




**Fen Bilimleri ve Matematik
Alanında Araştırma Makaleleri**

Kitap Adı : Fen Bilimleri ve Matematik Alanında Araştırma Makaleleri
İmtiyaz Sahibi : Gece Kitaplığı
Genel Yayın Yönetmeni : Doç. Dr. Atilla ATİK
Kapak&İç Tasarım : Arzu ÇUHACIOĞLU
Sosyal Medya : Arzu ÇUHACIOĞLU
Yayına Hazırlama : Gece Akademi  Dizgi Birimi
Yayıncı Sertifika No : 15476
Matbaa Sertifika No : 42539
Matbaa Adı : GeceAkademi
ISBN : 978-625-7958-07-3

Editörler

Dr. Öğr. Üyesi Alkan ÖZTEKİN
Dr. Öğr. Üyesi Nil ERTEKİN BİNBAY
Dr. Öğr. Üyesi Aykut Demirçalı

The right to publish this book belongs to Gece Kitaplığı. Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission. Gece Akademi is a subsidiary of Gece Kitaplığı.

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir. Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz. Gece Akademi, Gece Kitaplığı'nın yan kuruluşudur.

Birinci Basım/First Edition ©ARALIK 2019/Ankara/TURKEY ©copyright



Gece Publishing
ABD Adres/ USA Address: 387 Park Avenue South, 5th Floor, New York, 10016, USA
Telefon/Phone: +1 347 355 10 70

Gece Akademi
Türkiye Adres/Turkey Address: Kocatepe Mah. Mithatpaşa Cad. 44/C Çankaya, Ankara, TR
Telefon/Phone: +90 312 431 34 84 - +90 555 888 24 26

web: www.gecekitapligi.com —
e-mail: geceakademi@gmail.com



**Fen Bilimleri ve Matematik
Alanında Araştırma Makaleleri**

İÇİNDEKİLER

TÜRKİYE'NİN ÇEVRE PERFORMANSININ “DAHA İYİ YAŞAM ENDEKSİ” ÜZERİNDEN İRDELENMESİ.....	5
ECE GÜLER, GAMZE YÜCEL İŞILDAR.....	5
ALLEE ETKİSİYLE ÇOKLU KESİRSEL MERTEBELİ LOTKA-VOLTERRA MODELİNİN KARARLILIK ANALIZI.....	25
BAHATDİN DAŞBAŞI.....	25
BCL-2 PROTEİN FAMİLYASINDAKİ ETKİLEŞİMLERİN MODELLENMESİNDE SACCHAROMYCES CEREVISIAE MAYASININ KULLANILABİLİRLİĞİ	43
BERNA KAVAKCIOĞLU YARDIMCI	43
YABANCI OT TOHUMLARINDA DORMANSİ	59
BETÜL AKIN*	59
MIKROALGAL LİPİTLERİN ÜRETİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN STRES KOŞULLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	73
DİLEK YALÇIN.....	73
KONTROLLÜ VE YAVAŞ SALIM GÜBRE SİSTEMLERİ.....	99
GÜLEN OYTUN AKALIN.....	99
BAKIR VE BAKIR+EDTA KARIŞIMLARININ ETKİSİNDE OREOCHROMIS NILOTICUS'UNKAN DOKUSUNDAKİ CU DÜZEYİ.....	114
GÜLBİN FİRİDİN, FERİT KARGIN	114
POLİPROPİLENİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİNDE ÖNEMLİ BİR KATKI MADDESİNİNİFİ: BETA (B) ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLER.....	132
MEHMET ARIF KAYA.....	132
BLOCH DENKLEMLERİNİN,NÜMERİK YÖNTEMLERLE ÇÖZÜMÜ	155
NİL ERTEKİN BINBAY*, HATİCE BUDAK GÜMGÜM.....	155
KÜMELEME ANALİZİNDE KÜME DOĞRULAMA YÖNTEMLERİ	185
SERPİL SEVİMLİ DENİZ.....	185
ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ AÇISINDAN HADAMARD KATSAYILI LİNEER DENKLEM SİSTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	197
E. TUĞBA AKYÜZ	197

**TÜRKİYE’NİN ÇEVRE
PERFORMANSININ
“DAHA İYİ YAŞAM ENDEKSİ”
ÜZERİNDEN İRDELENMESİ**

**BÖLÜM
1**

**Ece GÜLER¹,
Gamze YÜCEL İŞILDAR²**

¹ TÜRKAK; ece.ozturk@turkak.org.tr

² GAZİ ÜNİVERSİTESİ; akarakoc@gazi.edu.tr

Endüstriyel ve teknolojik gelişmelerle doğal kaynakların sınırsız kullanımı ve sanayileşme/kentleşme süreçlerinin yarattığı çevre kirliliği sorunları, 20. yüzyıla gelindiğinde küresel ölçekli çevresel kriz olarak kendini göstermiştir. Çevre kirliliğinin sınır tanımaması ve küresel niteliği, çözümlerin de küresel düzeyde ele alınmasını ve ülkeler arası çalışma ortaklığını zorunlu kılmaktadır. Diğer bir yandan, doğru politikaların oluşturulabilmesi için ülkelerin hem mevcut durumlarının hem de süreç içindeki ilerleme analizlerinin benzer göstergelere, ölçütlere dayanarak objektif bir şekilde yapılması gerekmektedir. Böylelikle ülkeler arası değerlendirmeler ile her bir ülkenin güçlü ve zayıf yönlerinin tespit edilmesi ve ona göre çözümler üretilebilmesi mümkün olacaktır. Bu noktada çevre sorunlarının belirli temel kriterler ve göstergelere dayanarak ölçülmesi ve elde edilen sonuçlar, giderek önem kazanmaktadır. Bu durum, hükümetlerin çevre politika ve uygulamalarında kendi vatandaşlarına olduğu kadar Dünya kamuoyuna da hesap verilebilirlik ilkesi doğrultusunda şeffaf olmasını gerektirmektedir. Küresel ölçekli ilgili çevresel endeksler, bu kapsamda ülkelerin performansını objektif olarak ortaya koymak için en uygun araçlardır. Buradan hareketle, bu çalışmada “daha iyi endeksi” ne göre, Türkiye’nin çevresel performansının analizinin yapılması amaçlanmıştır.

Çevre Sorunlarının Standardizasyonu

Çevre kirliliğinin meydana gelmesinde enerji üretimi ve endüstri gibi unsurlar etkin rol oynamaktadır. Günümüzde insanoğlunun bu unsurlardan vazgeçmesinin mümkün olmaması, çevre ve doğal kaynakların kontrollü ve planlı bir şekilde kullanımını gerektirdiği kadar çevre ve kaynaklarının tahribatının yol açtığı sorunların tespit edilerek önlem alınmasını da zorunlu kılmaktadır.

Bu noktada, günümüze kadar yaşanan çevresel sorunlar ve etkilerinden yola çıkarak mevcut durumun ortak bir çerçevede objektif olarak değerlendirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Burada “ortaklık” kilit noktayı oluşturmakta olup ortak sorunlara cevap aranması, hükümetlerin ulusal ve uluslararası politikalarının ve faaliyetlerinin ortak bir şekilde karşılaştırılabilmesi ve en iyi uygulamaların belirlenerek ortak koordineli bir çalışmanın yürütülmesi imkânlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Standardize edilmiş çevresel değerlendirmeler ile hem ülkelerin ilk kaydettikleri gelişmeler hem de eksik yanlarının görülerek yapılması gerekenler ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda bu standart

değerlendirmeler, problemin kaynağını, nedenini ortaya koyduğundan ülkelerin gelecekte yaşayabileceği muhtemel sıkıntıları da daha öncesinde bilme ve bunlar karşısında yapabileceklerini önceden planlama imkânı sunmaktadır. Ülkelerin zayıf ve kuvvetli yönlerinin ortaya koyularak değerlendirilmesi, ilerlemelerini değerlendirebilmek için güzel fırsatlar sunar.

Daha İyi Yaşam Endeksi (Better Life Index, BLI)

İktisadi İş Birliği ve Geliştirme Teşkilatı (OECD), birliğe üye ülkelerin ortak çalışmalarını ile küreselleşmenin ekonomik, sosyal ve yönetim sorunlarını çözmek ve bu sürecin fırsatlarından faydalanmak amacıyla 30 Eylül 1961 tarihinde kurulmuştur. Güncel konularda analitik incelemeler yaparak sonuçlar doğrultusunda üye ülkelere önerilerde bulunmaktadır. Bu incelemeler sonucunda, OECD tarafından periyodik olarak hazırlanan rapor veya çalışmalar ile belli bir alanda ülkenin içinde bulunduğu şartların tarafsız olarak fotoğrafının çekilmesi amaçlanmaktadır. IMF ve Dünya Bankası (DB) gibi örgütler tarafından kendi faaliyetleri için analizleri ve istatistikleri referans olarak alınan OECD'nin bu çalışmalarına Türkiye yirmi kurucu üyeden biri olarak aktif şekilde katılmakta ve katkı sağlamaktadır. (T.C. Dışişleri Bakanlığı, 2019c)

Hükümetlerin vatandaşlarının yaşam kalitesini artırmak için daha iyi politikalar belirlemesine yardımcı olmak, OECD'nin kuruluş amaçları arasında yer almaktadır. Bu misyon doğrultusunda, “Better Life Index, Daha İyi Yaşam Endeksi”, BLI, toplumların hayatını şekillendiren politika oluşturma sürecine katkı sağlamak amacıyla tasarlanmıştır. (BLI, 2019a)

“İlerleme, tüm ülkeler veya toplumlarda aynı şeyi ifade ediyor mu?” sorusundan yola çıkılarak oluşturulan “Daha İyi Yaşam Endeksi”, OECD ülkelerinde gelişmişlik düzeyini artıran etkenlerin kıyaslanmasına ve toplumların eksik noktalarının belirlenmesiyle birlikte hangi alanlara öncelik verilmesi gerektiğinin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. (BLI, 2019b)

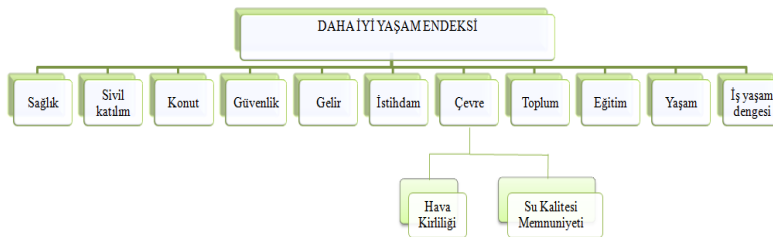
“Konut”, “Gelir”, “İstihdam”, “Toplum”, “Eğitim”, “Çevre”, “Sivil Katılım”, “Sağlık”, “Yaşam Memnuniyeti”, “Güvenlik”, ve “İş-Yaşam Dengesi” olmak üzere on bir konu ve her bir konu için belirlenmiş alt göstergelere dayanarak ülkeler arasında karşılaştırma yapılmasına olanak sağlayan endeks, 2011 yılından bu yana düzenlenmektedir. (BLI, 2019c)

2011 yılında ilk kez 34 üye ülke (Avustralya, Avusturya, Belçika, Kanada, Şili, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İzlanda, İrlanda, İsrail, İtalya, Japonya, Kore, Lüksemburg, Meksika, Hollanda, Yeni Zelanda, Norveç Polonya, Portekiz, Slovak Cumhuriyeti, Slovenya, İspanya, İsveç, İsviçre, Türkiye, Birleşik Krallık ve Birleşik Devletler) için hazırlanan endeks analizlerine kilit ortaklar olarak görülen Brezilya ve Rusya 2012 yılında, Güney Afrika 2016 yılında katılmıştır. Son olarak Letonya'nın da katılımıyla 35 üye ülke ile Brezilya, Rusya ve Güney Afrika için bu endeks ile bazı temel refah düzeyi faktörlerinin yıllar içinde nasıl performans gösterdiğinin değerlendirilmesine olanak sunulmaktadır. Bu incelemeler ışığında, ilgili göstergeler her ülkenin kendi önem sırasına göre kamu politikalarına yön verilmesine yardımcı olabilmektedir. (BLI, 2019c)

Daha İyi Yaşam Endeksinde kullanılan veriler, Birleşmiş Milletler İstatistik ve Ulusal İstatistik Kurumlarından ve çoğunlukla OECD veya ulusal resmi kaynaklardan alınmaktadır. Birkaç gösterge için (anket verileri), Gallup Örgütü'nün bir bölümü olan Gallup Dünya Anketi verilerinden yararlanılmaktadır. (BLI, 2019c)

Nitelikli işgücüyle birlikte ekonomilerin dayanak noktasını meydana getiren çevre ve doğal kaynaklar, bu bağlamda endeksin on bir konusundan biri olarak belirlenmiştir (BLI, 2019d). Aynı zamanda, yaşam ortamının kalitesi, sağlık ve iyi olma hali üzerindeki doğrudan etkisiyle hayat kalitesinin önemli bir parçası olarak görülmektedir (BLI, 2019c).

