asit tuz solüsyonları CO_2 yakalamada kullanılan absorbenlerden biridir. Amonyak kullanımına kıyasla daha az uçuculuğa sahiptir. Toksik değildir. Ancak çözünürlüğünün sınırlı olması ve çökelmesinin sınırlı olması dezavantajlarına sahiptir. Okside olarak bozunmaya karşı dirençlidirler ve iyonik oldukları (nötralize formlarda) için buhar basıncı açısından avantajlıdır. Dezavantajlarını azaltmak için amin karışımlarıyla denenmesi önerilmektedir [11].

3.2.5. İkili Alkali

İkili alkali absorpsiyon yönteminde Solvay prosesi modifiye edilmiştir. Karbondioksit sodyum klorür (NaCl), MAE ve su reaksiyona girerek sodyum bikarbonat üretilir. MAE karbondioksit yakalamada katalizör olarak kullanılmaktadır. NaCl ise ticari kalitede sodyumbikarbonat üretimi ve çökelmesi için gerekli olan sodyum konsantrasyonun artmasını sağlamaktadır. Ancak sodyumbikarbonatın kalsinasyonu durumunda CO_2 yakalamasının verimi azalmaktadır. Yakalama işlemi için gazın oda sıcaklığına gelene kadar soğutulması gereklidir. Bu yöntem için baca gazının ön arıtımının yapılması yakalama verimini artırmaktadır [7].

$$CO_2 + NaCl + H_2O + HOCH_2CH_2(CH_3)NH_3 \rightarrow NaHCO_3 + HOCH_2CH_2(CH_3)NH_2C$$

3.2.6. Kuvvetli Alkali

Karbondioksit yakalama işlemi sulu ortamda alkali metal tuzlarının potasyum bikarbonat veya sodyum bikarbonat oluşturması temeline dayanmaktadır. Bu proses 50- 60 °C sıcaklığında optimumdur. Sıcaklığın yükselerek 120-200 °C olması durumunda reaksiyon tersine döner ve bikarbonat ayrışarak karbondioksit ve suya parçalanır. Su yoğuşma yoluyla ayrıştırılır ve karbondioksit yakalanmış olur. Sabit yataklı veya akışkan yataklı proses olarak çalışılabilmektedir. Uçucu kimyasal kullanılmaması avantajına sahip olmasına rağmen aminlere kıyasla daha düşük karbondioksit yakalama verimine sahiptir. Ayrıca ekipman boyutunun iyi tasarlanması gerekmektedir [7].

4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemiyle karbon yakalama mevcut santrale kolay entegre olması, düşük maliyetli ve verimli bir yöntemdir. Bununla birlikte adsorpsiyon yönteminde adsorbanın rejenere edilmesi için gerekli enerjinin yüksek olması fazladan CO_2 üretilmesine neden olmaktadır. Yoğun enerji kullanımı nedeniyle enerji kullanımını azaltarak karbon yakalama prosesi olarak kullanılması için geliştirilmesi gerekmektedir [23].

Adsorpsiyon yöntemiyle CO_2 yakalama gözenekli katı malzeme üzerine baca gazında akış halindeki karbondioksitin yakalanmasıdır. Adsorpsiyon yöntemi yanma sonrası CO_2 yakalamada kullanıldığı gibi yanma öncesinde yakalama prosesi olarak da kullanılabilmektedir. Adsorbanlar yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta çalışmalarına göre sınıflandırılmaktadır. Hidrotalsitler, kalsiyum oksitler, alkali silikatlar yüksek sıcaklıkta kullanılabilen adsorbenlere örnek olarak verilebilir. Düşük sıcaklıkta kullanılan adsorbenler ise zeolitler, aktif karbon, karbon nanolifler ve karbon grafenler olarak örneklendirilebilir. Molekül eleği olarak sınıflandırılan MOFs(metal organik kafes), gözenekli polimerler (PPNs) ve kovalent organik yapılar (COFs) karbon yakalamada kullanılan adsorbenlerdendir. Yüksek sıcaklıkta karbon yakalamada kullanılan adsorbenlerin tamamı kimyasal sorbent olup düşük sıcaklıklarda karbon yakalamada kullanılan sorbentler ise fizisorbenttir. Aminler karbon yakalamada kullanıldığı sıcaklığa bağlı olarak hem kimyasal sorbent hem de fizisorbent (Van der Waals kuvvetine bağlı) olarak sınıflandırılmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri basınç salınımlı (PSA) ve sıcaklık salınımlı (TSA) olarak sınıflandırılabilir. Bu proseslerin karbon yakalama verimliliğinde adsorbanların özellikleri en

önemli kriterdir. Diğer önemli parametreler ise döngü süresi, çalışma sıcaklığı veya basıncı, yatak sayısı optimum yakalama verimidir [12]. Farklı adsorbentlerin karbon yakalamada kullanılmasının detaylandırılması aşağıda verilmiştir.

4.1. Zeolit

Zeolit malzemesi incelendiğine silikon, alüminyum ve oksijenden oluşan kristal yapıda olduğu görülmektedir. Zeolitlerin karbon yakalamada kullanılmasının avantajlarıdan biri toplam spesifik yüzey alanının bilinmesi ve boşluklu-kanallı bir gözenek yapısına sahip olmasıdır. Zeolitlerde adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla azalır ve >200 °C 'de adsorpblama kapasitesi hiç yoktur. Bu nedenle baca gazının sıcaklığının <100°C olana kadar soğutulması önemlidir. Karbondioksitin zeolit yüzeyinde adsorblanması temelde fizisorpsiyondur. Na^+ ve Li^+ gibi silikat çevresindeki katyonlar zeolit çerçevesinde negatif yük oluşturarak su buharı, CO_2, NO_x, SO_x ve H_2S gibi baca gazlarının adsorbe edilmesini sağlamaktadır [7].

Zeolit kullanılarak CO_2 yakalamasında gözenek boyutu difüzyon hızını ve CO_2 seçiciliğini artıracağı için önemli etkenlerden biri de zeolitin gözenekli yapısıdır. Gözenek boyutu arttıkça difüzyon hızı artmaktadır. Ayrıca partikül boyutuda difüzyon hızını belirleyen etkenlerdendir. Partikül boyutu arttıkça ikincil dereceden azalma oluşmaktadır. Zeolitlerin dezavantajı hidrofilik yapıları nedeniyle su tutma kapasitesinin yüksek olması ve gaz seçiciliğinin düşük olmasıdır. Zeolitin çevresinde su buharı, NO_x, SO_x ve H_2S katyonlarının tutunması öncelikli olacağından CO_2 yakalama kapasitesi düşüktür. Ayrıca yakalama kapasitesinin artırılabilmesi için yakalama öncesinde su buharı, NO_x, SO_x safsızlıklarının giderilmesi gereklidir [7,24]. Zeolitin rejenerasyonu güçlü hidofilik özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır.

4.2. MOFs (Metal Organik Kafes)

Yüksek gözenekli yapıya sahip olup yüksek yüzey alanı vardır. Yoğunlukları düşüktür. MOFs kullanılarak karbon yakalamada optimum sıcaklık 25 °C ve yüksek kısmi basınçtır. Kısmi basıncın 0,1-0,2 bar olması durumunda zeolitlere ve aktif karbona kıyasla CO_2 yakalama kapasitesi düşüktür. Gözenekli kristaller olarak ortam koşullarında sentezlenebilirler. Cu, Zn, Ni, Al, Gr ve Mn gibi metaller dahil edilerek kafes sağlığı veya esnekliği iyileştirilmiştir. Esnek ve sert olarak sınıflandırılabilir. Sert yapıda olanlar zeolit gözenek yapısına benzer kalıcı gözenekliğe sahiptir ve stabildir. Esnek yapıda olanlarsa farklı basınç ve sıcaklıkta çalışabilme kapasitesine sahiptir. MOFs karbondioksit yakalamasında kullanılmasında su buharı ve diğer baca gazı safsızlıkları kafeste hasara neden olabilmektedir. Bu durumda

ilk döngüde MOFs yapısı bozulmaktadır. Bozulmanın önlenmesi için su buharı ve safsızlıkların CO_2 yakalama işleminden önce baca gazından uzaklaştırılması gereklidir [7, 25,26].

4.3. Aktif Karbon

Aktif karbon akademik çalışmalarda ve endüstrilerde en yaygın olarak kullanılan adsorbandır. Karbon yakalamada aktif karbon kullanılması diğer yöntemlere kıyasla düşük maliyetlidir. Fakat adsorplama kapasitesi yüksek basınçta CO_2 yakalamasında zeolitle kıyaslanabilir [7, 27]. Zeolitlere benzer olarak hızlı şekilde adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilir. Zeolitlerden farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Ayrıca rejenerasyonu diğer yöntemlere kıyasla daha kolaydır. Karbondioksit yakalama verimi 25 °C sıcaklıkta ve yüksek CO_2 basıncında optimumdur. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalır. Karbondioksit yakalamada aktif karbonun seçiciliği ve kapasitesi kimyasal özelliklerine, asidik ve bazik karakterine ve spesifik yüzey alanına bağlıdır [28]. Aktif karbonun kimyasal özellikleri azot, oksijen, kükürt, hidrojen, fosfor ve metal iyonları gibi yapıya dahil olan heteroatomlara göre değişir. Asidik karaktere sahip olması oksijen içeren fonksiyonel gruplara ilgili olurken bazik karaktere sahip olması CO_2 adsorpsiyon kapasitesiyle yakından ilgilidir [7].

5. Tartışma

Karbon yakalama yöntemleri halen geliştirilmekte olup gerçek ölçekteki tesislerde kullanılması için maliyetlerin azaltılması gereklidir. Literatür çalışmalarında yüksek verimlerde karbon yakalama elde edilmesine rağmen bu proseslerin taşıma ve depolama yöntemleriyle birlikte değerlendirilerek seçilmelidir. Laboratuvar çalışmaları sonucunda karbon yakalama verimleri gelecekte gerçek ölçekli tesislerde kullanılabilmesi konusunda umut vaat etmektedir. Böylece karbondioksit konsantrasyonu daha erken tarihlerde azaltılabilme imkânı doğabilir. Bununla birlikte emisyonun azaltılabilmesi için karbon yakalama yöntemlerinin endüstrilerde kullanımı teşvik edilmedir.

5. Referanslar

[1] Sreedhar, I., Vaidhiswaran, R., Kamani, B. M., & Venugopal, A. (2017). Process and engineering trends in membrane based carbon capture. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68, 659-684.

[2] Neftel, A., Moor, E., Oeschger, H., & Stauffer, B. (1985). Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO2 in the past two centuries. Nature, 315(6014), 45-47.

[3] Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., & Morgan, V. I. (1996). Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 101(D2), 4115-4128.

[4] Indermühle, A., Stocker, T. F., Joos, F., Fischer, H., Smith, H. J., Wahlen, M., ... & Stauffer, B. (1999). Holocene carbon-cycle dynamics based on CO2 trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica. Nature, 398(6723), 121-126.

[5] McCarthy, J. J., Canziani, O. F., Leary, N. A., Dokken, D. J., & White, K. S. (Eds.). (2001). Climate change 2001: impacts, adaptation, and vulnerability: contribution of Working Group II to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Vol. 2). Cambridge University Press.

[6] Gibbins, J., & Chalmers, H. (2008). Carbon capture and storage. Energy policy, 36(12), 4317-4322.

[7] Chao, C., Deng, Y., Dewil, R., Baeyens, J., & Fan, X. (2021). Post-combustion carbon capture. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 138, 110490.

[8] Rubin, E. S., Chen, C., & Rao, A. B. (2007). Cost and performance of fossil fuel power plants with CO2 capture and storage. Energy policy, 35(9), 4444-4454.

[9] Liu, J., Baeyens, J., Deng, Y., Tan, T., & Zhang, H. (2020). The chemical CO2 capture by carbonation-decarbonation cycles. Journal of environmental management, 260, 110054.

[10] Kárászová, M., Zach, B., Petrusová, Z., Červenka, V., Bobák, M., Šyc, M., & Izák, P. (2020). Post-combustion carbon capture by membrane separation, Review. Separation and Purification Technology, 238, 116448.

[11] Dubey, A., & Arora, A. (2022). Advancements in carbon capture technologies: A review. Journal of Cleaner Production, 133932.

[12] Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon capture and utilization update. Energy Technology, 5(6), 834-849.

[13] Ashkanani, H. E., Wang, R., Shi, W., Siefert, N. S., Thompson, R. L., Smith, K., ... & Morsi, B. I. (2020). Levelized cost of CO2 captured using five physical solvents in pre-combustion applications. International Journal of Greenhouse Gas Control, 101, 103135.

[14] Majchrowicz, M. E., Brilman, D. W., & Groeneveld, M. J. (2009). Precipitation regime for selected amino acid salts for CO2 capture from flue gases. Energy Procedia, 1(1), 979-984.

[15] Lepaumier, H., Martin, S., Picq, D., Delfort, B., & Carrette, P. L. (2010). New amines for CO2 capture. III. Effect of alkyl chain length between amine functions on polyamines degradation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(10), 4553-4560.

[16] Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., & Hussain, A. (2021). Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. Environmental Chemistry Letters, 19(1), 77-109.

[17] Freeman, S. A., Dugas, R., Van Wagener, D. H., Nguyen, T., & Rochelle, G. T. (2010). Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(2), 119-124.

[18] Wang, M., Joel, A. S., Ramshaw, C., Eimer, D., & Musa, N. M. (2015). Process intensification for post-combustion CO2 capture with chemical absorption: A critical review. Applied Energy, 158, 275-291.

[19] Zhao, B., Su, Y., Tao, W., Li, L., & Peng, Y. (2012). Post-combustion CO2 capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. International Journal of Greenhouse Gas Control, 9, 355-371.

[20] Ahn, C. K., Lee, H. W., Lee, M. W., Chang, Y. S., Han, K., Rhee, C. H., ... & Park, J. M. (2011). Determination of ammonium salt/ion speciation in the CO2 absorption process using ammonia solution: modeling and experimental approaches. Energy Procedia, 4, 541-547.

[21] Pellegrini, G., Strube, R., & Manfrida, G. (2010). Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO2 capture. Energy, 35(2), 851-857.

[22] Feng, Q., Sun, B., Wang, L., & Shao, L. (2019). Enhancement of CO2 absorption into K2CO3 solution by cyclohexane in a high-shear reactor. Energy & Fuels, 33(7), 6628-6633.

[23] Li, S., Yuan, X., Deng, S., Zhao, L., & Lee, K. B. (2021). A review on biomass-derived CO2 adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 152, 111708.

[24] Bui, T. X., & Choi, H. (2009). Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. Journal of hazardous materials, 168(2-3), 602-608.

[25] Wang, Z., & Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. Chemical Society Reviews, 38(5), 1315-1329.

[26] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. Science, 295(5554), 469-472.

[27] Wahby, A., Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., Silvestre-Albero, J., & Rodríguez-Reinoso, F. (2010). High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO2 adsorption. ChemSusChem, 3(8), 974-981.

[28] Balsamo, M., Budinova, T., Erto, A., Lancia, A., Petrova, B., Petrov, N., & Tsyntsarski, B. (2013). CO2 adsorption onto synthetic activated carbon: Kinetic, thermodynamic and regeneration studies. Separation and Purification Technology, 116, 214-221.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 16



Karbon Yakalama, Taşıma ve Depolama Yöntemleri

(Ayşe Elif Ateş)

Karbon Yakalama, Taşıma ve Depolama Yöntemleri

Ayşe Elif Ateş
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü
E-mail: elifdenizler@istanbul.edu.tr

1. Giriş

Son yıllarda hem yapılan akademik çalışmalarda hem de ülkelerin yaptığı düzenli ölçümlerde iklim değişikliği nedeniyle yüzey sıcaklığının günden güne arttığı rapor edilmektedir. Karbondioksit-CO_2, metan-NH_4, nitröz oksit-N_2O gibi sera gazı emisyonları artan endüstriyel faaliyetler ve yakıt tüketiminin fazla olması sonucunda kayda değer ölçüde artmıştır. İklim değişikliğine bağlı olarak sıcaklık artışının en önemli nedenlerinden biri sera gazı emisyonlarının sürekli artışı görülmektedir. CO_2 konsantrasyonunun artışının temel sebebi fosil yakıt kullanımı görülmesine rağmen çalışmalarda tarımsal faaliyetlerin ve ormansızlaşmanında metan ve nitröz oksit konsantrasyonunun artışına önemli oranlarda neden olduğu bulunmuştur [1]. Doğadaki CO_2 konsantrasyonlarının uzun vadede azaltılması için kısa vadede CO_2 konsantrasyonlarının sıfıra düşürülmesi gereklidir [2]. Enerji tüketiminin azaltılması veya alternatif yenilenebilir enerji kullanımı karbondioksit emisyonunu azaltan yöntemlerdendir. Bunlarla birlikte yeni çalışmalarla geliştirilen karbondioksitin yakalanması ve depolanması yöntemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla emisyonlarda azalma sağlanabilecektir. Literatürde günümüze kadar olan çalışmalarda enerji tasarrufu yöntemlerinin ve yakıt türünün doğru seçilmesinin önemi vurgulanırken yeni çalışmalar teknolojinin ilerleyip gelişmesiyle CO_2 yakama ve depolama yöntemlerinin oldukça etkin olacağını göstermektedir. Yöntemlerin endüstrilerde başarılı şekilde uygulanması ve yaygınlaştırılmasıyla bu yüzyılın sonuna kadar CO_2 konsantrasyonunun 450 ppm'e kadar düşürülebileceği Bachu, S ve ark. (2001,2004) yaptığı çalışmalarda görülmektedir [3,4]. Karbon yakalama ve depolama yöntemleriyle birlikte karbon kullanım yöntemlerinin entegre prosesler halinde uygulanmasıyla özellikle uzun vadede sıfır emisyona yaklaşık değerlere ulaşılabileceği beklenmektedir [2,5]. Karbon yakalama ve depolama yöntemlerinin bazıları açıklanmıştır.

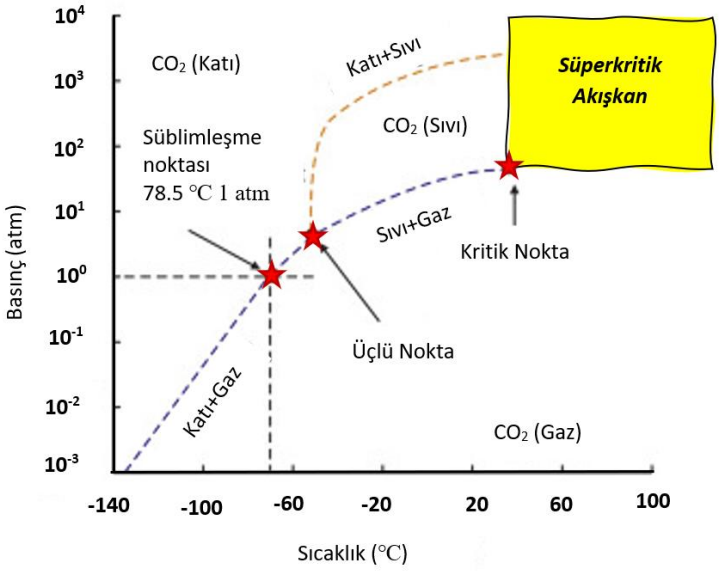
2. Karbon Yakalama ve Depolama Yöntemleri

CO_2 emisyonlarının yüksek olduğu enerji santrallerinden, endüstrilerden ve doğalgaz kuyularından CO_2 yakalanması için yöntemler geliştirilmiştir. Yakalanan CO_2'in boru hatları kullanılarak depolama için uygun bölgeye

taşınır. Karbondioksitin özellikleri, karbon yakalama ve depolama yöntemleri bu başlık altında açıklanmıştır.

2.1. Karbondioksitin Özellikleri

CO_2'in fiziksel özelliklerinin iyi bilinmesi, farklı sıcaklık ve basınçlarda vereceği tepkilerin iyi analiz edilmesi karbon yakalama ve depolama yöntemlerinin seçiminde önemli parametrelerdir. Gaz, katı, sıvı ve süperkritik fazlarda bulunabilen CO_2'in hangi fazda olduğu sıcaklık ve basınca göre değişmektedir. Literatürde CO_2'in 800 m derinlikten sonra basıncın artmasıyla süperkritik fazda olabileceği belirtilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınç altında CO_2'in bulunduğu fazlar Şekil1'de verilmiştir [1,3,4]. Depolanan CO_2/birim hacim oranı CO_2 depolama ortamında CO_2 yoğunluğunun artmasıyla artar ve kaldırma kuvvetinin azalmasıyla da depolama güvenliği artmaktadır. Derinlik artışıyla CO_2 yoğunluğunun artması veya azalması sıcaklık gradyanına bağlıdır [6,7]. Bununla birlikte literatüdeki çalışmalarda düşük sıcaklık gradyanına sahip soğuk sedimanter havzada CO_2 depolanmasının optimum olacağı vurgulanmaktadır. CO_2'in depolanmasında önemli sınırlayıcılardan biri tükenen gaz rezervuarında CO_2 ve CH_4'nın karışmasıyla oluşan kirlenmedir [1,8]. CO_2'in sudaki çözünürlüğü ve ara yüzey gerilimleri enjeksiyon sırasında ve sonrasında depolama mekanizmalarını kontrol eden diğer önemli faktörlerdir. Bununla birlikte, her ikisi de genellikle basınçla artar ve sıcaklığın yükselmesiyle azalır [1, 9,10]



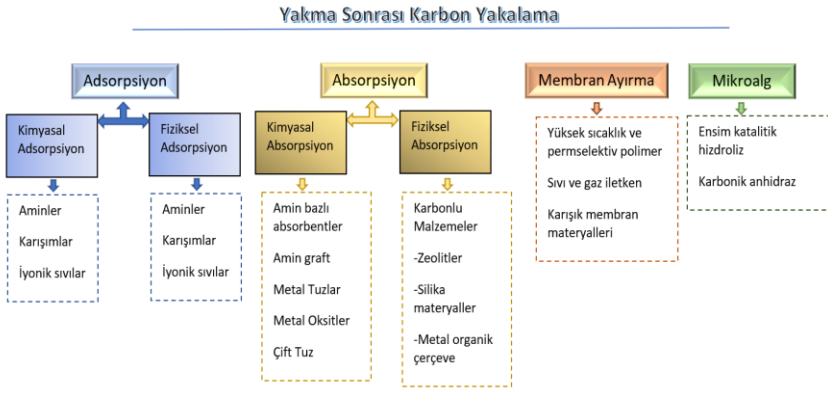
Şekil 1. CO_2 faz diyagramı [1]

2.2. Karbon Yakalama

Enerji santrallerinde karbon yakalama ve depolama literatürdeki çalışmalara göre üç veya dört aşamadan oluşmaktadır. Temelde ilk aşama karbon yakalamadır. Sonrasında yakalanan karbonun taşınması ve son aşama olarak yakalanan karbonun depolanmasıdır. Yanma sırasında CO_2 üretilir ve uygun yöntem kullanılması durumunda üretilen CO_2 yakalanarak uzaklaştırılabilir. Fakat bu yöntemlerin kullanılması karbon yakalama ve depolama maliyetinin yaklaşık %80 artmasına neden olmaktadır [1, 11].

2.2.1. Yanma Sonrası Karbon Yakalama

Yanma sonrası karbon yakalama yöntemi çok sayıda farklı yöntemi içermektedir. Bu yöntemler kazan, çimento fırını ve endüstriyel fırın gibi büyük ölçekli fosil yakıt yanmasından üretilen baca gazlarından CO_2'nin ayrılmasını içerir. CO_2'in baca gazından yakalanarak ayrılması için verilen yöntemler Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Yakma sonrası karbon yakalama yöntemleri [12,13]

Absorpsiyon

Absorpsiyon temelde fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç türe ayrılır. Fiziksel absorpsiyon sıcaklık ve basınca bağlıdır. Kimyasal absorpsiyon ise absorbanın CO_2 nötralize edici asit-baz tepkisine dayanır. CO_2'in fiziksel absorpsiyonunda oldukça yüksek basınç ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek verimler elde edilmektedir [12]. CO_2'in absorpsiyonla yakalanması prosesi kirli gazın solvent ile temas ettirilerek CO_2'in solvent tarafından fiziksel olarak tutulmasını (absorpsiyon) ve normalde doymuş olan solvent yeni solvent üretmek için sıyırma bölmesinin üzerinde sıcak ortama verilerek CO_2 sıyrılmasını (sıyırma prosesi) içerir [13]. Absorpsiyon yönteminde yaygın olarak kullanılan solventelere aminler, amonyak çözeltileri, Selexol, Rectisol ve florlu solventler örnek verilebilir.

Absorpsiyon verimini artıran iyonik sıvıların varlığında ortak akım ilavesidir [12]. Solvent kullanılarak CO_2'in absorplanması temeli Henry kanununa dayanmaktadır. Düşük sıcaklık ve yüksek basınç, fiziksel absorpsiyon için optimum koşullardır. Yüksek sıcaklıklarda ise düşük basınç gibi diğer koşullar fiziksel desorpsiyonu etkiler. Fiziksel absorpsiyon, kimyasal absorbanlara göre iyi absorpsiyon özelliklerine sahiptir [13-15]. Absorpsiyon absorban kapasitesinin fiziksel olarak daha düşük sıcaklıklarda yüksek verimler sağlanabileceği için absorpsiyondan önce işlenmiş gaz akışlarının sıcaklıklarının düşürülmesi verimin artırılabilmesi açısından oldukça önemlidir. Yaygın olarak kullanılan fiziksel absorpsiyon prosesi Selexol, Rectisol, Purisol ve Fluor yöntemini içerir. [13,16]. Kimyasal absorpsiyonda ise özellikle amin gibi kimyasal çözücüler kullanılır. Kimyasal çözücülerin kullanılması için baca gazı sıcaklığının 40-60 °C arasına gelene kadar soğutulması gereklidir. Doymuş solventin rejenerasyonu içinse sıcaklığın 100-140 °C arasına getirilerek sıyırıcıya pompalanmalıdır. Karbon ayırma veriminin artırılabilmesi için NOx ve SOx'lerin solventlerle reaksiyona girmesi engellenebilir [17].

Adsorpsiyon

Adsorpsiyonun absorpsiyondan farkı CO_2 ile adsorbanın yüzeyi arasında spesifik fiziksel ve kimyasal bir bağ oluşmasıdır. Adsorbe edilen CO_2'in desorpsiyonunda basınçlı veya sıcaklığa bağlı adsorpsiyon yöntemleri kullanılır ve adsorban yeniden kullanılabilir hala getirilir. Desorpsiyon için yüksek sıcaklık gerekli olurken basıncın düşük olması istenmektedir. Bu yöntem kullanılarak fiziksel ve kimyasal bağın parçalanmasıyla desorpsiyon gerçekleşir. Yöntem seçiminde CO_2 konsantrayonu önemli kriterdir. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda basınçlı prosesler düşük olması durumunda ise ısıl prosesler optimum olarak kabul edilir. Basınçlı yöntemin ısıl yönteme kıyasla avantajı adsorbanın kısa süre içerisinde CO_2'ten ayrılabilmesidir. Zeolit ve amin grubu materyaller sıklıkla kullanılan adsorbanlardır [13, 18, 19].

Membran Ayırma

Membran ayırma teknolojisinin temel prensibi Knudsen difüzyon prensibine dayanmaktadır. CO_2 membranda çözünür ve kısmi basınç gradyanıyla doğru orantılı olarak hızla yayılır. Doğal gazdan CO_2 ayırma ve CO_2 kısmi basıncının yüksek olduğu tesislerde kolaylaştırılmamış membran teknolojisinin kullanılması yaygındır. Baca gazında CO_2 daha az olduğu için gerekli oranda karbon yakalamasının yapılabilmesi yeterli itici gücün sağlanarak sıkıştırma çalışması gerektiğinden enerji tüketimi fazladır. Membran seçiciliği artırılması için membran por çapının uygun seçilmesi gereklidir [13, 19].

2.2.2. Yanma Öncesi Karbon Yakalama

Yanma öncesi karbon yakalama yakma işlemi başlamadan önce CO_2'in ayrılması işlemidir. Bu teknoloji temelde yakıt ve O_2 gazının reaksiyona girerek karbon monoksit, hidrojen ve yakıt gazı üretilmesi olarak açıklanabilir. Yakıt reformu ve kısmi oksidasyon sentez gazının oluşumuna yol açan ana proseslerdir. Buhar reformunda buhar yakıtla kısmi oksidasyon reaksiyonuyla reaksiyona girer. Proses ayrıca, katalizör çalışabilirliğini ve aktivitesini sürdürmek için bir ön işlem olarak kükürt ve partikülat maddenin ortadan giderilmesini de içerir. Karbondioksitin uzaklaştırılmasından sonra saf bir hidrojen yakıt akışı elde edilir. Teknoloji, doğal gaz kullanan enerji santrallerine de uygulanabilir [13, 17, 19].

Yanma öncesi karbon yakalama yanmadan önce yakıtı dekarbonize etmektedir. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda fosil yakıt H_2/CO_2 karışımını üretir. Bu gaz karışıma sentez gazı adı verilmektedir. Sentez gazını üretmek için yakıt hava (buharlı/buharsız) veya oksijenle reaksiyona girer. Fosil yakıtla oksijenin girdiği (gasifikasyon) reaksiyon verilmektedir.

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \rightarrow \frac{m}{2}H_2 + nCO$$

$$C_nH_m + nHO_2 \rightarrow \frac{m+n}{2}H_2 + nCO$$

Su gaz sıyırma reakstöründen geçen sentez gazı ortaya çıkan karbonmonoksit (CO) sıcaklığın düşürülmesiyle CO_2'e dönüşür. Bu reaksiyonun verimli gerçekleşmesi için safsızlıkların gideirlmesi gereklidir. CO2'in suyun varlığında düşük sıcaklıklarda CO_2'e dönüşmesi reaksiyonu aşağıda verilmektedir.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

2.2.3. Oksijenli Yanma Karbon Yakalama

Yakma sonrası prosese bir seçenek olan oksi-yakma yöntemi, son zamanlarda karbon yakalama teknolojisi olarak geliştirilmiştir. Bu işlem, yakma işleminde saf oksijen kullanır ve bu da nitrojen miktarını azaltır. Oksijenli yanma fosil yakıtın saf oksijenle yakılmasını içerir ve bu yöntemle CO_2 ve H_2O içeren ama nitrojen içermeyen baca gazının üretilmesini sağlar. Yanma sonrası için CO_2 yakalama sistemlerinin yerine, oksi-yakma, aynı

hacme sahip Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim tesisine kıyasla oksigaz sistemleri için yaklaşık %95 ila %99 saflıkta temiz oksijen üretmek üzere hava ayırma ünitesini kullanır. Hava ayırma ünitesi maliyeti önemli ölçüde etkiler. Havayı sınırlamak için genellikle ekstra gaz dönüşümü gerekir [13,19]. Oksijenli yanma sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmektedir [22].

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})O_2 \rightarrow \frac{y}{2}H_2O + xCO_2$$

Saf oksijen kullanarak yanma sıcaklığı havadan daha yüksektir, bu nedenle oksi yanma, optimum çalışma sıcaklığını korumak için kazanda geri kullanılan baca gazı akışının büyük bir bölümünü içerir. Son zamanlardaki oksi yakıtlı kazanlar, cüruf oluşturan yakıcılar veya stokiyometrik olmayan brülörler kullanarak geri dönüşümü azaltacak şekilde tasarlanmıştır. Sistemin sızdırmazlığı, gazda bulunan ihtiyaç duyulan oksijen ve nitrojeni korumak için tasarımdaki bir diğer önemli aşamadır. Sızdırmazlık, baca gazına hava sızıntısını önler. Bu durum en zor bakım sorunlarından biri olarak kabul edilir çünkü özellikle baca gazı kanalı boyunca flanşlar ve bağlantılardaki sızıntıların önlenmesi zordur [13, 17, 20].

3. Karbondioksit Taşıma Ortamı

Yakalanan karbondioksitin depolama alanına gitmesi için taşınması gereklidir. Karbondioksitin taşınabilmesi için süperkritik fazda olması gereklidir. Süperkritik faz için 31 °C'de 74 bar'a getirilmesi gereklidir. Böylece yoğunluk gaz halindekinden 500 kat fazlasına yükselir. Karbondioksitin taşınması için iki akış rejiminden kaçınılmalıdır. Kuru karbondioksitin taşınması için 80 bar'ın üzerine çıkarılması hem yoğunluğunu artırmakta hem de güvenliğini sağlamaktadır. Yoğunluğun artmasıyla taşınması kolaylaşır ve maliyeti azalır. Taşınma prosesinin tasarımına göre hem karada hem de denizde taşınması mümkündür. Karbondioksitin karada ve denizde taşınmasında boru hatlarının yerleştirildiği yerler farklıdır. Karada boru hattı 1 m derinlikte olurken açık denizde sığ sudadır. Açık denizlerde olta takımlarından azar görmemesi için hatların yerleştirildiği derinlik oldukça önemlidir. Gelişen sistemlerle birlikte boru hatlarının güvenliği için valfler kullanılmaktadır. Akıllı teknolojilerle boru hatları konumuna göre sürekli olarak uzaktan izlenebilmektedir [17].

4. CO_2 depolama

Bir karbon yakalama ve depolama projesi için depolama yeri seçimi, havza ve bölgesel ölçekteki uygunluk değerlendirmeleri yapıldıktan sonra uzmanların raporlandırmasıyla yapılmaktadır. CO_2 depolamada kullanılacak alanlar genellikle derin kum taşı akiferleri, karbonat akiferleri, kömür yatakları ve tuz yataklarıdır. Bu alanların ortak özellikleri tortul havzalar olmasıdır. Depolama alanları karşılaştırıldığında optimum alanlar aktif veya tükenmiş petrol rezervuarları / gaz rezervuarları ve derin akiferlerdir. CO_2 depolamada depolanan karbondioksitin güvenliği ve yeterli hacmin olup olmaması önemlidir. Ayrıca seçilen alanın enjekte edilebilir olması kritik parametrelerden biridir. Parametrelerin hepsinin birlikte değerlendirilerek optimum depolama alanının seçilmesi gerekmektedir [1].

Karbondoiksitin jeolojik oluşumlarda depolanabilmesi için farklı yaklaşımlar mevcuttur. Düşük geçirgenliğe sahip jeolojik ortam süperkritik CO_2'yi yakalamak için kullanılır. Bunun nedeni CO_2 ile katı arasında bir reaksiyonun meydana geldiği ilk aşamanın orada oluşmasıdır. Temelde karbondioksit depolamada gazın hareketsiz olduğu yer ideal depolama alanıdır. Düşük geçirgenliğe sahip veya geçirimsiz conta kullanılarak karbondioksit kalıcı olarak o ortamda depolanabilir. CO_2'nin fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınçla değiştiği için depolama alanı seçiminde önemlidir. Ortam şartlarında (25 °C ve 1 atm) karbondioksit gaz formundadır. Fakat sıcaklığın aynı tutularak basıncın artırılmasıyla (>64 bar) sıvı forma dönüşür. Basınç artırılarak CO_2 süperkritik duruma getirilebilir [17]. Tablo 1'de CO_2 çeşitli jeolojik karbon depolama alanlarının avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 1. Farklı karbon depolama alanlarının avantaj ve dezavantajları [1,20]

Jeolojik Ortam	Avantaj	Dezavantaj
Çıkarılamayan Kömür Damarı	*Geniş depolama alanı *Geliştirilmiş metan üretimi	*Yüksek maliyet *Özel bölge gerekliliği
Tuz Kubbeleri	*Özel proses tasarımı *Depolama bütünlüğü	*Yüksek maliyet * Özel bölge gerekliliği
Derin Tuzlu Akifer	*Geniş depolama alanı *Yaygın kullanılabilirlik	*Bilinmeyen depolama bütünlüğü * Özel bölge gerekliliği
Aktif veya Tükenmiş Petrol ve Gaz Rezervuarları	*Kanıtlanmış depolama bütünlüğü *Hidrokarbon geri kazanımı *Yerleşik altyapı	*Anında enjeksiyon için mevcut olmayabilir *Kalıntı hidrokarbon ile İlişkili çok fazlı akış komplikasyonları

5. Güvenlik için Karbondioksitin İzlenmesi

CO_2 enjeksiyon sırasında ve sonrasında izlenmelidir. Bunun nedeni depolanan karbondioksitinin sıvı olarak enjekte edilmesidir. Depolama sahasına doğru hareket etmesi ve depolandığı alanda sınırlı miktarlarda karbondioksit çıktığı bilinmelidir. Sızıntının önlenebilmesi için rezervuarın değerlendirilmesi gereklidir. Sızıntı durumunda önlem alına bilmesi ve sızıntının hafifletilmesi için kritik aşamadır. Karbondioksitin izlenmesinde sıcaklık/basınç değişiminin önemli olması kadar enjeksiyon hızı da kesinlikle takip edilmelidir. Bu izleme için hem yüzey altında hem de yüzey üstüne kullanılan farklı yöntemler bulunmaktadır. Örneğin gözlemevi kuyularında basınç/sıcaklık değişimi ve depolama kapasitesi maksimum enjeksiyon miktarını belirlemekte kullanılır [17].