2011 yılında ilk kez hazırlanan endeksin çevre başlığı altında “Hava Kirliliği” tek alt gösterge olarak belirlenmiştir. Çevre konusuna 2012 yılında “Su Kalitesi Memnuniyeti” yeni bir alt gösterge olarak eklenmiş, böylece alt başlıklar kapsamında güncelleme yapılmıştır.



Şekil 1. Daha İyi Yaşam Endeksi kategorileri ve çevre kategorisi göstergeleri

Bu çalışma da da Türkiye'nin çevresel performansının, sosyal ve ekonomik göstergeleri de içerecek şekilde, temel göstergeler üzerinden değerlendirilmesi amacıyla ilgili endeksin kullanılmasının faydalı olacağı düşünülmüştür.

Gayrisafi yurtiçi hâsıla gibi geleneksel ölçme yöntemlerinin ötesine geçerek ve insanların yaşamını etkileyen alanları göz önünde bulundurarak farklı bir yaklaşım ile toplumların ilerlemesini incelemek üzere OECD tarafından hazırlanan Daha İyi Yaşam Endeksine göre Türkiye'nin çevresel ilerlemesinin değerlendirilmesinin “sürdürülebilir kalkınma” hedefleri yolundaki başarı ve başarısızlıkların ölçülmesi açısından gerekli olduğu düşünülmektedir. Böylece, sürdürülebilir kalkınmanın “çevre”, “sosyal” ve “ekonomik” olmak üzere 3 boyutu da irdelenmiş ve aralarındaki ilişkiler sorgulanmış olacaktır.

Bulgular ve Tartışma

“Daha İyi Yaşam Endeksi”ne göre ülkelerin çevresel performansı üzerinden refahı, hava kirliliği ve su kalitesi memnuniyeti olmak üzere iki temel çevre göstergesi üzerinden değerlendirilmektedir.

Hava kirliliği

Önemli bir çevre sorunu olan dış hava kirliliği, yaşam ortamını dolayısı ile de insan hayatını doğrudan etkileyen özelliği ile “Daha İyi Yaşam Endeksi”ne temel bir refah göstergesi olarak konu olmaktadır. Bu endekste, ülkelerin hava kirliliği PM10 ve PM2,5 konsantrasyonlarına göre değerlendirilmektedir.

10 mikrometre veya çapı daha küçük tanecikleri ifade etmek için kullanılan PM10, akciğerlere ulaşarak iltihaplanmaya ya da insanları çok olumsuz etkileyecek kalp ve akciğer hastalıklarına neden olabilmektedir. PM2,5 ise akciğerin en derin kısmına ulaşacak kadar küçük minik partikül madde olarak tanımlanır ve etkileri daha tehlikelidir (T.C. Çevre Şehircilik Bakanlığı, 2019).

“OECD 2050’ye Çevresel Bakış Projesi”nde, PM10 ve PM2,5 maruziyeti ile ilgili erken ölümlerin 2000 ile 2050 yılları arasında dünya genelinde 1 milyondan 3,5 milyona yükseleceği öngörülmektedir (BLI, 2019d). Bazı OECD ülkelerinde PM2,5’e maruz kalan nüfusun oranı azalmış olmasına rağmen ülkelerin yaklaşık yarısında, nüfusun % 90'ından fazlasının halen Dünya Sağlık Örgütü'nün metrekep başına 10 mikrogramlık limit sınırının üzerindeki konsantrasyonlara maruz kaldığı

bildirilmektedir. Bu hususlar, OECD tarafından ülkelerin PM10 ve PM2,5 izleme yaklaşımının gerekçelerini oluşturmaktadır.

2011 yılında ilk kez hazırlanan endeksin çevre konusu, tek gösterge olan hava kirliliğine göre değerlendirilmiştir. PM10 konsantrasyonları üzerinden değerlendirme yapılan bu alanda yine bu yıllar için göze çarpan bir ilerleme kaydedilemediği söylenebilir. Çizelge 1.den görüldüğü üzere Türkiye'nin sonucu $37,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bildirilmiştir ve Türkiye bu değer ile $21,99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olan ortalamanın üzerindedir. $61,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ile Şili PM10 değeri en yüksek ve $10,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ile İsveç PM10 değeri en düşük ülke olmuştur. Yalnızca 2011 yılında, ülkelerin PM10 konsantrasyon değerlerine göre 0 ile 10 arasında değişecek şekilde puanlama yapılmış, bu puanlamada Türkiye Çizelge 1.'dan görüldüğü üzere bu alanda 4,80 puan elde ederek 0 puanla sonuncu olan Şili'den bir önceki sırada yerini almıştır.

Çizelge 1. OECD ülkelerinin BLI hava kirliliği gösterge konsantrasyonlarının yıllara göre değişimi

GÖSTERGE	HAVA KİRLİLİĞİ PM10 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM10 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM10 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM10 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM10 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM2,5 (µg/m ³)	HAVA KİRLİLİĞİ PM2,5 (µg/m ³)
	YIL	YIL	YIL	YIL	YIL	YIL	YIL
ÜLKE	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Almanya	16,21	16	16	16	16	15	14
Amerika Birleşik Devletleri	19,4	19	18	18	18	11	10
Avustralya	14,28	14	14	13	13	6	5
Avusturya	29,03	29	27	27	27	15	16
Belçika	21,27	21	21	21	21	19	15
Birleşik Krallık	12,67	13	13	13	13	11	11
Brezilya	-	21	21	18	18	17	10
Çek Cumhuriyeti	18,5	18	17	16	16	17	20
Danimarka	16,26	16	16	15	15	11	9
Estonya	12,62	13	9	9	9	9	8
Finlandiya	14,87	15	15	15	15	7	6
Fransa	12,94	13	12	12	12	14	13
Güney Afrika	-	-	-	-	-	14	22
Hollanda	30,76	31	30	30	30	17	14
İrlanda	12,54	13	12	13	13	8	7
İspanya	27,56	28	25	24	24	12	11
İsrail	27,57	28	23	21	21	26	21
İsveç	10,52	11	10	10	10	7	6
İsviçre	22,36	22	22	20	20	17	15
İtalya	23,33	23	21	21	21	18	18
İzlanda	14,47	14	16	18	18	7	3
Japonya	27,14	27	25	24	24	16	14
Kanada	15	15	16	15	15	12	7
Kore	30,76	31	33	30	30	29	28
Letonya	-	-	-	-	-	12	11
Lüksemburg	12,63	13	13	12	12	15	12
Macaristan	15,6	16	15	15	15	16	19
Meksika	32,69	33	33	30	30	12	16
Norveç	15,85	16	15	16	16	6	5
Polonya	35,07	35	34	33	33	17	22
Portekiz	21	21	20	18	18	10	10
Rusya Federasyonu	-	16	16	15	15	14	15
Slovak Cumhuriyeti	13,14	13	12	13	13	16	21
Slovenya	29	29	26	26	26	14	16
Şili	61,55	62	53	46	46	18	16
Türkiye	37,06	37	37	35	35	17	20
Yeni Zelanda	11,93	12	12	11	11	9	5
Yunanistan	32	32	31	27	27	15	18
OECD ortalaması	21,99	22 *(Brezilya ve Rusya hariç)	21 *(Brezilya ve Rusya hariç)	20 *(Brezilya ve Rusya hariç)	20 *(Brezilya ve Rusya hariç)	14 *(Brezilya, Güney Afrika ve Rusya hariç)	14 *(Brezilya, Güney Afrika ve Rusya hariç)
en düşük değer			en yüksek değer				

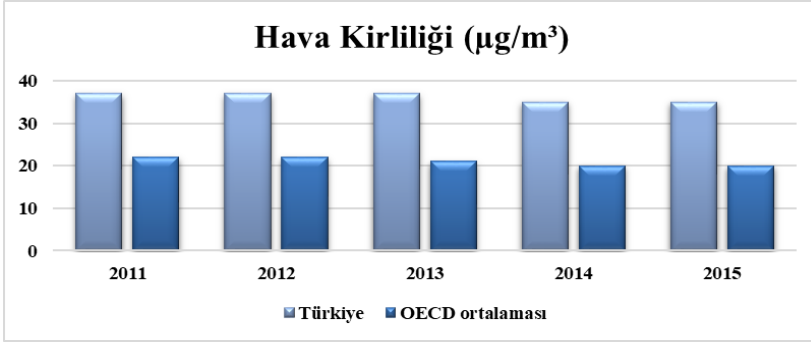
Çizelge 2. OECD ülkelerinin Daha İyi Yaşam Endeksi 2011 yılı puanlarının sıralanışı

ÇEVRE			
GÖSTERGE	HAVA KİRLİLİĞİ	GÖSTERGE	HAVA KİRLİLİĞİ
ÜLKE	PUAN	ÜLKE	PUAN
İsveç	10,00	Amerika Birleşik Devletleri	8,26
Yeni Zelanda	9,72	Portekiz	7,95
İrlanda	9,60	Belçika	7,89
Estonya	9,59	İsviçre	7,68
Lüksemburg	9,59	İtalya	7,49
Birleşik Krallık	9,58	Japonya	6,74
Fransa	9,53	İsrail	6,66
Slovak Cumhuriyeti	9,49	İspanya	6,66
Avustralya	9,26	Avusturya	6,37
İzlanda	9,23	Slovenya	6,37
Finlandiya	9,15	Hollanda	6,03
Kanada	9,12	Kore	6,03
Macaristan	9,00	Yunanistan	5,79
Norveç	8,95	Meksika	5,65
Almanya	8,89	Polonya	5,19
Danimarka	8,87	Türkiye	4,80
Çek Cumhuriyeti	8,44	Şili	0,00

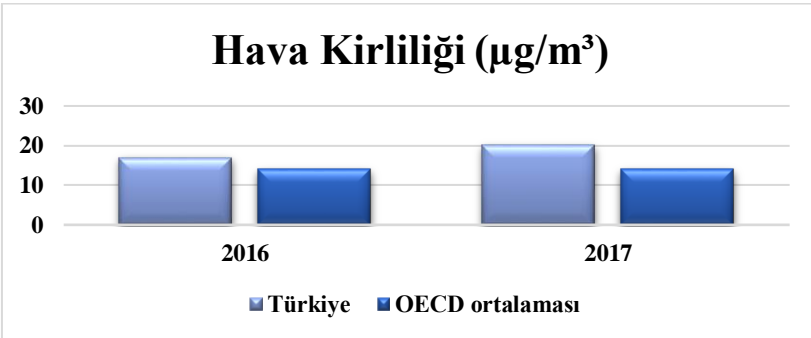
En düşük sıralamayı alan Şili'nin ilerleyen yıllardaki değerleri incelendiğinde; 2011 yılında $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olan PM10 değerinin 2015 yılında $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e kadar düşmesi hava kirliliğinin azaltılmasına yönelik etkili politikalar geliştirebildiğini ve ayrıca bu politikaların etkin şekilde uygulanmaya başlandığı şeklinde yorumlanabilir. Bu örnekten yola çıkarak Türkiye'nin ilerleyen yıllardaki durumunun nasıl değiştiğini analiz etmek amacıyla Çizelge 2. incelendiğinde, 2011 ve 2012 yıllarında aynı verilerin kullanıldığı belirtildiğinden konsantrasyon değerlerinde bir değişiklik olmadığı, 2013 yılında $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenen OECD ortalamasının (Brezilya ve Rusya hariç) 2014 ve 2015 yıllarında $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e düşmüş olmasına rağmen Türkiye'nin değerinin aynı kaldığı görülmektedir. Türkiye'nin 2014 ve 2015 yıllarındaki sonucu $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'lük bir azalma ile $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'e düştüğünden yine bu yıllar için göze çarpan bir ilerleme kaydedilemediği söylenebilir. Bu tespite ilişkin olarak, AB

İlerleme Raporları incelendiğinde de, raporlarda hava kalitesine ilişkin olarak çoğunlukla sınırlı ilerlemelerin kaydedildiği veya ilerleme kaydedilmediğinin belirtilmiş olduğu görülmektedir. Hatta 2015 AB İlerleme Raporunda bazı şehirlerde yoğun hava kirliliğinin yaşandığı ifade edilerek yerel temiz hava eylem planlarının hazırlanması gerektiği söylenmiştir.

Endeks de, 2016 ve 2017 yılında hava kirliliği göstergesi PM10 yerine PM2,5 olarak değiştirilmiştir. Değerlendirmeye bu yıllarda OECD üye ülke olarak Letonya ve kilit ortak olarak görülen Güney Afrika eklenmiştir. Türkiye'nin PM2,5 için 2016 yılında $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 2017 yılında $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyon değeri ile PM10'a benzer şekilde OECD ortalamasının (Brezilya, Rusya ve Güney Afrika hariç) üzerinde bir sonuç aldığı ve yine bu yıllar için göze çarpan bir ilerleme kaydedilemediği söylenebilir. Her bir gösterge için Türkiye'nin OECD ortalamalarına göre konumunu göstermek amacıyla Şekil 2. ve Şekil 3. hazırlanmıştır.



Şekil 2. BLI PM10 konsantrasyonu Türkiye ve OECD ortalamalarının karşılaştırması



Şekil 3. BLI PM2,5 konsantrasyonu Türkiye ve OECD ortalamalarının karşılaştırması

Hava kirliliği göstergesinin PM10 konsantrasyonu temel alınarak değerlendirildiği 2011-2015 arası döneme göre; PM2,5 konsantrasyonu temel alınarak değerlendirildiği 2016 ve 2017 yıllarında, ülkenin OECD ortalamasına nispeten daha yakın bir performans sergilediği söylenebilir. Bu durum ile ilgili literatür taraması yapıldığında, ÇMO tarafından yayınlanan “2018 Hava Kirliliği Raporu”nda Çevre ve Şehircilik Bakanlığı verilerine dayanarak Türkiye’de 68 istasyonda PM2,5 ölçümü yapıldığı, bunlarda 8’inde hatalı ölçüm sonucu bulunduğu ve yalnızca 21 istasyonda güvenli veri alınabildiği yani 47 istasyonda güvenli veri alınmasının olmadığı belirtilmektedir. Ayrıca, yine ÇMO tarafından yayınlanan “2017 Hava Kirliliği Raporu”nda PM10 ölçümünün tüm illerde yapılırken PM2,5 ölçümünün yalnızca 23 ilde gerçekleştirildiği bildirilmektedir. PM2,5 ile ilgili güvenli veri alınmamasının bir başka deyişle, PM2,5 konsantrasyon değerlerinin net olarak elde edilememesinin Türkiye’nin PM2,5 konsantrasyonunda PM10’a göre OECD ortalamasına daha yakın bir performans göstermesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. PM2,5 konusunda asıl dikkat çeken ve üzerine düşünülmesi gereken noktanın ise PM10’a göre çok daha tehlikeli sağlık etkileri bulunan bu kirletici için mevzuatımızda sınır değerinin bulunmamasıdır (ÇMO, 2018). Bu noktada mevzuatın Dünya Sağlık Örgütü limit değerleri ile uyumlu PM2,5 sınır değerlerine yer verecek şekilde revize edilmesine ihtiyaç bulunduğu söylenebilecektir. Aynı zamanda, hem istasyonlardan güvenli bir şekilde veri alınabilecek donanımın sağlanmasına hem de tüm illerde izleme gerçekleştirecek istasyonların kurulmasına ilişkin olarak acil eyleme geçilmesine ihtiyaç olduğu da söylenebilecektir.

Türkiye’nin 2011, 2012, 2013, 2014 ve 2015 yılları içerisinde PM10 değerlerine göre “Daha İyi Yaşam Endeksi”nde, son sırada olan Şili’den bir önceki sırada yer aldığı, konsantrasyon değerlerinin ilk üç yıl için $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve sonraki iki yıl için de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olması nedeni ile performansının yaklaşık olarak sabit kaldığı söylenebilir. Ayrıca Şekil 2’den görülebileceği üzere, Türkiye’nin PM10 konsantrasyonu OECD ortalamasının çok üzerindedir. Bu noktada ülkenin, PM10 ile ilgili politika ve uygulamaları incelendiğinde, Türkiye’nin mevzuatındaki PM10 limit değerinin 1 Ocak 2019 tarihine kadar Avrupa Birliği ile uyumlu olmadığı ve hatta AB değerinin çok üstünde belirlendiği tespit edilmiştir. AB için $40 \mu\text{g}/\text{m}^3 / \text{yıl}$ olarak ifade edilen bu limit değer, Türkiye’de 2010-2014 yılları arasında sırasıyla $132 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, $114 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, $96 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, 78

$\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, $60 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$ şeklinde belirlenmiştir (İBB, 2019). Sonrasında AB ile uyum çalışmaları kapsamında 2015 ve 2018 yılları arasında sınır değerler kademeli olarak azaltılmış ve sırasıyla $56 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, $52 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$, $48 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$ ve $44 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{yıl}$ olarak belirlenmiştir (İBB, 2019a).

Mevzuatta izin verilen bu yüksek limit değerlerinin, Türkiye'nin OECD ülkeleri içinde son sıralarda yer alması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. AB İlerleme Raporlarında da, dış ortam hava kalitesi ile ilgili hem ulusal mevzuatın Avrupa hedeflerine ve gereklerine uyumlu olmadığı hem de bu konuda çalışma yürütecek idari kapasitenin yetersiz olduğunun sürekli altı çizilmiştir. Bu bağlamda, mevzuatta, PM10 limit değerinin 2019 tarihinden sonra AB ile uyumlu olacak şekilde revize edilmesinin sevindirici olduğunu söylemekle beraber bu kararın sonuca nasıl etki ettiğine ilişkin daha sağlıklı yorumlar gelecek dönemlerdeki veriler ile ortaya konabilecektir. Esasen, 2011-2018 yılları AB İlerleme Raporlarında genel olarak şu şekilde *“Hava kalitesi ile ilgili olarak, dış ortam hava kalitesi, ulusal emisyon tavanları ve uçucu organik bileşiklere ilişkin AB müktesebatı ile uyum konusunda ilerleme kaydedilmemiştir. Her yıl, bazı şehirlerde ciddi hava kirliliği olduğunun bildirilmesi, yerel temiz hava eylem planlarının hazırlanmasını gerektirmektedir”* şeklinde birebir aynı açıklamalara yer verilmesi, aynı eksikliklerin ve önerilerin belirtilmesi ülkenin hem politika oluşturmada hem de politikaların uygulanmasında sıkıntı yaşadığı şeklinde yorumlanabilir. Hava kirliliğinin göz tahrişlerinden, üst solunum yolu enfeksiyonuna ve kronik solunum yolu hastalıkları gibi çeşitli sağlık problemlerine hatta uzun dönemde de astım, kalp damar hastalıkları ve akciğer kanseri gibi tehlikeli sağlık sorunlarına yol açtığı (TTB, 2019) düşünülürse, ülkenin vakit kaybetmeden hava kirliliğini azaltacak daha etkili politikalara ve bu politikaların hayata geçirilmesine ihtiyaç duyulduğu ileri sürülebilir.

Su kalitesi memnuniyeti

Hava kirliliğinden farklı olarak 2012 yılında ölçülmeye başlanan bu göstergenin sonuçları vatandaşların *“Yaşadığımız şehir veya bölgede, suyun kalitesinden memnun musunuz yoksa değil misiniz?”* sorusuna verdikleri cevaplar ile değerlendirilmektedir ve bu gösterge, insanların yaşadıkları çevreye, özellikle de suyun kalitesine ilişkin öznel düşüncelerini yansıtmaktadır.

Dünyanın birçok yerinde insanlar yetersiz ve kalitesiz suya maruz kalmaktadır. Nüfus artışı ve tüketim düzeyinin yükselmesi ile suya olan

talebin artması, tarımda yanlış sulama sorunu ve hidroelektrik enerji üretimi gibi su kaynakları üzerindeki baskı, şehirleşme ve sanayileşmeye bağlı olarak artan su kirliliği ve temiz su kaynaklarının giderek azalması gibi sorunlar su kalitesi ile ilgili sıkıntıların yaşanmasına yol açmaktadır. Temel refah göstergelerinden biri olarak temiz suya erişim gün geçtikçe önemini artıran su yönetimi alanlarından biridir. Bu kapsamda, üye ülkelerdeki su kalitesi OECD tarafından farklı yollar ile izlenmektedir.

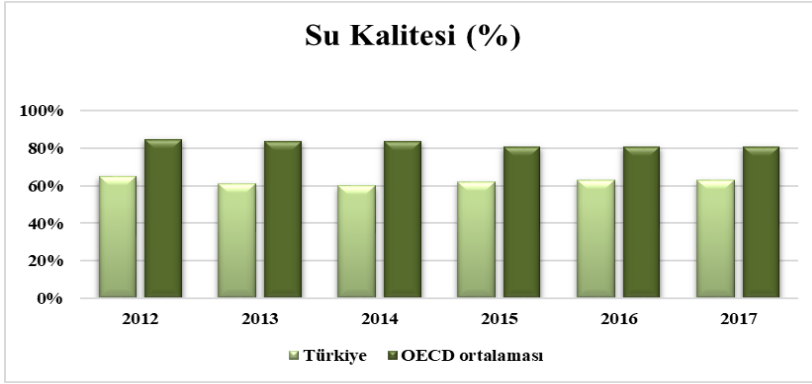
2012 yılında ilk kez değerlendirilen su kalitesi memnuniyeti göstergesi için Çizelge 3.'den görüldüğü üzere, Türkiye % 65 şeklinde bir sonuç olarak OECD ortalaması (Brezilya ve Rusya Federasyonu hariç) % 85'in altında kalmıştır. Bununla birlikte, 2012 yılı Daha İyi Yaşam Endeksine göre Türkiye'nin su kalitesi memnuniyeti alanında % 65'lik oran ile en yüksek yüzdeyi aldığı yıl olmuştur.

Çizelge 3.'den 2013 yılı su kalitesi memnuniyeti verilerine bakıldığında OECD ortalamasının (Brezilya ve Rusya Federasyonu hariç) % 85'ten % 84'e ve Türkiye'nin sonucunun % 65'ten % 61'e düştüğü görülmektedir. Burada dikkat çekici nokta Türkiye'nin en düşük yüzdeye sahip olan sondan ikinci ülke olarak listede yer almasıdır. 2014 yılında su kalitesi memnuniyeti OECD ortalaması (Brezilya ve Rusya Federasyonu hariç) değerinde (% 84) bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Türkiye'nin ise son üç endeksin en düşük yüzdesini % 60 ile bu yıl aldığı anlaşılmaktadır. Bu yıl bir kez daha en düşük yüzdeye sahip olan sondan ikinci ülke olmuştur. Rusya Federasyonu'nun OECD'ye üye olmadığı ancak kilit ortak kapsamında değerlendirildiği göz önüne alındığında Türkiye OECD üye ülkeler arasında son iki yıl üst üste sonuncu olmuştur. Türkiye'nin 2015 yılında değeri % 60'tan % 62 ye çıkmasına rağmen ortalamanın altında kalmıştır. Rusya Federasyonu'nun % 56 ile sonuncu sırayı aldığı değerlendirme listesinde Türkiye bir önceki yıla benzer şekilde OECD üye ülkeler arasında yine sonuncu olmuştur.

2016 ve 2017 yıllarında değerlendirmeye “Kilit Ortaklar” kapsamında Güney Afrika ve üye olarak Letonya dâhil edilmiştir. OECD ortalaması (Brezilya, Güney Afrika ve Rusya Federasyonu hariç) bu iki yılda % 81 olarak belirlenmiştir. Türkiye hem 2016 hem de 2017 verilerine göre OECD üye ülkeler içinde su kalitesi memnuniyeti göstergesine göre sonuncu olmuştur.

Çizelge 3. OECD ülkelerinin BLI su kalitesi memnuniyetinin yıllara göre değişimi

GÖSTERGE	SU KALİTESİ (YÜZDE)	SU KALİTESİ (YÜZDE)	SU KALİTESİ (YÜZDE)	SU KALİTESİ (YÜZDE)	SU KALİTESİ (YÜZDE)	SU KALİTESİ (YÜZDE)
	YIL	YIL	YIL	YIL	YIL	YIL
ÜLKE	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Almanya	96%	93%	94%	95%	94%	93%
Amerika Birleşik Devletleri	86%	87%	87%	85%	84%	84%
Avustralya	92%	91%	93%	91%	94%	92%
Avusturya	94%	96%	95%	94%	93%	93%
Belçika	84%	80%	84%	87%	83%	84%
Birleşik Krallık	97%	97%	92%	88%	87%	85%
Brezilya	84%	75%	67%	72%	73%	72%
Çek Cumhuriyeti	87%	84%	81%	85%	88%	87%
Danimarka	96%	94%	95%	94%	95%	94%
Estonya	70%	75%	80%	79%	84%	82%
Finlandiya	94%	92%	95%	94%	94%	94%
Fransa	80%	81%	85%	82%	84%	82%
Güney Afrika	-	-	-	-	69%	69%
Hollanda	95%	90%	94%	92%	94%	93%
İrlanda	89%	84%	84%	80%	82%	82%
İspanya	81%	79%	75%	71%	71%	73%
İsrail	59%	66%	66%	68%	65%	67%
İsveç	97%	95%	97%	95%	95%	95%
İsviçre	97%	95%	95%	96%	97%	96%
İtalya	80%	71%	80%	71%	70%	71%
İzlanda	97%	97%	97%	97%	97%	99%
Japonya	88%	86%	86%	85%	87%	86%
Kanada	90%	89%	90%	91%	90%	91%
Kore	82%	78%	78%	78%	78%	78%
Letonya	-	-	-	-	76%	77%
Lüksemburg	92%	87%	81%	86%	85%	85%
Macaristan	78%	76%	77%	77%	76%	76%
Meksika	71%	78%	68%	67%	68%	67%
Norveç	95%	96%	96%	94%	97%	96%
Polonya	77%	79%	77%	79%	80%	80%
Portekiz	88%	86%	87%	86%	89%	87%
Rusya Federasyonu	51%	49%	44%	56%	49%	54%
Slovak Cumhuriyeti	85%	81%	82%	81%	81%	82%
Slovenya	88%	87%	90%	88%	91%	89%
Şili	85%	77%	79%	73%	71%	69%
Türkiye	65%	61%	60%	62%	63%	63%
Yeni Zelanda	88%	88%	89%	89%	92%	90%
Yunanistan	61%	69%	66%	69%	69%	69%
OECD ortalaması	85% *(Brezilya ve Rusya hariç)	84% *(Brezilya ve Rusya hariç)	84% *(Brezilya ve Rusya hariç)	81% *(Brezilya ve Rusya hariç)	81% *(Brezilya, Güney Afrika ve Rusya hariç)	81% *(Brezilya, Güney Afrika ve Rusya hariç)
	en düşük değer			en yüksek değer		



Şekil 4. BLI su kalitesi memnuniyeti Türkiye ve OECD ortalamalarının karşılaştırması

Türkiye'nin, Daha İyi Yaşam Endeksi çevre başlığı göstergelerinden "Su Kalitesi Memnuniyeti" için sürekli OECD ortalamasının altında sonuç alması hatta 2013-2017 arası dönemde OECD ülkeleri arasında sonuncu olması, bu göstergenin anket yolu ile ölçülmesi nedeniyle ülke vatandaşlarının su kalitesinden memnun olmadığı şeklinde yorum yapılabilir.