6. Referanslar

[1] Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., & Rabiei, M. (2019). Significant aspects of carbon capture and storage–A review. Petroleum, 5(4), 335-340.

[2] Mikulčić, H., Skov, I. R., Dominković, D. F., Alwi, S. R. W., Manan, Z. A., Tan, R., ... & Wang, X. (2019). Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO2. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 114, 109338.

[3] Bachu, S. (2001). Screening and ranking of hydrocarbon reservoirs for CO2 storage in the Alberta Basin, Canada. In US Department of energy–national energy technology laboratory, National Conference on Carbon Sequestration (Vol. 67).

[4] Bachu, S. (2004). Evaluation of CO2 sequestration capacity in oil and gas reservoirs in the Western Canada Sedimentary Basin. Alberta Geological Survey, Alberta Energy and Utilities Board March, 114(1), 1-77.

[5] Mennicken, L., Janz, A., & Roth, S. (2016). The German R&D program for CO2 utilization—innovations for a green economy. Environmental Science and Pollution Research, 23(11), 11386-11392.

[6] Marchetti, C. (1977). On geoengineering and the CO2 problem. Climatic change, 1(1), 59-68.

[7] Bachu, S. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO2 in geological media in response to climate change. Environmental Geology, 44(3), 277-289.

[8] Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Bing, C. H., Nagarajan, R., & Hamid, M. A. (2017). Assessment of CO2 residual trapping in depleted reservoirs used for geosequestration. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 43, 137-155.

[9] Iglauer, S. (2011). Dissolution trapping of carbon dioxide in reservoir formation brine-a carbon storage mechanism (pp. 233-262). INTECH Open Access Publisher.

[10] Chalbaud, C., Robin, M., Lombard, J. M., Martin, F., Egermann, P., & Bertin, H. (2009). Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO2 storage. Advances in water resources, 32(1), 98-109.

[11] Leung, D. Y., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, 426-443.

[12] Osman, A. I., Hefny, M., Abdel Maksoud, M. I. A., Elgarahy, A. M., & Rooney, D. W. (2021). Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. Environmental Chemistry Letters, 19(2), 797-849.

[13] Wilberforce, T., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A. H., & Olabi, A. G. (2019). Outlook of carbon capture technology and challenges. Science of the total environment, 657, 56-72.

[14] Romano, M. C., Chiesa, P., & Lozza, G. (2010). Pre-combustion CO2 capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(5), 785-797.

[15] Martín, C. F., Stöckel, E., Clowes, R., Adams, D. J., Cooper, A. I., Pis, J. J., ... & Pevida, C. (2011). Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO 2 capture. Journal of Materials Chemistry, 21(14), 5475-5483.

[16] Schell, J., Casas, N., Blom, R., Spjelkavik, A. I., Andersen, A., Cavka, J. H., & Mazzotti, M. (2012). MCM-41, MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO2 capture by PSA: adsorption equilibria. Adsorption, 18(3), 213-227.

[17] Wilberforce, T., Olabi, A. G., Sayed, E. T., Elsaid, K., & Abdelkareem, M. A. (2021). Progress in carbon capture technologies. Science of The Total Environment, 761, 143203.

[18] Casas, N., Schell, J., Joss, L., & Mazzotti, M. (2013). A parametric study of a PSA process for pre-combustion CO2 capture. Separation and Purification Technology, 104, 183-192.

[19] Jiang, G., Huang, Q., Kenarsari, S. D., Hu, X., Russell, A. G., Fan, M., & Shen, X. (2015). A new mesoporous amine-TiO2 based pre-combustion CO2 capture technology. Applied Energy, 147, 214-223.

[20] Vellini, M., & Gambini, M. (2015). CO2 capture in advanced power plants fed by coal and equipped with OTM. International Journal of Greenhouse Gas Control, 36, 144-152.

[21] Saeedi, A., & Rezaee, R. (2012). Effect of residual natural gas saturation on multiphase flow behaviour during CO2 geo-sequestration in depleted natural gas reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering, 82, 17-26.

[22] Dubey, A., & Arora, A. (2022). Advancements in carbon capture technologies: A review. Journal of Cleaner Production, 133932.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 17



Devekuşu Ürünleri ve Değerlendirilmesi

(Fatma Yenilmez)

Devekuşu Ürünleri ve Değerlendirilmesi

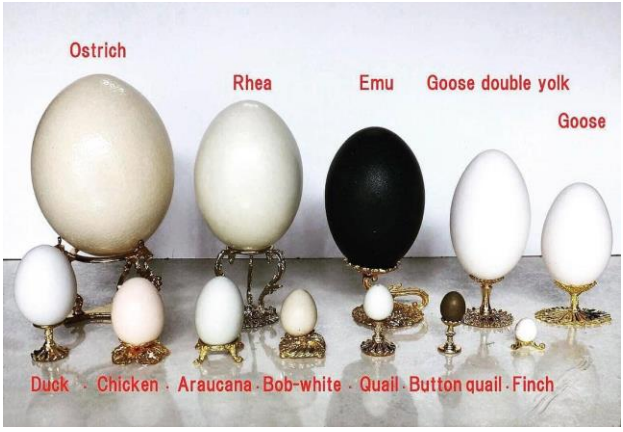
Fatma Yenilmez
Çukurova Üniversitesi, Tufanbeyli Meslek Yüksekokulu,
Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü,
E-mail:fyenilmez@cu.edu.tr

1. Giriş

Dünyanın yaşayan en büyük ve en ağır kuşları olmaları nedeniyle dikkatleri üzerinde toplayan devekuşları aynı zamanda yaşayan canlılar içerisinde en büyük yumurtalara sahip hayvanlardır (Resim 1, 2). Bu özellikleri sayesinde dünyanın hemen hemen her yerine dağılmışlar, hayvanat ve hobi bahçelerinin birere üyesi olmuşlardır (Munir ve ark., 2015; Bello ve ark., 2017). Afrika kökenli olan devekuşları, kuşlar sınıfından olup, Struthionidae familyasına aittirler (Anonim, 2022a). Ortalama 70-80 yıl yaşarlar, bakım ve besleme durumuna göre 20-30 yıl damızlıkta kullanılabilirler (Abbas ve ark., 2018; Anonim, 2022b). Kanatlarının küçülmesinden dolayı uçma yeteneğini kaybetmiş olsalar da uzun bacakları sayesinde çok hızlı koşabilme yeteneğine sahiptirler. Uçabilen bütün kuşlar dört tırnağa sahip iken devekuşları dünyada iki tırnağa sahip tek kuş türüdür ve hızlı koşmalarında bu tırnakların etkisi büyüktür. Koku ve tat alma duyuları körelmiş olup, dişleri, kursağı ve safra keseleri yoktur. Diğer kuşlardan farklı olarak idrar dışkıdan ayrı olarak salgılanır. Uzun süre susuzluğa dayanabilme ve yüksek sıcaklıkları tolere edebilme yeteneği sayesinde hemen her koşulda yetişebilmektedir (Anonim, 2022c; 2022d; 2022e).



Resim 1: Yetişkin devekuşu (Anonim, 2022f)



Resim 2: Devekuşu yumurtası ve diğer kanatlılara ait yumurtalar (Anonim, 2022f)

40 milyon yılı aşkın süredir varlığını sürdüren ratit (büyük uçamayan) kuşlardan olan devekuşları ile ilgili kayıtlar Mısır, Asur ve Babil dönemine dayanmaktadır. Geçmişte tüyleri ve eti için avlanmış olan kuşlar, daha sonraları 19. yüzyılda tüylerinin ticari olarak değer kazanmasıyla birlikte çiftliklerde yetiştirilmeye başlanmıştır (Deeming, 1999; Abbas ve ark., 2018; Anonim, 2022e). Nüfus artışına bağlı yeni gıda kaynağı arayışlarının bir sonucu olarak devekuşlarından alternatif bir besin kaynağı olarak faydalanılabileceğinin anlaşılması üzerine, eti ve yumurtası için üretimi hızlı bir artış göstermiş, dünyanın birçok ülkesinde önemli bir ticari tür olarak diğer türler arasında yerini almıştır. 1980'lerden sonra tüyü, eti ve yumurtasının yanı sıra yağı, kılı, kemiği ve diğer bir çok ürününün yüksek ekonomik değer kazanmasının ardından dünyanın birçok ülkesinde önemli tarım işletmelerinden biri haline gelmiştir (Chemis, 2009; Mahrose ve ark., 2016; Bouyeh ve ark., 2017; Abbas ve ark., 2018; Ocasha ve ark., 2019; Irfan ve ark., 2020).

Devekuşlarının en büyük avantajı diğer evcil hayvanlara göre sıcağa ve kurağa dayanıklı olması, aynı zamanda adaptasyon yeteneğinin yüksek olmasıdır. Bu avantajı sayesinde birçok türün dayanamayacağı iklim şartlarında üretimi yapılabilmektedir. Bu özelliklerinin yanı sıra yılda verdiği yavru sayısının yüksek olması, verimli döneminin uzun sürmesi, sığıra göre bir yıldaki karkas randımanının fazla olması gibi avantajları sayesinde günümüzde çok iyi bir alternatif protein kaynağı olarak dünyanın birçok yerinde yetiştiriciliği yapılmaktadır (Bingöl ve Ergün, 2012).

Devekuşunun bilimsel olarak sınıflandırılması;

Âlem: Animalia
Şube: Chordata
Sınıf: Aves
Takım: Struthioniformes
Familya: Struthionidae
Cins: *Struthio*
Tür: *S. camelus* (Anonim, 2022a)

Alt türleri:

- Amerikan devekuşu (*Rhea americana*)
- Arap devekuşu (*Struthio camelus syriacus*)
- Asya devekuşu (*Struthio asiaticus*)
- Berberi devekuşu (*Struthio camelus camelus*)
- Kara boyunlu devekuşu (*Struthio camelus australis*)
- Cape devekuşu (*Struthio camelus australis*)
- Devekuşu (*Struthio camelus*)
- Doğu Afrika devekuşu (*Struthio camelus massaicus*)
- Masai devekuşu (*Struthio camelus massaicus*)
- Kuzey Afrika devekuşu (*Struthio camelus camelus*)
- Pembe boyunlu devekuşu (*Struthio camelus massaicus*)
- Kızıl boyunlu devekuşu (*Struthio camelus camelus*)
- Somali devekuşu veya mavi boyunlu devekuşu (*Struthio molybdophanes*)
- Güney Afrika devekuşu (*Struthio camelus australis*)
- Güney devekuşu (*Struthio camelus australis*)
- Suriye devekuşu (*Struthio camelus syriacus*) (Anonim, 2022g).

2. Devekuşu Eti

Dünyada artan nüfusa paralel olarak ortaya çıkan protein açığını kapatmak üzere yeni protein kaynağı arayışına gidilmiş, bu arayışta daha sağlıklı ve daha az riskli protein kaynaklarının tercihi yönünde bir eğilim

gözlenmiştir. Devekuşu etinin insanların alışık olduğu kırmızı ete bezer görüntüsü, dokusu ve tadı ile birlikte, yüksek protein içeriğine, az yağ oranına ve düşük kolesterol düzeyine sahip olması, yüksek oranda doymamış ve düşük oranda doymuş yağ asitleri içermesi açısından sığır ve tavuk eti ile kıyaslandığında sağlıklı ve kaliteli bir protein kaynağı olması nedeni ile diğer et kaynaklarına alternatif olarak üretiminin artmasına neden olmuştur (Şahan ve Yılmaz, 2002; Çiftçi, 2008; Tiske, 2009; Bingöl ve Ergün, 2012; Brasso ve ark., 2021).

Devekuşları 10-12 aylık yaşa geldiklerinde kesime gönderilirler. Bu yaşlarda canlı ağırlık 80-100 kg olup, karkas ağırlığı 48-55 kg kadar gelmektedir. Bu ağırlığın 5 kg kadarı kemiktir. Hem erkek hem de dişiler aynı et kalitesi özellikleri gösterirler (Balog ve Almeida Paz, 2007). Devekuşu eti sığır etine göre daha koyu renktedir (Resim 3). Rengin koyu olması demir içeriğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Polawska ve ark., 2011). Etin su tutma kapasitesi tavuk ve sığır etinden daha yüksektir (Karaali ve ark., 2012). Kesimden sonra kısa sürede pH değerinin yükselmesi etin kalitesini ve raf ömrünü etkilemektedir (Akram ve ark., 2019; Mashak ve ark., 2019). Protein oranı yüksek, yağ içeriği diğer tür hayvan etleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Toplam yağ asidi kompozisyonu sığır ve hindi etine benzerdir. Yüksek oranda doymamış ve düşük oranda doymuş yağ asidi içeriğine sahip olması sebebiyle dengeli beslenme ve tüketim için değerli bir gıda maddesidir (Zarasvand ve ark., 2012; Al-Khalifa ve Al-Naser, 2014; Medina ve Aguilar, 2014; Antunes ve ark., 2018).



Resim 3: Devekuşu eti (Anonim, 2022f)

Diğer taraftan diyet uygulamalarında tüketilen gıdalarda doymuş yağ asidinin az, doymamış yağ asidinin yüksek olması tavsiye edilmektedir. Bu bağlamda devekuşu eti tüketilmesi gereken gıdalar arasında yerini almaktadır. Devekuşu etinin Potasyum, Fosfor, Magnezyum ve Demir (heme) bakımından diğer türlere ait etlere nazaran zengin olması besin olarak değerini daha da artırmaktadır (Tablo 1). Sığır etine göre düşük sodyum ve yüksek demir içeriği onu hipertansif insanlar ve anemisi olanlar için daha cazip kılmaktadır (Al-Khalifa ve Al-Naser, 2014).

Tablo 1: Devekuşu etinin fizikokimyasal özellikleri.

İçerik	Devekuşu	Hindi	Tavuk
Kuru madde (%)	24.58	25.11	24.44
Protein (%)	21.55	23.66	21.39
Yağ (%)	3.67	1.48	3.08
Kül (%)	0.62	1.04	0.96
Kalori (kkal)	125	114	119
Kolesterol (mg)	73	57	70
SFA	1.22	0.289	0.79
MUFA	1.25	0.264	0.9
PUFA	0.61	0.258	0.75
Fe	3.86	0.73	0.89
Zn	2.59	1.28	1.54
Na	83	113	77
K	297	242	229
P	204	201	173
Mg	0.017	0.011	0.019
Vitamin B6	0.507	0.813	0.43
Vitamin B12 (µg/100)	4.91	0.63	0.37
Vitamin E	0.2	0.06	0.21

SFA: Doymuş yağ asitleri, **PUFA:** Çoklu doymamış yağ asidi, **MUFA:** Tekli doymamış yağ asitleri (Vinayananda ve ark., 2019)

Yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan ülkelerde devekuşu eti biftek, kontrfile, rosto, sosis, sucuk ve pastırma olarak satışa sunulmaktadır (Al-Nasser ve ark., 2003). Hem yumuşak ve gevrek bir yapıya sahip oluşu hem de bağ dokusu miktarının düşük oluşu etin sindirilebilirliğini artırmakta ve değişik ürünlere işlenmesini kolaylaştırmaktadır. Kırmızı ette mermerleşme olarak bilenen kas lifleri arasındaki yağ miktarının az olması, kolesterol düzeyinin birçok hayvan türünden daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Yağsız etlerde karşılaşılan kuruluk ve sertlik gibi olumsuzluklar bulunmamaktadır. Düşük sodyum, kolesterol ve yağ düzeyi ile diğer kırmızı etlere kıyasla daha az doymamış yağ asidi içermesiyle kardiyovasküler hastalıklar, arteoskloroz, hipertansiyon ve diğer sağlık sorunları gibi rahatsızlığı olan ve yağsız et tercih eden tüketiciler için alternatif bir seçenek oluşturmaktadır (Tiske, 2009; Al-Khalifa ve Al-Naser, 2014; Akram ve ark., 2019).

3. Devekuşu Yumurtası

Dünyanın en büyük yumurtası olarak tanınmasına rağmen, aslında yetişkin kuşun boyutuna göre oran olarak en küçük yumurtadır (Resim 4). Ortalama olarak 15 cm uzunluğunda, 13 cm genişliğinde ve 1.5 kg ağırlığındadır, bu da bir tavuk yumurtasının ağırlığının 25 katından fazladır (Al-Obaidi ve ark., 2012). Dişi devekuşları ilk yumurtalarını 2-2.5 yaşlarında yumurtlarlar. Bir dişi devekuşu her iki günde bir olmak üzere yılda 40-100 yumurta yumurtlayabilir, uygun koşullar sağlandığında bir dişi 40 yıl veya daha uzun süre yumurta üretebilir. Yaşın artmasına paralel olarak yumurta ağırlığı da artar (Hicks, 1992; Prokopenko ve ark., 2021; Anonim, 2022h).



Resim: 4. Devekuşu ve yumurtaları (Anonim, 2022f)

İyi bir protein (%45), yağ (%37), karbonhidrat (%14) ile A vitamini, E vitamini, Riboflavin ve Tiamin gibi vitaminlerin, ayrıca Kalsiyum, Fosfor Magnezyum, Manganez, Selenyum, Çinko Bakır ve Demir gibi eser elementlerin de kaynağıdır (El-Shawaf ve ark., 2011; Anonim, 2022h). Tavuk yumurtası ile karşılaştırıldığında, benzer kimyasal ve besleyici özelliklere sahiptir, ancak doymamış/doymuş yağ asidi oranı daha yüksek, kolesterol içeriği daha düşüktür (Tablo 2) (Di Meo ve ark., 2003; Al-Obaidi ve ark., 2012).

Tablo 2: Devekuşu yumurtasının besin madde içeriği

Parametreler	**Devekuşu Yumurtası**	**Tavuk Yumurtası**
Kuru Madde	12.87	21.78
Ham Protein	10.94	10.56
Ham Yağ	7.78	8.35
Toplam Kül	0.61	0.90
Karbonhidrat	2.80	1.97
Kolesterol (mg/g)	9.75	12.25
SFA %	31.88	40.30
MUFA %	46.85	50.52
PUFA %	21.27	9.18
Na (mg/100 g)	109	130
K (mg/100 g)	122	161
Ca (mg/100 g)	58	58
Mg (mg/100 g)	22	25
P (mg/100 g)	235	251
Fe (mg/100 g)	2.47	1.5
Zn (mg/100 g)	1.4	1.5
Vitamin E (mg)	1843.97	0.98
Vitamin A (IU)	37004.14	512.14

SFA: Doymuş yağ asitleri, **PUFA:** Çoklu doymamış yağ asidi, **MUFA:** Tekli doymamış yağ asitleri (El-Shawaf ve ark., 2011; Sharaf, 2011; Golzar Abadi ve ark., 2013; Selvan ve ark., 2014; Akinwumi ve ark., 2019)

Dış görünüş olarak tavuk yumurtasıyla kıyaslandığında devekuşu yumurtası daha ovaldir ve kabuğu porselen gibi parlaktır. Kabuk rengi beyazdan sarımsı beyaza kadar değişir, kalınlığı 1.6 ila 2.2 mm arasındadır ve bir tavuk yumurtasının birkaç katıdır (Resim 5). Kabuğunun kalın olması ve gözenek sayısının az olması devekuşu yumurtasının soğuk muhafaza koşullarında uzun süre taze kalmasını sağlar (Monira ve ark., 2003; Cooper ve ark., 2009; Anonim, 2022h).



Resim 5: Devekuşu yumurtası (Anonim, 2022f)

Devekuşu yumurtalarının kullanımına dair kanıtlar MÖ 7 binyıl kadar öncesine dayanmaktadır. Kuzey Afrika'daki evlerin tavanlarını, Sudan'daki hasır kulübelerin çatılarını süsledikleri bilinmektedir. Kalın kabuğundan kesilen disk boncuklar ve diğer şekiller, Neolitik çağlardan beri pandantiflerde, kolyelerde, kemerlerde ve halhallarda kullanılmıştır (Conwell, 1987; Magige ve Roskaft, 2017). Kabuklarının Afrikalı avcı-toplayıcılar tarafından genellikle su olmak üzere çeşitli sıvıları depolamak ve taşımak için hafif ve güçlü bir matara veya su kabı olarak, avcılık yapanlar tarafından ok uçları yapımında kullanıldığı bildirilmiştir. Mısırlılar tarafından ise vazo ya da bardak olarak kullanılmıştır (Anonim, 2022ı).

Tarihte devekuşu yumurtaları dini yönden kutsal obje kabul edilerek doğurganlığın ve refahın sembolü olmuştur. Tapınaklarda tanrılara, mezarlarda ölülere sunulmuş, dirilişi ve sonsuz yaşamı simgelemiştir. Çocukları kötü ruhlardan, bedeni kötü insanlardan koruduğuna inanılmıştır. Yıldırım düşmesinden korunmak, hayvanların verimini artırmak ve aynı zamanda tıbbi özelliği olduğuna inanıldığından astım gibi çeşitli rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmıştır. Günümüzde halen öğütülmüş devekuşu yumurta kabuğunun kişiyi körlükten koruyabildiğine inanılmaktadır (Conwell, 1987; Magige ve Roskaft, 2017).

Dünyada üretilen devekuşu yumurtasının büyük bir kısmı kuluçka amaçlı, az bir kısmı ise yeme amaçlı kullanılmaktadır. Beklemiş ve bozulmuş devekuşu yumurtaları eskiden beri camilerde ve büyük kapalı alanlarda örümcek kovucu olarak kullanılmaktadır (Resim 6). 1557'de İstanbul'da Kanuni Sultan Süleyman tarafından Osmanlı mimarı Mimar Sinan'a yaptırılan Süleymaniye Camii'nde örümcek kovucu olarak kullanılmıştır. Mimar, mum ve kandillerin çektiği böcekleri uzak tutmak amaçlı caminin kubbesinden sarkan avizelerin ortasına devekuşu yumurtası yerleştirmiştir. Devekuşu yumurtalarının örümcek gibi böceklerin dayanılmaz bulduğu kokuları yaydığına, kokunun insanlar tarafından algılanamadığına inanılır. Günümüzde dahi aynı amaçla kullanımı mevcuttur (Baran ve Aktay, 2001; Anonim, 2022i; 2022j). Yahudilerin de sinagoglara devekuşu yumurtası astığı, bu geleneğin sebebinin ise kişinin dualara konsantre olmasını kolaylaştırdığına inanmalarıdır (Shemesh, 2021). Benzer şekilde manastır ve kiliselerde de kullanımının olduğu görülmektedir. Ortodoks geleneğine göre hayatın bir yumurtadan gelmesi gibi, hayatın da Mesih'in dirilişi ile geldiğini (yaşam ve yeniden doğuş) sembolize etmesidir (Resim 7) (Anonim, 2022k).



Resim 6: Camide asılı devekuşu yumurtası (Anonim, 2022f)



Resim 7: Kilisede asılı devekuşu yumurtası (Anonim, 2022j)

Yumurtanın porselen gibi parlak kabuğu, geçmişte ve günümüzde boyanarak ya da oyularak birer sanat eserine dönüştürülmüştür (Resim 8) (Shahin ve ark. 2006). Antik çağda oyulmuş ve boyanmış, aynı zamanda fildişi, değerli metaller ve fayans parçaları ile süslenmiş devekuşu yumurtaları lüks eşyalar arasındaydı (Hodos, 2020). Günümüzde ise dünyanın birçok yerinde uzun süredir boyalı yumurta yapımında (Resim 9), süslemelerde ve takı yapımında kullanılmaktadır (Resim 10).



Resim 8: Oyularak yapılmış süs eşyası (Anonim, 2022f)



Resim 9: Boyanarak hazırlanmış süs eşyası (Anonim, 2022f)



Resim 10: Yumurta kabuklarından yapılmış takılar (Anonim, 2022f)

Devekuşu yumurtası ve kabuğunun sağlık ve diğer alanlarda farklı amaçlarla da kullanımı mevcuttur. Sağlık alanında kullanılmak üzere devekuşu yumurtasının mükemmel bir antikor kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Bir devekuşu bir antijenle aşılandıktan sonra, yaklaşık iki hafta sonra kanda yeterli miktarda antikor oluşmakta, antikorlar kandan yumurtaya (özellikle yumurta sarısına) taşınmaktadır. Oluşan antikorlar atopik dermatit, akne, piyoderma ve polen alerjileri gibi deri hastalıkları, enfeksiyöz bronşit, mevsimsel grip ve değişik tedaviler için kullanılmaktadır (Adachi ve ark., 2008; 2011; Tsukamoto ve ark., 2018). Ayrıca devekuşu yumurtalarından ekstrakte edilerek elde edilen antikorların kullanıldığı ve ultraviyole ışığa maruz kaldığında koronavirüs izleri içeriyorsa parıldayan tespit edici maskeler geliştirilmiştir (Anonim, 2022l). Kabuklarının biyomateryallerin sentezi için düşük maliyetli, bol ve saf bir kalsiyum iyonu kaynağı olduğu (Caliman ve ark., 2017), ortopedik ve dental uygulamalarda kalsiyum fosfat tozları üretmek için verimli olduğu bildirilmiştir (Macha ve ark., 2015). Kurutulmuş albümin ve yumurta sarısı ise çeşitli gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur (Shahin ve ark., 2006).

4. Devekuşu Tüyü

Tarihi kayıtlar, eski Asur, Babil ve Mısırlıların devekuşlarını tüyleri için yetiştirdiğini ve tüylerini ticarette kullandığını bildirmektedir. Avcılık yapanlar tarafından okların ucunda, süs eşyası olarak sünnet olanların şapkalarında, geleneksel danslarda kullanılmış, evlerin duvarlarına asılmış veya yapıştırılmıştır (Magige ve Roskaft, 2017). Eski çağlarda tüyler otorite, güç ve prestij simgesi olmuş, tüylü başlıklar ve amblemler birçok kültürün parçası haline gelmiştir. Şövalyelerin miğferlerinde, soyluların süs eşyalarında, kraliyet ailesinin giysilerinde ve kadınların saçlarında süs olarak yerini almıştır. 18. yüzyılın sonlarında, şapka endüstrisinde tüylerin kullanımının artması devekuşlarının tüyleri için avlanmasını yaygın hale getirmiştir. İlk defa 1860'lı yıllarda anavatanı olan Güney Afrika'nın Klein Karoo bölgesinde devekuşları tüyleri için çiftçiliklerde yetiştirilmeye başlanmıştır. Tüylerin ekonomik değerinin çok yüksek olması nedeniyle büyük bir sektör haline gelerek Güney Afrika'da yapılan ihracat listesinin dördüncü sırasında yerini almıştır. 1913'te tüylerin şapka sektöründe kullanımının azalması ile üretimde ani bir düşme yaşanmıştır. 1970'lerden sonra derisi için yetiştirilirken, günümüzde eti, derisi, yumurtası, tüyü, yağı, gagası ve bağırsakları gibi ürünleri için yetiştiriciliği yapılmaktadır (Çelebi, 2005; Bouma ve Bonine, 2015; Anonim, 2022e).

Çoğu kuş tüyünün aksine devekuşu tüyleri gevşek, yumuşak ve pürüzsüzdür. Diğer kuşların tüyleri gibi birbirine yapışmazlar. Yetersiz beslenme, stres, kazalar, yaralanmalar, parazitler, ani hava değişiklikleri ve uzun süre tüylerin kırkılması kalitede bozulmaya neden olur (Anonim, 2022c; Anonim, 2022m). Erkek devekuşlarında vücut tüyleri koyu siyah ve kanat tüyleri beyaz iken, dişilerde gri ve kahverengimsidir. Hayvanın gelişme durumuna göre ilk tüy toplama işlemi 9 aylık yaşta yapılabilir ve bu işlem her 8-10 ayda bir tekrarlanabilir. 10-14 aylık bir hayvandan bir kırkımda 1.2-1.6 kg civarında tüy toplabilir. Bir devekuşundan ömrü boyunca yavruları ile birlikte yaklaşık 450 kg civarında tüy elde edilebilir. Tüylerin toplanması yolma, kırkma ve telek çıkarma şeklinde yapılır, ancak hayvan refahına aykırı olduğu gerekçesiyle Avrupa ülkeleri tarafından canlı hayvanlardan tüy toplanması yasaklanmıştır (İşgüzar, 1999; Jorgensen, 2014; Anonim, 2022c; Anonim, 2022e).

Erkek devekuşlarının kuyruk ve kanatlarından elde edilen beyaz tüyler en değerli kabul edilen tüylerdir, elbiselerin süslenmesinde, moda ve dekorasyonda kullanılırlar (Resim 11).



Resim 11: Beyaz erkek tüylerinden yapılmış dekoratif aksesuar (Anonim, 2022f)

İkinci kaliteye sahip tüyler ise anti statik özelliği nedeniyle, yağsız ve yumuşak yapıya sahip olduğundan elektronik cihazların, özellikle mikrociplerin temizlenmesinde ve tozlarının alınmasında kullanılmak üzere yapılan fırçaların imalinde ve araba endüstrisinde kullanılmaktadır (Resim 12). Ayrıca tüyler yelpaze, manto, ceket yakası ve şapka süslemede, takılarda, yatak, yastık ve yorgan yapımında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Resim 13) (İşgüzar, 1999; Baran ve Aktay, 2001; Al-Nasser ve ark., 2003; Anonim, 2022n). Bütün bunların yanı sıra sulu çözeltilerden fenol giderimi için etkili bir biyolojik sorbent olarak kullanılabileceği konusunda araştırmalar mevcuttur (Manshouri ve ark., 2012).



Resim 12: Tüylerin araba endüstrisinde kullanımı (Anonim, 2022f)



Resim 13: Tüylerin takı ve elbise tasarımında kullanımı (Anonim, 2022f)

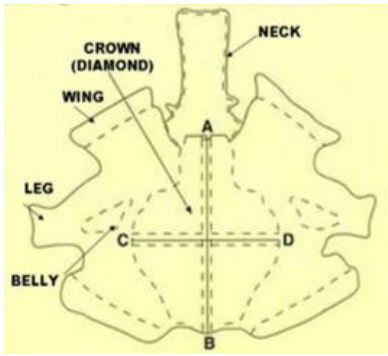
5. Devekuşu Derisi

Devekuşlarının tarihine bakıldığında 1970 yılından bu yana derisi için yetiştirildiği görülmektedir (Çelebi, 2005). Devekuşu gelirlerinin en önemli kısmını oluşturan derisi, timsah, yılan, kertenkele, deve vb. ile birlikte egzotik bir deri ürünü olarak kabul edilir ve küresel egzotik deri pazarında işlem gören hacimler açısından en büyüğüdür (Anonim, 2022n).

Elde edilen derinin miktarı hayvanın yaşına göre değişmekle beraber bir hayvandan yaklaşık 14 m^2 deri elde edilebilmektedir. 10-14 aylık iken kesilen bir devekuşundan 1.3 m^2 tabaklanmış deri elde edilebilir (Jorgensen, 2014; Abbas ve ark., 2018).

Deri üç bölümden oluşur:

- Kuşun diz kapağı ile pençeleri arasındaki kısım: Sürüngen derilerine benzer bir yapı gösterir. Küçük süs eşyaları yapımında ve ayakkabı süsü olarak kullanılır.
- Göbek, boyun, kanatlar: Bu kısımlar değersizdir.
- Sırt derisi (crown=diamond): Kuşun sırt kısmındaki deridir. Bu bölgede tüyler ne kadar düzgün dağılmışsa ve tomurcuklar ne kadar yüksek ve eşitse deri o kadar değerlidir. Devekuşu derisinin kalite değerlendirmesinde sadece bu kısım dikkate alınır (Resim 14) (Bostaca ve ark., 2010).



Resim 14: Devekuşu derisi ve bölümleri (Bostaca ve ark., 2010)

Derinin boyutu ve kalitesinin en iyi olduğu kesime gitme yaşı 9-12 ay olarak kabul edilir. Daha erken kesim yapıldığında değerli alan küçük kalır, tomurcuklar ve bunların yüksekliği ile deri kalınlığı daha azdır. Bu tür deriler giysi yapımında kullanılır (Bostaca ve ark., 2010).

Kesimde deriye zarar vermeden yüzmek derinin değeri açısından önem arz eder. Yüzülen deri sırt çizgisi ile bel bölgesinden geçen bir çizgiyle dört eşit parçaya bölündüğünde eğer dört bölgede hasar yoksa birinci kalite, bir bölge hasarlı ise ikinci kalite, iki bölge hasarlı ise üçüncü kalite, üç bölge hasarlı ise dördüncü kalite olarak değerlendirilir (Anonim, 2022b).

Devekuşu derisinin güzelliği, esnekliği, yumuşaklığı, dayanıklılığı ve su geçirmez olması, kolay şekil alabiliyor olması onun değişik amaçlar için kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Pürüzsüz kaliteli yapısıyla timsah ve fil derisiyle yarışmaktadır. Tüy saplarının oluşturduğu kendine has benekli yapısı ne kadar çok ve sık ise derinin değeri o kadar artmaktadır. Yumuşak deriden ayakkabı, çizme, eldiven, çanta, her çeşit ceket, manto, kaban, cüzdan, anahtar halkası ve sert kısımlardan ise kovboy çizmeleri yapılmaktadır (Resim 15) (Al-Nasser ve ark., 2003; Anonim, 2022c; Anonim, 2022o).



Resim 15: Devekuşu derisinden yapılan çanta, kemer ve ayakkabılar (Anonim, 2022f)

6. Devekuşu Yağı

Devekuşu yağı hayvanın karın, göğüs ve sırtındaki belirli depolarda bulunan ve hayvanın yapısına, beslenmesine, yaşına ve cinsiyetine bağlı olarak miktarı, bileşimi ve özellikleri değişen yağları içerir. 10-12 aylık yaşta iken 90 kg ağırlığındaki bir devekuşu 5-6 kg yağ üretebilir (Horbanczuk , 2002; Gavanji ve ark., 2013; Basuny ve ark., 2017). Devekuşu yağının besin madde, vitamin, mineral ve yağ asidi içerikleri Tablo 3 ve 4'te verilmiştir.