Türkiye'nin 112 milyar m³/yıl olan su potansiyelinin yalnızca % 48'lik bölümünün arz edilebildiği resmi kaynaklar tarafından belirtilmektedir. Bu kapsamda, tüm toplumun ihtiyaçlarının yeterli ve kaliteli bir şekilde karşılanması için mevcut arzın artırılması noktasında, daha bütüncül bir yaklaşım ortaya koyan havza bazında su yönetimi yaklaşımını yani su temininin kaynakların verimli ve tasarruflu bir şekilde korunarak sağlanması anlayışını getirmiştir. 2011 yılında Su Yönetimi Genel Müdürlüğü'nün kurulması ile Türkiye'de havza esaslı su yönetimi anlayışı benimsenmiştir. Bu kapsamda 2014-2023 yılları arasında 25 nehir havzası için nehir havzası yönetim planları hazırlanmasını öngören Ulusal Havza Yönetimi Stratejisi kabul edilmiş olup 2018 yılı itibarı ile 25 nehir havzasından 11'i için yönetim planları hazırlanmış, diğer havzalar için de çalışmaların 2023'e kadar tamamlanacağı belirtilmektedir. (Kimençe, 2018). Yani yarıdan daha fazla sayıda havza için yönetim planları henüz hazırlanmamıştır. Bu durumla ilgili olarak AB İlerleme Raporlarında da, özellikle su yönetimine ilişkin kurumsal çerçevenin nehir havzası düzeyinde oturtulmadığından ve bu yöndeki çalışmaların tamamlanamadığından bahsedildiği görülmektedir. Bu çerçevede, hem AB Su Çerçeve Direktifi ve bağlı Direktiflere uyum sağlanması hem de su-

gıda-enerji-ekosistem ilişkisini temel alarak suyun miktar ve kalite olarak bütüncül yönetimini ifade eden havza esaslı su yönetimi için yeni *Su Kanunu* taslak hazırlama çalışmalarının tamamlanarak kabulü önem arz etmektedir.

Türkiye'nin Daha İyi Yaşam Endeksine göre su kalitesi memnuniyeti yüzdelerinin bu yıllarda % 61, % 60 ve % 62 gibi yaklaşık olarak sabit adlandırabilecek düşük değerlerde seyretmesi, AB Raporlarını ve ülkenin su yönetimi ve kalitesine ilişkin son gelişmelerini doğrular nitelikte ilgili planlamaların ve çalışmaların tamamlanarak henüz toplumda kendini hissettirecek şekilde uygulamaların hayata geçirilemediğini göstermektedir denilebilir.

Çizelge 4. BLI çevre göstergelerinin Türkiye'de yıllara göre değişimi

GÖSTERGE		SU KALİTESİ		GÖSTERGE		HAVA KİRLİLİĞİ	
Yıl	Birim	Türkiye	OECD ortalaması	Yıl	Birim	Türkiye	OECD ortalaması
2011	yüzde	-		2011	PM10	37.06	21.99
2012	yüzde	65%	85%	2012	PM 10	37	22
2013	yüzde	61%	84%	2013	PM 10	37	21
2014	yüzde	60%	84%	2014	PM 10	35	20
2015	yüzde	62%	81%	2015	PM 10	35	20
2016	yüzde	63%	81%	2016	PM 2.5	17	14
2017	yüzde	63%	81%	2017	PM 2.5	20	14

2011-2017 yılları arasında hazırlanan tüm Daha İyi Yaşam Endeksi sonuçları, çevre konusunda hava kirliliği ve su kalitesi memnuniyeti göstergelerine göre Türkiye açısından detaylı olarak incelemiştir. Ülkenin bu göstergelere ve yıllar içinde gelişimine göre durumu, diğer ülkeler ile karşılaştırılarak ortaya konmuştur. Türkiye'nin her iki göstergeye göre sonuçlarına, Çizelge 4.'de yer verilmiştir. OECD tarafından hazırlanan ve OECD üye ülkeler ile örgütün kilit ortakları kapsamında görülen Rusya, Brezilya ve Güney Afrika'nın çevresel durumunun hava kirliliği ve su kalitesi memnuniyeti göstergelerine dayanarak değerlendirildiği Daha İyi Yaşam Endeksine göre Türkiye, hem hava kirliliği alanında hem de su kalitesi memnuniyeti alanında sürekli olarak OECD ortalamasının altında bir performans göstermiştir. PM10 konsantrasyon değerleri OECD ortalaması için 20 ile 22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişirken Türkiye için bu değer 35 ve 37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında seyretmiştir. Benzer şekilde, su kalitesi memnuniyetinin OECD ortalaması % 81 ile % 85 aralığında değişirken Türkiye'nin % 60 ile % 65 arasında kalan sonuçları, her iki alan için de ülkenin üye ülkeler arasında zayıf performansını ortaya koymaktadır denilebilir. Bu değerlendirmeye istinaden Türkiye'nin acilen daha etkili

ulusal stratejiler geliştirmesine hem insan sağlığının hem de çevrenin korunması açısından ihtiyaç duyulduğu ifade edilebilir.

Bu konuda literatürde benzer bir çalışma bulunmamaktadır. Sadece Akar (2014) tarafından yapılan araştırma da, bu çalışmanın sonuçlarını destekleyecek şekilde; Türkiye'nin çevre göstergelerinden OECD ortalamasının altında kalarak en düşük değeri alan beş ülkeden biri olduğu belirtilmektedir. Hatta sivil katılım, sağlık ve güvenlik konuları dışında diğer tüm kategorilerde genel olarak OECD ülkeleri içinde en düşük ülke olarak bildirilmektedir. Bu çalışmanın sonucunda Türkiye'nin özellikle çevre, iş yaşam dengesi, gelir ve yaşam memnuniyeti gibi düşük değer aldığı alanlara öncelik vermesi gerektiği ve böylelikle bireylerin refahının dolayısıyla ülkenin refahının olumlu etkilenebileceği yönünde çıkarımda bulunulmuştur.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Daha İyi Yaşam Endeksine göre Türkiye'nin çevre performansına yönelik sonuç ve öneriler aşağıda şu şekilde özetlenebilir:

- Çevre mevzuatında PM_{2,5} ile ilgili sınır değerlerin yer almadığı anlaşılmıştır. Bu kirleticinin sağlık etkileri dikkate alındığında vakit kaybedilmeden Dünya Sağlık Örgütü limit değerleri ile uyumlu bir şekilde yasal mevzuatın yeniden düzenlenmesinin gerekli olduğu düşünülmektedir.
- Aynı zamanda PM_{2,5} tüm illerde güvenli bir veri sağlanarak izlenememektedir. Bu kapsamda hem istasyonlardan güvenli bir şekilde veri alınabilecek donanımın sağlanmasına hem de tüm illerde izleme gerçekleştirecek istasyonların kurulmasına ilişkin olarak acil eyleme geçilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.
- Türkiye, vatandaşların su kalitesi memnuniyetine ilişkin olarak OECD ülkeleri arasında son sırada yer almaktadır. Bu bağlamda, öncelikle su kalite kriterlerini iyileştirecek strateji ve hedeflerin belirlenmesi gerekmektedir. Eylem planlarının ortaya konması ve uygulamaların izlenmesi ve takibi bu hususta önemli bir yer tutmaktadır. Havza esaslı su yönetimi için yeni *Su Kanunu* taslak hazırlama çalışmalarının tamamlanarak kabulü önem arz etmektedir.

- Aynı zamanda Türkiye'nin nehir havzası yönetimi gibi özellikle su yönetimi ile ilgili stratejik politikaların oluşturulması, eylem planlarının hazırlanması ve faal Şekilde uygulanması gibi uzun yıllardır devam eden çalışmalar noktasında aciliyeti bulunduğu ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akar, S. (2014). Türkiye’de Daha İyi Yaşam Endeksi: OECD Ülkeleri ile Karşılaştırma. *Journal of Life Economics*. 1 (1), 1-12.
- Baykal, H. ve Baykal T. (2008). Küreselleşen Dünya’da Çevre Sorunları. *Mustafa Kemal Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*. 5 (9), 1-17.
- Çevre Kanunu. (1983). *T.C. Resmi Gazete*. 22 (18132), 499.
- İnternet: Better Life Index (BLI). (2019a). Data by Theme. Web: <https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=BLI> adresinden 25 Mart 2019’da alınmıştır.
- İnternet: Better Life Index (BLI). (2019b). Executive Summary. Web: http://www.oecdbetterlifeindex.org/media/bli/documents/BLI_executive_summary_2014.pdf adresinden 23 Mart 2019’da alınmıştır.
- İnternet: Better Life Index (BLI). (2019c). What’s the Better Life Index. Web: <http://www.oecdbetterlifeindex.org/about/better-life-initiative/> adresinden 24 Mart 2019’da alınmıştır.
- İnternet: Better Life Index (BLI). (2019d). Environment. Web: <http://www.oecdbetterlifeindex.org/topics/environment/> adresinden 30 Ekim 2019’da alınmıştır.
- İnternet: Çevre Mühendisleri Odası (ÇMO). (2017). Hava Kirliliği Raporu 2017. Web: http://cmo.org.tr/resimler/ekler/2145efce8f89f52_ek.pdf adresinden 30Ekim 2019’da alınmıştır.
- İnternet: Çevre Mühendisleri Odası (ÇMO). (2018). Hava Kirliliği Raporu 2018. Web: http://www.cmo.org.tr/resimler/ekler/a59522dfa35972d_ek.pdf?tipi=72&turu=X&sube=0 adresinden 2Kasım 2019’da alınmıştır.
- İnternet: İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB). (2019). 4-Hava Kalitesi Sınır Değerleri. Web: <https://cevrekoruma.ibb.gov.tr/Dokumanlar/hava/limitdegerler.pdf> adresinden 2 Mayıs 2019’da alınmıştır.
- İnternet: İstanbul Büyükşehir Belediyesi (İBB). (2019a). 4-Hava Kalitesi Sınır Değerleri. Web: <http://www.ibb.gov.tr/sites/CevreKoruma/HavaKalitesi/Documents/ToleransliDegerler.pdf> adresinden 2 Kasım 2019’da alınmıştır.
- İnternet: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2019). Hava Kalitesinde PM10 ve SO2 Ortalamaları. Web: <http://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/hava-kalitesinde-pm10-ve-so2-ortalamalari-i-85734> adresinden 15 Mayıs 2019’da alınmıştır.

İnternet: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2019a). Su Kullanımı. Web: <https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/su-kullanimi-i-85738> adresinden 21Ekim 2019'da alınmıştır.

İnternet: T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2019b). Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı (Rio+20 Zirvesi). Web: <https://mpgm.csb.gov.tr/birlesmis-milletler-surdurulebilir-kalkinma-konferansi-rioplus20-zirvesi-haber-867> adresinden 8 Haziran 2019'da alınmıştır.

İnternet: T.C. Dışişleri Bakanlığı. (2019a). Sürdürülebilir Kalkınma. Web: <http://www.mfa.gov.tr/surdurulebilir-kalkinma.tr.mfa> adresinden 21Ekim 2019'da alınmıştır.

İnternet: Türk Tabipleri Birliği (TTB). (2019). Hava Kirliliğinin Öne Çıkan Sağlık Etkileri. Web: http://www.ttb.org.tr/haberarsiv_goster.php?Guid=66d9288a-9232-11e7-b66d-1540034f819c adresinden 15 Mayıs 2019'da alınmıştır.