Tablo 3: Devekuşu yağının besin madde, mineral ve vitamin içeriği

Parametreler	**Devekuşu Yağı**
Kuru Madde (%)	94.44
Protein (%)	5.16
Yağ (%)	87.88
Kül (%)	1.03
Kolesterol (mg/100 g)	50.63
Na ppm	8.5
K ppm	2.5
Ca ppm	40.11
Mg ppm	12.96
P ppm	78.6
Fe ppm	0.53
Se ppm	7.86
A Vitamini ppm	72.13
E Vitamini ppm	91.30

(Al-Baidhani ve Al-Mossawi, 2019)

Tablo 4: Devekuşu yağının yağ asitleri içeriği

	Devekuşu Yağı	**Alan %**
Doymuş yağ asitleri (SFA)		
Kaproik asit	C6:0	5.27
Undekanoik asit	C11:0	5.71
Laurik asit	C12:0	5.54
Miristik asit	C14:0	4.77
Palmitik asit	C16:0	19.26
Heneikosanoik asit	C21:0	5.72
Toplam (SFA)		46.28
Doymamış yağ asitleri (USFA)		
Oleik asit	C18:1	31.04
Erusik asit	C22:1	6.76
Toplam (USFA)		37.80
Çoklu doymamış yağ asitleri (PUSFA)		
Araşidonik asit	C20:4	15.92
Toplam (PUSFA)		15.92
Toplam doymamış yağ asitleri		53.72
Toplam yağ asitleri		%100

(Al-Baidhani ve Al-Mossawi, 2019)

Devekuşu yağı kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Resim 16). Trigliserit olmayan fraksiyonda karotenoidler, flavonlar, polifenoller, tokoferol ve fosfolipidler dahil olmak üzere antioksidan etkili ve tedavi edici özelliğe sahip değişik seviyelerde bileşikler içerir. Çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) açısından zengindir. Yapısında cildi sağlıklı tutan Omega-9, Omega-6, Omega-3, esansiyel yağ asitleri (EFA'lar) ve bazı vitaminler bulunur. Gözenekleri tıkamadan cilde tamamen nüfuz etme özelliğine sahiptir. Emilmesi kolay olduğundan, çeşitli tıbbi veya kozmetik imalatçıları tarafından bir taşıyıcı ortam olarak kullanılır (Gavanji ve ark., 2013; Basuny ve ark., 2017).



Resim 16: Devekuşu yağı (Anonim, 2022f)

Eski dönemlerde ağrıyan veya irin sızdıran kulakları, kas spazmlarını ve astımı tedavi etmek için kullanılmıştır (Magige ve Roskaft, 2017). İçerdiği Omega-3 yağ asitleri, hipertansiyon ve inme riskini azaltmada, aynı zamanda artritin etkisini azaltmada etkilidir. Omega-6 yağ asitleri genellikle büyüme, metabolizmanın düzenlenmesi, yağ asitlerinin karaciğerden dokulara taşınmasını teşvik etmek ve üreme performansını sürdürmek için gereklidir. Omega 9 ise meme kanserini önlemede önemli rol oynar (Palanisamy ve ark., 2011).

Devekuşu yağı romatizma tedavisinde etkilidir, kas gevşetici ve cildi yumuşatıcıdır. Cilt hücrelerinin temizlenmesine yardımcı olur ve saç büyümesini artırır. Cildin sivilce belirtilerinden arınmasına ve kırışıklıkların giderilmesine yardımcı olur. Bu amaçla kullanılmak üzere krem, sabun, şampuan ve saç kremi yapımında değerlendirilmektedir (Anonim, 2022ö). Yanık, egzama, sedef hastalığı, kuru cilt, kuru saç, yatak yaraları, lezyonlar ve kontakt dermatit tedavisinde, romatizma, artrit, kıkırdak, osteoporoz ve eklemdeki ağrıların tedavisinde etkili olduğu kanıtlanmıştır (Eltom ve Al-Sehemi, 2004; Abdelkader, 2018). Diğer taraftan gıda sektöründe kek ve bisküvi imalatında kullanılabileceği, duyusal özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir (Basuny ve ark., 2011; 2017).

7. Devekuşu Kemiği, Bağırsağı, Gagası ve Tırnağı

Devekuşu gagası ve tırnakları ilaç sanayinde, bağırsakları ve kemikleri süs eşyası yapımında kullanılmaktadır. Bu tür ürünler geçmiş tarihte geleneksel tıpta ve ritüellerde kullanılmıştır. Günümüzde doğal olarak kurutulmuş kemikleri, mideleri, tendonları, kuyruğu, ayakları, cipsleri, dondurulmuş boyunları ve değişik bölümleri köpekler ve kediler için yiyecek olarak satılmaktadır. Ayrıca kemikleri bıçak (Resim 17) ve tencere sapı üretiminde, elde edilen tırnakları elmas parlatmada, kirpikleri maskara yapımında, mezbahane atıkları ise et-kemik unu yapımında değerlendirilmektedir (Al-Nasser ve ark., 2003; Magige ve Roskaft, 2017; Anonim, 2022m; Anonim, 2022ö; Anonim, 2022p).



Resim 17: Devekuşu kemiğinden yapılmış bıçak sapı (Anonim, 2022s)

8. Diğer Ürünler ve Kullanım Alanları

Devekuşlarında diğer kuşlardan farklı olarak idrar ve dışkı ayrı olarak atılmaktadır. Diğer tüm kuşlar idrar ve dışkıyı coprodeum'da birleştirilmiş olarak depolar, ancak devekuşu dışkıyı terminal rektumda depolar. Bu nedenle devekuşu dışkısı nem ve kokudan yoksun olduğu için sebze yetiştiriciliğinde gübre olarak faydalanılır (Tsukamoto ve ark., 2018; Anonim, 2022r).

Devekuşları aynı zamanda binek hayvanı olarak ta kullanılmaktadır. Afrika gibi bazı ülkelerde devekuşlarının sırtına binilerek yarışıldığı yarışmalar düzenlenmektedir (Resim 18). Ayrıca devekuşlarına özel eyerler, dizginler ve gemler kullanılarak atlarda olduğu gibi binek hayvanı olarak binilmektedir ve at arabası şeklinde araçlarda kullanılmaktadır (Resim 19) (Anonim, 2022r).



Resim 18: Devekuşu yarışları (Anonim, 2022ş)



Resim 19: Devekuşu ile çekilen araba (Anonim, 2022t)

9. Referanslar

Abbas, G., Zahid, O., Khan, M. S. A., Sajid, M., Asif, M. & Saeed, H. (2018). Future of ostrich farming in pakistan. advances in zoology and botany, 6(2), 55-65. doi:10.13189/azb.2018.060202.

Abdelkader, H. A. R. (2018). Ostrich, an analytical study in economic geography. International Journal of Academic Multidisciplinary Research, 2(12), 69-82.

Adachi, K., Takama, K., Tsukamoto, M., Inai, M., Handharyani, E., Hiroi, S. & Tsukamoto, Y. (2011). Ostrich produce cross-reactive neutralization antibodies against pandemic influenza virus A/H1N1 following immunization with a seasonal influenza vaccine. Exp Ther Med., 2(1), 41-45. doi: 10.3892/etm.2010.180.

Adachi, K., Takama, K., Ozaki, M., Fukuda, K., Endo, I., Yamamoto, R. & Tsukamoto, Y. (2008) Inhibition of H5N1 Avian Influenza Virus Infection by Ostrich Antibodies. Molecular Medicine Reports, 1, 2003-2009.

Akinwumi, A. O., Atandah, R. A., Olawuyi, B. S., Olagoke, O. C., Ojebiyi, O. O. & Odunsi, A. A. (2019). Comparative evaluation on preference and composition of different avian egg types. International Journal of Research in Agricultural Sciences, 6(5), 174-182.

Al-Baidhani, A. M. & Al-Mossawi, A. H. (2019). The study of chemical content and physicochemical properties of ostrich (Struthio camelus) fat (local). IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 388 (2019) 012055. doi:10.1088/1755-1315/388/1/012055.

Akram, M. B., Hassan, S. A., Khalid, S., Khan, M. I. & Sheheryar, M. (2019). Updated review: Quality parameters and nutritional values of ostrich meat. SSR Inst. Int. J. Life. Sci., 5(1), 2126-2129. doi:10.21276/SSR-IIJLS.2019.5.1.2.

Al-Khalifa, H. & Al-Naser, A. (2014). Ostrich meat: Production, quality parameters, and nutritional comparison to other types of meats. Journal of Applied Poultry Research, 23, 784-790. Doi:10.3382/japr.2014-00962.

Al-Nasser, A., Al-Khalaifa, H., Holleman, K. & Al-Ghalaf, W. (2003). Ostrich production in the arid environment of Kuwait. J. of Arid Environments, 54, 219-224.

Al-Obaidi, F. A., Al-Shadeedi, Sh. M. & Mousa, A. S. (2012). Egg morphology, quality and chemical characteristics of ostrich struthio camelus camelus. Journal of Veterinary Sciences, 5(1), 162-167.

Anonim, 2022a. Devekuşu. 22 Kasım 2022 tarihinde https://tr.wikipedia.org/wiki/Deve_ku%C5%9Fu adresinden erişildi.

Anonim, 2022b. Devekuşu yetiştiriciliği. Çiftçi eğitim serisi. 04 Aralık 2022 https:// kutuphane.tarimorman.gov.tr/pdf_goster?file=7 b9aaf8ce50fbaf3684ea02cc4e06040#book/9 adresinden erişildi.

Anonim, 2022c. Devekuşu yetiştiriciliği. 01 Aralık 2022 https:// avys.omu.edu.tr/storage/app/public/msarica/110431/Devekusu.pdf adresinden erişildi.

Anonim, 2022d. Birds of the World. Struthioniformes (Ratites) – Tinamiformes. 10 Kasım 2022 https://birdsofseabrook.app. clemson.edu/taxa/t001-eoaves.html adresinden erişildi.

Anonim, 2022e. Ostrich (*Struthio camelus).* https://animals. sandiegozoo.org/animals/ostrich adresinden erişildi.

Anonim, 2022f. Hasmera devekuşu. 07 Aralık 2022 https://tr-tr.facebook.com/devekusu/ adresinden erişildi.

Anonim, 2022g. Ostrich. 09 Aralık 2022 https://en.wiktionary. org/wiki/ostrich adresinden erişildi.

Anonim, 2022h. Ostrich eggs. 03 Aralık 2022 https://www. Ostrichlan dontario. com/ostrich-eggs adresinden erişildi.

Anonim, 2022ı. Ostrich Egg Shells. 09 Aralık 2022 tarihinde https://www.thoughtco.com/ostrich-egg-shells-169883 adresinden erişildi.

Anonim, 2022i. Ottoman era ostrich egg remedy lures Turkish investors. 18 Kasım 2022 tarihinde https://www.dailysabah.com /life/2015 /09/16/ottoman-era-ostrich-egg-remedy-lures-turkish-investors adresinden erişildi.

Anonim, 2022j. Ostrich Egg for Spider Control. 03 Aralık 2022 tarihinde https://www.floeckscountry.com/products/Ostrich_Egg_for_Spider_ Control-82-4.html adresinden erişildi.

Anonim, 2022k. Orthodox Church Ostrich Egg. 24 Kasım 2022 tarihinde https://nioras.com/orthodox-church-ostrich-egg-brass-decorated-13x20cm-p-94390.html adresinden erişildi.

Anonim, 2022l. Scientists develop glowing masks to help detect coronavirus. 01 Aralık 2022 tarihinde https://www.japantimes.co.jp/news/2021/12/09/national/science-health/coronavirus-glowing-masks/ adresinden erişildi.

Anonim, 2022m. Devekuşu yetiştiriciliği. 07 Kasım 2022 tarihinde https://www.tarimorman.gov.tr/HAYGEM/Belgeler/Hayvanc%C4%B1l%C4%B1k/Kanatl%C4%B1%20Yeti%C5%9Ftiricili%C4%9Fi/2020%20YILI/DEVEKUSU+YETISTIRICILIGI.doc adresinden erişildi.

Anonim, 2022n. The potentıal for export dıversıfıcatıon ın botswana. Ostrıch products case study, Discussion Draft. The ComMark Trust BIDPA February 2005. P. 28. 03 Kasım 2022 tarihinde https://www.africaportal.org/documents/5053/TheOstrichSector.pdf adresinden erişildi.

Anonim, 2022o. The Amazing Strength and Durability of Ostrich Leather. 11 Kasım 2022 tarihinde https://reggenza.co/blogs/blog/the-amazing-strength-and-durability-of-ostrich-leather adresinden erişildi.

Anonim, 2022ö. Rala Products Ostrich Farm. 13 Kasım 2022 tarihinde https://loubnany.com/ Vendors/rala-products-ostrich-farm/ adresinden erişildi.

Anonim, 2022p. More meat, more goodness, more taste. 25 Kasım 2022 tarihinde https://canineandco.co.za/collections/buy-dog-food-online-free-delivery?page=2 adresinden erişildi.

Anonim, 2022r. Ostrich. 10 Kasım 2022 tarihinde https://www.doc-developpement-durable.org/file/Elevages/autruches &Emeus/ Ostrich_Wikipedia_En.pdf adresinden erişildi.

Anonim, 2022s. 10" Gaucho Style Knife with Ostrich Bone Handle. 18 Kasım 2022 tarihinde https://www.zafill.com/products/gaucho-style-10-ostrich-bone-handle-knife adresinden erişildi.

Anonim, 2022ş. 11 Aralık tarihinde https://www.freeimages.com/tr/photo/ostrich-racing-1353781 adresinden erişildi.

Anonim, 2022t. 11 Aralık tarihinde https://pxhere.com/tr/photo/1331237 adresinden erişildi.

Antunes, I. C,. Ribeiro, M. F., Pimentel, F. B., Alves, S. P., Oliveira, M. B. P. P., Bessa, R. J. B. & Quaresma M. A. G. (2018). Lipid profile and quality indices of ostrich meat and giblets. Poultry Science, 97, 1073–1081 http://dx.doi.org/10.3382/ps/pex379.

Balog, A. & Almeida Paz, I. C. L. (2007). Ostrich (Struthio Camellus) carcass yield and meat quality parameters. Brazilian Journal of Poultry Science, 9(4), 215-220.

Baran, M. S. & Aktay, F. (2001). Devekuşu yetiştiriciliği ve beslenmesi. I. Ulusal Hayvan Besleme Kongresi, 29 Ağustos- 2 Eylül 2001, Elazığ.

Basuny, A., Arafat, S. & Soliman, H. (2017). Biological evaluation of ostrich oil and ıts using for production of biscuit. Egypt J. Chem., 60(6), 1091-1099. doi: 10.21608/EJCHEM.2017.1295.1078.

Basuny, A. M. M., Arafat, S. M. & Nasef, S. L. (2011). Utilization of ostrich oil in foods. International Research Journal of Biochemistry and Bioinformatics, 2(8), 199-208.

Bello, A., Frei, S., Peters, M., Balkema-Buschmann, A., Baumgärtner, W. & Wohlsein P. (2017). Spontaneous diseases in captive ratites (Struthioniformes) in northwestern Germany: A retrospective study. Plos One, 12(4), e0173873. doi: 10.1371/journal.pone.0173873.

Bingöl, E. B. & Ergün, Ö. (2012). Devekuşu eti ve özellikleri. Akademik Gıda, 10(3), 99-103.

Bostaca, G., Albu, L. & Coara, G. (2010). Basics of ostrich skin processing. ICAMS 2010-3rd International Conference on Advanced Materials and Systems. 241-246 pp.

Bouma, A. & Bonine, M. (2015). The elegant plume: ostrich feathers, Africancommercial networks, and Europeancapitalism. The Journal of North African Studies, 20(1), 5-26, http://dx.doi.org/ 10.1080/13629387.2014.983733.

Bouyeh, M., Seıdavı, A. R., Mohammadı, H., Sahoo, A., Laudadıo, V. & Tufarellı, V. (2017). Effect of climate region and stocking density on ostrich (Struthio camelus) productive performances. Reprod Domest Anim, 52(1),44-48.

Brasso, L. D., Szabo, V., Komlosi, I., Pusztahelyi, T. & Varszegi, Z. (2021). Preliminary study of slaughter value and meat characteristics of 18 months ostrich reared in Hungary. Agriculture, 11, 885. doi:10.3390/agriculture11090885.

Caliman, L. B., Silva, S. N., Junkes, J. A. & Sagrillo, V. P. D. (2017). Ostrich eggshell as an alternative source of calcium ıons for biomaterials synthesis. Materials Research, 20(2),413-417. doi:org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0368.

Chemis, J. V. (2009). Studies on the possible causes of losses in ostrich production in selected ostrich farms in Kenya. MSc. Thesis, Fac. Vet. Med., Nairobi Univ., Kenya, p. 91.

Conwell, D. (1987). Ostrich eggs. Expedition, 29(3), 25-34.

Cooper, R. G., Lukaszewıcz, M. & Horbanczuk, J. O. (2009). The ostrich (Struthio camelus) egg – a safety seat in the time vehicle. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 33(1), 77-80. doi:10.3906/vet-0802-13.

Çelebi, Ş. (2005). Devekuşu Yetiştiriciliği ve Ürünleri. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg., 36 (2), 235-241.

Çiftçi, F. (2008). Devekuşlarında çeşitli faktörlerin deri kalitesi ve randımanı üzerine etkileri. İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. p. 60.

Deeming, D. C. & Ar, A. (1999). Factors affecting the success of commercial incubation, in: Deeming, D. C. (Ed) The Ostrich; Biology, Production and Health, pp. 159-190.

Di Meo, C., Stanco, G., Cutrignelli, M. I., Castaldo, S. & Nizza, A. (2003). Physical and chemica1 quality of ostrich eggs during the laying season. British Poult. Sci., 44, 386-390.

El-Shawaf, A. M., El-Zainy, A. R. M., Rehan, S. S. & El-Dosouky, M. (2011). Chemical, microbial andnutritional evaluation of ostrich eggs compared to hen's egg. Prod. Dev., 16(1), 121-134.

Eltom, S. E. M. & Al-Sehemi, A. (2004). Chemical studies on ostrich oil obtained from struthio camellus. Yearbook of the Teachers' Mechanism in Abha, 5, 77-85. doi: 10.13140/RG.2.1.1693.0648.

Gavanji, S., Larki, B. & Taraghian, A. T. (2013). A review of application of ostrich oil in pharmacy and diseases treatment. J. Nov. Appl Sci., 2(11), 650-654.

Golzar Adabi, S. H., Ahbab, M., Fani, A. R., Hajbabaei, A., Ceylan, N. & Cooper, R. G. (2013). Egg yolk fatty acid profile of avian species-influence on human nutrition. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 97, 27-38.

Hicks, K. D. (1992). Ratite reproduction. Proceedings of the Association of Avian Veterinarians, 318-324.

Hodos, T. (2020). Eggstraordinary artefacts: decorated ostrich eggs in the ancient Mediterranean world. Humanit Soc Sci Commun, 7, 45 doi:10.1057/s41599-020-00541-8.

Horbanczuk, J. (2002). Egg production. In: The Ostrich. ISBN 83-916040-59, Warsaw. pp. 77-82.

Irfan, M., Mukhtar, N., Ahmad, T. & Munir, M. T. (2020). Gastric impaction: an important health and welfare issue of growing ostriches. Agricultura Tropica Et Subtropica, 53(4), 161-173, doi: 10.2478/ats-2020-0016.

İşgüzar, E. (1999). Devekuşu yetiştiriciliğinde yumurta verimini etkileyen faktörler. Hayvancılık'99 Kongresi 21-24 Eylül 1999, İzmir.

Jorgensen, P. (2014). Ostrich manual. Jorgensen, P. (Edt) Western Cape Department of Agriculture, ELSENBURG, p. 162.

Karaali, A., Koçak, R., Eser, Ü., Dakman, A. & Günaydın, E. (2012). Devekuşu yetiştiriciliği. Karaali A, Koçak R (Edt.), Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Eğitim, Yayım ve Yayınlar Daire Başkanlığı, p. 52.

Macha, I. J., Ozyegin, L. S., Oktar, F. N. & Ben-Nissan, B. (2015). Conversion of ostrich eggshells (Struthio camelus) to calcium phosphates. Journal of The Australian Ceramic Society, 51(1), 125-133.

Magige, F. & Roskaft, E. (2017). Medicinal and commercial uses of ostrich products in Tanzania. J Ethnobiol Ethnomed, 23;13(1), 48. doi: 10.1186/s13002-017-0176-5.

Mahrose, Kh. M., Elsayed, M.A., Basuony, H. & Gouda, N. (2016). Effects of exposing ostrich eggs to doses of gamma radiation on hatchability, growth performance, and some blood biochemicals of hatched chicks. Environ. Sci. and Pollution Res., doi:10.1007/s11356-016-7539-7.

Manshouri, M., Daraei, H. & Yazdanbakhsh, A. R. (2012). A feasible study on theapplication of raw ostrich feather, feather treated with H_2O_2 and feather ash for removal of phenol from aqueous solution. Desalination and Water Treatment, 41,1-3, 179-185. doi: 10.1080/19443994.2012.664712.

Mashak, Z., Yarmand, M. S. & Langroodi, A. M. (2019). Comparison of microbial and chemical characteristics of ostrich meat in traditional and industrial slaughtering. New Findings in Veterinary Microbiology, 1(2), 63-75. doi:10.35066/J040.2018.960.

Medina, F. X. & Aguilar, A. (2014). Ostrich meat: Nutritional, breeding, and consumption aspects. The case of Spain. Journal of Food and Nutrition Research, 2(6), 301- 305. doi:10.12691/jfnr-2-6-6.

Monira, K. N., Salahuddin, M. & Miah, G. (2003(. Effect of breed and holding period on egg qualitycharacteristics of chicken. Int. J. Poult. Sci. , 2, 261-263.

Munir, M. T., Zafar, M. A., Mukhtar, N., Yousaf, A., Anjum, M. S., Umar, S. & Arif, M. (2015). Intramedullary fixation approach to tibiotarsal fracture in ostrich (Struthio camelus): 2 Case Report. Veterinaria, 3, 28-31.

Ocasha, M. A. M., Attia, A. I. & Mahrose, K. M. (2019). Ostrich breeding in China. Zagazig Journal of Agricultural Research, 46(5),1583-1591. doi:10.21608/zjar.2019.48177.

Palanisamy, U. D., Sivanathan, M., Radhakrishnan, A. K., Haleagrahara, N., Subramaniam, T. & Chiew, G. S. (2011). An effective ostrich oil bleaching technique using peroxide value as an ındicator. Molecules, 16, 5709-5719.

Polawska, E., Marchewka, J., Krzyzewski, J., Bagnicka, E. & Wojcik, A. (2011). The ostrich meat – an updated review. I. Physical characteristics of ostrich meat. Animal Science Papers and Reports, 29(1), 5-18.

Prokopenko, N., Melnyk, V. & Bazyvoliak, S. (2021). Biological features of egg productivity of black African ostriches under a semi-intensive keeping. Ukrainian Journalof Ecology, 11(2), 33-36. doi:10.15421/2021_67.

Selvan, S. T. Gopi, H., Natrajan, A., Pandian, C. & Babu, M. (2012). Physical characteristics, chemical composition and fatty acid profile of ostrich eggs. International Journal of Science, Environment and Technology, 3(6), 2242-2249.

Shahin, A. M. M., Swailam, H. M. & Abou Zeid, A. A. (2006). Effect of gamma irradiation on hygienic quality and chemical characteristics of dehydrated ostrich eggs. Internatıonal Journal of Agriculture and Biology, 8(2), 208-217.

Sharaf, A. M. (2011). Chemıcal characterıstıcs of whole eggs from avıan specıes: a comparatıve study. J. Food and Dairy Sci., Mansoura Univ., 2(4), 225-235.

Shemesh, A. O. (2021). Ostrich eggs as a conceptual-symbolic accessory in jewish synagogues. European Journal of Jewish Studie, 15, 60-83. doi:10.1163/1872471X-11411097.

Şahan, Ü. & Yılmaz, B. (2002). Devekuşu Etinin Özellikleri ve Et Kalitesine Etki Eden Faktörler. Hayvansal Üretim, 43(1), 45-54.

Tiske, S. S. (2009). Devekuşu eti ve bazı yenebilir yan ürünlerinin prerigor ve postrigor aşamalarda çeşitli teknolojik ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konya, p. 85.

Tsukamoto, Y., Hendler, B. & Greenberg, S. (2018). Application of ostrich antibodies to the restoration of hair growth, a preliminary and case report. Journal of Cosmetics, De rmatological Sciences and Applications, 179-184. https://doi.org/10.4236/jcdsa.2018.84019.

Zarasvand, S. A., Kadivar, M., Aminlari, M. & Shekarforoush S. S. (2012). A comparative study of physico-chemical and functional properties, and ultrastructure of ostrich meat and beef during aging, Journal of Food, 10(3), 201-209. doi:10.1080/19 476337. 2011.631221.

Vinayananda, C. O., Kiran, M., Fairoze, M. & Rongsensusang, N. (2019). Alternative poultry meat as source of nutrition: An overview. Journal of Meat Science and Technology, 7(2), 12-17.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 18



Monachus monachus'un Biyolojisi, Yaşama Alanları ve Koruma Çalışmaları

(Hatice Banu Keskinkaya)

Monachus monachus'un Biyolojisi, Yaşama Alanları ve Koruma Çalışmaları

Hatice Banu Keskinkaya
Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü
E-mail: haticebanu.keskinkaya@erbakan.edu.tr

1. Giriş

20.Yüzyılın başına kadar tüm Akdeniz kıyıları ile Portekiz'den Batı Afrika sahillerindeki Senegal'e kadar uzanan doğu Atlantik kıyılarında koloniler halinde yaşayan Akdeniz foklarının sayısı, 20. yüzyılın ikinci yarısına geldiğimizde yaşam alanlarının kaybı, kıyıların betonlaşması ve deniz ekosisteminin bozulması nedeniyle ciddi şekilde azalmıştır. Ancak Akdeniz foklarını korumacıların da desteği ile yaşam mücadelesini halen sürdürmektedir (Kıraç,2008)

Akdeniz foku (*Monachus monachus*), yüzgeçayaklılar (Pinnipedia) alt takımının gerçek foklar familyası keşiş fokları (Monachus) cinsine ait bir deniz memelisidir. Yeryüzünde sadece Doğu Akdeniz sahilleri ile doğu Atlantik sahillerinde yaşamaktadır.

Yüzgeçayaklılar alt takımında yer alan 34 türden biri olan Karaib foklarının (*Monachus tropicalis*) nesli 1952'de tükenmiştir (Berkes,1978) Kalan 33 türden biri olan Akdeniz foklarının yaşamlarını sürdürebilmeleri ise esas olarak Türkiye, Yunanistan, Portekiz ve Moritanya ülkelerinin aldıkları kararlara ve önlemlere bağlıdır.

1.1. Monachus monachus (Akdeniz Foku) Hakkında Genel Bilgiler

1.1.1. Taksonomi

Akdeniz foku, Yüzgeçayaklılar (Pinnipedia) alt takımına ait bir deniz memelisidir. Yeryüzündeki toplam 34 yüzgeçayaklı türünü sistematik olarak gösteren şema aşağıda verilmiştir.

1996 yılında Bininda-Emands ve Russell fokgiller üzerinde kladistik bir analiz yapmışlar ve kafatasları,çeneleri ve yzgeçlerin özelliklerini incelemişlerdir. Bu incelemeler *Monachus Monachus*'un yer aldığı Monachinae' nin ve Phocinae'nin iki yarı konofiletik takson olduğu hakkında kanıtlar getırmıstır (Kıraç,2008).

Gerçek fokları (Phocidae) kulaklı foklardan(Otariidae) ayıran en belirgin özellikleri başlarının iki yanında çıkıntılı kulak kepçelerinin yani dış kulaklarının olmamasıdır. Gerçek fokların Türkiye'de rastlanabilen tek temsilcisi *Monachus* monachus'tur. Aynı cins içinde yer alan diğer bir tür Hawai kesiş foku (*Monachus achauinslandi*) yaklaşık 1.500 nüfusuyla Hawai adalarında varlığını sürdürmeye çalışmaktadır. Karaib foku(*Monachus tropicalis*) isenesli 1952 yılında tükenmiştir. *Monachus monachus* da mevcut türler arasında dünyada populasyon olarak en az olanıdır. Tehlike kategorisi olarak kritik (CR) kategoridedir (Anonim).

1.1.2. Dünya'da ve Türkiye'de Durumu

Mitolojide de yeri olan, Deniz Tanrısı "Poseidon" ve Güneş Tanrısı "Apollo"nun koruması altında olduğuna inanılan Akdeniz foku 19.yüzyıla kadar tüm Akdeniz kıyıları ile Doğu Atlantik kıyılarında Portekiz'den Batı Afrika sahillerindeki Senegal'e kadar geniş bir coğrafyada yaşıyordu ve 1000'lerle ifade edilen bir nüfusa sahipti ancak son yıllarda türün dağılımı daraldı ve nüfusu hızla azalmaya başladı.

1950'lere geldiğimizde insan faaliyetleri baskısı sonucunda sayıları azalmaya ve bazı ülkelerde soyu tükenerek koloniler birbirinden kopmaya başlamıştır. Akdeniz foku 1980'lere gelindiğinde dünyada sadece doğu Akdeniz'de ve Doğu Atlantik kıyılarında kaldı. Bugün dünyada sadece esas olarak Türkiye, Yunanistan ve Moritanya kıyıları ile Portekiz'in Madeira Adaları olmak üzere yeryüzünde dört ülkede yaşamaktadır.(Dendrinos,2000). Moritanya sahillerindeki Akdeniz fokları gerçek bir fok kolonisi özelliği özelliği göstererek birlikte yaşamaktadır. Diğer populasyonları ise insan baskısı nedeniyle birlikte bulunmak yerine çoğu zaman tek tek dolaşma ve yaşama şeklini seçmeye zorlanmışlardır.

1.1.3. Morfolojisi

Oldukça iri bir deniz memelisi olan Akdeniz fokunun boyu yaklaşık 2 metre, ağırlığı 200-300 kilogram arasında değişmektedir. Dünyanın en büyük fok türlerinden biridir. Erginlerin vücudunu 0.5 cm'yi geçmeyen kısa ve sert kıllar kaplar.

Su üstünde görüldüğünde en belirgin özellikleri iri kafaları, uzun bıyıkları ve kömür gibi siyah gözleridir. Geniş delikleri olan bir burun, yarık şeklindeki küçük kulaklar, kalın sarkık bıyıklar ve kat kat olmuş tombul bir çene belirgin özellikleridir.

Ergin dişi ile erkekler arasında belirgin bir boy ve kilo farkı yoktur ancak karakteristik renk ayrımları mevcuttur.

Karada yatarken vücudun iriliği ve tombul görünümü göze çarpar. Vücudun her iki yanında ön yüzgeçleri (ön üyeler) ve arkada ise iki parça halinde arka yüzgeçleri yer alır. **Erkek:** Siyaha yakın koyu kahverenginde olup karın bölgesinde belirgin bir beyaz leke vardır. **Dişi:** Açık kahverengi veya gri tonlarda olup karın altları da boyundan kuyruğa kadar sırta göre daha açık hatta beyaza yakın renktedir. Ayrıca üstte bel bölgesinde çiftleşme sırasında erkeklerin neden olduğu tırnak izleri bulunur. **Yavru:** Doğduğunda boyu yaklaşık 80–90 cm, ağırlığı yaklaşık 20 kilogramdır. Karın bölgesinde istisnasız görülen beyaz leke haricinde tüm vücudu 1-1.5 cm. uzunluğunda parlak siyah kıllarla kaplıdır. Yaklaşık iki aylıkken kürkünü değiştirmeye başlar, bir-iki ay içinde uzun siyah kılların yerini kısa ve parlak gri olanlar alır. Bebek, erişkin foklarda da olduğu gibi bıyıklarla doğar. Karnındaki beyaz lekenin şeklinden cinsiyeti anlaşılabilir (Güçlüsoy,2008).

1.1.4. Yaşama Alanları

15 milyon yıllık geçmişe sahip olan Akdeniz foku üzerinde yapılaşma olmayan, insanların kolay ulaşamadığı ya da insan etkinliklerinden uzak kalmış, tercihen üreme veya barınma işlevleri gören kıyı mağara ve kovuklarına sahip; sessiz ve tenha kayalık sahilleri yaşama alanı olarak seçer ve bu alanların bozulmasından doğrudan etkilenmektedirler. Bu tanımlardan yola cıkarak Akdeniz fokunun farklı yapıda sahilleri (örneğin kumsal kıyılar ve kıyılar ve kıyı yerleşim bölgeleri) kullanmadığı sonucuna varılamaz. Akdeniz fokunun özellikle beslenmek için ıssız kayalık sahillerin dışına çıkarak dolaşım alanını genişlettiğini, kumluk, çakıllık kıyılar ve nehir ağızlarına da uğradığı bilinmektedir (Veryeri,1997).

Ancak Akdeniz fokunun birincil yaşam alanı ıssız ve yapılaşmamış kayalık kıyılardır. Büyük bir deniz memelisi olduğundan dar yaşam alanları içinde barınamaz. Tür ancak, makul büyüklükte ve uygun kıyı alanlarının olması durumunda varlığını sürdürebilir ve güvenle yavrulayabilir.

1.1.5. Beslenmesi

Akdeniz foku etobur bir canlıdır ve besinlerinin büyük çoğunluğunu dalarak yakaladığı balıklar, ahtapot ve ıstakoz gibi deniz canlıları oluşturur. Çok zor durumda kalırsa her balığı yerler. En sevdiği besinler arasında;levrek, kefal, barbun, kalkan, sinarit, yılan balığı, kalamar ve ahtapot sayılabilir. Belli bir hattı takip ederek hareketli beslenme ve devamlı aynı resif üzerinde noktasal beslenmesi fokların avlanma stratejisi olarak tespit edilmiştir. Çeşitli balık türlerinin yanında kabuklu deniz hayvanlarını, deniz analarını ve mürekkep balıklarını zevkle yerler. Yiyeceklerini ezmek ve öğütmek için geniş taçlı dişlere sahip değillerdir. Avını bütün olarak canlı

canlı yutarlar. Midesindeki yiyecekleri ezmek için de kuşlarda olduğu gibi irili ufaklı taş ve çakıl parçaları yutarlar (Kabaloğlu, 2007).

Nitekim ölü fokların mide muhteviyatları incelendiğinde irili ufaklı çakıl taşları bulunmuştur. Avını yakaladığında bazen su üstüne çıkarır. Avını öldürmek ve parçalayarak yiyebilmek amacıyla başını hızla sağa sola sallar. Bu arada ağzında kalan parçayı yer ve savrulan büyük parçanın peşinden yüzerek yakaalr.Avını bitirene kadar aynı hareketi tekrar eder (Kabaloğlu,G.2007)

Akdeniz fokları memeli canlılar olduklarından insanlar gibi akciğerleri vardır ve hava ile solunum yaparlar. Su üstünde ciğerlerine aldıkları havanın içindeki oksijeni kullanarak dibe dalarlar ve sualtında solunum yapmazlar. Akdeniz foku genelde 5-10 dakikalık dalışlar yapar ve nefes almak üzere tekrar yüzeye çıkar (Kıraç,2001).

Türkiye kıyılarında serbest gezinen foklar üzerinde yapılan gözlemler sonucunda ortalama dalış süresinin 6 dakika 45 saniye, en uzun dalışının ise 18 dakika olduğu gözlenmiştir (Berkes,1978). Burunlarının yanlarında bulunan bıyıkları 2,5 kHz'lik frekanslara duyarlıdır.Aynı zamanda bir hız ölçer gibi çalıştığı zannedilmektir. Yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre, Akdeniz foku diğer yüzgeçayaklılara göre bir sığ su dalıcısı olarak tanınmaktadır. Yakın zaman öncesine kadar dalışta 100 metreyi geçmediği düşünülürken uydu vericisi takılan bir yavru Akdeniz fokundan alınan verilerle 180 metreye kadar inebildikleri ortaya çıkarılmıştır. Ancak, bazıları 1500 metrelere kadar inebilen diğer fok türlerinin yanında Akdeniz foku hala bir sığ dalıcı kalmaktadır (AFAG 2008).

1.1.6. Davranış ve Üreme

Akdeniz foku ürkek ve diğer yüzgeçayaklı türlerine göre daha az sosyal bir canlıdır. Ülkemiz dahil doğu Akdeniz'de yaşayan Akdeniz foku bireyleri genelde tek tek dolaşırlar ve nadiren birlikte görülürler. Öte yandan, araştırmacıların Türkiye'de zaman zaman 2 ile 4 arasında foku birlikte gözlediği hatta bu sayının çok ender olmakla birlikte 7–8'e kadar çıktığı bilinmektedir. (Güçlüsoy,2008). Bazı dönemlerde kısa süreli biraraya geldikleri ve daha sonra tekrar ayrıldıkları konusunda görüşler mevcuttur. Ergin erkek bireyler genelde bir bölge belirler ve yaşantısını burada sürdürür (Johnson,W.M,1999) Dişiler erkeğe göre daha gezgin olmakla birlikte, yavrulama döneminde üreme mağarası ve civarını terk etmezler. Genç fok bireyler ise yetişme döneminde daha seyyar olur ve uzak mesafelere gidip gelebilirler. Günde 40-50 km gidip geldikleri, oyunlar oynadıkları bilinmektedir. Dişi fok cinsel olgunluğa yaklaşık 3-4 yaşında ulaşır ve çiftleşme denizde olur (Anonim,2014).

Dişi Akdeniz foku 9-11 aylık hamilelik döneminden sonra, her sene ya da iki senede bir tek yavru doğurur. Bu nedenle, Akdeniz foku üreme hızı düşük bir canlıdır. Türkiye kıyılarında yapılan gözlemlerde, yavrulama genellikle sonbaharda, Ekim ayında olmaktadır. Yavrulama süresinin uzunluğu ve üreme yaşının yüksek olmasına bir de yasak avlanma ve deniz kirliliği de eklenince türün soyu tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalmıştır (Gücü,2004).

Foklar ürkek karaktere sahip olduğu için insanlardan kaçar. Çiftleşmek, doğurmak ve güneşlenmek için sudan çıkmak zorundadırlar. Dişiler 11 ay kadar yavrularını karnında taşıdıktan sonra sakin bir sahile çıkarlar. Burada koloni oluştururlar. Normal bir kolonide en az 50 fert olması gerekirken, nesillerinin azalmasından dolayı bu sayı 5-6'ya düşmüştür (AFAG 2009).

Hem karada hem de suda en iyi şekilde görebilmeleri için harikulade bir görme sistemine sahiptirler. Suyun kırma indisi ile havanın kırma indisi farklıdır. Mükemmel bir göze sahip insan bile, havada çok iyi görmesine karşın suda net göremez. Bunun sebebi, karada kornea tabakasının kırıcı olmasıdır. Suda ise korneanın yardımı olmadan mercek tarafından kırılır. Bu sebepten dolayı görüntü retinada uzun süre oluşmadığı için bulanık görme olur. Foklarda ise durum farklıdır. Görüntü tam odakta ve retinanın üzerinde meydana gelir. Göz mercekleri geniş, küresel ve şekil olarak su altında net görmeye uygun yaratılmıştır. Gözün büyüklüğü ve şekli, suyun kırma indisi, korneanın kırma indisine eşit olmasını sağlamaktadır. Bunun neticesinde su içerisinde fokun gözüne giren ışık dalgaları kornea yoluyla geçer. Bu geçiş esnasında kırılma veya yön değiştirme olmaz. Fakat daha sonra bu dalgalar kırılarak merceğin arkasında odak noktasına ve retinaya ulaşırlar (Cebrian,1993).

Havada fokun gözü astigmatigdir. Astigmatizm suda mühim değildir. Çünkü suda ışık, korneadan geçtiği zaman kırılma olmaz. Karada ise dikine karışabilen bir göz kapağına sahiptirler. Bu göz bebeği astigmatizme uyum sağlar ve fokun havadaki görüş keskinliği, sudaki ile aynı seviyede olur. Gece ay ışığında 450 metre gibi bir derinlikte hareket eden canlıyı kolaylıkla tesbit edebilirler. Ayrıca foklar karanlık sularda veya geceleri avlanırken yarasa ve yunuslarda olduğu gibi geniş frekanslı ultrasonik sesler çıkarırlar. Böylece balık sürülerinin yerlerini kolaylıkla bulabilirler. Fok balıkları, şaşırtacak kadar uzun bir süre nefes almadan durabilirler. Karada kalplerinin atış sayısı 100 iken, daldıklarında 10'a düşer. Suyun altında 15 dakika kadar durabilirler. Bu işi uyurken de yaparlar.

Fizyolojik olarak uyumanın ve dalmanın genel görünüşü aynıdır.Fok balığı bu iki durumda da burundaki kasları kasar ve burun girişi kapanır. Kalp hızı azalır. Bunun neticesinde kan akımı yavaşlar, fakat kalp ve beyin

gibi hayati organlarda yeterli dolaşım vardır. Kandaki oksijen sayısı 15 dakika sonra azalır. Hayvan her nasılsa yüzeye dönmesi veya uyanması gerektiğini hisseder. Uyanıp tekrar nefes alır (Anonim,2014).

Dünya yüzeyinde gelmiş geçmiş en iyi dalıcılar olarak bilinen foklar yüzerken suyun direncini mümkün olduğu kadar azaltmak için aerodinamik bir vücut yapısına sahiptirler. Balıkadamların korkulu rüyası olan vurguna aldırmaksızın denizin mavi derinliklerine kolayca inebilmekte ve vurgun yemeden hızla yukarı çıkabilmektedirler. Karadan denize girerken hantal ve badi badi yürüyen bu hayvanlar suya girdiklerinde yüzeyde en ufak bir kıpırtı bile meydana getirmeden yüzerken, hepsi birer hız ve zarafet örneğidirler (Güçlüsoy ve Savaş 2003).

1.1.7. Populasyonu

Akdeniz fokunun toplam sayısını tesbit etmek için geniş çaplı bir araştırma yapılmamıştır. Fakat şunu belirtmek gerekir ki Akdeniz foku şu anda dünyanın en nadir 12 memeli türü arasına girmektedir. Akdeniz'denesli azalan deniz kaplumbağaları gibi günden güne sayıları azalmaktadır (Kıraç ve Veryeri ,1996) Çünkü Akdeniz'de yavrulayabilecekleri ve güneşlenebilcekleri açık ve emin sahiller kalmamıştır. Dünya'da birbirinden kopuk 2 ana bölgede yaşamaktadır :

1.Atlantik nüfusu (Batı Sahra,Moritanya kıyıları ve Portekiz Madeira adaları)

2.Akdeniz nüfusu (Yunanistan ve Türkiye).

Yunanistan'da 200-250, Moritanya'da 180 ve Madeira Adaları'nda 25-35 arası Akdeniz foku yaşadığı tahmin edilmektedir. Toplam dünya nüfusu 500-600 birey arasında öngürülebilir. Türün dünyadaki en büyük populasyonu Ege Denizi'ndedir .

Dolayısı ile Akdeniz fokunun Akdeniz'de soyunu sürdürebilmesi ve ekosistemde varlığını koruyabilmesi esas olarak iki ülkenin elindedir; Türkiye ve Yunanistan. Türkiye'de 1987 ile 1998 arasında yapılan çeşitli bilimsel çalışmalarda, Türkiye nüfusu ortaya konulmasa da vücuttaki izlerden bireysel tanımlama yolu ile 32 ile 44 arasında Akdeniz foku bireyi tanımlanmıştır. Ancak daha sonra 2004'e gelindiğinde SAD-AFAG(Sualtı Araştırmaları Derneği Akdeniz Foku Araştırma Grubu)' ın FokData veri tabanında derlenen daha kapsamlı ve güncel bilgilerden faydalanarak yapılan tahminde,Türkiye kıyılarında yaklaşık 100 civarında Akdeniz fokunun yaşadığı öngörülmektedir (Güçlüsoy ve Savaş 2003).

Dünyadaki Akdeniz foku populasyonunun yaklaşık 500–600 olduğu göz önünde bulundurulduğunda, bu sayı önemli bir yer tutmaktadır.Bu durumda

Türkiye türün dünya çapında korunmasında önemli sorumluluk taşıyan ülkelerden biri olma konumundadır. Türkiye kıyılarında Akdeniz foku dağılımı kıyı boyunca süreklilik yerine belirli bölgelerde yogunlasma gösterir.(Magnin ve Yarar,1997).

Kıyılarımızda Akdeniz fokları esasen;

1. Marmara'da; Güreceltı ile Karabiga arası kıyılar,

Marmara Adaları ve Mola Adaları, Kapıdağ Yarımadası, Bandırma-Mudanya arası bazı kıyılarda ve Armutlu yarımadası kuzey batı sahilleri,

2. Ege'de; Kuzey Ege : Saroz Körfezi, Gelibolu Yarımadası'nın Ege kıyıları, Çanakkale çıkışı ile Behramkale arası kıyılar. Güney Ege : Yeni Foça ile Datça Knidos Burnu arası kıyılar

3. Akdeniz'de; Datça Knidos Burnu ile Kemer arası kıyılar Alanya ile Taşucu arası kıyılar ve İskenderun Arsuz ile Suriye sınırı arası.

2. Türü Tehdit Eden Faktörler

1950'lerde İstanbul Boğazı'nda bile görülebilen hatta yavrulayabilen Akdeniz foklarını günümüzde görmek için aylarca beklememiz gerekebilir.Akdeniz fokunun bir insan ömrü içerisinde dünyada yok olma sınırına gelmesi gerçekten trajik bir olaydır. Dünyada diğer fok türlerinin avcıları yine deniz canlıları olmuştur. Örneğin ; katil balinalar, leopar fokları, köpekbalıkları, kutup ayıları ve hatta çakallar gibi.

Peki sularımızda yaşayan Akdeniz fokunun düşmanı nedir? Bu nadir türü yok eden nedenler ne yazık ki doğal değil. Türkiye sularındaki Akdeniz fokunun tek düşmanı insandır. Yok olması tek bir faktörden kaynaklanmaz. Farklı bölgelerimizdeki değişik ağırlıkta 5 faktörün bileşimi sonucunda bu deniz canlısı, yaşam alanları olan bakir kıyılarla birlikte azalma tehditi altındadır.

Bu azalma ülkemizde bazı bölgelerde yok olma seviyesine kadar gelmiştir. Örneğin, ne yazık ki, Karadeniz kıyılarımızda Akdeniz foku artık görülmüyor (Salman ve Güçlüsoy,2001).

2.1. Yaşam Alanlarının Betonlaşması

Akdeniz fokunun sayılarının azalmasının en önemli nedeni doğal kalmış yaşam alanlarının bozulması veya yok olmasıdır. Fokların yaşam alanları doğal kalmış, orijinal yapısını koruyan sakin kıyılardır. Türkiye'de böyle alanlar mevcuttur ancak gitgide dejenere edilmektedir. Bu kıyılara açılan YOL ve inşa edilen yazlık konutlar veya turistik tesisler kıyı alanlarının

doğallığını ve sakinliğini bozduğu için Akdeniz fokları tarafından bu yörelerin terk edilmesine neden olmaktadır (Kıraç, 2001).

Üstelik bu olumsuz faktör sadece Akdeniz fokunu etkilememekte, aynı zamanda binlerce yıllık kültürel geçmişe sahip Anadolu kıyılarındaki antik yapıların ve kültürel değerlerin, ayrıca verimli tarım alanlarının tahrip edilmesine neden olmaktadır. Kıyıların hesapsız betonlaşması sonucunda doğal peyzajın (estetik görüntünün) bozulması da ayrı bir olumsuzluktur (Mursaloğlu,1964).

2.2. Yasadışı ve Aşırı Su ürünleri Avcılığı

Fokların besinleri tamamen deniz canlılarından oluşmaktadır. Denizlerimizde kronikleşmiş olarak yapılan ve hala süregelen yasadışı ve hesapsız su ürünleri avcılığı sonucunda denizlerdeki balık stokları ciddi bir azalma göstermiştir. Yasadışı / aşırı trol ve gırgır avcılığı ile zaten yasadışı olan tüplü zıpkınçılık ve dinamitçilik balık stoklarına ciddi zararlar vermektedir (Eken ve Bozdogan, 2006). 2001 yılına kadar mevzuatta serbest olan trata ise yasal veya yasadışı olsun genellikle 0–10 m. arası derinliklerde ve tam kıyıda icra edildiğinden, 2001 yılında Ayvalık hariç tüm ülkede yasaklanana kadar trata ve ığrıp balıkçılığı tüm kıyılarımızda balık, yumuşakça ve kabukluları içeren su ürünleri stokları üzerinde zararlı etkileri olmuştur (Esenel ve Kışlalıoğlu,1979).

Yasadışı ve aşırı su ürünleri avcılığı sonucunda, kıyılarda avlanan hem fok (ve beslenme ağının en üstündeki diğer canlılar) ve hem de kıyı balıkçısı çok zarar görmektedir; yani foklar besin bulmakta zorlanmakta hatta muhtemelen besinsizlikten aç kalmaktadır. Öte yandan kıyı balıkçısı ise payına daha az balık düşmesi ile gelirinde düşüş olmaktadır (Yediler ve ark.,1993).

2.3. Fok Mağaralarında Rahatsız Edilmeleri

Fokların yaşam alanlarının (yavruladıkları, dinlendikleri ve beslendikleri) en önemli bölümünü denizden girilen kıyı mağaraları oluşturur. İster sualtı, ister su üstü girişli olsun fok mağaraları son senelerde yoğun turizm etkisi altında büyük baskı görmüş ve bazı mağaralar turistlerin dalış yaparak yol açtıkları rahatsızlıktan veya teknelerle yapılan uğraklardan dolayı foklar tarafından kullanılamaz hale gelmiştir (Marchessaux ve Pergent-Martini, 1991).

Önce teknelerle ve yüzerek girilebilen (su üstü girişli) mağaralar ve daha sonra bazı dalış firmaları tarafından mağara dalışı veya mağarada fok gösterme adı altında turist daldırılan (sualtı veya su üstü) girişli mağaralar

gitgide "doğal vasfını" kaybetmekte, bunun sonucunda foklar tarafından az uğranır olmakta veya sonunda terk edilmektedir.

SAD- AFAG' a her sene birçok defalar ihbar edildiği üzere, mevzuata dayanan düzenlemelerle yasak olmasına karşın,bilerek veya bilmeyerek, bazı dalış firmaları ve tekne turcuları özellikle **Bodrum, Marmaris, Fethiye,Kemer, Kalkan, Kaş, Kekova ve Alanya** civarında, hatta bazıları ekoturizm adı altında **Mersin**'in batı kıyılarında **Aydıncık** ve **Bozyazı** civarında fok mağaralarına turistik dalışlar yaptırmakta ya da fok mağaralarına çok yakın dolaşmaktadırlar (Neves,1998) ve bu konuda hiçbir uyarı olmamaktadır.Ancak Tarım ve Köyişleri Bakanlığıt arafından düzenlenen Su Ürünleri Tebliği'nce 1991'den yana (5.Bölüm Alan Yasaklamaları ve Sınırlamalar) gereği; "*Fokların yaşadıkları mağaralarda ışık kullanmak,her türlü vasıta ile dalış yapmak ve amatör su ürünleri avcılığı yapmak yasaktır".* Mevzuatta bu şekilde yer almasa bile bir denizsever ve doğa korumacı olarak zaten etik davranış kuralları çerçevesinde, Akdeniz foklarını yaşadıkları bu son sığınaklarda rahatsız etmemeli ve hatta bunun ötesinde mağaralara bilerek veya bilmeyerek dalış yapan dalgıçları uyarmalıyız. Bunun türü tehdit eden önemli bir sorun olduğunu ve üresin veya üremesin fokların mağarayı kullanmayı azaltıkları ve terk ettikleri gerçeğinin bilincinde olmalıyız.

2.4. Deniz ve Kıyıların Kirlenmesi

Denizlerin ve özelde fok yaşam alanlarının kirlenmesi sonucunda foklar bölgeyi daha az kullanmakta veya terk etmektedirler. Denizlerimizde aşırı yaygın olmayan bu sorun şu ana kadar somut olarak birkaç yerde karşımıza çıkmakla birlikte potansiyel bir tehdit olarak karşımızda durmaktadır. Ayrıca, Akdeniz foklarında ağır metal birikimi tespit edilmiştir (Özyiğit, 2008). Kiriliğe örnek olarak denizlerde petrol kirliliği, bırakılan katı atıklar (naylon, plastik vs.) ve nadir de olsa bazı fokların baş, boyun ve arka yüzgeçlerine ip veya ağ parçalarının dolanmış olması verilebilir.

1998'e kadar Foça'da yaşamış olan Dişi Korsan'ın başına sıkıca dolanmış ip parçası ve 2009'da Mersin Akkuyu'da yetişkin dişi fokun sualtında hareketlerini engelleyen arka yüzgecine dolanmış atık ağ parçası (hayalet ağ) SAD-AFAG tarafından gözlenen sorun kadar yaygın somut kirliliğin etki ettiği vakalardır. Yine bu sorun ilk üç sorun kadar yaygın veya etkin değildir.

3. *Monachus monachus*'un Ölümlerini Önlemek

Akdeniz fokunu korumak, Akdeniz ve Ege Denizi'nde foklarının yayılımları ve habitat çeşitliliklerini korumak için oldukça önemlidir. Akdeniz foku sucul bir memelidir lakin dinlemek, güneşlenmek için karasal alanlara da ihtiyaç duyar. Bu türün etkin bir şekilde korunması için koruma

ölçümlerinin hem denizi hem karayı kapsaması gerekmektedir (Savaş ve Kıraç,1991)

Akdeniz foku ile kıyı balıkçısı ve balık çiftlikleri arasındaki gerilimi azaltarak fokların kasti olarak öldürülmelerini, ağlara takılarak boğulmalarını ve hasta, yaralı, öksüz foklara müdahale ederek ölümleri en aza indirilebilir (Kıraç ve Savaş, 1996).

Akdeniz fokunu korumak için gerçekleştiren ulusal eylem planının 4 ana kolu vardır :

1. Habitat yönetimi
2. Ölüm oranının (mortalite) azaltılması
3. Halk bilinçlendirme programları
4. Akdeniz foku populasyonlarının araştırılması

3.1. SAD-AFAG (Sualtı Araştırmaları Derneği Akdeniz Foku Araştırma Grubu) Koruma Çalışmaları

Ölümleri önleyebilmek için AFAG kıyı ve deniz ekosistemlerinin bir bütün olarak korunması amacıyla;

•Akdeniz fokunun kıyılarımızdaki yaşam alanlarını, dağılımını ve sayılarını belirlemek için araştırma çalışma ve projeleri tasarlar ve yürütür,

•Türün ve yaşam alanlarının korunmasına yönelik çalışmalar yapar,kısa-orta-uzun vadeli projeler tasarlar,finans bulur ve uygular,

•Akdeniz fokunun ülkemizde azalmakta olmasının ardında yatan nedenleri araştırır, çözüm önerileri geliştirir ve ilgili devlet kurumları ve özel sektöre, ayrıca Ulusal Fok Komitesi'ne önerir,

•Yerel, ulusal ve uluslararası camiada Akdeniz foku üzerine çalışan kuruluşlarla tecrübe ve bilgi alışverişinde bulunur.

Bu çalışmalarla hedeflenen;

1.Akdeniz fokunun yaşadığı kıyı alanlarının aşırı ve yasadışı yapılaşmadan korunmasını sağlamak,

2.Balık stoklarının ve deniz ekosisteminin zararlı yasadışı balıkçılık metodlarına karşı korunmasını sağlamak,

3.Akdeniz foku ve kıyı balıkçısı arasındaki gerilimi azaltarak fokların kasti olarak öldürülmelerini en aza indirmektir (Kıraç ve Güçlüsoy,2008).

4. *Monachus monachus*'un Korunmasına İlişkin Hukuki Durum

Akdeniz foku (*Monachus monachus*) kısa zaman öncesine kadar ülkemizde resmi olarak koruma altında değildi. Ancak 1977'den başlayarak Türkiye Akdeniz fokunu resmen koruma altına almış ve bunu izleyen yıllarda Akdeniz foku, gerek ulusal mevzuat gerekse onaylanan uluslararası anlaşmalarla gittikçe kapsamı genişleyen bir koruma statüsüne sahip olmuştur (Kıraç ve ark.,1998).

Akdeniz foklarının etkin bir şekilde korunması için bugüne kadar 15 Ulusal Fok Komitesi toplantısı düzenlenmiş ve koruma çalışmaları devam etmektedir.

1996 yılında kurulan Yunan Akdeniz Foku Araştırma ve Koruma Derneği araştırmacıları, fok sayılarını gözlemlemek ve onları korumak amacıyla kullanılacak başka bilgileri toplamak için Akdeniz foklarının doğal ortamlarını düzenli olarak ziyaret ederek çalışmalar yaparlar. Fok Tedavi ve Rehabilitasyon Merkezi hasta ya da yaralı yavruları barındırabilir. Yavrular tedavi edilir ve kendi başlarına hayatta kalabilecek duruma gelene kadar bakım görür (Savaş ve Kıraç,1991).

4.1. Ulusal Mevzuat

Akdeniz foku hem ulusal mevzuat hem de taraf olunan uluslararası sözleşmelerle koruma altındadır. Bu hukuki dayanaklar sadece türü değil yaşam alanları olan kıyı alanlarını da yasal olarak koruma altına almaktadır.

Ulusal mevzuat: 3167 sayılı Kara Avcılığı Kanunu gereği Merkez Av Komisyonu (MAK) kararları gereğince 1977'den bu yana ve 1380 sayılı Su ürünleri Avcılığı Kanunu gereği Su ürünleri Tebliğleri'ndeki kararlar gereğince 1978'den bu yana Akdeniz foku nesli azalan bir canlı olarak avlanması ve öldürülmesi kesin yasaktır ve bunun gerçekleşmesi durumunda suçlulara ağır parasal cezalar öngörülmektedir. Ayrıca yine aynı sirkülerde Bölge ve Yer Yasakları Md. 13'e göre, Akdeniz fokunun ülkemizde korunması çalışmaları kapsamında "Foça'da Deveboynu Burnu ve Aslan Burnu arasında" 1992–93 sezonundan itibaren ve Bodrum Yarımadası'nda "Kızılyar ve Karabakla Burunları arasında" 1993–94 sezonundan itibaren kıyıdan 2 deniz millik mesafede gırgır ve her türlü dip sürütme ağları yasaklanmıştır.Bunlar özel olarak türün beslenme ve yaşam alanlarını korumaya yönelik AFAG tarafından tasarlanmış ve uygulamaya konulmuş ulusal mevzuattır. Ocak 1991'de ilgili kurum kuruluşlar ile konusunda ihtisas sahibi STK ve üniversitelerin katılımı ile Ulusal Fok Komitesi ilk çalışmasına başlamış ve AFAG'ın geliştirerek önerdiği "*Akdeniz Fokunun Korunması İçin Ulusal Strateji*" belgesini benimsemişlerdir (Kıraç ve Güçlüsoy,2008).

4.2. Uluslararası Sözleşmeler

Akdeniz foku ve yaşam alanlarının korunmasına yönelik Türkiye'nin taraf olduğu uluslararası sözleşmeler ve ülkemizde onay tarihleri şunlardır;

- Akdeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunması (Barselona) Sözleşmesi (1981)
- Akdeniz'in Deniz Çevresinin ve Kıyı Alanlarının Korunması Sözleşmesi (Barselona Sözleşmesine değişiklik getiren sözleşme) (2000)
- Avrupa Yaban Hayatı ve Yaşam Ortamlarının Korunması (Bern) Sözleşmesi (1984)
- Akdeniz'de Özel Koruma Alanları ve Biyolojik Çeşitliliğe İlişkin Protokol (2002)
- Nesli Tehlikede Olan Yabani Hayvan ve Bitki Türlerinin Uluslar arası Ticaretine İlişkin Sözleşme - CITES (Washington)(1996)
- Biyolojik Çeşitlilik Sözleşmesi (1996)(Kıraç ve Güçlüsoy,2008).

Dolayısı ile, Türkiye, bu nadir deniz canlısını ve yaşam alanları olan kıyı alanlarını korumada, taraf olduğu birçok farklı uluslararası sözleşme ve protokoller ile ciddi bir taahhüt altındadır.

4.3. *Monachus monachus* İçin Biz Neler Yapabiliriz ?

AFAG'ın sitesinde bulunan bilgilere göz atarak Akdeniz fokunun tanımlanmasını öğrenebilir, yine aynı sitede bulunan başvuru şekilleriyle insanları bilgilendirebilir ve bir nebze katkıda bulunabiliriz. İsteyenler acil ihtiyaçlar olarak listelenen malzemelere göz atabilir ve imkanları ölçüsünde bunları karşılayabilir. İsteyen para yardımında bulunabilir. Bu grubun çalışmalarında gönüllü olarak çalışabilir. Yapılan yardım hiç kuşkusuz doğaya yapılan yardımdır.

Fok Evlat Edinme ;

Bir Akdeniz foku evlat edinebilir veya bir Akdeniz foku kardeşi edinebiliriz. "Bir Akdeniz Foku Evlat Edinin" kampanyası bünyesinde Akdeniz foku Anne/Babası olmak isteyenler 100 TL veya üzeri; Akdeniz foku kardeşi olmak isteyenler 50 TL veya üzeri bağış yaparak bu çabaya destek olabilirler.

Fok evlat edinerek yapmış olduğunuz destekler ülkemiz kıyılarındaki Akdeniz foklarının ve yaşam alanları olan kıyıların korunması ve araştırılması faaliyetlerinde kullanılacaktır.

Fok evlat veya kardeş edinerek destek olanlara;

- Evlatn dinme sertifikası
- 18×24 cm. boyutunda evlat edinilen Akdeniz fokunun fotoğrafı
- Teşekkür mektubu
- AFAG e-bülteni "Akdeniz Gezgini",(her üç ayda bir yayınlanan) posta ile kendilerine iletilecektir.

Kıyılarımızda 100 civarında Akdeniz foku bireyinin kalmış olduğunu düşündüğünüzde, bizlerin yardımları ve katkıları daha da önem taşıyor. Bu nadir deniz canlısını koruma faaliyetlerine devam edebilmek için yapılması gerekli çalışmalarda, bağışlarımız Akdeniz fokunu ve Akdeniz deniz/kıyı ekosistemini ayakta tutmaya ve gelecek kuşaklara aktarmaya yardımcı olacaktır. Akdeniz fokunu yaşatmak için alınacak her önlem, aynı zamanda balıkçılık, turizm, kıyılarımız ve denizlerimizi bir bütün olarak koruyacaktır. Unutmayalım Akdeniz fokunu korumak, tüm denizlerimizi korumaktır, Akdeniz'i korumaktır.

5. Referanslar

AFAG 2008. Sualtı Araştırmaları Derneği Akdeniz - Foku Araştırma Grubu. ©FokData Akdeniz Foku Gözlem Veri Tabanı 1987–2008. Aralık 2008. Ankara.

AFAG 2009. Sualtı Arastırmaları Dernegi Akdeniz - Foku Arastırma Grubu. ©FokData Akdeniz Foku Gözlem Veri Tabanı 1987–2009. Aralık 2009. Ankara

Berkes F. 1978. The possibility of movements of Monachus monachus between the coastal waters of Greece and Turkey. September 1978.Institute of Urban and Environmental Studies, Brock University,Ontario, Canada: 1–5 + 4 fi gs.+ 2 new fi gs.

Berkes F., H. Anat, M. Esenel and M. Kışlalıoğlu 1979. Distribution and ecology of Monachus monachus on Turkish coasts. Proc. of the First Int. Conference, 2–5 May 1978, Rhodes, Greece: 113–127.

Cebrian D.M. 1993. A determination of the age of sexual maturity of the female Mediterranean monk seal by dissection of a tooth of a seal found drowned off Zakynthos, 1993. Project Results B.4. In: WWF Integrated Ionian Project for the Study of the Monk Seal in Zakynthos,GR 0034.02.: 1-3.

Eken G., M. Bozdogan, S. sfandiyaroglu, D.T. Kılıç ve Y. Lise 2006. Türkiye'nin Önemli Doga Alanları. Doga Dernegi. 1. Cilt. Ankara. Gücü A.C. and M. Ok 2004. Arab the pilgrim. The Monachus Guardian 7(1): June 2004. http://www.monachus-guardian. org/mguard13/1321covsto.htm

Güçlüsoy H. 2008b. Interaction between Monk seals Monachus monachus and artisanal fi shery in the Foça Pilot Monk Seal Conservation Area. Zoology in the Middle East. 43: 13-20.

Güçlüsoy H. & Y. Savaş 2003. Status of the Mediterranean monk seal, *Monachus monachus*, in the Foça Pilot Monk Seal Conservation Area, Turkey. Zoology in the Middle East, 28: 5–16.

Güçlüsoy H., C.O.Kıraç., N.O. Veryeri and Y. Savaş 2004. Status of the Mediterranean monk seal *Monachus monachus* (Hermann, 1779) in the coastal waters of Turkey. E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences.21(3-4): 201-210.

Johnson W. M. and D. M. Lavigne 1999. Monk Seals in Antiquity. The Mediterranean Monk Seal (*Monachus monachus*) in Ancient History and Literature. Mededelingen 35. – The Netherlands Commission for International Nature Protection, 1–101 + 17 fi gs.

Kaboğlu G. 2007. Implementation of protection of endangered species and their habitats to the integrated coastal zone management concept: ACase study for the Mediterranean monk seal (*Monachus monachus*) in Foça – İzmir. Master of Science Thesis submitted to GraduateSchool of Natural and Applied Sciences of Dokuz Eylül University, İzmir, Turkey: i-xv + 1–244.

Kıraç C.O.1998. Oil spill at Çavuş Island, A clean-up operation to save monk seal habitats at Gümüşlük, SW Turkey. The Monachus Guardian 1 (1):http://www.monachus-guardian.org/mguar d01/01 infocu.htm.

Kıraç C.O. 2001. Witnessing the monk seal's extinction in the Black Sea.The Monachus Guardian. 4 (2): http://www.monachus-guardian. org/ mguard08/08editor.htm

Kıraç C.O. 2008. New monk seal pups on Teke Peninsula, SW Turkey. The Monachus Guardian, 11 (1): http://www.monachus-guardian. org/mguard21/2117mednew.htm#Turkey.

Kıraç C. and Y. Savaş 1996. Status of the monk seal *Monachus monachus* in the Neighbourhood of Ereğli, Black Sea coast of Turkey. Zoology in the Middle East. Heidelberg. Vol.12: s. 5–12.

Marchesseaux, D. 1987. The Mediterranean monk seal in Turkey – IUCN,Switzerland. Unpublished report: 1-26.

Marchessaux, D. and C. Pergent-Martini 1991. Biologie de la production et developpement des nouveaux nes chez le phoque moine *Monachus monachus*. In: C.F. Boudouresque, M. Avon & V. Gravez, eds. Les

Mursaloğlu B. 1964. Occurrence of the monk seal on the Turkish coasts.Journal of Mammalogy 45 (2): 316–317.

Mursaloğlu B. 1986. Pup-mother-environment relations in the Mediterranean monk seals *Monachus monachus* (Hermann, 1779) on Turkish coasts. Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. (C) 4: 1–8.

Neves H. C. 1998. Preliminary fi ndings on the feeding behaviour and general ecology of the Mediterranean monk seal *Monachus monachus* (Pinnipedia-Monachinae) on the Desertas Islands. Boletino do Museu Municipal do Funchal, Suppl. (5) :263–271.

Özhan, Türkiye'nin Kıyı ve Deniz Alanları I. Ulusal Konferansı. Kıyı Alanları Yönetimi Türk Milli Komitesi, 24–27 Haziran 1997, ODTÜ,Ankara, :399–409.

Öztürk B. 1998. The situation of the Mediterranean monk seals in Turkish coasts. The World Marine Mammal Science Conference, Abstract. 20–24 January 1998, Monaco: 101.

Öztürk B. and A. Dede 1995. Present status of the Mediterranean monk seal, *Monachus monachus* (Hermann, 1779) on the coasts of Foça in the Bay of İzmir (Aegean Sea). Turkish Journal of Marine Sciences 1: 95–107.

Özyiğit Ö. 2008. Antik çağdan günümüze Phoakia. Türk Denizciliği ve Foça Sempozyumu. 10–11 Ocak 2008. Foça, İzmir.

Salman A., M. Bilecenoğlu and H. Güçlüsoy 2001. Stomach contents of two Mediterranean monk seals (*Monachus monachus*) from the Aegean Sea, Turkey. JMBA 81: 719–720.

Savaş, Y. ve C. O. Kıraç 1991. ODTÜ-SAT / AFAG'ın Akdeniz foku *Monachus monachus* araştırma çalışmaları ve koruma alanları için öneriler. Ulusal Fok Komitesi'ne Sunulan Rapor. Mayıs 1991. Orta Doğu Teknik Üniversitesi-Sualtı Topluluğu. ODTÜ. Ankara:1-25.

Savaş Y., C.O.Kıraç, N.O.Veryeri ve H. Güçlüsoy 1998. Akdeniz fokunun Bodrum Yarımadası'nda durumu. Bodrum Yarımadası Çevre Sorunları Sempozyumu. Bodrum. 15–19 Şubat 1998.

Ünal V. 2001. Foça balıkçılığının sosyo-ekonomik analizi ve sürdürülebilirlik açısından değerlendirilmesi üzerine bir araştırma. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Feni Bilimleri Enstitüsü,İzmir.

Veryeri N.O., H. Güçlüsoy and Y. Savaş 2001. Snared and drowned. Are fi shing nets killing off a new generation of monk seals in Turkey's protected areas? The Monachus Guardian, Cover Story. 4 (1). http://www. monachus-guardian.org/mguard07/07covsto.htm

Yediler A., A.Panou and P. Schramel 1993. Heavy metals in hair samples of the Mediterranean monk seal (*Monachus monachus*) Marine Pollution Bulletin, 26 (3) 156–159.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 19



Ferrosıvı Nanopartiküller: Kil Esaslı Kompozitlerde Kullanımı ve Karakteristikleri

(Metin Açıkyıldız, Serkan Erdoğan)

Ferrosıvı Nanopartiküller: Kil Esaslı Kompozitlerde Kullanımı ve Karakteristikleri*

Metin Açıkyıldız[1], Serkan Erdoğan[2]
[1]*Kilis 7 Aralık Üniversitesi, K.M.R. Eğitim Fakültesi,*
E-mail: macikyildiz@kilis.edu.tr
[2]*Kilis Mehmet Zelzele Fen Lisesi,*
E-mail: sernit_27@hotmail.com

**Bu çalışma Metin Açıkyıldız danışmanlığında yürütülen Serkan Erdoğan'ın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.*

1. Giriş

1.1. Ferrosıvı Nanopartiküller

Süperparamanyetik partiküllerin taşıyıcı bir sıvı içerisinde dağılmasıyla oluşan karışımlar ferrosıvı (ferrofluid) olarak isimlendirilmektedir. Kararlı bir Ferrosıvıyı oluşturan süperparamanyetik partiküllerin taşıyıcı sıvı içerisinde kararlı dispersiyonlar oluşturması ancak uygun bir yüzey aktif maddenin varlığında mümkündür (Gündoğdu, 2009). Manyetik akışkan, manyetik nanoakışkan, süperparamanyetik kolloit olarak da adlandırılan ferrosıvılar, sıvı bir ortamda yüzey aktif madde ile kaplanmış manyetik nanopartiküllerin kolloidal süspansiyonlarıdır. Ferromanyetik partikülleri bir taşıyıcı sıvıda dağıtarak ferromanyetik akışkan üretimi konusundaki ilk çalışmalar, 1779 yılında Gowan Knight tarafından yapılmıştır (Charles & Popplewell, 1982). Yaptığı çalışmada Knight, ferromanyetik taneciklerin taşıyıcı bir sıvıda dispersiyonunu esas alan ve günümüzde de kullanılan teknikle bir fermanyetik akışkan üretmeye çalıştı. Birkaç saat karıştırıldıktan sonra hazırlanan ve küçük parçacıklardan oluşan sulu süspansiyonun dispersiyon stabilitesinin yüksek olmadığı belirlenmiştir. Bitter (1932), manyetik alan çalışmaları için yürüttüğü deneylerde manyetitin etil asetat süspansiyonundan oluşan bir koloit üretmiştir. Elmore (1938) ise günümüzde uygulanan üretim yöntemlerine benzer şekilde sulu süspansiyonlar hazırlamıştır. Manyetik sıvılara ilişkin çok bariz bir ilginin yeniden ortaya çıktığı 1960'ların ortalarına kadar bu konudaki araştırmalara ara verilmiştir. Bu ilginin temel kaynağı ferrofluidlerin çok sayıda teknik uygulama için potansiyel taşıması ve modern kimya ve kimya teknolojisindeki gelişmelerdir. Kararlı ferromanyetik sıvılar ilk olarak Papell tarafından 1964 yılında Amerika Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) için hazırlanmıştır (Odenbach, 2006) . Bu sıvılar, iletken olmayan bir taşıyıcı sıvıda ferrit parçacıklarından oluşuyordu. Günümüzde, iletken olmayan benzer taşıyıcılarda dispers edilmiş ve manyetik özellikleri demir, kobalt ve nikelden daha yüksek metal partikülleri içeren farklı ferromanyetik sıvıların geliştirilmesine yönelik

çalışmalar sürdürülmektedir. Shepherd et al. (1972) tarafından metalik taşıyıcı sıvı (cıva) içinde nikel-demir partikülleri içeren ferromanyetik sıvıların hazırlanması araştırılmıştır. Günümüzde Fe, Co, Ni, FePt, CoPt ve çeşitli ferritler gibi dar bir aralıkta boyut dağılımına sahip süperparamanyetik nanopartiküller olarak geniş bir yelpazede manyetik malzemeler sentezlenmiştir. Ferrosıvıların özellik ve akışlarının manyetik olarak kontrol edilebilme olasılığı, bu sıvıların makine mühendisliğinden biyomedikal uygulamalara kadar farklı alanlarda kullanımının geliştirilmesine yol açmıştır (Koksharov, 2009).