Kimençe, T. (2018, Mayıs). *Türkiye'de Entegre Su Yönetimi*. Su Yönetimi Genel Müdürlüğü Su Yönetimi ve Ekosistem Hizmetleri Çalıştayında sunuldu, Ankara.

**ALLEE ETKİSİYLE ÇOKLU
KESİRSEL MERTEBELİ
LOTKA-VOLTERRA MODELİNİN
KARARLILIK ANALİZİ**

**BÖLÜM
2**

Bahatdin DAŞBAŞ¹I

1. Giriş

Bir popülasyonda birbirleriyle etkileşimde olan ve bu sayede birbirlerinin gelişimlerini etkileyen birçok tür bulunmaktadır. Dolayısıyla bu türlerin gelişimini etkileyen faktörler dikkate alınarak türlerin zamana bağlı popülasyon büyüklüklerinin tahmin edilmesi çok büyük bir önem taşımaktadır. Bu bağlamda bir popülasyondaki tür ya da türlerin yok olması ya da dengeye ulaşması konusunda matematiksel tahminler yapılabilmektedir (Daşbaşı, Boztosun & Baraz, 2017).

Türler arasındaki ilişkinin matematiksel olarak incelenmesi söz konusu olduğunda literatürdeki modellerin çoğunun kökeni olan Lotka-Volterra denklem sistemi ilk olarak akla gelmektedir. Bu denklem sistemi adını, sürekli zamanlı av-avcı modelinin analizine katkı sağlayan Alfred Lotka (1880-1949) ve Vito Volterra (1860-1940) bilim adamlarından almaktadır. Bu denklem sistemleri biyoloji, tıp, ekonomi, mühendislik gibi birçok alanda geliştirilerek kullanılmaya devam etmektedir (Daşbaşı, 2018a).

Göçe kapalı bir popülasyonda $x(t)$ ve $y(t)$ sırasıyla t zamanındaki av ve avcı türlerinin popülasyonlarının boyutlarını göstermek üzere sürekli zamanlı diferansiyel denklem sistemi biçimindeki model;

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= r_x x - \mu_x x - \omega xy \\ \frac{dy}{dt} &= r_y xy - \mu_y y \end{aligned} \quad (1.1)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Ayrıca (1.1) sisteminde $x \equiv x(t)$ ve $y \equiv y(t)$ olup başlangıç koşulları $x(t_0) = x_0$ ve $y(t_0) = y_0$ ile tanımlanmakta olup sistemde kullanılan parametreler

$$r_x, r_y, \mu_x, \mu_y, \omega \in \mathbb{R}^+ \quad (1.2)$$

şeklinindedir. Av popülasyonu üstel kurallara göre büyümekte olup r_x büyüme oranını temsil etmektedir. μ_x ve μ_y ise sırasıyla av ve avcı popülasyonlarının doğal ölüm oranlarıdır. Avcı popülasyonu avlandığı müddetçe hayatta kalmaktadır. Dolayısıyla avcı popülasyonunun av varlığında büyüme oranı r_y ile ve avcı popülasyonunun av popülasyonunu yok etme oranı ise ω ile ifade edilmiştir. Bu bağlamda, av denklemindeki ωxy ve avcı denklemindeki $r_y xy$ terimleri sırasıyla Holling tip 1 türündeki fonksiyonel ve nümerik yanıtlardır (Allen, 2007).

Düşük yoğunlukta, popülasyonun büyüme oranı çok küçük olduğunda ortaya çıkan olay Allee etkisi olarak adlandırılır. Allee faktörü ilk olarak 1931’de Warder Clyde Allee tarafından tanıtıldı. Allee etkisi, nüfus yoğunluğu ve birim kare başına büyüme oranı arasındaki bağıntı ile ifade edilen biyolojide bir olaydır. Popülasyon boyutu ya da yoğunluğu düştüğünde, popülasyonun soyunun tükenmesine yol açan doğum oranları azalır ve doğum için eşleşme bulmak çok zorlaşır. Allee etkisi, popülasyonun yok olmasının altında bir eşik seviyesi olduğu varsayımına sahip modellerde ortaya çıkar (Daşbaşı, 2018a; Sophia ve Jang, 2013).

Böylece Allee etkisiyle (1.1) deki sürekli zamanlı diferansiyel denklem sistemi şeklindeki model;

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= r_x x(x - \beta_1) - \mu_x x - \omega xy \\ \frac{dy}{dt} &= r_y xy(y - \beta_2) - \mu_y y \end{aligned} \quad (1.3)$$

biçiminde tanımlanmaktadır. Burada β_1 ve β_2

$$\beta_1, \beta_2 \in \mathbb{R}^+ \quad (1.4)$$

olacak şekildeki Allee etkisi parametreleridirler (Allen, 2007; Edelstein-Keshet, 1988; May, 1972).

2. Tanımlar ve Temel Kavramlar

Tanım 2.1. $m - 1 < \alpha \leq m$, $m \in \mathbb{Z}^+$, $x > 0$, $a < x$, $f \in C_{-1}^m$ olmak üzere, $f(x)$ fonksiyonunun α -inci mertebeden ($\alpha > 0$) Caputo türev operatörü;

$$(D_a^\alpha f)(x) = (J_a^{m-\alpha} D^m f)(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_a^x (x-t)^{m-\alpha-1} f^{(m)}(t) dt \quad (2.1)$$

biçiminde tanımlanır (Kilbas, Srivastava & Trujillo, 2006).

Tanım 2.2. α -çoklu kesirsel mertebeden otonom diferansiyel denklem sisteminin;

$$D_*^\alpha x(t) = f(x), x(0) = x_0 \quad (2.2)$$

olarak verildiğini varsayalım. Burada $i = 1, 2, \dots, n$ olmak üzere, sistemdeki türevin mertebeleri $\alpha = [\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n]^T$ ile değişkenler $x = [x_1(t), x_2(t), x_3(t), \dots, x_n(t)]^T \in \mathbb{R}^n$ ile başlangıç koşulları $x(0) = [x_{1_0}(0), x_{2_0}(0), x_{3_0}(0), \dots, x_{n_0}(0)]^T \in \mathbb{R}^n$ ile ve fonksiyonlar ise $f = [f_1, f_2, f_3, \dots, f_n]^T \in \mathbb{R}^n$, $f_i: [0, +\infty) \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ ile tanımlansınlar. Ayrıca $D_*^\alpha = [D_*^{\alpha_1}, D_*^{\alpha_2}, D_*^{\alpha_3}, \dots, D_*^{\alpha_n}]^T$ olduğunda, $D_*^{\alpha_i}$ ifadesi α_i -inci mertebeden Caputo anlamında kesirsel türevi ifade etmektedir. Böylece $D_*^\alpha x(t) = [D_*^{\alpha_1} x_1(t), D_*^{\alpha_2} x_2(t), D_*^{\alpha_3} x_3(t), \dots, D_*^{\alpha_n} x_n(t)]^T$ olarak gösterilir. Bu çalışmada α_i türev mertebelerinin $(0, 1]$ aralığında rasyonel sayılar olduğu varsayılmıştır. Ayrıca (2.2) sisteminin $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)$ denge noktası (sabit noktası ya da kritik noktası) $f(\bar{x}) = 0$ denklemini sağlayan noktadır (Daşbaşı ve Boztosun, 2018; Deng, Li & Guo, 2007).

Lemma 2.1. (2.2) otonom sistemini dikkate alalım. Bu sistemin denge noktası $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n)$ ile ve bu denge noktasında hesaplanan jakobiyen matrisi ise $J(\bar{x})$ ile gösterilsin. Bu bağlamda, $i = 1, 2, \dots, m(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n)$ için λ_i özdeğerleri,

$$\det(\text{diag}(\lambda^{m\alpha_1}, \lambda^{m\alpha_2}, \dots, \lambda^{m\alpha_n}) - J(\bar{x})) = 0 \quad (2.3)$$

eşitliğinden elde edilen değerlerdir. Ayrıca burada m sayısı, $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ rasyonel sayılarının paydalarının en küçük ortak çarpanıdır (Daşbaşı ve Daşbaşı, 2017).

Lemma 2.2. Lemma 2.1. dikkate alınsın. Eğer (2.3) denkleminde elde edilen $i = 1, 2, \dots, m(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n)$ için tüm λ_i öz değerleri $|\arg(\lambda_i)| > \frac{\pi}{2m}$ eşitsizliğini sağlarsa, \bar{x} denge noktası kararlıdır. Eğer $|\arg(\lambda)| < \frac{\pi}{2m}$ ise bu denge noktası kararsızdır (Daşbaşı, 2018b).

Lemma 2.3. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ ($\alpha \in (0, 1]$) için (2.2) sistemi dikkate alındığında;

$$x_1(0) = x_{1_0}(0) \vee x_2(0) = x_{2_0}(0) \quad (2.4)$$

başlangıç koşullarıyla 2-boyutlu lineer olmayan otonom kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemi

$$\begin{aligned} D^\alpha x_1(t) &= f_1(x_1, x_2) \\ D^\alpha x_2(t) &= f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (2.5)$$

şeklinindedir. Ayrıca $i = 1, 2$ için $D^\alpha x_i(t) = 0 \Rightarrow f_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = 0$ denklem sisteminden elde edilen denge noktasının $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ ile

gösterildiği varsayalım. $J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix}$ ile (2.5) sisteminin jakobiyen

matrisini göstermek üzere, $Det (J_{(x_1, x_2) = (\bar{x}_1, \bar{x}_2)} - \lambda I_2) = 0$ denkleminde elde edilen λ_1 ve λ_2 öz değerleri; eğer

$$\left(|arg(\lambda_1)| > \frac{\alpha\pi}{2}, |arg(\lambda_2)| > \frac{\alpha\pi}{2} \right), \quad (2.6)$$

koşullarını sağlar ise (\bar{x}_1, \bar{x}_2) denge noktası (2.5) sistemi için kararlı denge noktasıdır. Burada I_2 , 2×2 boyutlu birim matrisi göstermektedir (Daşbaşı, 2017).

Kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemleri için denge noktasının kararlılık bölgesi tam mertebeliye göre daha geniştir. (2.6) eşitsizliklerinde ifade edilen koşullar aşağıdaki gibi detaylandırılabilir.

- $Det (J_{(x_1, x_2) = (\bar{x}_1, \bar{x}_2)} - \lambda I_2) = 0$ denkleminde elde edilen λ_1 ve λ_2 öz değerlerine ait karakteristik polinom:

$$p(\lambda) = \lambda^2 + a_1\lambda + a_2 = 0. \quad (2.7)$$

şeklinde olsun. Hem (2.6) koşulları hem de (2.7) polinomu birlikte dikkate alındığında; (\bar{x}_1, \bar{x}_2) denge noktasının kararlılık koşulları ya Routh–Hurwitz koşullarını sağlaması ($a_1, a_2 > 0$) (Daşbaşı, Boztosun & Aksoylu, 2017) ya da

$$a_1 < 0, 4a_2 > (a_1)^2, \left| \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4a_2 - (a_1)^2}}{a_1} \right) \right| > \frac{\alpha\pi}{2}. \quad (2.8)$$

(Daşbaşı, 2019) koşullarını sağlaması olarak verilebilir.

3. Matematiksel Model

(1.3) denklem sisteminde ifade edilen av-avcı modeli, çoklu kesirsel mertebeden diferansiyel denklemler yardımıyla,

$$\begin{aligned} D_t^{\alpha_1} x &= r_x x(x - \beta_1) - \mu_x x - \omega xy \\ D_t^{\alpha_2} y &= r_y xy(y - \beta_2) - \mu_y y \\ 0 < \alpha_1, \alpha_2 &\leq 1 \end{aligned} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. Burada $t \geq 0$ için sistemdeki türevin mertebeleri α_1 ve $\alpha_2 (\in (0,1])$ rasyonel sayıları olarak dikkate alındığında, $i = 1,2$ için $D_t^{\alpha_i}$ ifadesi α_i -inci mertebeden Caputo anlamında kesirsel türevi göstermektedir. Ayrıca bu sistemde $x \equiv x(t)$ ve $y \equiv y(t)$ olup başlangıç koşulları $x(t_0) = x_0$ ve $y(t_0) = y_0$ ile tanımlanmaktadır. (3.1) sistemi $\mathbb{R}^+ \times \psi$ de olup $\psi, \partial\psi$ düzgün sınırlıya \mathbb{R}^2 de sınırlı bölgedir.

Teorem 3.1. $x(0) > 0$ ve $y(0) > 0$ başlangıç koşullarıyla

$$\Gamma = \{(x, y)^T \in \mathbb{R}_+^2 \mid 0 \leq x, 0 \leq y\}$$

ile verilen makul bölge, pozitif bir şekilde değişmezdir.

4. Matematiksel Modelin Kalitatif Analizi

Önerme 4.1. (3.1) denklem sisteminin denge noktalarının genel ifadesi $i = 0,1,2$ için $E_i(\bar{x}, \bar{y})$ olarak gösterilsin. Dolayısıyla aşağıdaki ifadeler doğrudur:

- $E_0(0,0)$ olacak şekilde av ve avcının bulunmadığı denge noktası her zaman vardır.
- Sadece avın var olduğu $E_1\left(\left(\frac{\mu_x}{r_x} + \beta_1\right), 0\right)$ denge noktası her zaman vardır.
- Av ve avcının pozitif olarak var olduğu

$$E_2\left(\frac{r_y\left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega}\beta_1 + \frac{\mu_x}{\omega}\right) + \sqrt{r_y^2\left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega}\beta_1 + \frac{\mu_x}{\omega}\right)^2 + 4r_y\frac{r_x}{\omega}\mu_y}}{2r_y\frac{r_x}{\omega}}, \frac{r_y\left(-\frac{r_x}{\omega}\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right) + \beta_2\right) + \sqrt{r_y^2\left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega}\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right)\right)^2 + 4r_y\frac{r_x}{\omega}\mu_y}}{2r_y}\right) \text{ denge noktası}$$

her zaman vardır.

İspat (3.1) sisteminin denge çözümü $D^{\alpha_1}\bar{x} = D^{\alpha_2}\bar{y} = 0$ olacak şekildeki

$$\begin{aligned} \bar{x}[r_x(\bar{x} - \beta_1) - \mu_x - \omega\bar{y}] &= 0 \\ \bar{y}[r_y\bar{x}(\bar{y} - \beta_2) - \mu_y] &= 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

sistemini sağlayan (\bar{x}, \bar{y}) noktalarıdır. (4.1) sisteminin ilk denkleminde ya $\bar{x} = 0$ veya $r_x(\bar{x} - \beta_1) - \mu_x - \omega\bar{y} = 0$ denklemleri elde edilirler.

(i) $\bar{x} = 0$ olsun. Bu durumda (4.1) sisteminin ikinci denkleminde $\bar{y} = 0$ olacağı aşikardır. Dolayısıyla buradan her durumda var olan $E_0(0,0)$ denge noktası bulunur.

(ii) $r_x(\bar{x} - \beta_1) - \mu_x - \omega\bar{y} = 0$ olsun. Bu durumda;

$$\begin{aligned} r_x(\bar{x} - \beta_1) - \mu_x - \omega\bar{y} &= 0 \\ \bar{y}[r_y\bar{x}(\bar{y} - \beta_2) - \mu_y] &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

denklemler sistemi elde edilir. Bu sistemin ikinci denkleminde

$$\bar{y} = 0 \quad (4.3)$$

ya da

$$[r_y\bar{x}(\bar{y} - \beta_2) - \mu_y] = 0 \quad (4.4)$$

eşitlikleri bulunur.

a) $\bar{y} = 0$ olsun. Bu durumda (4.2) sisteminin birinci denkleminde \bar{x} ' nin bulunmasıyla sadece avın varolduğu

$E_1\left(\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right), 0\right)$ denge noktası elde edilir. (1.2) ve (1.4)

eşitsizlikleri dikkate alındığında $\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} > 0$ olacağından bu denge noktası her zaman vardır.

b) (4.4) eşitliği sağlansın. Böylece (4.2)' den

$$\begin{aligned} r_x(\bar{x} - \beta_1) - \mu_x - \omega\bar{y} &= 0 \\ r_y\bar{x}(\bar{y} - \beta_2) - \mu_y &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

sistemi elde edilmektedir. (4.5)' in birinci denkleminde \bar{y} denge değeri çekildiğinde,

$$\bar{y} = \left(\frac{r_x}{\omega}(\bar{x} - \beta_1) - \frac{\mu_x}{\omega}\right) \quad (4.6)$$

bulunur. Bu denge değeri (4.5)' in ikinci denkleminde yerine yazılarak düzenlenmesiyle \bar{x} ye bağlı

$$\bar{x}^2 - \bar{x} \frac{\omega}{r_x} \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) \right) - \frac{\omega \mu_y}{r_x r_y} = 0 \quad (4.7)$$

şeklindeki ikinci dereceden denklemi elde edilir. Son denklemde (1.2) ve (1.4) eşitsizlikleri sayesinde katsayıların işareti dikkate alınır. Bu durumda Descartes işaret kuralına göre denklemin katsayıları + - -

olup işaret değişim sayısı 1 tane dir. Bu durum (4.7) denkleminin 1 tane pozitif reel köke ve 1 tane de negatif reel köke sahip olacağını gösterir. Bu denklem \bar{x} ' ye göre çözüldüğünde,

$$\bar{x} = \frac{r_y \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) \right) + \sqrt{r_y^2 \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) \right)^2 + 4r_y \frac{r_x}{\omega} \mu_y}}{2r_y \frac{r_x}{\omega}} \quad (4.8)$$

ve (4.6)' dan bu değere karşılık gelen \bar{y} değeri

$$\bar{y} = \frac{r_y \left(-\frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) + \beta_2 \right) + \sqrt{r_y^2 \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) \right)^2 + 4r_y \frac{r_x}{\omega} \mu_y}}{2r_y} \quad (4.9)$$

şeklinde elde edilirler. (1.2) ve (1.4) dikkate alındığında (4.8) ve (4.9) denge değerlerinin her durumda pozitif oldukları aşikardır. Böylece hem avın hem de avcının var olduğu pozitif denge noktası

$$E_2 \left(\begin{array}{c} \frac{r_y \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \beta_1 + \frac{\mu_x}{\omega} \right) + \sqrt{r_y^2 \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \beta_1 + \frac{\mu_x}{\omega} \right)^2 + 4r_y \frac{r_x}{\omega} \mu_y}}{2r_y \frac{r_x}{\omega}}, \\ r_y \left(-\frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) + \beta_2 \right) + \sqrt{r_y^2 \left(\beta_2 + \frac{r_x}{\omega} \left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right) \right)^2 + 4r_y \frac{r_x}{\omega} \mu_y} \end{array} \right) \quad (4.10)$$

olarak bulunur.

Böylece sistemin denge noktaları için aşağıdaki tabloya ulaşılır.

Tablo 4.1. (3.1) denklem sisteminin denge noktaları ve varlık koşulları

Denge noktası	Varlık koşulu
$E_0(0,0)$	Her zaman vardır.
$E_1 \left(\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right), 0 \right)$	
$E_2(x^*, y^*)$	x^* ve y^* değerleri (4.8) ve (4.9) da tanımlanan değerlerdir.

Önerme 4.2. Tablo 4.1. de gösterilen (3.1) sisteminin denge noktaları için aşağıdaki ifadeler doğrudur.

- $E_0(0,0)$ denge noktası her zaman karardır.
- $E_1 \left(\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x} \right), 0 \right)$ denge noktası her zaman kararsızdır.

- c) $E_2(x^*, y^*)$ denge noktası için $\lambda^{m(\alpha_1 + \alpha_2)} - \lambda^{m\alpha_1} r_y x^* y^* - r_x x^* \lambda^{m\alpha_2} + y^* (r_x r_y x^{*2} + \omega \mu_y) = 0$ denkleminde elde edilen $j = 1, 2, \dots, m(\alpha_1 + \alpha_2)$ için λ_j özdeğerleri $|\arg(\lambda_j)| > \frac{\pi}{2m}$ şartını sağlarsa E_2 denge noktası kararlıdır.

İspat (3.1) sistemindeki fonksiyonlar;

$$\begin{aligned} f(x, y) &= r_x x(x - \beta_1) - \mu_x x - \omega xy \\ g(x, y) &= r_y xy(y - \beta_2) - \mu_y y \end{aligned} \quad (4.11)$$

olarak tanımlansınlar. (3.1) sistemine ait jakobiyen matris

$$\begin{aligned} J &= \begin{pmatrix} f_x & f_y \\ g_x & g_y \end{pmatrix}, \\ J &= \begin{pmatrix} 2r_x x - r_x \beta_1 - \mu_x - \omega y & -\omega x \\ r_y y(y - \beta_2) & 2r_y xy - r_y x \beta_2 - \mu_y \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.12)$$

olarak bulunur. Lemma 2.2. gözönüne alınsın. Tablo 4.1. de gösterilen $i = 0, 1, 2$ için her bir denge noktasında hesaplanan (4.12)' deki jakobiyen matris için $\det(\text{diag}(\lambda^{m\alpha_1}, \lambda^{m\alpha_2}) - J(E_i(\bar{x}, \bar{y}))) = 0$ denkleminde elde edilen özdeğerler $j = 1, 2, \dots, m(\alpha_1 + \alpha_2)$ için λ_j ile gösterilsin. Ayrıca $k_1, k_2, m_1, m_2 \in \mathbb{Z}^+$ ve $m = \text{oket}\{m_1, m_2\}$ için α_1 ve α_2 türev mertebeleri $\alpha_1 = \frac{k_1}{m_1}$, $\alpha_2 = \frac{k_2}{m_2}$ şekilde olsunlar. Eğer λ_j özdeğerlerinin tümü $|\arg(\lambda_j)| > \frac{\pi}{2m}$ şartını sağlarsa " E_i denge noktası kararlıdır" ve $|\arg(\lambda_j)| < \frac{\pi}{2m}$ ise " E_i denge noktası kararsızdır" denir. Burada m sayısı, α_1 ve α_2 rasyonel sayılarının paydalarının en küçük ortak çarpanıdır. Bu doğrultuda E_0, E_1 ve E_2 denge noktaları sırasıyla aşağıdaki şekilde incelenirler:

- a. $E_0(0,0)$ denge noktası için Jakobiyen matris

$$J(E_0) = \begin{pmatrix} -r_x \beta_1 - \mu_x & 0 \\ 0 & -\mu_y \end{pmatrix}$$

şeklinde bulunur. Buradan özdeğerler için denklem

$$(\lambda^{m\alpha_1} + (r_x \beta_1 + \mu_x)) (\lambda^{m\alpha_2} + (\mu_y)) = 0$$

olur. Ayrıca (1.2) ve (1.4) eşitsizlikleri dikkate alındığında $\lambda^{m\alpha_1}, \lambda^{m\alpha_2} \in \mathbb{R}^-$ oldukları açıktır. Dolayısıyla $u = 1, 2, \dots, m\alpha_1$ için $\lambda_u = (-r_x \beta_1 -$

$\mu_x)^{\frac{1}{m\alpha_1}}$ ve $v = 1, 2, \dots, m\alpha_2$ için $\lambda_v = (-\mu_y)^{\frac{1}{m\alpha_2}}$ olarak elde edilir. De Moivre Kuralları vasıtasıyla $arg\lambda_u = \frac{\pi}{m\alpha_1} + 2(u-1)\pi$ ve $arg\lambda_v = \frac{\pi}{m\alpha_2} + 2(v-1)\pi$ olur. Bu bağlamda E_0 denge noktasının kararlılık şartları $|arg\lambda_j| = \frac{\pi}{m\alpha_1} + 2(j-1)\pi > \frac{\pi}{2m}$ ve $|arg\lambda_k| = \frac{\pi}{m\alpha_2} + 2(k-1)\pi > \frac{\pi}{2m}$ şeklindedir.

$$\alpha_1, \alpha_2 < 2 \quad (4.13)$$

olduğu (3.1) sisteminde $0 < \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ olarak tanımlanmasından dolayı açıktır. (4.13) eşitsizliği sayesinde denge noktasının kararlılık şartları zaten sağlanır. Böylece $E_0(0,0)$ denge noktası her zaman kararlıdır.

1. $E_1\left(\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right), 0\right)$ denge noktasında hesaplanan Jakobiyen matris;

$$J(E_1) = \begin{pmatrix} (r_x\beta_1 + \mu_x) & -\omega\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right) \\ 0 & -\left(r_y\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right)\beta_2 + \mu_y\right) \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

şeklinde olup özdeğerler için denklem

$$\left(\lambda^{m\alpha_1} - (r_x\beta_1 + \mu_x)\right) \left(\lambda^{m\alpha_2} + \left(r_y\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right)\beta_2 + \mu_y\right)\right) = 0$$

olarak bulunur. Yine (1.2) ve (1.4) eşitsizliklerine göre $\lambda^{m\alpha_1} \in \mathbb{R}^+$ olduğu aşıkardır. Böylece en az bir $u = 1, 2, \dots, m\alpha_1$ için λ_u özdeğeri de pozitif reel sayı olacağından kararlılık koşulu sağlanmaz. Lemma 2.2. dikkate alındığında, E_1 denge noktası kararsızdır.