Ferrosıvıların stabilitesi özellikle manyetik alan gradienti varlığında önemli bir sorun olarak dikkati çeker. Stabilite, parçacıkların küçük kalması yani topaklanmamalarıyla mümkün olur. Fakat bu tanecikler küçük dipollerdir ve tanecikler arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinde olduğu gibi dipol-dipol etkileşimi aglomerasyona neden olur. Tanecikler arası dipol-dipol etkileşimlerden kaynaklanan aglomerasyonun engellenmesi için gerekli olan termal enerji, sedimentasyonun engellenmesi için gerekli olan enerji ile aynı büyüklüktedir. Bununla birlikte, aglomera olan iki taneciği ayırmak için gerekli olan enerji çok büyük olduğundan, van der Waals kökenli aglomerasyon geri dönüşümsüzdür. Bununla birlikte taneciklerin birbirine çok yaklaşmasını önlemek ve tanecikleri birbirinden izole etmek için tanecikler bir polimer (sürfaktant) tabakası ile kaplanabilir (kaplanmış ferrosıvılar). Ayrıca dispersiyon stabilitesi taneciklerin elektriksel olarak yüklenmesiyle de sağlanabilir. Bu durumda tanecikler arasındaki Coulomb itme kuvvetleri devreye girer (iyonik ferrosıvılar).

Normal olarak ferrofluidler, uygulanan manyetik alandaki viskozite katsayısı artsa da akışa neden olan kayma gerilimi ile oluşan kayma hızı (deformasyon hızı) arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu Newtonian akış davranışı sergiler. Şaşırtıcı bir şekilde, son zamanlardaki teorik ve deneysel araştırmalar neticesinde, zamana bağlı olarak değişen bir alan uygulanmasıyla ferrofluidlerin viskozitesinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir (Koksharov, 2009).

Ferrosıvılar homojen olmayan manyetik alana yerleştirildiğinde ferrosıvının şekli ve yoğunluğu değiştirir. Manyetik alan uygulanarak ferro-sıvıların özelliklerinin kontrol edilmesi fikri birçok yenilikçi uygulamaya yol açmıştır. Manyetik alanla ferrofluidlerin kolayca lokalize edilmesi yeni sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Geliştirilen yeni tür sızdırmazlık malzemeleri, geleneksel mekanik sızdırmazlık malzemelerine göre düşük viskoziteli sürtünme, düşük tork iletimi, yüksek hız kapasitesi, kirletmeyen, uzun ve güvenilir ömür, yüksek sızdırmazlık, geniş sıcaklık aralığında kullanılabilme gibi avantajlara sahip olduğu için farklı alanlarda kullanım imkânı bulmaktadır.

Bazı uygulamalar, ferro-sıvı kaplamasının kalıcı mıknatıslarla tutulabilmesi gerçeğinden yararlanmaktadır. Bu ferro-sıvı filmi, yağlanmayı veya akışı iyileştirebilir ve dolayısıyla ısı iletimini geliştirir. Ayrıca hoparlör üretiminde kullanılan ferro-sıvılar hoparlör performanslarının artırılmasını sağlamıştır. Step motorların performansını artıran ferrosıvı bazlı viskoz amortisörler, lens taşlama, robotik, takım tezgâhları ve disk okuma/yazma kafası aktüatörleri gibi otomasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Manyetik alan uygulanarak ferrosıvıların özgül ağırlığının artırılabilmesi titanyum, alüminyum ve çinko gibi endüstriyel hurda metallerin karışımlarının ve elmasların ayrılmasında ferrosıvıların kullanımına olanak sağlar. Başka bir umut verici uygulama, yüksek hızlı, ucuz ve sessiz yazıcılar için manyetik sıvı mürekkeplerin kullanılabilmesidir. Amerika Birleşik Devletleri'nde bir mıknatısla gerçekliğinin kolayca kontrol edilebilmesine olanak sağladığı için kağıt para üretiminde, manyetik mürekkepler kullanılmaktadır.

Ferrosıvılar üstün optik ve manyeto-optik özellikler sunan, ucuz ve nispeten kolay sentezlenen malzemelerdir. Ferrosıvıların özellikleri, geniş çapta modifiye edilebilir ve akış özellikleri orta dereceli manyetik alanlarla kontrol edilebilir. Manyetik akışkanlar aynı zamanda, tanecikler arası etkileşimin çeşitli fiziksel özellikler üzerindeki etkisinin araştırılması ve nanosistemlerin yapısal ve makroskopik özellikleri arasında bağlantı kurulması için ilginç bir model malzemedir (Koksharov, 2009).

1.2. Manyetik Malzemeler ve Manyetik Özellikler

Manyetizmanın tarihi Çin kaynakları referans alınarak M.Ö. 2500'lü yıllara dayandırılırken manyetizma konusundaki ilk önemli bulgular M.Ö. 600'lü yıllarda yaşamış Yunan filozof Thales'in manyetit'in (Fe_3O_4) demir ile etkileşimine ilişkin gözlemlerine dayandırılmaktadır. Bununla birlikte manyetik malzemelerin demir içeren maddelere uzaktan etki etmesi iki bin yıl boyunca merak konusu olmuştur. Manyetizma ile ilgili ilk bilimsel çalışma ise William Gilbert tarafından 1600 yılında yayınlanmıştır. Manyetizma ve manyetik malzemelere dayalı olarak üretilmiş güç kaynakları, transformatörler, elektrik motorları, manyetik soğutucular, bilgisayarlar, bilgi depolama aygıtları gibi pek çok araç günümüzde yaşamın her alanında özellikle medikal, otomotiv ve telekomünikasyon gibi alanlarda kritik ve yaygın bir kullanıma sahiptir (Coey, 2009; Yavuz, 2010).

İçinden elektrik akımı geçen bir iletkenin çevresinde manyetik alan (H) oluşmasına yönelik ilk gözlemler 1820 yılında H.C. Oersted tarafından yapılmıştır. Bundan kısa bir süre sonra Andre Ampere, akım taşıyan

iletkenlerin arasındaki manyetik kuvvet yasalarını nicel olarak elde etti. Aynı zamanda tüm manyetik olayların moleküler büyüklükteki akım ilmeklerinden kaynaklandığını da önerdi. Bu fikir modern manyetizma teorisinin temelini oluşturur. 1820'lerde Faraday ve ondan bağımsız olarak Joseph Henry elektrik akımı ile manyetizma arasındaki başka ilişkileri de gösterdiler. Bu bilim insanları tarafından, bir devrenin yakınında bulunan bir mıknatısın hareketi sonucu ya da başka bir devredeki akımın değiştirilmesiyle o devrede bir elektrik akımının oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu gözlemler manyetik alanın değiştirilmesiyle bir elektrik alanı oluşturulduğunu ortaya koymaktadır (Serway, 1996).

Elektriksel yükü q ve hızı *v* olan bir test yüküne Lorentz kuvveti (Eşitlik 1.1) olarak bilinen F kuvveti etki ettiği zaman manyetik alan ortaya çıkacaktır (Reis, 2013).

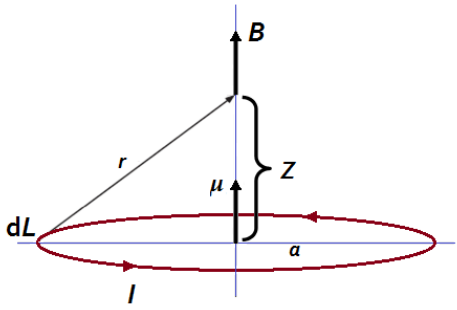
$$\vec{F} = q\,(\vec{E} + \vec{v}.\vec{B}) \qquad (1.1)$$

Bu eşitlikteki B, test yüküne etki eden manyetik alan vektörünü (manyetik indüksiyon veya manyetik akı yoğunluğu) göstermektedir.

Manyetik indüksiyon manyetik alan (H) ve elektriksel alan (E) kaynağı (sadeleştirmek amacıyla dikkate alınmayacaktır) tarafından oluşturulur. Vakumda (boşluk) bu iki nicelik Eşitlik 1.2 deki gibi ilişkilendirilebilir.

$$\vec{B} = \mu_0.\vec{H} \qquad (1.2)$$

Bu denklemdeki orantı sabiti μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliğidir.



Şekil 1.1. Elektrik akım çemberiyle oluşan manyetik indüksiyon

Çember şekilli bir iletken telden akım geçirildiğinde (Şekil 1.1) oluşan manyetik moment Eşitlik 1.3' de gösterilmiştir.

$$\vec{\mu} = I.A \qquad (1.3)$$

bu eşitlikte I akım şiddetini ve A çemberin alanını ifade etmektedir. Manyetik moment $A.m^2$ veya emu (elektromagnetic unit) ile gösterilir.

Manyetik momenti μ olan kalıcı bir mıknatıs kullanılarak da manyetik alan oluşturulabilir. Akım çemberinde olduğu gibi mıknatıstan r kadar uzakta oluşan manyetik alan iki kutuplu gösterimle Eşitlik 1.4 kullanılarak hesaplanabilir (Reis, 2013).

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi}\left[\frac{3(\vec{\mu}.\vec{r}).\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3}\right] \quad (1.4)$$

Birim hacimdeki (V) net manyetik momente ise manyetizasyon (M, A/m^3 veya emu/cm^3) denir (Eşitlik 1.5).

$$M = \frac{\sum_i \mu_i}{V} \quad (1.5)$$

Madde içindeki manyetik alan Eşitlik 1.6'deki gibi ifade edilebilir.

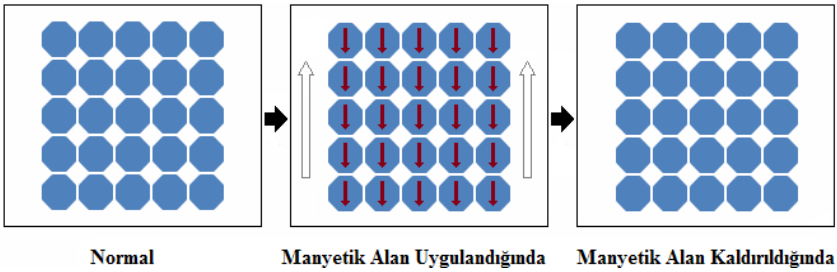
$$\vec{B} = \mu_0.(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.6)$$

Manyetik malzemelerin karakteristikleri, elektronların hareketlerine (yörüngesel veya spin) ve birbirleri ile etkileşimine bağlıdır. Sıcaklığa ve atomik yapıya bağlı olarak değişen bu özellikler nedeniyle bu malzemeler diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemeler olarak gruplandırılabilir (Çelik, 2010).

Diyamanyetizma ve paramanyetizma 1905 yılında Paul Langevin tarafından ortaya konulan teorilerle açıklanmıştır. Diyamanyetik ve paramanyetik malzemeler, dış manyetik alanın varlığında manyetize olan malzemelerdir ve ferromanyetik malzemelerin aksine uygulanan dış manyetik alan uzaklaştırıldığında mıknatıslanma etkisi ortadan kalkar (Zborowski, 2007).

1.3. Diyamanyetik Malzemeler

Altın, gümüş, bakır ve kurşun gibi bazı maddelerde manyetik moment sıfır olduğu halde bir dış manyetik alana konulduklarında bu maddeler ters bir tepki verirler. Elektronun hareket yörüngesi değişir ve yine bir manyetik moment oluşur. Fakat bu manyetik moment dış manyetik alanı azaltıcı bir katkı verir. Bu olaya diyamanyetizma denir (Karaoğlu, 2012). Diyamanyetik malzemeler, net bir manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşmasına rağmen, uygulanan manyetik alana belirli bir şekilde tepki verir ve bu malzemelerin manyetik alınganlıkları sıfırdan küçüktür (Şekil 1.3).

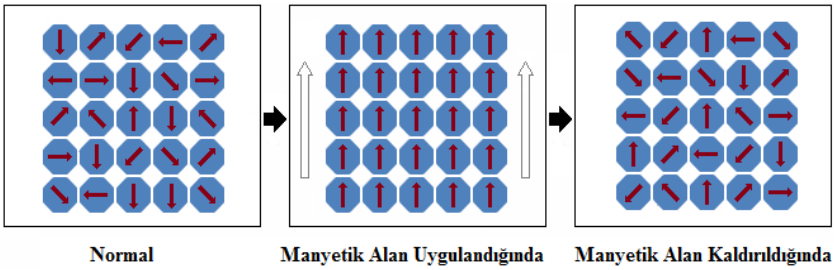


Şekil 1.3. Diamanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları (Weeks, 2022)

Diyamanyetik etki, malzemeye bir manyetik alan uygulandığında elektronların yörüngesel hareketinde meydana gelen değişim ile ilgilidir. Bu duruma elektron kabukları dolu olan atomlar da dahil olmak üzere tüm atomlarda rastlanır. Bazı malzemelerde diyamanyetizma kendisinden daha güçlü etkileşimler olan ferromanyetizma, paramanyetizma gibi etkilerin gölgesinde kalır. Atomik yörüngeleri tamamen dolu olan tüm soygazlar ve pek çok çift atomlu gaz da moleküler yörüngelerindeki elektronların tamamı net manyetik moment sıfır olacak şekilde eşleştiği için diyamanyetiktir. Kalıcı bir manyetik momente sahip olmamaları nedeniyle bu malzemelerin günlük hayatta sınırlı kullanım alanından bahsedilebilir (Diken, 2013).

1.4. Paramanyetik Malzemeler

Bir atomdaki elektronların manyetik momentleri genellikle birbirlerini sıfırlar ve net manyetik moment oluşmaz. Fakat bazı maddelerin (alüminyum, platin, kalsiyum ve sodyum vb.) sıfırdan farklı bir atomik manyetik momenti vardır. Bir dış manyetik alan içerisine bu tür maddeler konulduğu zaman, oluşan tork manyetik momenti alan yönünde dönmeye zorlar ve dış manyetik alanı artırıcı bir katkı oluşur bu olaya Paramanyetizma denir (Karaoğlu, 2012). Paramanyetik malzemelerde eşleşmemiş elektronların spinlerinden bahsedilebilir. Manyetik alanın uygulanmaması halinde atomik momentler birbirini yok eder ve diyamanyetik malzemelere benzer şekilde net bir mıknatıslanmadan bahsedilemez. Ancak manyetik alan uygulandığında paramanyetik malzemede var olan atomik düzeydeki manyetik momentler, manyetik alan doğrultusunda yönlenir ve mıknatıslanma meydana gelir (Şekil 1.2).



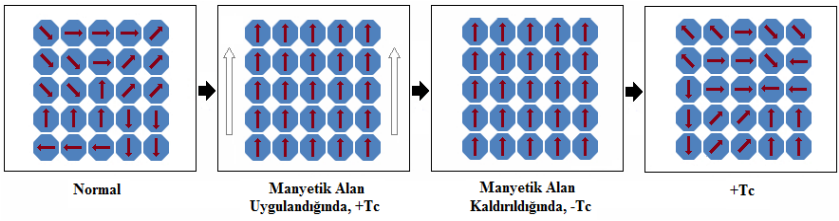
Şekil 1.2. Paramanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları (Weeks, 2022)

Termal dalgalanmalar atomik düzeydeki manyetik momentlerin rastgele dağılmasına neden olur. Rastgele dağılan manyetik momentler söz konusu olduğunda ise duygunluk değerlerinde düşüşler meydana gelir. Sonuç olarak bu tür malzemelerde uygulanan manyetik alan yönünde az da olsa bir mıknatıslanma oluşur. Bu malzemelerde duygunluk küçük ve diyamanyetik malzemelerin tersine pozitif değerlere sahiptir (Diken, 2013).

1.5. Ferromanyetik Malzemeler

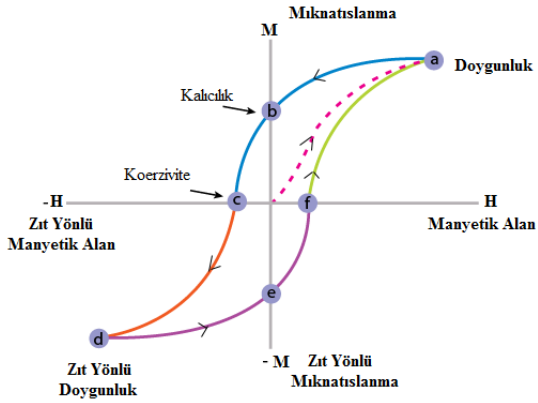
Ferromanyetik malzemeler paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerden oldukça farklı karakteristikler sergilemektedirler. Düşük sıcaklıklarda bazı paramanyetik maddeler, spinlerinin çoğu paralel yönlenmiş bölgeler içeren bir duruma faz dönüşümü yapar. Bu uyumlu yönlenmeler ise çok kuvvetli mıknatıslanmaya yol açar, bu durum ferromanyetizma olarak adlandırılır. Zayıf bir manyetik alanın varlığında bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan manyetik dipollere sahip bu malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Diyamanyetik maddeler mıknatıs tarafından itilirken, paramanyetik maddeler zayıfça çekilirler, ferromanyetik maddeler ise kuvvetlice çekilirler. Fe (demir), Co (kobalt), Ni (nikel), Fe_3O_4 (manyetit), Dy (disprosyum) ve Gd (gadolinyum) ferromanyetik malzemelerin en çok bilinen örneklerindendir.

Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ferromanyetik malzemelerde manyetik alan doğrultusunda oluşan dipollerin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve kalıcı manyetik özellik kazanırlar. Bu sürekli yönelme etkisi komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimlere dayanır. Dış bir manyetik alan varlığında ve farklı sıcaklıklarda ferromanyetik malzemelerin davranışları Şekil 1.4.'de gösterilmiştir. Malzemeler Curie sıcaklığından (T_c) daha yüksek sıcaklıklarda paramanyetik bir karaktere sahip olmaya başlar.



Şekil 1.4. Ferromanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları (Weeks, 2022)

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan (H) ile bu alan içerisinde bulunan malzemede oluşan mıknatıslanma (M) ya da manyetik indüksiyon (B) arasındaki ilişkiyi gösteren eğriler histerisiz eğrileridir (Diken, 2013). Bu ilişki ferromanyetik malzemelerdeki domeinlerin karakteristiklerinden dolayı doğrusal değildir. Ferromanyetik bir malzeme için tipik histerisiz eğrisi Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Bu eğriler malzemeye farklı yönlerde manyetik alanın uygulanması durumunda malzemenin farklı mıknatıslanma davranışı göstermesi yani Şekil 1.5 deki gibi iki farklı yol izlemesiyle ortaya çıkar.



Şekil 1.5. Ferromanyetik bir malzeme için histerisiz eğrisi

Manyetik özellik gösteren malzemelerin karakterizasyonu açısından histerisiz eğrilerinin analizi ve yorumlanması önemli bir rol oynamaktadır. Mıknatıslanmamış ferromanyetik malzemeye bir dış manyetik alan uygulandığında malzeme uygulanan alan yönünde mıknatıslanmaya başlar. Manyetik alan şiddeti arttırılmaya devam edilirse belirli bir değerden sonra mıknatıslanma değeri değişmez (a ve d). Bu maksimum mıknatıslanma değerinde, manyetik momentler manyetik alan yönünde dizilir. Bu kritik değere doyum mıknatıslanması adı verilir Manyetik alan ortadan

kaldırıldığında malzemenin yapısında kalan mıknatıslanma değerine ise kalıcı mıknatıslanma denir (b ve e). Manyetik alan uygulandıktan sonra doyuma ulaşmış malzemenin sahip olduğu mıknatıslanma değerini tekrar sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alana ise koerzivite denir (Elliott, 1998; Sung & Rudowicz, 2003; Diken, 2013). Manyetik malzemeler manyetik momentlerin yapısının yanında koerzivite değerine göre de yumuşak ve sert manyetik malzemeler olmak üzere iki gruba ayrılır. Koerzivite değeri 12,5 Oe altında olan malzemelere yumuşak manyetik malzeme, 125 Oe üzerinde olanlara ise sert manyetik malzeme denir.

Yapılan çalışmalar yüksek koerziviteye sahip demir ve çelik türlerinin mekanik olarak sert, düşük koerziviteye sahip türlerin ise mekanik olarak da yumuşak olduklarını göstermiştir. Bu nedenle **sert** ve **yumuşak** terimleri ferromanyetik malzemeleri onların koerzivite değerlerine bağlı olarak ayırt etmek için kullanılmıştır. Koerzivite degerleri 125 Oe'in üzerinde olanlar sert manyetik, 12,5 Oe'in altında olanlar ise yumuşak manyetik materyaller olarak kabul edilir (Jiles, 1991).

Manyetik malzemeler genellikle sert veya yumuşak manyetik özellikleriyle iki ana gruba ayrılır. Yaklaşık 5 Oe'in altındaki düşük koerzivite (H_c) değerlerine sahip yumuşak manyetik malzemeler nispeten düşük manyetik alanlarla manyetize edilebilir ve uygulanan manyetik alan uzaklaştırıldığında, nispeten düşük kalıcı mıknatıslanmaya sahip bir duruma geri dönerler. Yumuşak manyetik malzemeler, manyetik indüksiyonda bir değişimi gerektiren uygulamalar için oldukça önemlidir. Tipik olarak 125 Oe'in üzerinde bir koerziviteye sahip sert manyetik malzemeler ise manyetik alana maruz kaldıktan sonra daha büyük kalıcı manyetizmaya sahip olurlar. Bu malzemeler genel olarak manyetik alan kaynağı olarak kullanılırlar (Zhukov et al., 2015).

1.6. Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller; kendilerine has fiziksel özellikleri, hücre etiketleme, hücre ayırımı, gen transferi, manyetik rezonans görüntüleme, hipertermi, ilaç taşınımı gibi konularda hücresel ve moleküler düzeydeki etkinlikleri nedeniyle yükselen bir potansiyele sahiptir. Manyetik nanopartiküllerin (MNP) ve onların farklı organik/inorganik matrikslerdeki dispersiyonlarının hazırlanması bilimsel ve teknolojik açıdan son yıllarda ilgi gören konulardan birisidir.

Hem hedeflendirilmiş taşınım sağlamak için hem de fizyolojik koşullarda zararsızlığı temin etmek ve kararlılığı artırmak için demir oksit nanopartiküller polietilen glikol, dekstran, polivinil pirolidon, yağ asitleri,

polivinil alkol, poliakrilik asit ve polipeptitler gibi çeşitli türde polimerlerle modifiye edilirler.

Bu polimerler, kan dolaşım süresinin, kolloidal karışım stabilizasyonunun, biyo-uyumluluğun ve aynı zamanda biyolojik tutunmanın iyileştirilmesi konularında rol oynar. Polimer kaplama, hedefe bağlanma veya flüoresan ligandların bağlanması için uygun bir altyapı oluşturur ve ilaç taşınımı için çekirdek-kabuk (core-shell) yapısını sağlamaktadır. Manyetik nanopartiküller aynı zamanda inorganik oksitlerle çekirdek-kabuk yapısı oluşturularak etkili bir şekilde kararlı hale getirilebilir. Örneğin, silika kaplı manyetitde silika dış kabuk sadece iç kısımdaki manyetit çekirdeği korumaz aynı zamanda çeşitli biyomoleküller ve polimerlerle yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesi için aktif merkezler sunar. Ancak böyle durumlarda ilaç yükleme kapasitesi sınırlı hale gelir. Bu yüzden patolojik merkezlere karşı özel ilgiye sahip ve maksimum miktarda ilaç yüklenebilecek materyallerin geliştirilmesi ve/veya araştırılması gereklidir.

Yaygın olarak ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan ve çift tabakalı hidroksitler olarak adlandırılan tabakalı materyallerin bir sınıfı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tür malzemeler tabakalar arası anyonlarla nötralize edilmiş pozitif yüklü hidroksi grubu bağlı metal tabakalar içerir. $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}.mH_2O$ genel kimyasal formülüne sahip bu materyallerde M^{II} ve M^{III} divalent ve trivalent katyonları, A^{n-} ise değişebilir anyonları simgelemektedir.

Metal tabakalardaki pozitif yük oktahedral $M^{II}(OH)_6$ ve $M^{III}(OH)_6$ yapıların kenar paylaşımından ortaya çıkar ve tabakalar arası anyonlarla dengelenir. Bununla birlikte çift tabakalı hidroksitlerdeki yük yoğunluğu, anyonik tür içeriği ve su molekülleri tabakalar arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimleri destekler. İnterkalasyon özellikleri çift tabakalı hidroksitlerin, biyolojik aktif materyaller olarak önemli ölçüde dikkate alınmasını sağlamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda diklofenak, gemfibrojil, ibuprofen, naproksen ve tolfenamik asit gibi ilaçların interkalasyonunu ve onların sürekli ilaç salınım taşıyıcısı olarak kullanımlarını araştırmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise kaptopril'in ve düşük molekül ağırlıklı heparinin çift tabakalı hidroksit matrikse interkalasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmalarda çift tabakalı hidroksitlerin stabilizasyon ve anyonik ilaçların yüklenmesi açısından yüksek afinite sergiledikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, çift tabakalı hidroksitlerin düşük seçicilik göstermeleri, anti-kanser ilaçları vb. diğer yüksek derecede toksik analitik farmasötik katkı maddesi için kullanımını kısıtlar.

Bu gözlemler, yukarıda hedefe ulaşmak için manyetik oksit gibi hedeflendirilmiş materyallerin interkalasyonuyla hazırlanmış çift tabakalı

hidroksitlerin ilaç tasarımında kullanımını cesaretlendirmiştir (Panda & Bahadur, 2012).

Manyetit (Fe_3O_4), toprak ve sedimentlerin yaygın bir bileşeni olup, kirli toprak ve suyun arındırılmasında kullanılan faydalı bir çevre temizleme malzemesi olarak kabul edilebilir. Önceki çalışmalarda, nano boyuttaki Fe_3O_4 ün, 4,6-dinitro-o-kresol ve p-nitrofenol indirgenmesinde, fenton tipi katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı rapor edilmiştir.

Sun et al. (2013), homojen tepkimelerin asidik pH da domine edildiğini ve heterojen tepkimelerde ise ana rolü nötr veya nötre yakın pH ın oynadığını bulmuşlardır. Buna ilaveten Xue vd. (2009) pH 7,0 de Fe_3O_4 mikro parçacıklarıyla pentaklorofenol'ün (PCP) başarılı bir şekilde indirgendiğini belirtmişlerdir. Wang et al. (2015) ise pH 5,5 te Fe_3O_4 nanoparçacıklarını kullanarak fenton tipi bir tepkimeyle Rodamin B nin indirgenmesini başarmışlardır. Bir diğer çalışmada ise pH 3,5 olduğunda humik asit kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklar kullanılarak fenton tipi bir tepkimeyle sulfatiazol'ün indirgenmesi başarılmıştır. Yapılan bir diğer çalışmada ise Xu & Wang (2012) pH 3,0 da Fe_3O_4 nanoparçacıklar ile fenton tipi tepkime ile 2,4-diklorofenol'ün indirgenmesini başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Yukarıda bahsedilen etkililiğine ilave olarak demir tuzlarına ve diğer demir minerallerine kıyasla Fe_3O_4 daha çevre dostu, kararlı, kolay ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Kil mineralleri ve toprağın organik karbon içeriği genellikle organik kirleticilerin sulu fazının toprak tarafından sorpsiyonunda rol alan iki aktif bileşen olarak kabul edilmektedir. Geniş yüzey alanları ve yüksek katyon değişim kapasitelerinden dolayı kil mineralleri polar ya da katyonik karakterli organik kirleticiler için çok etkili sorbentlerdir. Montmorillonit ise sıcak ve soğuk iklimlerdeki toprak ve sedimentlerde genişçe dağılmıştır.

Nitroaromatik bileşikler, klordimeform ve sülfonamit antimikrobiyal türler gibi farmosotikler ve pek çok pestisit montmorillonit türü killer tarafından güçlüce adsorplanırlar.

Organik kirleticilerin tabakalı killer üzerine adsorpsiyonu, kirleticilerin hareketliliğini, reaktivitesini ve biyoerişilebilirliğini azaltarak topraktaki durumunu ve taşınımını önemli ölçüde etkiler (Sun et al., 2013).

Son zamanlarda çeşitli manyetik kompozitler, endüstriyel ve biyomedikal alanlarda yaygın uygulama potansiyelleri nedeniyle pek çok araştırmacı tarafından araştırmalara konu edilmiştir. Bu tür kompozit materyallerin kontrast sağlayıcı olarak manyetik rezonans görüntülemede, taşıyıcı olarak hedef ilaç taşınımında, biyomanyetik ayırmada ve biyosensörlerde kullanımı dikkat çeken araştırma konularının başında gelmektedir.

Manyetik ilaç hedefleme için ilaçların manyetik özellik gösteren nano boyuttaki taşıyıcı üzerine yerleştirilmesi ilgi çeken konulardan biridir. Manyetik ilaç hedefleme sayesinde belirli bir hedef merkezde manyetik alan yardımıyla ilaçların salınımı mümkün olmaktadır.

İlaç hedefleme/taşınım uygulamaları için bu tür taşıyıcı malzemelerin vektörleri hedef bölgeye yönlendirmek için manyetik alan varlığında bu malzemelerin yeterli manyetizasyon özellik göstermesi ve ayrıca manyetik alanın ortadan kaldırılması durumunda ise aglomerasyon eğilimlerinin düşük olması, düşük manyetizasyon direncine ve manyetik alan uygulanması sonrasında kalan manyetizasyonun düşük olması istenir. Manyetik demir oksit nanopartikülleri gibi manyetik nanokristaller, manyetik hafıza, elektronik, katalizörler, in vitro/in vivo uygulamaları, manyetik bioayırım, biyolojik etiketleme ve tanı, manyetik rezonans görüntülemede kontrast sağlayıcı maddelerin iyileştirilmesi, tümörlerin hipertermisi ve ilaç taşıyıcı sistemlerin tasarımı gibi pek çok alanda kullanılabilme potansiyelleri nedeniyle oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

Bu yüzden son yıllarda pek çok araştırmacı, manyetik nanokristaller ve özellikle manyetik demir oksit/düzenli mezoporoz silika nanokompozitler üzerinde odaklanmışlardır. Reaksiyonlarda katalizörlerin kullanılmasında bu nanokompozitler katalizörün yükleneceği yüksek yüzey alanı sağlamakla kalmaz aynı zamanda katalizörlerin dışsal bir manyetik alanın uygulanmasıyla reaksiyon ortamından kolayca ayrılmasına olanak sağlar. Biyomedikal alanda bu tür malzemeler, vücuttaki doku veya organlara seçimli olarak taşınım özellikleri yanında ilaç ve biyoaktif maddelerin yüklenme kapasitesinin artırılmasına olanak sağlar.

Düzenli mezoporoz silikalar ve manyetik nanokristallerin avantajlı yönlerini içeren bu nanokompozitler, merkez seçimli ve kontrollü ilaç salınımı gibi karmaşık durumlarda kullanılma potansiyeline sahip çok fonksiyonlu platformların oluşturulması için yeni imkânlara sahiptir.

Son zamanlarda kil minerali ve türevleri çevresel uyumluluk, düşük maliyet, yüksek seçicilik, geri dönüşümlülüğü ve çalışma kolaylığı sayesinde ileri teknoloji alanları, endüstri ve zirai ürünler gibi pek çok alanda vazgeçilmez bir malzeme halini almıştır. Killer doğal katalitik malzemelerdir, bununla birlikte, düşük termal kararlılık ve gözenek büyüklüklerindeki geniş dağılım gibi dezavantajlar bu materyallerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

Kilin özellikleri ile endüstride ihtiyaç duyulan katalitikler arasındaki boşluğu doldurmak için kil minerallerinde modifikasyona gitmek gereklidir. Büyük organik ve inorganik katyonlar iç tabaka uzayına eklendiğinde ortaya çıkan modifiye kil minerali adsorbent ve katalitikler gibi çok sayıda kullanım

alanına izin verir. Kil minerallerini modifiye etmek için önerilmiş pek çok metot vardır bunlar arasında; ısıl işlem, iyon değişimi, asit aktivasyon metotları sayılabilir. Son zamanlarda yürütülen çalışmalarda düzenli gözenekli yapıya sahip silika sütunlu kil sentezlenmiştir. Düzenli nanogözeneğe sahip ve geniş yüzey alanlı silika sütunlu killer katalitik destekleyici ve adsorbent malzemesi olarak kullanılmaktadır (Mao et al., 2014).

Bu çalışmada manyetik Fe_3O_4-Kil nanokompozitlerin üretimi ve üretilen kompozitlerin mekanik, manyetik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerin özellikleri organokil üretiminde kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kompozit üretiminde kullanılan kil miktarı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri mikrosertlik ölçümleriyle manyetik özellikleri VSM ölçümleriyle ve yapısal özellikleri ise XRD analizleri ile belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

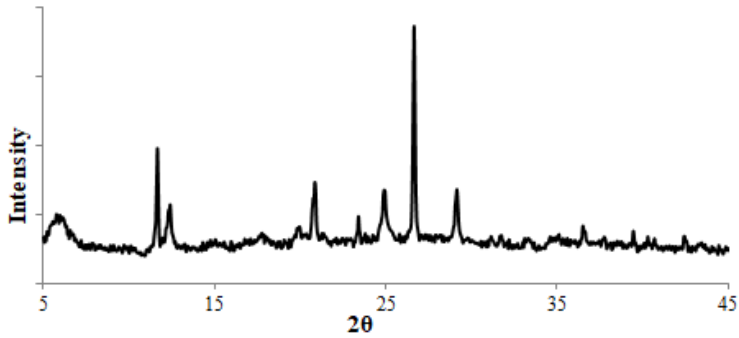
2.1. Kilin Özellikleri

Çalışmada Kilis yöresinden elde edilen bentonit örneği, çöktürme-dekantasyon yöntemi ile saflaştırılarak kullanılmıştır. Katyon değişim kapasitesi sodyum asetat/amonyum asetat yöntemiyle 92,3 meg/100 g olarak belirlenen kilin kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu çizelgeden kullanılan kil örneğinin nispeten yüksek demir oksit içeriği ile bentonit türü killer için beklenen kompozisyonu taşıdığı görülmektedir.