2. $E_2(x^*, y^*)$ denge noktasının (4.5) eşitlikleri sayesinde elde edildiği düşünüldüğünde,

$$\begin{aligned} r_x(x^* - \beta_1) - \mu_x - \omega y^* &= 0 \\ r_y x^*(y^* - \beta_2) - \mu_y &= 0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

olur. (4.12)'deki jakobiyen matris (4.15) denklemlerine göre düzenlendiğinde,

$$J(E_2) = \begin{pmatrix} r_x x^* & -\omega x^* \\ \mu_y \frac{y^*}{x^*} & r_y x^* y^* \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

bulunur. $\det \left(\text{diag}(\lambda^{m\alpha_1}, \lambda^{m\alpha_2}) - J(E_2(x^*, y^*)) \right) = 0$ denklminden elde edilen özdeğerlere ait karakteristik denklem

$$\lambda^{m(\alpha_1+\alpha_2)} - \lambda^{m\alpha_1} r_y x^* y^* - r_x x^* \lambda^{m\alpha_2} + y^* (r_x r_y x^{*2} + \omega \mu_y) = 0 \quad (4.17)$$

olarak elde edilir. Böylece (4.17) denkleminde elde edilen $j = 1, 2, \dots, m(\alpha_1 + \alpha_2)$ için λ_j özdeğerleri

$$|\arg(\lambda_j)| > \frac{\pi}{2m} \quad (4.18)$$

eşitsizliğini sağlarsa Lemma 2.2.'ye göre E_2 denge noktası kararlıdır. Türev mertebelerinin bazı özel durumlarına göre $E_2(x^*, y^*)$ denge noktasının kararlılık durumu aşağıdaki gibi gösterilir.

- $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ olsun. $\text{Trace}J(E_2) = r_x x^* + r_y x^* y^*$ olur. Denge değerlerinin pozitif olmasından ve (1.2) eşitsizliğinden dolayı $\text{Trace}J(E_2) > 0$ olup Routh-Hurwitz kararlılık kriterine göre E_2 denge noktası kararsızdır.
- $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$ olsun. Lemma 2.3. dikkate alındığında $j = 1, 2$ için λ_j öz değerlerine ait karakteristik polinom:

$$p(\lambda) = \lambda^2 + \underbrace{(-x^*(r_x + r_y y^*))}_{a_1} \lambda + \underbrace{y^*(r_x r_y x^{*2} + \omega \mu_y)}_{a_2} = 0. \quad (4.19)$$

şeklinde olur. (1.2) ve (1.4) eşitsizliklerinden ve x^* ve y^* denge değerlerinin pozitif reel sayı olmalarından dolayı $a_1 < 0$ ve $a_2 > 0$ oldukları açıktır. O halde (2.8) eşitsizliklerine göre E_2 denge noktasının kararlılık koşulları

$$4y^* \omega \mu_y > x^{*2} \left((r_x - r_y y^*) \right)^2, \quad \left| \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4y^* \omega \mu_y - x^{*2} (r_x - r_y y^*)^2}}{-x^* (r_x + r_y y^*)} \right) \right| > \frac{\alpha \pi}{2} \quad (4.20)$$

olarak verilir.

Dolayısıyla Tablo 4.1. de gösterilen denge noktalarının kararlılıklarıyla ilgili aşağıdaki tabloya ulaşılabilir.

Tablo 4.2. (3.1) denklem sisteminin denge noktalarının kararlılık koşulları

Denge noktası	Kararlılık koşulu
---------------	-------------------

	$\alpha_1 = \alpha_2 = 1$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$	$\alpha_1 \neq \alpha_2 < 1$
$E_0(0,0)$	Kararlı	Kararlı	Kararlı
$E_1\left(\left(\beta_1 + \frac{\mu_x}{r_x}\right), 0\right)$	Kararsız	Kararsız	Kararsız
$E_2(x^*, y^*)$	Kararsızdır.	$4y^* \omega \mu_y > x^{*2} \left((r_x - r_y y^*) \right)^2$ <p style="text-align: center;">ve</p> $\left \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4y^* \omega \mu_y - x^{*2} (r_x - r_y y^*)^2}}{-x^* (r_x + r_y y^*)} \right) \right > \frac{\alpha \pi}{2}$ <p style="text-align: center;">ise kararlıdır.</p>	(4.17) denkleminde elde edilen λ_j özdeğerleri (4.18) şartını sağlarsa kararlıdır.

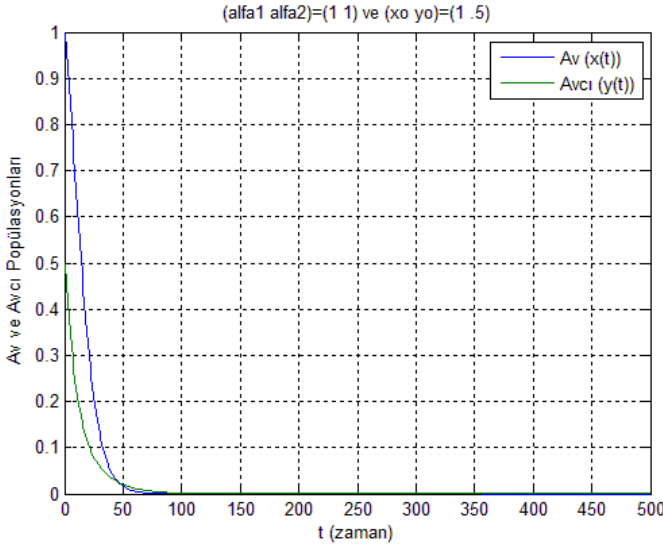
3. Nümerik Çalışmalar

Bu kısımda Tablo 4.2. de gösterilen (3.1) sisteminin kalitatif analiziyle ilgili sonuçlar nümerik simülasyonlarla desteklenmeye çalışılmıştır. (3.1) sisteminde kullanılan parametreler sırasıyla;

$$(r_x, \beta_1, \mu_x, \omega, r_y, \beta_2, \mu_y) = (2, 0.9, 0.75, 0.80, 0.2, 5.25, 1.25) \quad (5.1)$$

şeklinde olsun. $E_0(0,0)$ denge noktası her durumda kararlıdır. Ayrıca $E_1(1.2750, 0)$ denge noktası her durumda kararsız olup pozitif denge noktası $E_2(4, 6.8125)$ olarak bulunur.

$\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ durumunda (4.16) deki jakobiyen matrisin İzi (13.45) pozitif sayı olduğundan dolayı E_2 denge noktası kararsız olup sadece E_0 kararlıdır. Bu durum Şekil 5.1.'de görülmektedir.

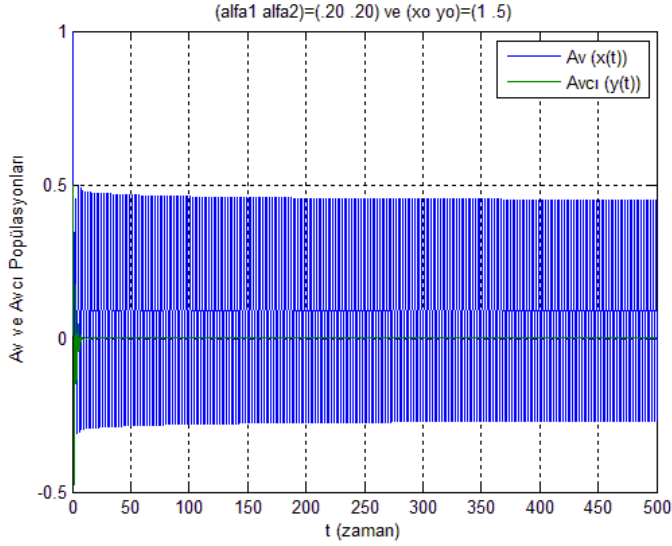


Şekil 5.1. $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ durumunda, (3.1) sisteminde (5.1) parametre değerleri için av ve avcı popülasyon boyutlarının geçici yörüngeleri

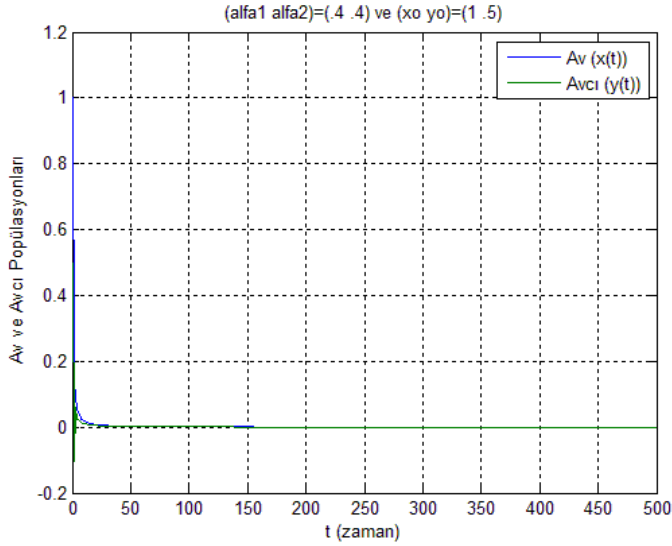
Ayrıca $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$ durumunda ise (4.19)' daki karakteristik denklem

$$p(\lambda) = \lambda^2 - 13.45\lambda + 50.4125 = 0. \quad (5.2)$$

şeklinde olup buradan özdeğerler $\lambda_{1,2} = \frac{13.45 \mp 4.555i}{2}$ olarak bulunurlar. Böylece $\alpha = 0.2$ olduğunda $|\arg(\lambda_{1,2})| = 18.70^\circ > \frac{\alpha\pi}{2} = 18^\circ$ olup E_0 denge noktasının yanısıra E_2 denge noktası da kararlıdır. Bu durum Şekil 5.2.' de görülmektedir. Ancak $\alpha = 0.4$ için $|\arg(\lambda_{1,2})| = 18.70^\circ < \frac{\alpha\pi}{2} = 36^\circ$ olduğundan dolayı Şekil 5.3.' den görüleceği üzere sadece E_0 denge noktası kararlıdır.



Şekil 5.2. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = 0.2 < 1$ durumunda, (3.1) sisteminde (5.1) parametre değerleri için av ve avcı popülasyon boyutlarının geçici yörüngeleri



Şekil 5.3. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = 0.4 < 1$ durumunda, (3.1) sisteminde (5.1) parametre değerleri için av ve avcı popülasyon boyutlarının geçici yörüngeleri

$\alpha_1 \neq \alpha_2 < 1$ olsun. (4.17)' deki karakteristik denklem

$$\lambda^{m(\alpha_1 + \alpha_2)} - 5.45\lambda^{m\alpha_1} - 8\lambda^{m\alpha_2} + 50.4125 = 0 \quad (5.3)$$

olarak elde edilir. $\alpha_1 = 0.75$ ve $\alpha_2 = 0.50$ olduğunda $m = 10$ olup karakteristik denklem

$$\lambda^5 - 8\lambda^3 - 5.45\lambda^2 + 50.4125 = 0 \quad (5.4)$$

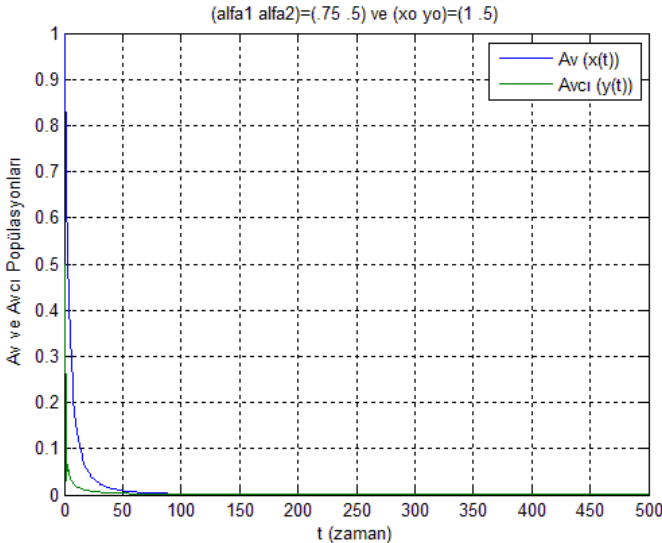
biçimindedir. (5.4) denkleminin kökleri

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -2.4004 \\ \lambda_2 &= -1.0062 + 1.7968i \\ \lambda_3 &= -1.0062 - 1.7968i \\ \lambda_4 &= 2.2065 + 0.2891i \\ \lambda_5 &= 2.2065 - 0.2891i \end{aligned}$$

ve buradan özdeğerlerin açıları

$$\begin{aligned} |\arg(\lambda_1)| &= 90^\circ \\ |\arg(\lambda_{2,3})| &= 60.75^\circ \\ |\arg(\lambda_{4,5})| &= 7.45^\circ \end{aligned}$$

şeklinde olup her $i = 1, 2, \dots, 5$ için $|\arg(\lambda_j)| > \frac{\pi}{2m} = 9^\circ$ şartı sağlanmadığından E_2 denge noktası kararsızdır. Burada sadece E_0 kararlıdır. Bu durum Şekil 5.4.' den görülmektedir.