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	K_2O	P_2O_5	SO_3	CaO	TiO_2	Kızdırma Kaybı
Kütlece %	47,64	18,37	0,08	1,41	8,98	1,51	0,084	5,56	4,83	1,13	10,17

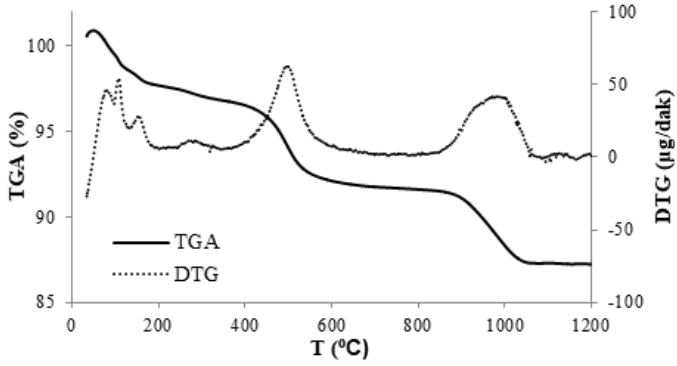
Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni Şekil 2.1'de verilmiştir. Bu difraktogramdan kullanılan kil örneğinin temel bileşen olarak smektit mineralinin yanında safsızlık olarak quartz ve kalsit minerali de içerdiği görülmektedir.



Şekil 2.1 Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni

Kil örneklerinin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer önemli analiz olan termal analiz için kil örneği, 20-1200 ºC aralığında ısıtılmış ve bu sırada gerçekleşen dehidratasyon ve dehidroksilasyon olayları, termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTA) ile gözlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 2.2'de sunulmuştur.

Şekil 2.2 incelendiğinde özellikle 70-140 ºC aralığında 104 ºC'de, 400-600 ºC aralığında 487 ºC'de ve 800-1200 ºC aralığında 960 ºC'de belirgin pikler gözlenmiştir. Düşük sıcaklıkta yaklaşık % 3'lük kütle kaybının oluştuğu birinci bölgede değişebilir tabakalar arasındaki veya farklı merkezler tarafından adsorplanmış moleküler suyun uzaklaşmasıı, orta sıcaklıklarda yaklaşık % 5 kütle kaybının gerçekleştiği ikinci bölgede silikat örgüsünün dehidroksilasyonunun gerçekleşmesi ve kimyasal olarak bağlanmamış metal oksitlerin yapıdan uzaklaşması, yüksek sıcaklık aralığında yaklaşık % 4'lük kütle kaybının gözlendiği üçüncü bölgede ise smektit yapısının nihai yıkımı ile açıklanabilir.



Şekil 2.2 Kil örneğinin termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz sonuçları

2.2. Organokil Üretimi

Organo kil örneklerinin hazırlanması için, 10,0 g saflaştırılmış kil örneği katyon değişim kapasitesinin 1,0 katı (1,0 CEC) olacak şekilde hazırlanan katyonik yüzey aktif madde çözeltisiyle (3,364 g/L) 3 saat süreyle karıştırılmış ve adsorpsiyon süresinin sonunda katı faz süzülerek 60 ºC'de kurutulmuştur. Aynı işlemler 0,8 CEC (2,691 g CTAB), 0,6 CEC (2,018 g CTAB) ve 0,4 CEC (1,346 g CTAB) için tekrarlanarak organo kil örnekleri hazırlanmış ve sonraki deneyler için desikatörde saklanmıştır. Çalışmada kullanılan kil ve bu kil ile hazırlanan organokil örneklerinin yüzey alanları -196 ºC'de N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonuna dayalı olarak yaklaşık 0,299 rölatif basınçta (P/P_0) Micromeritics Gemini VII 2390 yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Örneklerin yüzey alanları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Çalışmada kullanılan kil ve bu kil ile hazırlanan organokil örneklerinin yüzey alanı (m^2/g)

Kil	**0,4 CEC**	**0,6 CEC**	**0,8 CEC**	**1,0 CEC**
49,08	6,68	4,56	2,56	3,17

2.3. Ferrosıvı-Kil Kompozitlerinin Üretimi

Fe_3O_4 nanopartikülleri Sheparavoych (2006) ve Güden'in (2013) çalışmaları esas alınarak sentezlenmiştir. Bu amaçla 0,86 g $FeCl_2.4H_2O$ (4,3 mmol) ve 2,35 g $FeCl_3.6H_2O$ (8,7 mmol) 40 mL distile su içinde karıştırılmış ve azot atmosferinde geri soğutucu altında 80°C'de ısıtılmıştır. Bu karışıma 5 mL NH_4OH ilave edilmiş ve ısıtma işlemi 30 dakika devam etmiştir. Karışım daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve Whatman 40 süzgeç kâğıdından süzülerek ayrılan partiküller üzerine 20 mL yeni hazırlanmış deiyonize su ilave edilmiştir. Çözeltiyi bazik yapmak üzere 1 mL daha NH_4OH eklenmiştir. Partiküllerin agregasyonunun önlenmesi için 2 mL deiyonize su içerisinde çözülen 1 g sitrik asit mevcut karışıma ilave edilmiş ve 60°C'de karıştırma işlemi 2 saat kadar daha sürdürülmüş ve ferrosıvı elde edilmiştir. Üretilen nanopartiküller negatif yüklü olup sitrik asitin katkısıyla da sıvı içinde uzun süre çökmeden askıda kalabilen parçacıklardır.

Üretilen Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 CEC organo kil'den 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ve 0,7 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 ºC'de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitler Whatman 40 süzgeç kağıdından vakumla filtre edilmiş ve katı faz süspansiyondan uzaklaştırılmıştır. 60 ºC'de

vakum altında kurutulan örneklerden 0,2 ton/cm^2 basınç altında tabletler hazırlanarak sonraki analizler için desikatörde muhafaza edilmiştir.

2.4. Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen kompozit örneklerinin manyetik özellikleri Cryogenic Q 3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı ile 0 ile ±3x10^4 Oe aralığında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kompozitlerin yapısal analizleri Cu Kα (λ:1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku SmartLab difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 5º ≤ 2θ ≤ 45° tarama aralığında, 3°/dakika'lık tarama hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin sertlikleri Shimadzu HMV-G21 model dijital mikro sertlik cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sistem ile oda sıcaklığında HV 0,200 (1,961 N) test yükü vikers uç ile numunenin üst yüzeyine 7 saniye süre ile uygulandı ve iz alanları 10x objektifle görüntülenerek kaydedildi. Numunelerin mikrosertlik değerleri, kaydedilen bu görüntülerin analizi ile cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Her bir numune için 10 farklı sertlik ölçümü yapılarak bu sonuçların ortalaması kaydedilmiştir.

Bu sonuçlar dikkate alınarak hazırlanan kompozit malzemelerin sertlik değeri 1,961 N (yaklaşık 200 g-f) yük 7 s süre ile uygulanarak ölçülmüştür.

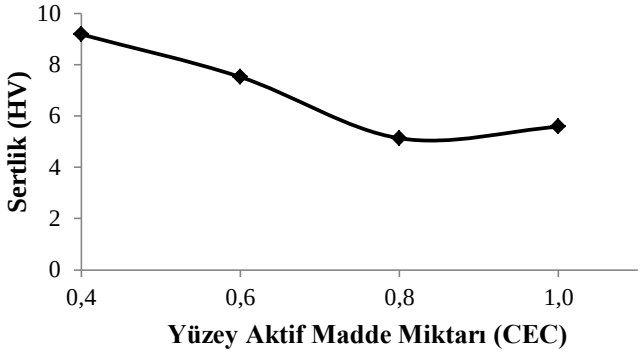
3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller ve farklı konsantrasyonlarda yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen organokil örneklerinden üretilen ferrosıvı-kil kompozitlerinin mekanik, manyetik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneylerden elde edilen bulgular sunulmuştur. Kompozitlerin özellikleri, organokil üretiminde kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kompozit üretiminde kullanılan kil miktarı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri mikrosertlik ölçümleri ile manyetik özellikleri VSM ölçümleri ile yapısal özellikleri ise XRD analizleri ile belirlenmiştir.

3.1. Yüzey Aktif Madde Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi

Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 CEC organo kil'den 0,5 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 ºC'de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Süzülerek uzaklaştırılan partiküller 60 ºC'de vakum altında kurutulmuştur. Toz

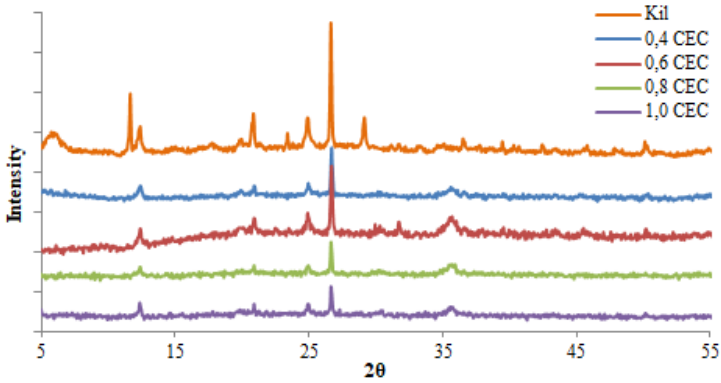
halindeki örneklerden 0,2 ton/cm^2 basınç altında tabletler hazırlanarak sonraki ölçümlerde kullanılmıştır. Hazırlanan tabletlere 1,961 N (200 g-f) yük 7 s süre ile uygulanarak kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1 Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi

Şekil 3.1'den kompozitlerin sertlik değerlerinin 0,8 CEC'e kadar azaldığı ve sonrasında hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yüzey aktif madde miktarı arttıkça galeriler arasında tutunan surfaktant kuyruklarının itmesi sonucu oluşan dekompaksiyon sonucu sertlik değerlerinin azaldığı söylenebilir. 0,8 CEC sonrasında ise yüzey aktif madde miktarı arttıkça kuyrukları arasındaki hidrofobik etkileşimlere bağlı olarak dekompaksiyon etkisinin ortadan kalktığı söylenebilir.

Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine farklı miktar yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan organokil örneklerinden 0,5 g eklenerek hazırlanan kompozitlere ait XRD difraktogramı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

Bu şekilden 0,4 CEC kompoziti için yüzey aktif madde varlığında kil'in yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu ve karakteristik piklerin ortadan kalktığı yüzey aktif maddenin interkalasyon ve hatta exfoliasyona yol açtığı söylenebilir.

Kompozit örneğinde beklenildiği gibi yaklaşık 36º de Fe_3O_4 kristaline ait (311) yönelimli pike rastlanmıştır. Ayrıca kompozit yapıdaki Fe_3O_4 katkısının ve ortaya çıkan etkileşimlerin kil ve organokil yapısındaki quartz kristaline ait 28º görünen pikin şiddetinde önemli bir değişime neden olduğu izlenmiştir. Bu difraktogram'da 35,52º'de belirlenen Fe_3O_4 kristalinin tanecik büyüklüğü ise 98,86 Å olarak hesaplanmıştır.

Tabakalı yapıdaki kilin interkalasyon ve exfoliasyonunun arttığı benzer durumlar 0,6 CEC, 0,8 CEC ve 1,0 CEC için de Şekil 3.2'den görülebilir. Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Ferromanyetik davranış sergiledikleri M-H eğrilerinden belirlenen kompozitler için koerzivite ve magnetik doygunluk değerlerinin yüzey aktif madde miktarıyla genellikle arttığı, tanecik büyüklüklerinin önce azaldığı ve sonra tekrar artış gösterdiği bu çizelgeden görülebilir.

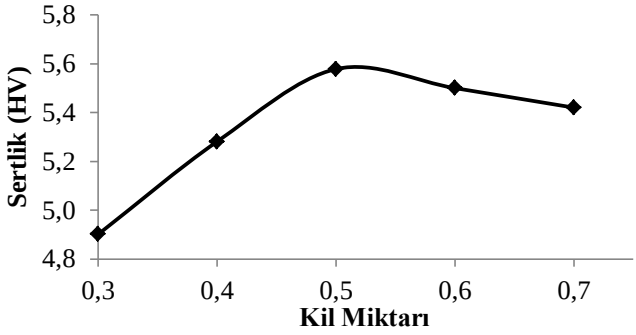
Çizelge 3.1 Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi

Surfaktant Miktarı	**2θ**	**Tanecik Büyüklüğü (Å)**	**Koerzivite-Hc (Oe)**	**Magnetik Doygunluk (emu)**
0,4 CEC	35,52	98,86	98	0,128
0,6 CEC	35,71	82,64	114	0,141
0,8 CEC	35,60	82,62	134	0,137
1,0 CEC	35,64	96,34	153	0,145

3.2. Kil Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi

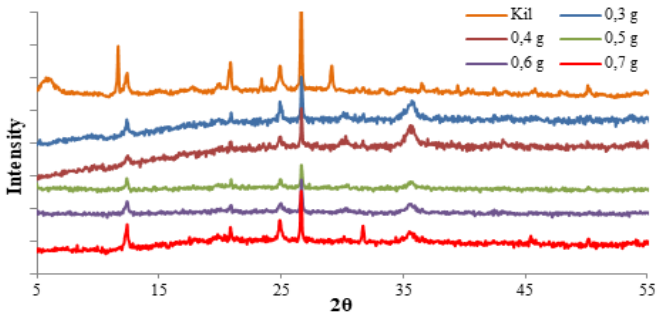
Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 1,0 CEC organo kil'den 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ve 0,7 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 ºC'de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Süzülerek süspansiyondan uzaklaştırılan partiküller 60 ºC'de vakum altında kurutulmuş ve 0,2 ton/cm^2 basınç altında tabletler hazırlanarak ölçümlerde kullanılmıştır. Hazırlanan tabletlere 1,961 N (200 g-f) yük 7 s süre ile uygulanarak kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.3'de sunulmuştur. Kompozitlerin sertlik değerlerinin 0,5 g kil miktarına kadar arttığı daha sonra kısmen azaldığı Şekil 3.3'den görülmektedir. Kil miktarının artması beklendiği gibi sertlik değerlerinin

artmasına yol açar ancak 0,5 g kil miktarından sonra taneciklerin yüzey yükündeki değişime ve taneciklerin yüzeyinde tutunmuş olan yüzey aktif madde moleküllerinin yönlenmesine bağlı olarak kısmen daha düşük sertlik değerlerine sahip kompozitlerin üretildiği söylenebilir.



Şekil 3.3. Kil miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi

Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 1,0 CEC organokil'den 0,3-0,7 g eklenerek hazırlanan kompozit örneğine ait XRD difraktogramları Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu şekilden ham kil örneğinin farklı miktarlarda organo kil içeren ferrosıvı-organo kil kompozitlerine kıyasla yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu kil tabakaları arasındaki mesafenin artmasına ve/veya tabakaların dağılmasına bağlı olarak karakteristik smektit piklerinin ortadan kalktığı görülmektedir. Kompozit örneğinde beklenildiği gibi yaklaşık 36º civarında Fe_3O_4 kristaline ait (311) yönelimli pike rastlanmıştır. Ayrıca kompozit yapıdaki Fe_3O_4 katkısının ve ortaya çıkan etkileşimlerin kilin yapısındaki bazı safsızlıklara ait piklerin şiddetinde önemli bir değişime neden olduğu izlenmiştir. Bu difraktogramlarda belirlenen Fe_3O_4 kristalinin tanecik büyüklüğünün ise 86,40-101,51 Å aralığında olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. 0,3 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. M-H eğrilerinden ferromanyetik davranış sergiledikleri belirlenen kompozitler için tanecik büyüklüğü ve magnetik doygunluk değerlerinin yüzey aktif madde miktarıyla düzensiz bir dağılım sergilediği ancak koerzivite değerlerinin kompozitlerin sertlik değerlerine benzer şekilde 0,5 g kil miktarına kadar arttığı sonrasında ise tedrici olarak azaldığı Çizelge 3.2'den görülebilir.

Çizelge 3.2. Kil miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi

Kil Miktarı (g)	**2θ**	**Tanecik Büyüklüğü (Å)**	**Koerzivite-Hc (Oe)**	**Magnetik Doygunluk (emu)**
0,3	35,66	88,42	108	0,186
0,4	35,73	86,40	104	0,266
0,5	35,64	96,34	153	0,145
0,6	35,46	86,33	116	0,173
0,7	35,46	101,51	82	0,192

4. Sonuç ve Öneriler

Manyetik Fe_3O_4-Kil nanokompozitlerin üretim ve karakterizasyonunun amaçlandığı bu çalışmada doğal kil örneği saflaştırıldıktan sonra katyonik yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromit'in farklı konsantrasyonlarıyla modifiye edilmiş ve organo kil örnekleri üretilmiştir. Sitrik asitle muamele edilen magnetik nanopartiküller kullanılarak sulu ortamda Fe_3O_4-Kil kompozitleri hazırlanmıştır. Fe_3O_4/Kil oranı yanında yüzey aktif madde oranı gibi parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerden üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için mekanik (mikro sertlik), manyetik (VSM) ve yapısal özellikleri (XRD) belirleniştir.

Bu deneylerden elde edilen bulgular ışığında:

- Çalışmada kullanılan doğal kil örneğinin katyon değişim kapasitesinin 92,3 meg/100 g ve yüzey alanının 49,08 m^2/g olduğu ve yüzey alanının organokil örneklerinde 2,56 m^2/g'a kadar azaldığı,
- Kompozitlerin sertlik ölçümleri için optimum yük miktarının 1,961 N (200 g-f) ve yükün uygulanma süresinin ise 7 s olduğu,
- Kompozitlerin sertlik değerlerinin, artan yüzey aktif madde miktarıyla 0,8 CEC'e kadar azaldığı ve sonrasında hemen hemen sabit kaldığı,

- Kompozitlerin sertlik değerlerinin, artan kil miktarıyla 0,5 g'a kadar arttığı ve sonrasında kısmen azaldığı,
- Yüzey aktif madde varlığında kil'in yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu ve karakteristik piklerin ortadan kalktığı yüzey aktif maddenin interkalasyon ve hatta eksfoliasyona yol açtığı,
- XRD analizlerinden yaklaşık 36º de Fe_3O_4 kristaline ait (311) yönelimli pike rastlanmış ve bu kristalin tanecik boyutunun farklı deneysel şartlar altında 82-102 Å aralığında değiştiği,
- Yüzey aktif madde miktarının etkisinin incelendiği kompozitler için en yüksek koerzivite değerinin 1,0 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 153 Oe ve en düşük koerzivite değerinin ise 0,4 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 98 Oe olduğu,
- Kil miktarının etkisinin incelendiği kompozitler için en yüksek koerzivite değerinin 0,5 g organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 153 Oe ve en düşük koerzivite değerinin ise 0,7 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 82 Oe olduğu,
- Kompozitlerin magnetik doygunluk değerlerinin 0,128-0,266 Ms arasında değiştiği belirlenmiştir.

Yürütülecek diğer benzer çalışmalar için;

- Hazırlanan kompozitlerin farklı karakteristik özelliklerinin belirlenmesi,
- Hazırlanan kompozit örneklerinin uygulamalardaki etkinliklerinin belirlenmesi,
- Farklı manyetik nanopartiküllerle benzer kompozitlerin hazırlanarak karakterizasyonunun ve uygulamalardaki etkinliklerinin incelenmesi önerilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'nce desteklenmiştir. Proje No: BAP-2015/1/MAP07

5. Referanslar

Bitter, F., (1932). Experiments on the Nature of Ferromagnetism, Physical Review, 41, 507-515.

Charles, S.W., Popplewell, J., (1982). Properties and applications of magnetic liquids, Endeavour, 6, 153-161.

Coey J.M.D., (2009). Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK

Çelik Ö., (2010). Kanser Tedavisinde Kullanılabilecek Magnetik Nanoparçacıkların Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Diken, S., (2013). $Co_{90}Fe_{10}$ İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Özelliklerine Altın Alt Tabaka Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Elliott, S. R., (1998). The Physics and Chemistry of Solids, John Wiley&Sons, Chichester

Elmore, W.C., (1938). Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures, Physical Review, 54, 309-310

Güden, F., (2013). Ferrosıvı Nanoparçacıkların Magnetik Yakalama Metodu ile Depolanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Gündoğdu Y., (2009). Manyetik ve Optik Özelliklere Sahip Nanopartikül Sentezi ve Analitik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Jiles D., (1991). Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, New York.

Karaoğlu B., (2012). Üniversiteler için Fizik, Şeçkin Yayınevi, Ankara.

Koksharov, Y.A., (2009). Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions, in Gubin, S.P., (Ed.), Magnetic Nanoparticles. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Mao H., Liu X., Yang J., Li B., Chen Q., Zhong J., (2014). Fabrication of magnetic silica-pillared clay (SPC) nanocomposites with ordered interlayer mesoporous structure for controlled drug release. Microporous and Mesoporous Materials, 184, 169-176.

Odenbach, S., (2006). Ferrofluids, in: Buschow, K.H.J. (Ed.), Handbook of Magnetic Materials (Volume 16), Elsevier Science & Technology Oxford, United Kingdom.

Panda H.S., Bahadur D., (2012). Study of the preparation, properties and kinetics of anion release in drug intercalated magnetic nanohybrids, Materials Research Bulletin 47(3), 571-579.

Reis M., (2013). Fundamentals of Magnetism, Academic Press, Oxford, UK.

Serway R.E., (1996). Fen ve Mühendislik için Fizik. (K. Çolakoğlu, Çev.) Ankara, Palme Yayıncılık.

Sheparavoych R., Sahoo Y., Motornov M., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Sokolov I., Minko S., (2006). Polyelectrolyte Stabilized Nanowires from Fe_3O_4 Nanoparticles via Magnetic Field Induced Self-Assembly, Chemistry of Materials, 18, 591-593.

Shepherd, P.G., Popplewell, J. and Charles, S.W., (1972). Ferrofluids containing Ni-Fe alloy particles in mercury, Journal of Physics D: Applied Physics, 5 (12), 2273-2282.

Sun S-P., Zeng X., Lemley A.T., (2013). Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 371, 94-103.

Sung, H.W.F and Rudowicz, C., (2003). Physics behind the magnetic hysteresis loop-a survey of misconceptions in magnetism literature, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 260(1-2), 250-260.

Wang, Z., Pan, X., He, Y., Hu, Y., Gu, H., Wang, Y., Wang, Z., Pan, X., He, Y., Hu, Y., Gu, H., Wang, Y., (2015). Piezoelectric nanowires in energy harvesting applications. Advances in Materials Science and Engineering, 2015, 1-21.

Weeks, J., 2022. Can ice become magnetic? https://www. madsci.org/posts /archives/2008-08/1219953614. Ph.r .html 10 Haziran 2022.

Xu, L., Wang, J., (2012) Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, Applied Catalysis B: Environmental, 123-124, 117-126.

Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F., Deng, N., (2009) Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H_2O_2 system at neutral pH. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 311, 29-35.

Yavuz M., (2010). Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zborowski M., (2007). Magnetic formulary, Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology. 32, 29-61.

Zhukov A., Ipatov M., Zhukova V., (2015) Advances in Giant Magnetoimpedance of Materials (chapter 2), In: Buschow, K.H.J. (Ed.), Handbook of Magnetic Materials (Volume 24), Elsevier Science & Technology Oxford, United Kingdom.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 20



Akşehir ve Çevresinin Ekoturizm Açısından Değerlendirilmesi

(Rahile Öztürk)

Akşehir ve Çevresinin Ekoturizm Açısından Değerlendirilmesi

Rahile Öztürk
Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Konya,
E-mail: rozturk@selcuk.edu.tr

1. Giriş

Akşehir, doğal güzellikleri, bereketli toprakları, tarihi ve zengin folklorik değerleri ile İç Anadolu Bölgesi' nin gözde ilçelerinden biridir. Tarihte "Kral Yolu" olarak bilinen ünlü ticaret yolunun Akşehir' den geçmesi de bu ilçeye ayrı bir önem kazandırmaktadır. Akşehir' in, Sultan Dağları ve bir zamanlar fıkralarıyla Nasreddin Hoca' nın maya çaldığı göl olarak hepimizin hafızasında yer eden Akşehir Gölü arasında bulunmasının, iklimi ve ekolojik çeşitliliği üzerindeki rolü büyüktür.

Turizm alanında son yıllarda, deniz- güneş- kum üçgeninin hâkim olduğu alışılmış turizmin dışına çıkılmış ve alternatif turizmin bir dalı olarak, turizm-çevre ilişkisinin ön planda olduğu ekoturizm önem kazanmıştır. Ekoturizm, tüketen değil koruyan ziyaretçi bilincini oluşturmaya çalışarak ekolojik dengeyi de korumayı amaçlayan bir çalışma alanıdır. Türkiye' nin sürekli gelişmekte olan bir ülke olması, doğal ve kültürel değerlerinin büyük bölümünün varlığını canlı biçimde sürdürüyor olması, Türkiye' nin birçok yöresinde sürdürülebilir ekoturizm için büyük bir potansiyelin varlığını göstermektedir. Bu potansiyelin ön plana çıktığı merkezlerden biri de Akşehir olarak görülmektedir. Akşehir ekoturizm açısından organik tarımdan ipek halıcılığına, doğa yürüyüşlerinden düzenlenen çeşitli şenliklere kadar pek çok alanda ilgi çekebilecek bir potansiyele sahiptir. Yapılan bu çalışmada, zengin coğrafyası, doğal konumu ve çeşitli kültürlere ev sahipliği yapmış olmasından dolayı ekoturizm açısından çok şansı bir pozisyona sahip olan Akşehir, ekoturizm bakımından değerlendirilmiştir. Ayrıca ekoturizm kapsamında doğal ve kültürel değerlerin korunmasına yönelik son zamanlarda yapılan çalışmalar incelenerek, doğal çevrenin korunması, kullanılması ve gelecek nesillere aktarılması doğrultusunda öneriler geliştirilmiş ve covid- 19 salgını ile başlayan pandemi sürecinin turizm sektörü üzerine etkilerine değinilmiştir.

2. Ekoturizm

Turizm, devamlı kalışa dönüşmemek ve gelir sağlayıcı herhangi bir uğraşıda bulunmamak koşuluyla, bireyin yolculuk ve konaklamasından doğan ilişkiler bütünü olarak ifade edilmektedir.

Günümüzde sanayileşmenin etkisiyle kentleşmenin artarak doğal alanların giderek azalması ve insanların gitgide doğadan uzak kalması, beraberinde birtakım olumsuzluklar getirmiş ve insanlar üzerinde bir baskı unsuru oluşturmaya başlamıştır. Bu baskılardan uzaklaşma talepleri ve doğaya yakın olma isteği kişilerin tatil anlayışlarını da etkilemeye başlamıştır. Hem turist profilindeki hem de tüketim alışkanlıklarındaki bu değişiklikler; "Ekoturizm" gibi yeni kavramların oluşmasına neden olmuştur.

Ekoturizm kavramının çıkış noktasına ilişkin literatür verileri farklıdır. "Ekoturizm" terimi ilk kez 1978' de Kenton Miller tarafından kullanılmıştır. Ekoturizm konusunda çok sayıda tanım da yapılmıştır, ancak bu tanımların; doğal çevre, ekolojik ve kültürel sürdürülebilirlik, eğitim ve konunun açıklanması ve yerel düzeydeki ekonomik faydalar olmak üzere çoğunlukla dört öğeye sahip olduğu görülmektedir.

Mayıs 2022' de, Kanada' da yapılan Dünya Ekoturizm Zirvesi' nde, tüm ülkelerin benimsediği ortak bir tanım belirlenmiştir. Buna göre ekoturizm; "doğal bölgelere yapılan, doğal ortamı ve kaynakları koruyan, yöre insanının ekonomik refahını artırıcı güvenilir bir turizm türü" olarak tarif edilmektedir.

Ekoturizm amacına uygun gerçekleştirildiği takdirde, hassas ekosistemlerin korunması ve bu bölgelerin içinde ve çevresinde yaşayan nüfusun sosyo- ekonomik gelişmesi için kaynak yaratabilen bir araçtır. Önemli ekoturizm potansiyeli olan dağlık ve ormanlık bölgelerdeki köylerde yaşayan halkın yoksulluğu göz önüne alındığında, ekoturizmin sosyal sınıflar arasındaki dengesizliği azaltabilecek bir etken olduğu da düşünülebilir.

Turizm, birbirinden çok farklı çeşitleri olan ve diğer sektörler ile rekabet edebilen büyük bir sanayidir. Ekoturizm ise bu sanayinin doğaya dayalı bir alt sektörüdür. Boş zamanları değerlendirmek için yapılan seyahatlerin %20-25' i ekoturizm amaçlıdır. Ekoturizmde; yöresel mimariye önem verilir, kültür ve doğa korunur. Daha önemlisi talep sınırlaması bulunmaktadır, en fazla 25 kişilik gruplardan oluşur ve küçük ölçekte yapılmaktadır. Katılımcılar doğal hayatın şaşırtıcı çeşitliliğinden zevk alırlar, yabani bitki ve hayvan türlerini öğrenirken, doğal alanlara kıymet verirler. Koruma kullanma dengesi ekoturizmin en can alıcı unsurudur. Var olan kaynaklar üzerinde yoğunlaşan ekoturizmde, günlük yaşamın alışkanlıklarının aktiviteye taşınması esas alınmaktadır.

2.1. Dünyadaki Ekoturizm Faaliyetleri

Dünyadaki turizm faaliyetlerini yönlendiren, destekleyen ve işbirliğini sağlayan uluslararası örgüt Dünya Turizm Örgütü (WTO)' dür. 2002 yılı Dünya Turizm Örgütü (WTO) ve Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından ekoturizm ve dağlar yılı olarak ilan edilmiştir ve bu da ekoturizmin taşıdığı önemin bir göstergesidir. Ayrıca, 2002 yılının Dünya Ekoturizm Yılı olarak ilan edilmesinde; ekoturizmin büyük oranda ekonomik gelişme potansiyeline sahip alanlarda giderek artan bir önem kazanması ve aynı zamanda da ekoturizmin iyi planlandığı, geliştirildiği ve idare edildiği takdirde doğal çevrenin korunması için güçlü bir araç olma özelliği arz etmesi nedenleri önemli bir rol oynamıştır.

2.2. Türkiye' de Ekoturizm Faaliyetleri

Türkiye; dünyanın pek az ülkesinde bulunan zengin coğrafyası, doğal potansiyeli ve çeşitli kültürlere ev sahipliği yapmış olması nedeniyle ekoturizm açısından çok şanslı bir pozisyona sahiptir. Sahip olduğumuz zenginlikler, gündemde olan ekoturizm için ülkemizi oldukça ilgi çekici bir ülke konumuna getirmektedir.

Turizm Bakanlığı, turizm ürünlerini çeşitlendirmeyi ve kıyı alanları üzerindeki baskıları azaltacak ve turizmin sosyo- ekonomik faydalarını daha az gelişmiş bölgelere dağıtacak şekilde tatilleri yaymayı amaçlayan bir politika ortaya koymaktadır. Bu hedefle pek çok proje geliştirilmiştir. Bunlar; Mavi Bayrak Projesi (yeterli yüzme suyu kalitesi ve plaj/ marina hizmetleri açısından genel çevre standartlarının izlenmesini sağlamak amacıyla), Atak Projesi (altyapı eksikliklerini düzeltmek, daha sonra yeni kıyı yönetim yöntemlerini tanımlamak amacıyla), Belek Yönetim Planı, Dağ- Doğa Yürüyüşü Projesi (Trekking), Yayla Turizmi Projesi, Akarsu Turizmi (Kano-Rafting) Projesi, Bisiklet Tur Güzergahlarının Belirlenmesi- Geliştirilmesi Projesi, Atlı Doğa Yürüyüşü Projesi, Mağara Turizmi Projesi, Sportif Olta Balıkçılığı, Kuş Gözlemciliği (Ornitoloji), Botanik (Bitki İnceleme) Projesi gibi projelerdir. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de ekoturizm faaliyetleri genelde 'Korunan Alanlar' da (Milli parklar (33 adet), Tabiat Parkları (16 adet), Tabiat Koruma Alanları (35 adet), Tabiat Anıtları (59 adet) gibi.) gelişme göstermektedir. Bunların yanı sıra uluslararası anlaşmalarla korunan (Ramsar Sitleri) alanlar, doğal sitler, özel çevre koruma bölgeleri de ekoturizme yönelik önemli alanlardır.

Ülkemizde 2002 yılının sonunda İstanbul' da Türkiye' nin ilk "Ekoturizm Derneği" kurulmuş olup çalışmalarını sürdürmektedir.

3. Akşehir

Akşehir; doğal tarihi, tabii güzellikleri, bereketli toprakları, yeşil bitki örtüsü ve folklorik değerleri ile İç Anadolu Bölgesi' nin gözde bir ilçesidir.

3.1. Akşehir' in Coğrafi Yapısı

Akşehir, Konya iline bağlı bir ilçedir ve Sultan Dağları eteklerinde yer almaktadır. Kuzeyinde Yunak, doğusunda Ilgın ve güneyinde Doğanhisar ilçesi ve Isparta, batısında ise Afyon bulunmaktadır. Akşehir ilçe merkezinin kuzeyi Nasrettin Hoca' nın maya çaldığı Akşehir Gölü ile çevrilidir. Yüzölçümü 1442 km^2 olan Akşehir' in denizden yüksekliği 1050 metredir. Akşehir; Konya- Afyonkarahisar karayolu üzerinde olup, Konya' ya 135 km, Afyonkarahisar' a ise 90 km mesafededir. Tarihi İpek Yolu ve Kral Yolu üzerinde bulunan Akşehir, günümüzde de İç Anadolu, Doğu ve Güney Anadolu' yu Ege Bölgesi' ne bağlayan geçiş güzergâhında bulunmaktadır.

3.2. Akşehir' in Tarihi

Tarih boyunca hep önemli bir yerleşim, ticaret, kültür merkezi olan Akşehir' in tarihsel geçmişi Neolitik çağa kadar uzanmaktadır. Akşehir' in günümüzde bilinen ilk adı, Lidyalılar zamanındaki Philamelium' dur. Romalılar döneminde Anadolu' da yönetim örgütünün kurulmasıyla birlikte Akşehir, Konya çevresi (İkonion) içinde yer alan kentlerden birisi olmuştur. Müslüman Araplar tarafından Belde- i Beyza (Beyaz Şehir) olarak adlandırılan ilçe, Malazgirt Savaşı' nın ardından başlayan Anadolu' nun Türkleşmesi sonucunda Kutalmışoğlu Süleyman Şah tarafından alınmıştır. Sonra buraya gelen hükümdarlardan birinin çiçek açmış ağaçlardan esinlenerek "Akşehir" dediği rivayet edilmektedir. Sakarya Meydan Muharebesi' nden sonra 18 Kasım 1921' de Garp Cephesi Karargahı Akşehir' e nakledilmiş, 24 Ağustos 1922' ye kadar sürmüş olan taarruz hazırlıkları Akşehir' den yönetilmiştir. "Büyük Taarruz" un hazırlıkları 9 ay boyunca Akşehir' de yapılmıştır.

3.3. Akşehir' in Turizm Potansiyeli

Akşehir, eski dönemlerinden beri yerleşim birimi olarak kullanılmış ve önemli olaylara sahne olmuş bir kenttir. Buna karşın Akşehir, turizm açısından istenilen düzeye gelememiş, kapalı kalmış, keşfedilmeyi bekleyen bir bölgedir. Son dönemlerde hayata geçirilen Sokak Sağlıklaştırma Projesi, Selçuklu Mimari Yapısını yansıtan Mezarlık Duvarları yapımı, tarihi konakların restorasyonu ve Akşehir' in turizm güzergâhı içine alınması vb. gibi faaliyetler, Akşehir' in potansiyelinin katma değere dönüştürülmesi açısından önemlidir.

Akşehir ekoturizm potansiyeli açısından ilgi çekebilecek şu potansiyellere sahiptir: Organik tarım, ipek halıcılık, keklik yetiştirme çiftliği, doğa yürüyüşleri ve dağ turizmi, mağara turizmi, Akşehir evleri, olta balıkçılığı, yamaç paraşütü, sıra yarenleri, köy düğünleri, Yörük şöleni, Nasreddin Hoca Şenlikleri, bisiklet turları, at- eşek- deve turları, Doğanhisar göletleri, Bisse ve Sultansuyu çamlıkları kamp alanları.

Kültür ve İnanç Turizmi: Eski sanat eserlerinin, tarihi yapıların, müzelerin, eski medeniyete ait kalıntıların görülmesi amacı ile yapılan araştırma, keşif ve seyahatler, kişilerin bilgi ve görgülerini artırmakta ve kültür turizmi içinde değerlendirilmektedir. Akşehir kültür turizmi açısından oldukça zengindir. Akşehir' de 19.yy.' ın sonuna kadar 21 medrese (fakülte) olduğu birçok kaynakta yer almaktadır.

Kültür ve inanç turizmi kutsal mekanları ziyaret etmek, dini toplantı ve törenlere katılmak veya bunları izlemek, dini görevleri yerine getirmek veya ünlü mabetleri görmek amacı ile yapılan çok önemli boyutlara ulaşan seyahat ve konaklamaların oluşturduğu bir turizm çeşididir. Yöre, İslam Dini açısından önemli eserlere sahiptir. Bu yöndeki en önemli ziyaret yeri Nasreddin Hoca Türbesi' dir. Bu türbe, özellikle Konya Hz. Mevlana müzesini ziyarete gidenlerin yol güzergâhı üzerinde uğradıkları önemli bir merkezdir. Bu bağlamda Nasrettin Hoca Türbesi yılda ortalama 110 bin kişi tarafından ziyaret edilmektedir. Ayrıca, Seyyid Mahmut Hayrani ve Nimetullah, Nahcivani türbeleri ve Ulu Cami, İplikçi Cami, Hasan Paşa İmaret Cami önemli ziyaret yerleridir. Yine ilçede 18.yy.' dan kalma bir Ermeni Kilisesi bulunmaktadır. Tarihi ve arkeolojik açıdan fazla bir önem taşımayan bu yapı kentin tarihi geçmişi hakkında bilgi vermesi açısından önemlidir.

Tarihi Değerler: Akşehir' de Selçuklu Dönemi' ne ait ayakta kalabilmiş pek çok tarihi eser bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, Eski Akşehir adıyla anılan tarihi sokaklar da Türk Kültürü ve sosyal yapısını çok iyi şekilde yansıtan unsurlardır.

Doğal Değerler: Hıdırlık ve yaylaları görülmeye değer doğal alanlardır. Akşehir Kirazı adıyla tescili alınan kiraz, dünyaca tanınmaktadır.

Arkeolojik Değerler: Akşehir Arkeoloji Müzesi bahçesinde sergilenen, Tanrıça Kybele' li aslan heykelleri bulunmaktadır. Aslan heykeli yapma geleneği, Hititler Dönemi' nden gelmektedir. Akşehir' deki türbelerden özellikle Nasreddin Hoca, Seyyid Mahmut Hayrani ve Hacı İbrahim Sultan türbelerinin binaları, sanduka ve çinileri ile tarihi ve arkeolojik açıdan büyük önem arz eden eşsiz Türk- İslam sanatı örneklerindendir. Akşehir' deki diğer önemli bir eser de, günümüzde Arkeoloji Müzesi olarak kullanılan Selçuklu Dönemi mimari eserlerinden, Sahip Ata Fahrettin Ali tarafından yaptırılan ve

çeşitli kaynaklarda belirli bir dönemde darüşşifa olarak da kullanıldığı söylenen Taş Medrese Külliyesi' dir.

Akşehir Evleri: Akşehir evleri; Anadolu Coğrafyası' nın sivil mimari örneklerini, geçmişten günümüze kadar koruduğu için, önemli bir yere sahiptir. Sıra evlerden oluşan sokakların dokusunu; bazen yan yana, bazen sırt sırta, bazen de birer atlayarak oluşturulmuş bahçe ve avlular belirlemektedir. Bu avlular doğayı, kentin yaşamıyla birleştirmiştir. Bu evler günümüzde sit alanı içerisinde yer almaktadır.

Ayrıca Batı Cephesi Karargahı, Nasreddin Hoca Arkeoloji ve Etnografya Müzesi ve Tarihi Cumhuriyet Okulu bölgenin diğer zenginlikleridir.

Dağ Turizmi: Dağların temiz ve güzel havasından yararlanmak üzere, insanların dağlara yönelik olarak, yürüyüş ve tırmanma şeklinde gerçekleştirdikleri turizm türü olan "Dağ Turizmi" Akşehir yöresinde de bir alternatif turizm türüdür. Sultan Dağları eteklerinde kurulu olan Akşehir, dağ turizmi açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Yörenin en yüksek noktası 2610 metre yüksekliğindeki Gelincik Ana Tepesi olup, dağlar gerek tırmanış, gerekse yürüyüş (tracking) ve kamp yapma açısından oldukça elverişlidir. Yılın belirli dönemlerinde Akşehir' den Yalvaç' daki Psidia Antik Kenti' ne yerel sivil toplum örgütleri ve tur firmaları tarafından doğa yürüyüşü düzenlenmektedir.

Gençlik Turizmi ve Yamaç Paraşütü: Seyahatine programsız olarak çıkan, serbest ve bağımsız olarak dolaşan ve ziyaret ettiği toplum ile ilişkilere giren, 15- 24 yaş grubunu içine alan "gençlik turizmi", yörede önemli bir potansiyele sahiptir. Yörede gençlik turizmi açısından en önemli potansiyel, THK' nun sahip olduğu, "Akşehir Planör ve Paraşüt Eğitimi Merkezi" dir (Yamaç paraşütü). Türkiye' nin değişik şehirlerinden bazen de dünyanın değişik ülkelerinden insanlar, Akşehir' e Yamaç paraşütü yapmak amacıyla gelmekte, konaklamakta ve yöreyi de gezme fırsatı elde etmektedirler. Öte yandan yörede bulunan Sultan Dağları, Yamaç Paraşütü için oldukça elverişli bir konumdadır. Bu amaçla gerek THK gerekse çeşitli üniversitelerimizin dağcılık kulüpleri zaman zaman yöreyi ziyaret ederek, dağların bu elverişli konumundan yararlanmaktadır. Yamaç Paraşütü ile ilgili yeni bir take- off (uçuş pisti) düzenlemesi yapılmış olup, 10-16 Eylül 2006 tarihleri arasında 6. Türkiye Açık Yamaç Paraşütü Şampiyonası Türk Hava Kurumu ve Akşehir Belediyesi işbirliği ile Akşehir' de yapılmıştır.

Avcılık Turizmi: Avlanmak üzere seyahat eden insanlara yönelik hizmetler sunan eğlence amaçlı bir turizm türü olması yanında, insanlara hem tabiatın en derin köklerinde yatan içgüdülerinden birini tatmin, hem de tabiatın temiz havasından yararlanma olanağı veren av turizmi Akşehir yöresi açısından da değerlendirilebilecek bir potansiyele sahiptir.

Ekoturizimde kanatlı hayvanlar da, dikkat çekici konulardan biridir. Ekosistemin dengesi için kanatlı hayvan yetiştiriciliğinin, doğal bir denge unsuru olarak ekolojik çeşitliliğin korunması ve gelişmesine katkı sağlayacağı söylenebilir.

Akşehir bölgesindeki göllerde, sonbahar ve kış başlarında başta yaban kazları ve yaban ördekleri olmak üzere, pelikanlar, dalgıçlar, balıkçıllar, yağmurcunlar ve martı türlerinden oluşan 60- 80 bin civarında kuş görülmektedir. Bu durum, bölgenin kuş gözlemciliği açısından da uygun bir yer olduğunu göstermektedir.

Yayla Turizmi: Türkiye' nin sürekli gelişmekte olan bir ülke olması, doğal ve kırsal kültürel değerlerinin ve mirasının büyük bölümünün varlığını canlı biçimde sürdürüyor olması, birçok yöresinde sürdürülebilir yaylacılık turizm için büyük bir potansiyelin varlığını göstermektedir. Bu potansiyelin ön plana çıktığı merkezlerden biri de Akşehir olarak görülmektedir. Yörede bulunan Atakent, Cankurtaran, Çakıllar, Çamlı, Çimendere, Değirmenköy, Engilli, Ilıcak, Kuruçay, Saray, Tekke, Ulupınar, Savaş Yaylabelen ve Yeniköy köylerinde yaylacılık kültürü devam etmektedir. Bu yaylalarda yetiştirilen hayvanlar doğal şartlarda beslenmekte ve bunlardan elde edilen ürünler kısmen organik nitelik taşımaktadır. Yayla turizmi açısından önemli bir potansiyele sahip olduğu belirtilen Sultan Dağları, ilçe için yayla turizmi faaliyetlerin gerçekleştirilmesinde önemli bir bölgedir.

Nasreddin Hoca Şenlikleri: Yörede, 1959 yılından beri her yıl aralıksız kutlanan ve 1974 yılından itibaren de uluslararası nitelik kazanan Nasreddin Hoca Şenlikleri ve "Nasreddin Hoca Karikatür Yarışması" ilçe turizmini hareketlendiren önemli faaliyetlerdendir.

4. Covid- 19' un Turizm Sektörüne Etkileri

Covid- 19 sırasında, birçok insan hareket kabiliyetini, maddi imkanlarını ve seyahat yapmak için gereken parayı kaybettiğini fark etmiş durumdadır. Fakat bu olumsuzlukların yanında; sevdikleri, aileleri ve arkadaşları ile daha çok vakit geçirme imkanlarını da yakalamış oldular. Yaşam şeklindeki "Yeni Normal", turizm ve seyahat dâhil olmak üzere daha yavaş; doğayı ve insanları daha iyi anlamak için daha fazla zamanın olduğu; insanların ziyaret ettikleri bölgelerdeki topluluklarla daha fazla etkileşim içinde bulunduğu bir normal olma yolundadır. Bunların tümü de, sürdürülebilirliğin bir yoludur aslında.

Son 3 yıldır tüm dünya genelinde görülen ve hem sağlık hem de ekonomik anlamda pek çok olumsuz etkisi olan pandemi sürecinden sonra turizm faaliyetleri değerlendirilecek olursa, insanların özellikle hijyen konusundan dolayı uzun konaklamalı tatilleri çok da fazla tercih etmedikleri

gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak, Covid- 19 sonrası oteller ve ulaşım sektörünün, bulaş önleme ve dezenfeksiyon çalışmalarına yüklü miktarda para harcamaları gerektiği söylenebilir. Ayrıca, Covid- 19 öncesine göre sefer sayıları ve yolcu kapasiteleri de azaltılacağı için seyahat masrafları da yükselmiş olacak ve insanların çoğu yakın yerlere gitmeyi tercih edeceklerdir. Sonuçta, ülkemiz de dâhil tüm Dünya' da, kitle turizmine alternatif ve özel ilgi alanlarına yönelik turizm tarzlarına doğru artan bir yönelim olduğunu söylemek çok da yanlış olmaz. 2020 yılı Nisan ayında, Türkiye' nin 61 şehrinde ikamet eden, 31- 40 yaşları arasında, yıllık ortalama tatil bütçesi 5 bin TL' den az 789 katılımcının görüşlerinden elde edilen veriler doğrultusunda MÜSİAD tarafından hazırlanan "Covid- 19' un İç Turizm Talebine Etkileri" başlıklı rapor da bunu doğrular niteliktedir.

5. Sonuç

İlk defa Alp Dağları' na giden turistlere yöredeki çiftçilerin evlerinin bir bölümünü açmasıyla başlayan ve basitçe "doğadan zevk alma ve doğanın kıymetini bilme" şeklinde tanımlanan ekoturizm; UNEP' in (Birleşmiş Milletler Enformasyon Merkezi) araştırmasına göre, günümüzde en hızlı büyüyen turizm çeşitlerinden birisidir. Özellikle çevreci kuruluşların yarattığı kamuoyu genç ve aydın kesimin doğa ile bütünleşme, renkli kültürlerle bir araya gelme tutkusu bu turizm türünün geleceğinin parlak olduğunu göstermektedir.

Turizme yönelik bütün aktivitelerde önemli olan, iyi bir eğitim, işbirliği ve planlamadır. Aslında, ekoturizm kavramının ortaya çıkması yeni sayılmakla birlikte bu turizm türü kapsamında sayılan faaliyetler çok uzun zamandan beri yapılmaktadır. Ekoturizm, getirdiği ilkelerle doğal alanlara ve hassas ekosistemlere yönelik olarak gerçekleştirilen bu faaliyetleri bir disiplin altına alması bakımından büyük önem taşımaktadır. Ekoturizmin sosyal, kültürel ve çevresel bazı etkileri söz konusudur. Bir bölgeye yönelik ekoturizm yaklaşımı içerisinde planlama yapılırken bu tür turizmin doğaya, doğal yaşama, yerel halka ve ulusal ekonomiye etkilerini dikkate alınarak bir planlama yapılmalıdır.

Ekoturizm sonucu ortaya çıkabilecek; bölgenin taşıma kapasitesinin aşılması, yaban hayatında davranış bozukluğu, doğallığın bozulması, estetik değerlerin azalması ve görsel kirlilik, doğal ve kültürel değerlerin tahribi, bitki tahribine bağlı olarak erozyon, halk üzerinde olumsuz sosyo- kültürel etkiler meydana getirmesi ve yerel halk için marjinal çalışma olanakları sonucu yaşam tarzının ve geleneksel yapısının bozulması gibi başlıca sorunlar vardır. Bu olumsuz etkilerin en aza indirgenmesi için, ekoturizmin sürdürülebilir turizm yaklaşımına sahip olması ve ekoturizm uygulamalarına bunu yansıtması gerekmektedir. Ekoturizmde sürdürülebilir turizm

koşullarını gerçekleştirmek için gerekli olan çözümler eğitimle, yasalarla ve bölgenin taşıma kapasitesiyle yakından ilgilidir. Sürdürülebilir anlayışa göre insan uygarlığı, doğal çevrenin bütüncül bir parçasıdır ve insanların var oluşunun sürekliliği için korumak ve sürdürmek zorundadır. Ekoturizim her ne kadar çevre dostu hedeflere sahip olsa da doğru yönetilmediğinde olumsuz etkileri olabilir. Ekoturizmin; ekonomik ve ekolojik verimliliği bir arada taşıması gerekmektedir. Bu tür faaliyetler, gelişen küresel rekabet de göz önüne alındığında ulusal ve uluslararası düzenlemeler ile desteklenmektedir. Ekoturizm ilkelerinin bilinmemesi veya göz ardı edilmesi; doğal ve kültürel kaynak değerlerinin bilinçsizce kullanılması; sorumlu kurum/ kuruluş veya şirketleri tarafından sadece kendi gelirini arttırmaya yönelik uygulamalar yapılması ekoturizmin içeriğine ters düşmektedir.

Doğal, tarihi ve kültürel değerleri ile Akşehir, Türkiye' nin turizm potansiyeli açısından önem taşıyan yerleşim merkezlerinden biridir. Bu yöredeki ekoturizm faaliyetlerinin basın ve yayın yoluyla tanıtımının sağlanması gerekir. Yine bölgede ulusal ve uluslararası kongre, sempozyum ve fuar çalışmalarının arttırılması, bölgenin yöresel özelliklerinin yansıtan ürünlerin üretilmesi ve teşvik edilmesi, bölgesel mutfağını öne çıkaran yiyecek ve içeceklerin üretilmesi, mimari ve tasarım açısından orijinallik taşıyan yapıların korunması ve restore edilmesi, festivallerin tanıtımının etkin hale getirilmesi ve bu faaliyetlere katılımın arttırılması bölgenin gelişmesi ve kalkınmasını hızlandıracak faaliyetler olarak düşünülmektedir.

Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, Akşehir'in, sahip olduğu özellikler ve kaynaklar bakımından, ekoturizm faaliyetlerinin yerine getirilme potansiyelinin bulunduğu şanslı bir ilçe olduğu söylenebilir.

6. Kaynaklar

Akpınar, E. ve Bulut, Y. (2010). Ülkemizde alternatif turizmin bir dalı olan ekoturizm çeşitlerinin bölgelere göre dağılımı ve uygulama alanları. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Cilt: IV, Sh: 1575-1594, 20-22 Mayıs 2010, Artvin.

Akşehir İlçe Raporu, (2019).

Altınay Özdemir, M. (2020). Covid-19 salgını sonrası alınan önlemlerle turizm: muhtemel senaryolar. Journal of Recreation and Tourism Research /JRTR, 7(2), 222-238.

Altıparmak, M. (2002). Turizm Çeşitlendirilmesi Sürdürülebilir Turizm ve Planlama, Turizm Bakanlığı 2. Turizm Şurası Bildirileri, Ankara.

Anonim. (2009a). http://www.turcev.org.tr. (Erişim Tarihi: 20.11.2009).

Anonim. (2009b). http://www.kultur.gov.tr. (Erişim Tarihi: 17.11.2009).

Arslan Muhacira, E.S. ve Tazebay, İ. (2017). Kırsal turizm türlerinin belirlenmesinde bir araç: ekosistem hizmetleri yaklaşımı. Turkish Journal of Forestry, 18(1): 74-81.

Arslan, E., Çetin, O. ve Günlü, A. (2020). Konya bölgesindeki hindi yetiştiriciliğinin mevcut durumu ve bazı sorunlarının değerlendirilmesi. MAE Vet Fak Derg., 5(3): 111-123.

Arslan, E. ve Çetin, O. (2022). Zootekni III, Hindi Yetiştiriciliği, (Ed.: Akmaz, A., İnal, Ş. ve Garip, M). ISBN: 978-625-8101-28-7, sh: 47-86, 1. Baskı, Atlas Akademi, Konya.

Atabey, S. (Ed.). (1998). 21. Yüzyılda sürdürülebilir turizm politikaları. Uluslararası Turizm Sempozyumu.

Avcıkurt, C. ve Alpar, Ö. (2003). Turizmin bölgesel ekonomik kalkınmadaki rolü ve Eğridir ilçesi örneği. Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 44, No: 522, 48-59.

Bakırcı, M. (2002). Ekoturizm. T.C. Turizm Bakanlığı, Turizm Şurası Bildirileri, II. Cilt, Ankara.

Bayasen, D., Özkök, F. ve Sünnetçioğlu, S. (2020). Covid-19 pandemisi sonrası turistlerin ekoturizm hakkındaki görüşlerinin değerlendirilmesi. Journal of Recreation and Tourism Research /JRTR, 7(4), 528-550.

Çağatay, A., Yurdaer, M. ve Kırış, R. (2002). Ekoturizm İçin Mekan ve Yerel Toplulukların Katılımının Planlanması. T.C. Turizm Bakanlığı, 2. Turizm Şurası Bildirileri, Sh: 205, Ankara.

Demir, C. ve Çevirgen, A. (2006). Turizm ve Çevre Yönetimi Sürdürülebilir Gelişme Yaklaşımı. Nobel Yayın Dağıtım, Sh: 86, Ankara.

Eralp, Z. (1974). Turizmin Toplumsal Değişme Sosyal Ekonomik Etkisi, AÜ Siyasal Bilgiler Fakültesi Yayınları, Ankara.

Erdoğan, N. (2003). Çevre ve (Eko)turizm. Pozitif Matbaacılık, Ankara.

Ertaş, Ş. (2017). Konya Akşehir taş medresesinin taş eserler müzesine dönüşümü. Süleyman Demirel University JASA, e- ISSN:2548-0170, 2(2): 1-17.

https://www.aksehirtb.org.tr/sayfa-aksehir-turizmi-24, (Erişim Tarihi: 05.01.2022).

https://www.iklimhaber.org/pandemiden-sonra-cok-daha-fazla-insan-ekoturizmi-tercih-edecek/, (Erişim tarihi: 20.07.2021).

Kan, M. (2011). Yerel Düzeyde Ekonomik Kalkınmada Coğrafi İşaretlerin Kullanımı Ve Etkisi: Akşehir Kirazı Araştırması. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kaypak, Ş. (2012). Ekolojik turizm ve sürdürülebilir kırsal kalkınma. KMÜ Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi, ISSN: 1309-9132, 14(22): 11-29.

Kocataş, M. (2011). Akşehir' De Bulunan Tarihi Yapıların Tipolojisi Üzerine Bir Araştırma. (Yüksek Lisans Tezi). T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yapı Eğitimi ABD, Isparta.

Kuter, N. ve Ünal, H.E. (2009). Sürdürülebilirlik kapsamında ekoturizmin çevresel, ekonomik ve sosyo-kültürel etkileri. Kastamonu Univ. Journal of Forestry Faculty, 9(2): 146-156.

Öztaş, K. ve Karabulut, T. (2007). Turistik destinasyon oluşturma potansiyeli açısından göller yöresinin önemi. Selçuk Üniversitesi Karaman İ.İ.B.F. Dergisi, 12(9): 128-137.

Rahemtulla, Y.G. ve Wellstead, A.M. (2001). Ecotourism: Understanding Competing Expert and Academic Definitions. Infor. Report Nor-X-380, Canada.

Selimoğlu, Ö. (2004). Dünyada ve Türkiyede Ekoturizm. İstanbul Ticaret Odası, Etüt ve Araştırma Şubesi, Sh: 21.

T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. (2021). Alternatif Turizm Kavramı ve TR72 Bölgesi Alternatif Turizm Potansiyeli. Ortadoğu Kalkınma Ajansı, Sh 90.

Tekin, M. ve Kasalak, M.A. (2014). Ekoturizm girişimciliğinin bölgesel kalkınmadaki rolü. Selcuk University Journal of Institute of Social Sciences, 32, 129-136.

Tutcu, A. (2021). Ekoturizm ve Türkiye' nin ekoturizm potansiyelinin değerlenlendirmesi. Atlas Ulusal Sosyal Bilimler Dergisi, ISSN: 2602-4128, 5(6).

Türkiye Turizm Stratejisi (2023). (2007). Kültür ve Turizm Bakanlığı, Ankara.

Yılmaz, E. (2005). Analitik hiyerarşi süreci tekniği ve orman kaynakları planlamasına uygulanması örnekleri. Doa Dergisi, 11:1-33.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 21



Tedrici Azalan Sıcaklığın *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın Yumurta Açılımına Etkileri

(Rahile Öztürk)

Tedrici Azalan Sıcaklığın *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın Yumurta Açılımına Etkileri

Rahile Öztürk
Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Konya,
E-mail: rozturk@selcuk.edu.tr

1. Giriş

Giderek artan dünya nüfusu beslenme problemini de beraberinde getirmektedir. Bu sebeple, besin kaynaklarının ve bu kaynaklardan elde edilen besin maddelerinin en iyi şekilde kullanılması ve korunması gerekir. Besin kaynak ve maddelerinin zararlılara karşı korunmasında kimyasal, fiziksel ve kültürel mücadele yöntemleri yanında biyolojik mücadele yöntemleri de önemli bir rol oynar.

Günümüzde kimyasal maddelerin oluşturduğu bir okyanus içinde yaşamaktayız. Bilinçsiz uygulanan kimyasal mücadele ile kanserojen, teratojen ve mutajen olan kimyasalların bu okyanustaki birikimi giderek artmaktadır. Denetimsiz ve düzensiz kullanım, zaman içinde zararlının direnç kazanmasına sebep olarak, dozun her geçen gün daha da arttırılmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak hem çevre kirlenmesi hızlanmakta hem de ekonomik kayıp artmaktadır.

Doğal dengenin özüne karşı olan kimyasal mücadele yönteminin ortaya çıkardığı sorunlar karşısında, diğer mücadele yöntemlerine yönelme zorunluluğu doğmuş ve "Birleşik Zararlı Yönetimi (Integrated Pest Management)" (IPM) denilen yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemin amacı, pestisit kullanımını en aza indirmek, tüm kontrol olanaklarını araştırmak ve zararlıların doğal düşmanlarından en üst düzeyde yararlanmaktır "Biyolojik Mücadele" bu yöntem içinde önemli bir yere sahiptir.

Biyolojik mücadele; zararlı organizmalara karşı o türlerle beslenen ya da türlerin üzerinde yetişen canlı organizmaların kullanılması şeklinde tarif edilebilir. Pek çok zararlı, doğada kendi zararlısı ile belirli bir denge içerisinde yaşar, fakat insanın doğaya müdahalesi bu dengeyi olumsuz etkilemektedir. Biyolojik mücadele, doğal denge bozulmadığı sürece kendi halinde gelişir, dayanıklılık problemi oluşturmaz. Biyolojik mücadelede zararlıyı baskılamak amacıyla kullanılan tür, biyolojik mücadele ajanı olarak isimlendirilir. Biyolojik mücadele ajanı olarak kullanılacak türün biyolojik özelliklerinin ve konağı ile olan ilişkilerinin bilinmesi gerekir.

Doğal düşmanların en uygunu, en az risk taşıyanı ve en spesifik etki yapanı parazitoidlerdir. Parazitoidlerin çoğalması konağa bağlı olduğundan, konak sayısındaki artış parazitoid sayısını arttırmakta, konak sayısındaki azalma ise parazitoid sayısını azaltmaktadır. Bu şekilde konak ve parazitoid arasında belli bir denge sağlanmış olmaktadır.

Parazitoidlerde; gelişen birey konağı öldürür, bu özellikleri ile parazitoidler daha çok predatörlere benzerler. Parazitoidler sadece ergin öncesi evrede parazittirler ve çoğunlukla konakları ile aynı taksonomik sınıfa sahiptirler. Ergin öncesi gelişimlerini konaklarının içinde ya da üzerinde tamamlarlar ve konakları üzerinde morfolojik bozukluğa neden olmazlar.

Bu çalışmada kullanılan *Pimpla turionellae* L. Hymenopter soliter endoparazitoid bir türdür. Ergin parazitoid dişi, konağını felçleştirdikten sonra yumurtalarını konak içine bırakır ve bu yumurtalardan çıkan larvalar konak materyali ile beslenir. Larval gelişimini tamamlayan parazitoidler, sonraki gelişim evreleri olan prepup ve pup evrelerini de tamamladıktan sonra ergin olarak konaktan ayrılır.

Endoparazitoid türler, son zamanlarda oldukça önem kazanan biyolojik mücadele çalışmalarında, biyolojik mücadele ajanı olarak kullanılma özelliğine sahiptirler.

P. turionellae' nın laboratuvar şartlarında yetiştirilmesinde, konak olarak kullanılan büyük balmumu güvesi (kovan güvesi), *Galleria mellonella* L. Lepidoptera ordosu, Pyralidae familyasına mensup arıcılıkta peteklere zarar veren, ekonomik yönden zararlı bir türdür. Güvenin larvaları, polen ve petekle beslenerek arı kovanlarına büyük zarar verirler.

Biyolojik mücadele çalışmalarında parazitoid bir türün kullanılabilmesi için o türün laboratuvar şartlarında kitle halinde yetiştirilmesi gerekmektedir. Kullanılacak parazitoidin laboratuvar şartlarında kitle kültürünün elde edilebilmesi için, konağın uygun evresinin düşük sıcaklıkta bekletilerek saklanması yöntemi uygulanmakta ve böylece konak ile parazitiodin eş zamanlı yetiştirilmesi ve çoğaltma uygunluğu sağlanmış olmaktadır. Bu yöntemin uygunluğu için, düşük sıcaklığa bırakılan böceklerin bu yöntemden ne derece etkilendikleri, fizyolojik ve biyokimyasal adaptasyonlarının ne şekilde olduğu, bu adaptasyonların gelişim ve verimi nasıl etkilediği ve gelecek nesillerin üzerindeki etkileri gibi önemli konular üzerinde araştırmalar yapılmalıdır.

Düşük sıcaklığa karşı gösterdikleri direnç nedeniyle, böcekleri saklama yöntemi olarak düşük sıcaklıktan faydalanmak mümkündür. Ancak düşük sıcaklığın zamana bağlı olarak böceğin fizyolojik ve biyokimyasal yapısında

olumsuz etkilerinin olabileceği düşünülerek uygun sakama süresinin tespit edilmesi gerekmektedir.

Böceklerde düşük sıcaklığa bağlı olarak gelişen bazı koruyucu mekanizmalar mevcuttur. Kış mevsiminin başlangıcında böcek hemolenfinin protein miktarında artış ve spesifik düşük sıcaklık proteinlerinin sentezlendiği tespit edilmiştir. Polioller de denen düşük molekül ağırlıklı karbohidratların sentezlenmesi de düşük sıcaklığa karşı oluşturulan bir diğer değişikliktir. Polioller hücresel membranların stabilizasyonunun sağlanmasının yanı sıra, osmotik basıncı ve total tuz miktarını azaltarak böceği düşük sıcaklığın olumsuz etkilerine karşı korurlar.

Biyolojik mücadelede kullanılacak parazitoidlerin kitle halinde üretilmesi amacı ile düşük sıcaklıkta saklama yönteminin uygunluğu ve etkileri ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Parazitoid türlerin düşük sıcaklığa maruz bırakıldığı çalışmaların sonucunda, erginleşme oranının, eşey oranının, ergin hayat uzunluğunun ve yumurta veriminin önemli ölçüde etkilendiği gözlenmiştir.

P. turionellae türünün farklı evrelerine düşük sıcaklığın etkileri ile ilgili de bazı çalışmalar yapılmıştır. Pup evresine +4ºC ve -8ºC' nin etkilerinin incelendiği bir çalışmada, +4ºC' de tutulan pupların % 80- 90 oranında erginleştiği, -8ºC' de tutulan pupların ise öldüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, +4ºC' de belirli süreler halinde tutulan puplarda zamana bağlı olarak glikojen miktarlarında azalma olduğu görülmüştür. Bu durum, düşük sıcaklığa karşı gösterilen direnç olarak açıklanmıştır.

P. turionellae pup ve erginlerine düşük sıcaklık (+4ºC) uygulaması sonrasında, dişilerde yumurta veriminin düştüğü de başka bir çalışma ile gösterilmiştir.

Sıcaklığın büyüme ve gelişme üzerine etkileri, böcek fizyolojisinde çalışılan en ilgi çekici konulardan birisidir. Sıcaklık bir organizmanın yaşamında önemli etkilere sahiptir ve her bir organizma farklı sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Sıcaklıkta meydana gelen değişiklikler, böceğin metabolizmasının işlevini, üreme kapasitesini, beslenme alışkanlıklarını ve bunlara bağlı olarak da yayılışını etkilemektedir.

Böceklerde düşük sıcaklığa bağlı olarak çeşitli fizyolojik değişiklikler meydana gelir ve bunlar da böceğin gelişimini ve üremesini etkiler. Ergin böceklerdeki diyapoz olayı üreme işlevi ile ilgili olup, genelde dişi böceklerdeki ovaryum gelişmesinin duraksaması anlamına gelmektedir.

Düşük sıcaklığın (+4 ve 10°C) *P. turionellae*' nın konak içindeki gelişimine, yumurta verimine ve eşey oranına etkilerinin incelendiği bir çalışmada, uygulama süresi arttıkça parazitoidin erginleşme süresinin

uzadığı, yaşam süresinin kısaldığı, yumurta veriminin düştüğü ve erkek oranın arttığı gözlenmiştir. Cinsiyet oranı da, üreme kapasitesini doğrudan ilgilendirmesi nedeniyle, parazitoidin hem doğadaki etkinliğinde hem de kitle üretiminde önemli rol oynamaktadır. Kitle üretimi sırasında sadece ya da oransal olarak daha çok erkek bireylerin meydana gelmesi istenmeyen bir durumdur.

Biyolojik mücadele çalışmalarında kullanılacak olan parazitoid türlerin düşük sıcaklıkta bekletildikten sonra erginlerinin yumurta verimi ve bıraktıkları yumurtaların açılma oranlarının yüksek olması arzu edilen bir özelliktir. Kışlama döneminde maruz kalınan düşük sıcaklıkların ya da sıcaklık ekstremleri arasındaki farkın artmasının *Sitona crinitus* (Herbst.) (Coleoptera: Curculionidae)' un "preovipozisyon" süresini arttırıcı etkisi olduğu düşünülmektedir.

Pup evrede uygulanan tedrici azalan sıcaklığın *P. turionellae*' nın yumurta verimine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, 4°C' de bekletme süresinin uzamasının olumlu etki yaptığı ve yumurta verimini arttırdığı belirlenmiştir.

Düşük sıcaklığın yumurta verimine olumsuz etkilerinin muhtemel üç nedeninin olabileceği düşünülmektedir. Bunlar;

1. Ergin öncesi evrede dokularda donmanın olabileceği, spermatogenezin yavaşlayacağı ve kısır erkeklerin oluşabileceği belirtilmektedir.

2. Su kaybı ve kuruma, dişilerde kısırlığa veya yumurta veriminde azalmaya neden olabilir.

3. Düşük sıcaklığa ergin öncesi evrelerinde maruz bırakılan bireyler kaynaklarını kullanmaya devam eder ancak beslenemediği için aç kalabilirler.

Yapılan bir çalışmada, *P. turionellae* dişi pupları düşük sıcaklıkta (+4ºC) tutulmuş ve çıkan erginlerin yumurta verimi ve yumurta açılma oranları araştırılmıştır. Düşük sıcaklığa bağlı olarak parazitoitin maksimum yumurta verimi düşmüş ve maksimum yumurta bırakma günü 23. günden 28. güne kaymıştır. Düşük sıcaklığın yumurta açılma oranları üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Sonuçlar, *P. turionellae*' nın pup evresinde ve ergin olarak düşük sıcaklıkta 30 gün saklanabileceğini göstermiştir.

2. Materyal ve Metod

P. turionellae' nın konak türü olan *G. mellonella*' nın kültürü, yarı sentetik besinde, ağzı tülbentle kaplı cam kavanozlar içinde yetiştirilmiştir. Besin konulan her bir cam kavanoza yaklaşık 50 adet *G. mellonella* yumurtası eklenmiş ve 29±1ºC, %60±5 bağıl nem ve karanlık şartlarında

gelişmeye bırakılmıştır. Kavanozlarda gelişen son evre larvalar alınarak içinde beyaz pelür kağıtları bulunan beherlere konulmuş ve beherlerin ağzı tülbent ile kapatılarak, aynı şartlarda, pup evresine geçmeleri sağlanmıştır. Elde edilen konak pupları, *P. turionellae* erginlerinin bulunduğu kafeslere bırakılmış ve parazitlenmeleri sağlanmıştır. Yaklaşık 16- 20 gün sonra konak puplarından çıkan ergin parazitoidler stok kültürün devamında ve deney gruplarının oluşturulmasında kullanılmıştır.

P. turionellae stok kültürü, kafesler içinde, 25±1°C, % 60±5 bağıl nem ve doğal fotoperiyot şartlarında, % 50 bal çözeltisi ve üç günde bir konak pupu ile beslenerek yetiştirilmiştir. Parazitlenen konak puplarından elde edilen dişi parazitoidlerden bir kısmı, çiftleştikten sonra, deney gruplarını oluşturmak üzere, beherlere konulmuştur. Yedinci günden itibaren verimli olup olmadıklarının kontrolü için yumurta bırakmaları sağlanmıştır. Parazitlenen konak pupları açılarak yumurtaları sayılmış ve yumurtaların açılmaları kontrol edilmiştir. Böylece verimli oldukları tespit edilen dişiler, ayrı ayrı beherlere alınarak deneylerde kullanılmıştır. Yaşları 20 günü tamamlayan dişi bireyler deneyler için kullanılmamıştır.

Eşit büyüklükteki konak pupları ayrılarak dişilerin bulunduğu beherlere, her dişiye 2 adet pup düşecek şekilde konulmuş ve pupların dişiler tarafından parazitlenmesi sağlanmıştır. Parazitleme günaşırı olacak şekilde yaptırılmıştır. Parazitlenen puplar kağıt bardaklara konulmuş ve sırasıyla 25, 20, 15 ve 10°C' lerde 3' er gün, 4°C' de 2, 3, 4 ve 5' er gün olacak şekilde ayarlanmış inkübatörde bekletilmiştir. 4°C' de bekletme sürelerinin farklılığına göre ayarlanan uygulama gruplarının her biri 60 bireyden oluşturulmuştur ve her bir çalışma grubu dört kez tekrarlanmıştır. Tedrici azalan sıcaklığa maruz bırakılan parazitlenmiş puplar, uygulama sonucunda inkübatörden alınarak 25°C ye konulmuş ve ergin oluşumuna kadar bekletilmiştir. Erginleşen bireyler ayrı ayrı tartılmış ve her biri ayrı beherlere konulmuştur. Çıkan dişilerin çiftleştirilmiş ve bu dişilere, erginleşmelerinin 7. gününden itibaren, gün aşırı olmak üzere, konak pupu verilerek parazitlemeleri sağlanmış ve ergin yaşamları boyunca bu işleme devam edilmiştir. Parazitlenen puplar, 24 saat sonra, %0.8' lik NaCl çözeltisi bulunan petri kaplarında dissekte edilmiş ve bırakılan yumurtalar sayılmıştır. Böylece düşük sıcaklık uygulaması sonrasında elde edilen dişilerin ömür boyu bıraktıkları toplam yumurta sayıları belirlenerek verimleri tespit edilmiştir. Ayrıca bu yumurtaların açılım oranları da gözlenmiştir.

Aynı işlemler, tedrici azalan sıcaklık uygulaması olmadan, parazitlemeden itibaren ergin çıkışına kadar pupların 25°C' de bekletilmesiyle kontrol grubu için yapılmıştır. Her bir kontrol grubu da 60 bireyden oluşturulmuştur ve dört tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Tedrici azalan sıcaklığa bağlı olarak gruplar arasında meydana gelen değişimler Tek Yönlü Varyans Analizi SPSS 15.0 ile karşılaştırılmıştır. Yüzde olarak hesaplanan değerler varyans analizlerinden önce arksinus karekökleri alınmak suretiyle normalleştirilmiştir. Ortalamalar arası farklar Tukey gerçekten anlamlı farklılık (Tukey HSD) testleri ile belirlenmiştir. Değerlendirmelerde anlamlılık düzeyi α=0.05 olarak esas alınmıştır.

3. Bulgular

Tedrici azalan düşük sıcaklık uygulaması sonrası çıkan dişi parazitoidlerin yumurta verimi Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1: Tedrici azalan düşük sıcaklık uygulaması sonrası çıkan dişi parazitoidlerin yumurta verimi

Süre[z]	Bırakılan Yumurta Sayısı[xy]
0	18,58±0,99a
2	9,85±0,97b
3	11,19±1,03b
4	13,31±1,36b
5	12,53±1,16b

[x] Değerler her biri 60 bireyden oluşan 4 tekrarın ortalamasıdır.

[y] Aynı sütunda aynı harfe sahip gruplar (a-b) birbirinden farksızdır.(P>0,05)

[z] "0" kontrol grubu (sürekli olarak 25ºC' de tutulmuştur), 2-3-4-5; deney gruplarına ait pupların 25ºC' de 3 gün, 20ºC' de 3 gün, 15ºC' de 3 gün, 10ºC' de 3 gün tutulduktan sonra 4ºC' de bekletilme süreleridir (gün).

(ANOVA) ikili karşılaştırma testlerinden Tukey Testi uygulandı.

Düşük sıcaklık uygulamasına bağlı olarak bütün uygulama gruplarındaki dişi parazitoidlerin yumurta veriminde, kontrol grubuna göre bir azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca, düşük sıcaklık uygulamasının artışına bağlı olarak bütün uygulama gruplarındaki dişi parazitoidlerin bıraktığı yumurtaların açılım yüzdelerinde, kontrol grubuna göre bir azalma olduğu, ama gruplar arasında bırakılan yumurtaların açılımı bakımından istatistiksel bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Zararlı böcek türlerine karşı yapılan kimyasal mücadelenin insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilerinin olması sebebiyle, günümüzde önemi oldukça artan biyolojik mücadelenin uygulanabilmesi için parazitoidlerin düşük sıcaklıkta bekletilerek biriktirilmesi uygun bir yöntem olarak karşımıza

çıkmaktadır. Bu şekildeki düşük sıcaklık çalışmalarında, düşük sıcaklıkta bekletildikten sonra erginlerin yumurta verimi ve bıraktıkları yumurtaların açılma oranlarının yüksek olması arzu edilen bir özelliktir. Bu çalışmada, parazitlenmiş pupların 4°C' de 2, 3, 4 ve 5' er gün bekletilmesi sonucunda meydana gelen dişilerin bıraktıkları yumurtaların açılım yüzdeleri sırası ile 89.12, 87.09, 84.00 ve 79.81 olarak bulunmuştur. Kontrol grubu (92.85) ile karşılaştırıldığında bu değerler arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı olmadığı için çalışmamızın sonuçları, *P. turionellae'* yı biyolojik mücadelede kullanmak amacıyla yeterli sayıda ve kitle halinde üretebilmek için düşük sıcaklıkta bekletmenin uygun bir saklama yöntemi olabileceğini, doğal şartlara benzerliği ve böceği soğuğa alıştırması açısından daha olumlu sonuçlar verdiğinden özellikle tedrici azalan düşük sıcaklığın tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Biyolojik mücadeledeki başarı, her şeyden önce, konak ve parazitoide ait biyolojik özelliklerin, konak ile parazitoid arasındaki davranışsal ve fizyolojik ilişkilerin, bu ilişkilerde etkili olan fiziksel, kimyasal ve mekanik etkileşimlerin bilinmesine bağlıdır. Biyolojik mücadele uygulamalarında, kullanılacak parazitoidlerin ergin hayat uzunluğu ve verimini etkileyen faktörlerin bilinmesi, bunların hem toplu üretimlerinde, hem de bunlarla biyolojik mücadelede başarıya ulaşmada önemli bir faktördür.

Biyolojik mücadele ajanı olarak parazitoid bir türün kullanılabilmesi için laboratuvar şartlarında yeterli sayıda, kitle halinde üretilmesi gerekmektedir. Fakat kısa bir süre içerisinde kitle halinde üretim oldukça zordur. Bunun için türün biyolojisinin ve fizyolojisinin iyi bilinmesi ve uygun bir saklama yönteminin bulunması gerekmektedir. Laboratuvar çalışmalarında, konak ve parazitoid kültürünün aynı anda eşit miktarda olması her zaman mümkün değildir. Bu nedenle, çok sayıda konak böcek elde edilmesi durumunda, yeterli dişi parazitoid mevcut değil ise parazitlemenin ertelenmesi amacıyla konak böceğin uygun evresinin düşük sıcaklıkta saklanması iyi bir metot olabilir.

Böceklerin düşük sıcaklıklara direnç gösterebilmeleri özelliklerinden yararlanılarak düşük sıcaklıkta bir süre bekletme yöntemi ile elde edilen yeterli sayıdaki parazitoid ile etkin bir mücadele gerçekleştirilebilir.

Uygulanan düşük sıcaklık derecesinin yanında, uygulama süresi de böceklerin gelişimi ve ömür uzunluğu üzerinde önemli etkiye sahiptir. Düşük sıcaklığa maruz kalma süresinin uzamasının, parazitoidlerin yaşamları üzerinde olumsuz etkiler yaptığı bilinmektedir. Bunun için de, düşük sıcaklık uygulamasının böceğin yaşam şartlarını, fizyolojisini, yumurta verimini ve

yumurta açılımını etkileyeceği göz önüne alınarak en uygun düşük sıcaklık derecesi ve uygulama süresi tespit edilmelidir.

Yapılan bir çalışmada, *Dinarmus basalis* (Hymenoptera: Pteromalidae) 15, 20, 25, 30 ve 35°C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta yetiştirilerek dişilerin yaşam uzunluğu ve yumurta verimi incelenmiştir. Dişilerin gelişme süresinin sıcaklık artışı ile kısaldığı, yumurta veriminin ise düşük sıcaklık derecelerinde daha az olduğu tespit edilmiştir.

Biyolojik mücadele ajanı olan *P. turionellae*' nın laboratuvar şartlarında kitle halinde üretilebilmesi için düşük sıcaklık ile ilgili birçok çalışma yapılmış, uygun yetiştirme şartları bulunmaya çalışılmıştır. *P. turionellae* puplarının +4°C de 1 ay süre ile bekletilmesi sonucu 25°C' ye konulduklarında, pupların 2- 6 gün içinde % 80- 90 oranında ergin oldukları ve morfolojik anormalliğe rastlanmadığı görülmüştür.

Soğuğa maruz bırakma süresi uzadıkça ergin dişlerde yumurta verimi azalmaktadır. Bizim çalışmamızda da, tedrici azalan sıcaklık uygulanan tüm gruplardaki dişi parazitoidlerin yumurta veriminde kontrol grubuna göre bir azalma tespit edilmiştir. Ama gruplar arasında bırakılan ortalama yumurta sayısı bakımından istatistiki bir fark yoktur. Bırakılan en düşük yumurta sayısı, 4°C' de 2 gün bekletilen grupta görülmektedir. 4°C' de bekletme süresinin uzamasıyla bu sayıda artış olmuştur.

Pup evrede uygulanan tedrici azalan sıcaklığın *P. turionellae*' nın yumurta verimine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, düşük sıcaklıkta (4°C) bekletme süresinin uzamasının olumlu etki yaptığı, ergin çıkış yüzdesini arttırırken yumurta veriminin de daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızla karşılaştırıldığında, bu sonuç *P. turionellae*' nın larval evresinin düşük sıcaklıktan daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Değişik parazitoid türleriyle yapılan çalışmalarda ergin parazitoid veriminin, oğul döldeki eşey oranının ve dişi parazitoidlerin parazitleme gücünün; parazitoid yaşına, etkilediği konağın türüne, konak evre/ evrelerine, konağın daha evvel parazitlenmiş olup olmamasına, dişinin bıraktığı yumurta sayısına, ergin olduktan sonra konağı bulma zamanına, konak bolluğuna, besin miktarına ve özellikle de sıcaklığa bağlı olarak değiştiği ortaya konmuştur. Parazitoid verimi biyolojik mücadele için çok önemlidir. Farklı koşullar altında, parazitoitin bu biyolojik ve fizyolojik özelliklerinin belirlenmesi, laboratuvar şartlarında parazitoidlerin kitlesel üretiminde ve biyolojik mücadele uygulamalarında başarıya ulaşmanın temel unsurudur.

Sonuç olarak, zararlı böcek türlerine karşı yapılan kimyasal mücadelenin insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilerinin olması sebebiyle, günümüzde önemi oldukça artan biyolojik mücadelenin uygulanabilmesi için

parazitoidlerin düşük sıcaklıkta bekletilerek biriktirilmesi uygun bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çalışmamızın sonuçları, *P. turionellae'* nın biyolojik mücadelede kullanmak amacıyla yeterli sayıda ve kitle halinde üretebilmek için düşük sıcaklıkta bekletmenin uygun bir saklama yöntemi olabileceğini ve özellikle de tedrici azalan düşük sıcaklığın tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. Doğal şartlara benzerliği ve böceği soğuğa alıştırması açısından, düşük sıcaklık uygulamasının tedrici olarak yapılması daha olumlu sonuçlar vermektedir.

Teşekkür: Bu çalışmayı 08101017 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Adıyaman, N. ve Aktümsek, A. (1996). Pup ve ergin evrede uygulanan düşük sıcaklığın *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae) dişilerinin yumurta verimine etkileri. Tr. J. Of Zoology, 20, 1-5.

Akbulut, S. (2000) Küresel ısınmanın böcek populasyonları üzerine muhtemel etkileri. Çev. Kor., 9 (36), 25-27.

van Baaren, J.V., Outreman, Y. and Boıvın, G. (2005). Effect of low temperature exposure on oviposition behaviour and patch exploitation strategy in parasitic wasps. Animal Behaviour, 70, 153-163.

Bale, J.S. (1987). Insect cold hardiness: freezing and supercoolling an ecophysiological perspective. J. Insect Physiol., 33(12): 899-908.

Bronskıll, J.K. (1961). A cage to simplify of the greater wax moth, *Galleria mellonella* (Pyralidae). J. Lep. Soc., 102-104.

Bursell, E. (1974). The Physiology of Insecta. Rockstein, M. (ed.). Academic Press, New York., 2: 2-36.

Danks, H.V. (1978). Modes of seasonal adaptation in the insects. I. Winter survival Can. Entomol., 110, 1167-1205.

De Kort, C.A.D. (1990). Thirty- five years of diapause research with the Colorado potato beetle. Entomol. Exp. Appl., 56:1- 13.

De Loof, A. and De Wilde, J. (1970). The relation between haemolymph proteins and vitellogenesis in the Colorado beetle, *Leptinotarsa decemlineata*. J. Insect Physiol., 16, 157-169.

Elad, Y. and Shtienberg, D. (1995). *Botrytis cinerea* in greenhouse vegetables: chemical, cultural, physiological and biological controls and their integration. Integrated Pest Management Reviews, 1: 15-29.

Ergin, E., Er, A., Uçkan, F. ve Rivers, D.B. (2007). Effect of cypermethrin exposed hosts on egg- adult development time, number of offspring, sex ratio, longevity, and size of *Apanteles galleriae* Wilkinson (Hymenoptera: Braconidae). Belg. J. Zool., 137 (1): 27-31.

Grenier, S., Delobel, B. and Bonnot, G. (1986). Physiological considerations of importance to the success of in vitro culture: an overview. J. Insect Physiol., 32 (4), 403-408.

Gül, M. ve Gülel, A. (1995). Parazitoid *Bracon hebetor* (Say) (Hymenoptera: Braconidae)' un biyolojisi ve konak larva büyüklüğünün verim ve eşey oranı üzerine etkisi. Tr. J. of Zoology, 19, 231-235.

Gündüz, E.A., Gülel, A. ve Işıtan, Ö.V. (2008). İki konukçu türün, larva ektoparazitoiti *Bracon hebetor* (Say, 1836) (Hymenoptera: Braconidae)' da protein, lipit ve glikojen miktarlarına etkisi. Turk. Entomol. Derg., 32 (1): 33-42.

Hansen, T. (1980). Glycerol content insects and cold- hardiness in freze tolerant insects. Eesti NSV Tead, Akad. Tiom. Biol., 29, 113-118.

Hill, T.A., and Foster, R.E. (2000). Effect of insecticides on the diamonback moth (Lepidoptera: Plutellidae) and its parasitoid *Diadegma insulare* (Hymenoptera: Ichneumonidae). J. Econ. Entomol., 93 (3): 763-768.

Hillocks, R.J. (1995). Integrated management of insect pests, diseases and weeds of cotton in Africa. Integrated Pest Management Reviews, 1: 31-47.

Islam, N., Islam W. and Mondal, K.A.M.S.H. (2005). Effect of temperature on life history characteristics of *Dinarmus basalis* (Rond.) (Hymenoptera: Pteromalidae), a parasitoid of *Callosobruchus maculatus* (F.). Entomon, 30:1, 47-55.

Jahan, M.S., Rahman, S.M. and Khan, M.A.R. (1995) Preservation of pupae of the uzifly, *Exorista sorbillans* Wiedemann (Diptera: Tachinidae) at low temperatures. Journal of the Asiatic Society of Banglades H. Science. 21:2, 243-247.

Jiang, N., Sétamou, M., Ngi- Song, A.J. and Omwega, C.O. (2004). Performance of *Cotesia flavipes* (Hymenoptera: Braconidae) in parasitizing *Chilo partellus* (Lepidoptera: Crambidae) as affected by temperature and host stage. Biological Control, 31, 155-164.

Kalyoncu, L., Üstüner, T. ve Aktümsek, A. (2005). Farklı sıcaklık derecelerinin *Galleria mellonella* (L.) puplarının açılma oranına etkileri. S Ü Fen Ed Fak Fen Derg., 26, 71-74.

Kaynak, E. (2010). Pup evrede uygulanan tedrici azalan sıcaklığın Pimpla turionellae L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın yumurta verimine etkileri. S.Ü. Fen. Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi, Sayfa: 1-30.

Kıvan, M. ve Kılıç, N. (2006). Çiftleşme ve parazitleme süreleri ile konukçu yumurta kümesi büyüklüğünün *Trissolcus semistriatus* Nees (Hymenoptera, Scelionidae)' un cinsiyet oranı üzerine etkisi. Trakya Üniv J Sci, 7 (1): 59-63.

Larentzaki, E., Powell, G. and Copland, M.J.W. (2007). Effect of temperature on development, overwintering and establishment potential of *Franklinothrips vespiformis* in the UK. Entomologia Experimentalis et Applicata, DOI: 10.1111/j. 1570-7458.2007.00556.x.

Leather, S.R. (1990). Life spain and ovarian dynamics of the pine beauty moth, *Pannolis flammea* (D&S): the effect of low temperatures after adult emergence on reproductive succsess. Physiological Entomol., 15, 347-353.

Nurullahoğlu, Z.Ü. ve Kalyoncu, L. (2000). Düşük sıcaklığın *Galleria mellonella* (L.) (Lepidoptera: Pyralidae) puplarının total lipid ve total yağ asidi yüzdelerine etkileri. S.Ü. Fen- Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 1: 91-93.

Nurullahoğlu, Z.Ü. ve Öztürk, R. (2006). Düşük sıcaklığın *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın konak içindeki gelişimine, yumurta verimine ve yağ asidi bileşimine etkileri. BAP Projesi.

Öncüer, C. (2000). Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları. Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, Aydın, 13: 379s.

Öznergiz, Ç.İ. (2006). Farklı besin ortamlarında yetiştirilen *Galleria mellonella* (Linnaeus) (Lepidoptera: Pyralidae) pupalarının, *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' nın eşey oranı ve ergin evreye ulaşma süresine etkileri. Ç.Ü. Fen. Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi, Sayfa: 1- 28.

Sak, O. ve Uçkan, F. (2009). Cypermethrinin *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)' nın puplaşma ve ölüm oranlarına etkisi. U. Arı Drg., 9 (3): 88- 96.

Salt, R.W. (1961). Principles of insect cold hardiness. Ann. Rev. Entomol. 6: 55-74.

Shulka, Y., Yadav, A. and Arora, A. (2002). Carcinogenic and cocarcinogenic potential of cypermethrin on mouse skin. Cancer Letters, 182: 33-41.

Soderlund, D.M. and Knipple, D.C. (1999). Knockdown resistance to DDT and pyrethroids in the house fly (Diptera: Muscidae): from genetic trait to molecular mechanism. Ann. Entomol. Soc. Am., 92 (6): 909-915.

Sokal, R.R. and Rohlf, F. J. (1995). Biometry. Freeman, San Francisco, CA.

SPSS Inc. (1999). SPSS 10.0 Statistics, SPSS, Chicago, IL.

Thompson, S.N. (1986). Nutrition and in vitro culture of insect parasitoids. Ann. Rev. Entomol., 31, 197-219.

Turlings, T.C.J., Scheepmaker, J.W.A., Vet, L.E.M., Tumlinson, J.H. and Lewis, W.J. (1990). Host contact foraging experiences affect preferences for host-related odor in the larval parasitoid *Cotesia marginiventris* (Cresson) (Hymenoptera: Braconidae). Journal of Chemical Ecology, 16,1577-1589.

Uçkan, F. ve Gülel, A. (1999). *Apanteles galleriae* Wilkinson (Hym; Braconidae)' un verim ve eşey oranına parazitoit- dişi eşdeğeri konak sayısındaki artışın etkileri. BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. 1(1).

Uçkan, F. ve Gülel, A. (2000). *Apanteles galleriae* Wilkinson (Hym.; Braconidae)' nin bazı biyolojik özelliklerine konak türün etkileri. Turk J Zool., 24,105-113, Ek sayı.

Uçkan, F. ve Gülel, A. (2001). The effects of cold storage on the adult longevity, fecundity and sex ratio of *Apanteles galleriae* Wilkinson (Hym.: Braconidae). Turk J Zool, 25, 187-191.

Uçkan, F. ve Gülel, A. (2002). Age- related fecundity and sex ratio variation in *Apanteles galleriae* (Hym., Braconidae) and host effect on fecundity and sex ratio of its hyperparasitoid *Dibrachys boarmiae* (Hym., Pteromalidae). J. Appl. Ent., 126 (10): 534-537.

Ulmer, B.J., Jacas, J.A., Peňa, J.E., Duncan, R.E. and Castillo, J. (2006). Effect of temperature on life history of *Aprostocetus vaquitarum* (Hymenoptera:Eulophidae), an egg parasitoid of *Diaprepes abbreviatus* (Coleoptera: Curculionidae). Biological Control, 39, 19-25.

Yanıkoğlu, A. (1990). Düşük sıcaklığın *Pimpla turionellae* L. (Hym.: Ichneumonidae) puplarının glikojen seviyelerine etkisi. C. Ü. Fen Edebiyat Fak. Fen Bil. Der.,13, 53-66.

Yıldırım, F. (2008). *Sitona crinitus*' un (Herbst.) yumurta verimi ve ömür uzunluğu üzerine araştırmalar. Trakya Univ J Sci, 9 (1): 47- 52.

INSAC New Trends in Natural and Engineering Sciences

CHAPTER 22



Investigation of Changes in Proximate Analysis and Calorific Values of Pure and Blended Samples of Olive Bagasse (*Olea Europea* L.) and Coal

(Tevfik Agacayak)

Investigation of Changes in Proximate Analysis and Calorific Values of Pure and Blended Samples of Olive Bagasse (*Olea Europea* L.) and Coal

Tevfik Agacayak
Konya Technical University, Department of Mining Engineering, Konya, Turkey.
E-mail:tagacayak@ktun.edu.tr

1. Introduction

The need for energy, the vast majority of which is obtained from fossil fuels, is increasing in proportion to the increasing population and industrialization. It is also known that coal, which is one of the fossil fuels, has a great contribution to world energy production. However, due to the decreasing coal reserves and environmental problems caused by fossil fuels, many biomasses are evaluated.

Substances such as agricultural wastes and animal wastes produced by photosynthesis directly or indirectly are called biomass (Sani et al. 2021). Due to their high thermochemical reactivity, they contain high volatile matter and high hydrogen/carbon (Mortari et al. 2018). In addition, it is seen that carbon dioxide emissions decrease when they are used as fuel with coal (Baul et al., 2018). It is known that potentially used biomass is an important energy source. However, it is very important to have information about the effect of coal and biomass mixtures on combustion efficiency and their calorific values (Agacayak, 2022; Idris et al. 2012).

In this book chapter, the studies on the analyses carried out using lignite coal from the Çorum-Dodurga region and olive bagasse obtained from an olive oil factory belonging to the Manisa-Soma region were mentioned.

2. Material and Method

In this study, olive bagasse was used as biomass material, while lignite was used as a coal sample. Coal sample was obtained from Çorum-Alpagut Dodurga region. The olive bagasse (*Olea Europea L.*) was taken from an olive oil factory in Manisa-Soma region. Samples were ground separately in the ball mill and sieved to a grain size of -200 microns. Samples were made ready for measurements by a coning and quartering method. Then, different mixtures of both samples were prepared by hand homogenization. The blends of olive bagasse and coal were prepared in the following ratios: 100% OB (pure material), 75% OB / 25% CL, 50% OB / 50% CL, 25% OB / 75% CL,

and 100% CL (pure material), where OB and CL represent olive bagasse and coal, respectively. Proximate analysis and calorific values of pure coal and olive bagasse samples were given in Table 1.

Table 1: Proximate analysis and calorific values of coal and olive bagasse samples.

Samples	**MC (wt%)**	**AC (wt%)**	**VM (wt%)**	**FC (wt%)**	**UHV (kcal/kg)**
Coal	22.80	13.19	21.14	42.87	5782
Olive bagasse	4.18	3.35	52.65	39.82	4557

Moisture content was determined according to ASTM standard D3173-03, ash was determined according to ASTM standard D3174-04 and volatile substance according to ASTM standard D3175-02.

To determine the thermal value, ASTM D 5865-11a standard has been applied (ASTM D 5865-11a 2011). The calorific values of samples of olive bagasse and coal were determined by a LECO brand AC-350 model oxygen bomb calorimeter, which was used to determine the heat of combustion of the samples. While measuring, approximately 1 g of dry coal was placed in the sample cup and contacted with the combustion wire. Then, the sample was placed on the high-pressure combustion grenade. The combustion was carried out in oxygen medium and the calorific value of the sample was calculated. The oxygen bomb calorimeter used during the analysis was shown in Figure 1.



Figure 1: Calorimeter measuring device.

3. Results and Discussion

3.1. Calorific values of pure and blended samples

The upper thermal values of the samples analysed by adiabatic oxygen bomb calorimeter (UHV-kcal / kg) revealed a clear indication of the energy contained in the samples. It was carried out in order to determine the energy content of coal and olive pulp and to compare with their blended samples in order to be able to predict potential applications in the subsequent process steps. Calorific values of coal, olive bagasse, and their blended samples were presented in Figure 2.

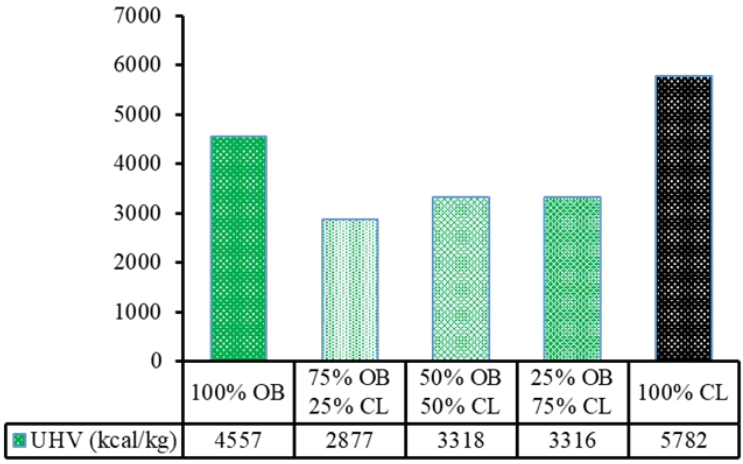


Figure 2: Calorific values of coal, olive bagasse, and their blended samples.

It is clearly seen in Figure 2 that pure olive bagasse has a high calorific value close to pure lignite. The calorific value of coal is 5782 kcal/kg, and the calorific value of olive bagasse is 4557 kcal/kg. The calorific value of the olive bagasse belong to Marmara Union Company in Turkey 4553 kcal/kg was measured by Karta et al., (2016). This value seems almost the same as our value.

As can be seen from Figure 2, it can be said that the calorific values of the mixes decrease compared to their pure substance, but it is possible to use them as fuel in these thermal values. It is observed that the calorific value is 3318 kcal/kg by using 50% of olive bagasse and coal blend. Particularly, the reduction of sulphur components in mixtures is of great importance for the environment. It is stated that the sulphur content of the olive bagasse is approximately 0.15% (Karta et al., 2016).

3.2. Proximate analysis of pure and blended samples

The moisture contents of original samples and blends were determined in accordance with ASTM-D3173-03 standards. As can be seen from Figure 3, while the moisture content of coal is high, it is seen that the moisture content decreases with the addition of biomass. This is clearly stated in the literature. Sodikin and Umar (2013), measured the moisture content of 80% coal and 20% bagasse blend as 15.59% in their study. It was stated that the coal sample contains 17.69% moisture and the olive bagasse contains 7.17% moisture.

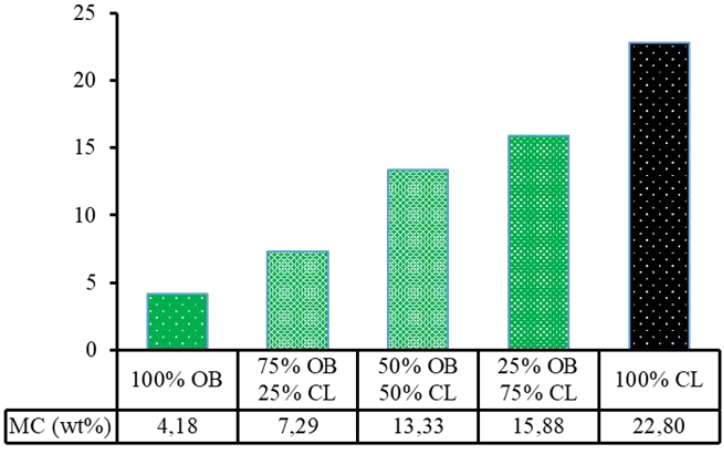


Figure 3: Moisture content of coal, olive bagasse, and their blended samples.

Ash contents were determined in accordance with ASTM-D3174-04 standards. It is seen that the ash content of the olive bagasse is 3.35%, while the ash content of the original coal is 13.19% (Figure 4). In short, it can be clearly said that the amount of ash decreases with the co-burning of agricultural wastes with fossil fuels (Steenari and Lindqvist, 1999). It is known that burning coal with biomass reduces greenhouse gases, NOx and SOx emissions (Martin et al., 2006; Haykiri-Acma and Yaman, 2008).

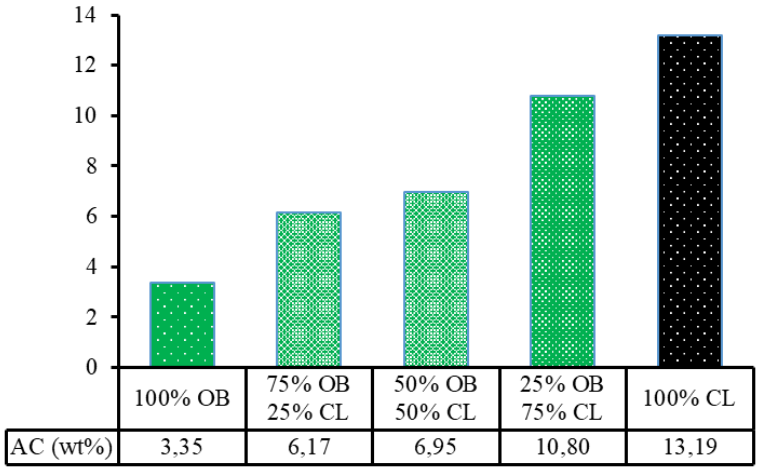


Figure 4: Ash content of coal, olive bagasse, and their blended samples.

The volatile matter contents of coal and olive bagasse mixtures were determined by applying ASTM-D3175-02 standards (Figure 5). It was observed that the amount of volatile content of biomass is higher than that of coal. Therefore, the (H/C) ratio is higher than coal. As a result, it can be said that it has high thermochemical reactivity (Chen et al. 2021). The important reasons why it is preferred as an energy source is that it tends to reduce CO_2 emissions. (Trif-Tordai and Ionel, 2011).

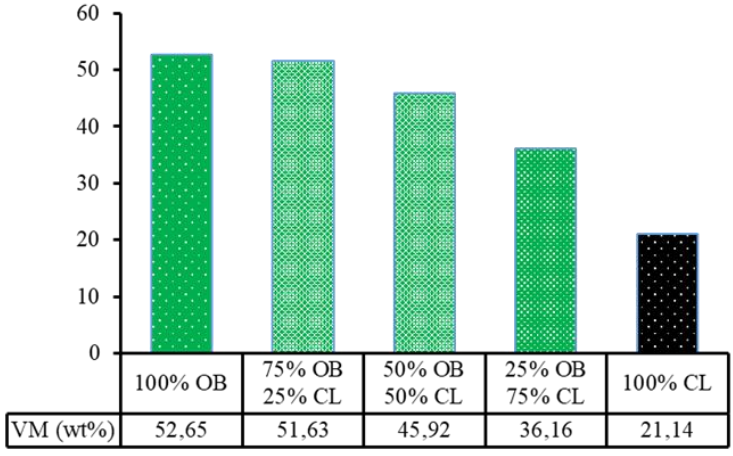


Figure 5: Volatile matter content of coal, olive bagasse, and their blended samples.

Fixed carbon percentages of the sample with known volatile matter and ash contents were calculated. The values found accordingly were given in the

figure below for each mixture (Figure 6). When Figure 6 was examined, it was determined that the fixed carbon contents of the mixtures were lower than both coal and olive bagasse samples. In short, it was seen that the percentage of fixed carbon increases with the decrease of volatile matter (Evcil, 2022).

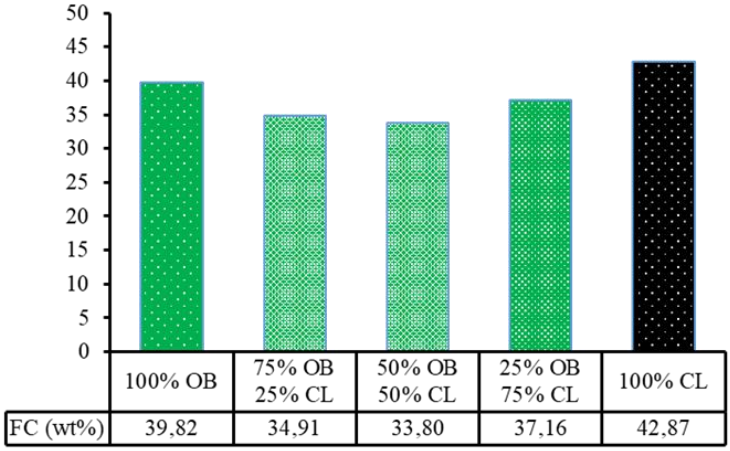


Figure 6: Fixed carbon content of coal, olive bagasse, and their blended samples.

4. Conclusion

In this book chapter, analyses and calorific value measurements were carried out on samples obtained from olive bagasse and coal blends. The calorific value of the blends decreased compared to coal. However, it was observed that carbon dioxide emission and sulphur content decreased. As the amount of biomass increased, the ash content decreased. Thus, it can be said that NOx and SOx emissions have decreased.

It was seen that the carbon content increases with the decrease of volatile substances. As a result, it has been revealed that the usability of olive pulp together with coal as a fuel is of great importance.

5. References

Agacayak, T. (2022). Investigation of co-combustion characteristics of olive bagasse, coal and their respective blends by thermogravimetric analysis (TGA). International Journal of Coal Preparation and Utilization, 1-14. doi:https://doi.org/10.1080/ 19392699. 2022. 2061473.

ASTM D 5865-11a. (2011). Standard test method for gross calorific value of coal and coke from coal. Philadelphia: ASTM.

Baul, T. K., Datta, D., & Alam, A. (2018). A comparative study on household level energy consumption and related emissions from renewable (biomass) and non-renewable energy sources in Bangladesh. Energy Policy, 114, 598-608. doi:https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.037.

Chen, Y., Gui, H., Xia, Z., Chen, X., & Zheng, L. (2021). Thermochemical and toxic element behavior during co-combustion of coal and municipal sludge. Molecules, 26(14), 4170. doi:https://doi.org/10.3390/molecules26144170.

Evcil, T. (2022). Atık Zeytin Küspesinin Değerli Ürünlere Dönüştürülmesi (PhD Thesis). https://scholar.google.com.

Haykiri-Acma, H., & Yaman, S. (2008). Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: a Turkish case study. Waste Management, 28(11), 2077-2084. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.08.028.

Idris, S. S., Abd Rahman, N., & Ismail, K. (2012). Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub-bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA). Bioresource technology, 123, 581-591. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.065.

Karta, M., Depci, T., Karaca, H., Onal, M., & Coskun, M. A. (2016). Co-liquefaction Behaviour of Elbistan Lignite and Olive Bagasse. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 44, No. 5, p. 052047). IOP Publishing.

Martín, C., Villamañán, M. A., Chamorro, C. R., Otero, J., Cabanillas, A., & Segovia, J. J. (2006). Low-grade coal and biomass co-combustion on fluidized bed: exergy analysis. Energy, 31(2-3), 330-344. doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.01.008.

Mortari, D. A., Torquato, L. D., Crespi, M. S., & Crnkovic, P. M. (2018). Co-firing of blends of sugarcane bagasse and coal. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 132(2), 1333-1345. doi:https://doi.org/10.1007/s10973-018-6996-2.

Sani, A., Savla, N., Pandit, S., Mathuriya, A. S., Gupta, P. K., Khanna, N., Babu, R. P., & Kumar, S. (2021). Recent advances in bioelectricity generation through the simultaneous valorization of lignocellulosic biomass and wastewater treatment in microbial fuel cell. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 48, 101572. doi:https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101572.

Sodikin, I., & Umar, D. F. (2013). Study on Ashes of Blended Coal-Biomass for Co-Firing System in A Coal Fired Boiler. Indonesian Mining Journal, 16 (1), 37-48. doi:https://doi.org/ 10.30556/ imj. Vol16.No1.2013.438.

Steenari, B. M., & Lindqvist, O. (1999). Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. Fuel, 78(4), 479-488. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00177-X.

Trif-Tordai, G., & Ionel, I. (2011). Waste biomass as alternative biofuel-Co-Firing versus Direct Combustion. *Alternative fuel*, 285-306, Croatia: InTech.

www.insackongre.com
insackongre@gmail.com