Şekil 5.4. $\alpha_1 = 0.75$ ve $\alpha_2 = 0.50$ durumunda, (3.1) sisteminde (5.1) parametre değerleri için av ve avcı popülasyon boyutlarının geçici yörüngeleri

KAYNAKLAR

- Allen, L.J.S. (2007). *An Introduction to Mathematical Biology*. London: Pearson Education.
- Daşbaşı, B. (2017). The Fractional-Order mathematical modeling of bacterial resistance against multiple antibiotics in case of local bacterial infection. *Sakarya University Journal of Science*, 251(3), 1-13.
- Daşbaşı, B. (2018a). Çoklu Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemlerinin Kalitatif Analizi, Analizdeki Bazı Özel Durumlar ve Uygulaması: Av-Avcı Modeli. *Fen Bilimleri ve Matematik'te Akademik Araştırmalar* (1. b., s. 127-157). içinde Ankara: Gece Kitaplığı.
- Daşbaşı, B. (2018b). Stability Analysis of Mathematical Model including Pathogen-Specific Immune System Response with Fractional-Order Differential Equations. *Computational and Mathematical Methods in Medicine*, 7930603, 1-10.
- Daşbaşı, B. (2019). Fractional-order Mathematical Modeling of Bacterial Competition with Therapy of Multiple Antibiotics. *Journal of New Theory*, 26, 90-103.
- Daşbaşı, B., & Boztosun, D. (2018). Çoklu Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklemler ile Palomba Ekonomi Modelinin Kararlılık Analizi. *The Journal of International Social Research*, 11(59), 901-907.
- Daşbaşı, B., & Daşbaşı, T. (2017). Mathematical Analysis of Lengyel-Epstein Chemical Reaction Model by Fractional-Order Differential Equation's System with Multi-Orders. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 6(70), 78-83.
- Daşbaşı, B., Boztosun, D., & Aksoylu, S. (2017). Bir İşletmenin Üretim Durumunun Kısıtlayıcı Koşullar Altında Matematiksel Analizi. *The Journal of Academic Social Science*, 5(48), 124-143.
- Daşbaşı, B., Boztosun, D., & Baraz, E. (2017). Matematiksel Modelleme ile Nüfus ve Yapay Sinir Ağları Yardımıyla Kişi Başına Düşen Milli Gelir Tahmini: Türkiye Örneği. *Journal Of Social & Humanities Sciences Research*, 4(5), 841-850.
- Deng, W., Li, C., & Guo, Q. (2007). Analysis of Fractional Differential Equations with Multi-Orders. *Fractals*, 15(2), 173-182.
- Edelstein-Keshet, L. (1988). *Mathematical models in biology*. New York: The Random House/Birkhäuser.
- Kilbas, A., Srivastava, H. M., & Trujillo, J. (2006). *Theory and Applications of Fractional Differential Equations* (Cilt 204). Amsterdam: Elsevier.

May, R. M. (1972). Limit cycles in predator-prey communities. *Science*, 177, 900-902.

Sophia R., & Jang, J. (2013). On the Lotka–Volterra competition system with Allee effects. *Computational and Applied Mathematics*, 32, 179–189

**BCL-2 PROTEİN FAMILİYASINDAKİ
ETKİLEŞİMLERİN
MODELLENMESİNDE
SACCHAROMYCES
CEREVISIAE MAYASININ
KULLANILABİLİRLİĞİ**

**BÖLÜM
3**

**Berna KA-
YAKCIOĞLUYARDIMCI¹**

¹Dr. Öğr. Üyesi Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Biyokimya
ABDbyardimci@pau.edu.tr

GİRİŞ

B-hücreli lenfoma-2 (Bcl-2) gen familyası üyelerinden Bcl-2, ilk kez B-hücreli foliküler lenfomalarda keşfedilmiştir (Tsujiimoto vd., 1985). İleride de belirtileceği gibi, devam eden araştırmalar sayesinde, günümüzde familyanın zıt fonksiyon gösteren üyelere sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, onkogenlerin aksine, familyanın yaşamı destekleyen (pro-survival) üyelerinin ifadenme dereceleri yüksek olduğunda, hücre proliferasyonunun indüklenmediği, daha ziyade, önemli bir tümör baskılama mekanizması olarak kabul gören programlı hücre ölümü apoptozun inhibe edildiği belirtilmelidir. Onkogenlerin ve pro-survival Bcl-2 ailesi üye/üyelerinin ifadenme dereceleri birlikte yükseldiğinde, çeşitli kanser türlerinin gelişimine yönelik potansiyel sinerjetik etki oluşmakta ve ayrıca kanserli hücrelerin antineoplastik ilaçlara karşı gösterdiği direnç güçlenmektedir (Strasser vd., 1990).

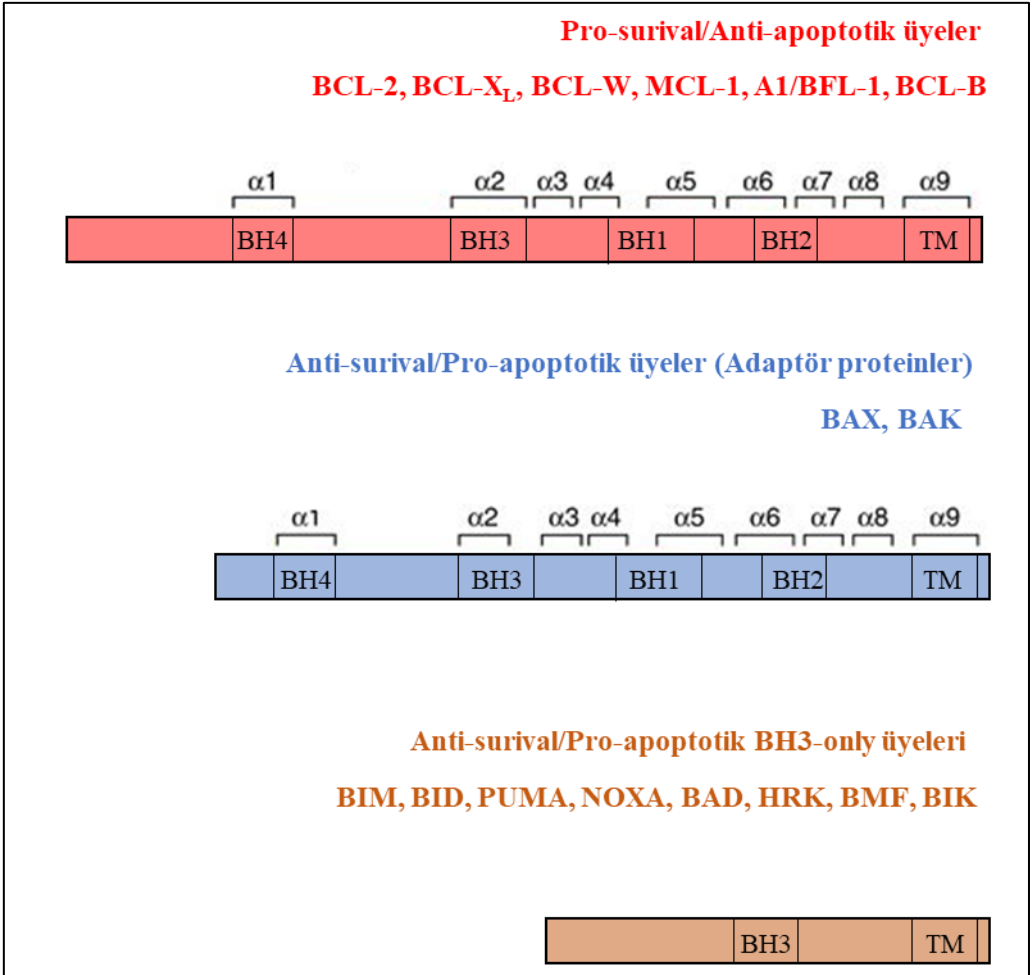
Bu çalışmada, ilk olarak Bcl-2 familyası üyeleri, söz konusu üyelerin fonksiyonları ve birbirleri ile etkileşimleri ele alınmıştır. Ardından, Bcl-2 inhibitörlerine karşı özellikle solid tümörlerin gösterdiği direncin önlenmesi amacıyla yürütülen ilaç/kombine ilaç modellemelerinde ökaryotik model *Saccharomyces cerevisiae*'nin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elbette, gerek mevcut ilaçların/kombininin seçimi ve gerekse yeni ilaç modellemelerinin başarılı olabilmesi için söz konusu familyanın diğer biyomoleküllerle olan etkileşimlerinin anlaşılması son derece önemlidir. Yapılan literatür araştırmasına göre, genetik manipulasyona son derece uygun olan ökaryotik model *S.cerevisiae*, tüm bu belirtilen alanlarda, kanser hücreleri üzerinde yapılacak *in vitro* ve daha ileri *in vivo* çalışmalar öncesinde oldukça güvenilir ve yararlı ön bilgiler sunmaktadır.

Bcl-2 Familyası, Fonksiyonları ve Etkileşimleri

Yukarıda da belirtildiği gibi, Bcl-2 familyasının üyelerinden Bcl-2, ilk kez lenfoid hücreler üzerinde yürütülen çalışmalar sayesinde keşfedilmiştir (Tsujiimoto vd., 1985; Tsujiimoto ve Croce, 1986; Vaux vd., 1998). Daha sonra yapılan çalışmalarda, Bcl-2 proteinin farklı faktörler aracılığı ile indüklenen hücre ölümünü inhibe ettiği gösterilmiş ve dolayısıyla bu protein hücre ölümünün negatif regülatörü olarak kabul edilmiştir (Murphy vd., 2000; Fulda vd., 2002; Pattingre vd., 2005; Rong vd., 2009). Yapısal ve fonksiyonel karakteristiklerine dayalı olarak Bcl-2 familyasının üyeleri, pro-survival/anti-apoptotik (Bcl-2), adaptör (Bax/Bak) ve pro-apoptotik

(BH3-only) proteinler olarak üzere üç alt familyada sınıflandırılır (Şekil-1).

Şekil-1’de görüldüğü gibi Bcl-2 familyasının pro-survival/anti-apoptotik alt familyası; Bcl-2, Bcl-xL, Bcl-w, Mcl-1, A1 (Bfl-1) ve Bcl-B proteinlerini kapsar. Söz konusu proteinlerin tamamı, Bcl-2 homoloji (BH), BH1 – BH4, domainlerine sahip olmaları açısından sekans homolojisi gösterirler. Diğer yandan, familyanın, multi-domain ve BH-3-only olmak üzere iki ayrı anti-survival/pro-apoptotik alt familyası bulunmaktadır. Anti-apoptotik alt familya da olduğu gibi, multi domainli pro-apoptotik üyeler de, Bax, Bak, Mtd (Bok), ve Bcl-rambo, BH domainlerine sahiptir ve bu domainler açısından sekans homolojisini paylaşırlar. Giderek sayıları artan BH3-only alt familyası ise Bik (Nbk), Bad, Bid, Bim (Bod), Hrk (DP5), Noxa, Blk, Bnip3 (Nix), Bnip3L, Puma, p193, Bmf, ve Bcl-G dahil olmak üzere çok sayıda üyeye sahiptir. İsimlerinden de anlaşılacağı üzere bu alt sınıfın üyeleri sadece BH3 bölgelerinde sekans homolojisi gösterirler (Tsujimoto, 2003).



Şekil-1. *Bcl-2* protein familyası üyelerinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerine göre ayrılan alt familyaları: Anti-apoptotik, pro-apoptotik adaptör ve pro-apoptotik BH3-only. *Bcl-2* homoloji (BH) domainleri, transmembran domainleri (TM) ve α -heliksler, sol tarafa düşen N-terminalden başlanarak gösterilmiştir. BH3-only proteinlerindeki α -heliksler tipik olarak yapısal organizasyon taşıma-dıkları için gösterilmemiştir (Birkinshaw ve Czabotar, 2017).

Bcl-2 familyasının bahsi geçen çekirdek üyelerinin, bakteriyel toksinlerin por oluşturucu domainleri ile yapısal benzerlik gösterdiğinin belirlenmesi, bu proteinlerin membran biyolojisi ile olan yakın ilişkisini göstermektedir (Schendel vd., 1998). Familyanın farklı üyeleri, özellikle mitokondri ve endoplazmik retikulum olmak üzere intrasellüler membranlara yerleşebilmekte ve söz konusu organellerin adeta gardiyanları olarak fonksiyon göstermektedir. Ancak, bu çalışma

kapsamında sadece mitokondriyal por açılımının Bcl-2 familyasının anti-ve pro-apoptotik üyeleri aracılı nasıl regüle edildiği ele alınmıştır.

Adams ve Cory tarafından 2018 yılında kaleme alınan bir derleme çalışmasında, familyanın zıt fonksiyon gösteren üyeleri arasındaki etkileşime bağlı olarak mitokondriyal dış membranda ölüm – yaşam kararının nasıl verildiğine yönelik güncel bir model önerilmiştir. Bu modelde, anti-apoptotik üyelerin, Bax ve Bak proteinlerini nasıl engelledikleri ve BH3-only proteinlerinin aktivasyonlarını nasıl sürdürdükleri belirli üyeler üzerinden açıklanmıştır. Söz konusu modele göre, sağlıklı hücrelerde, monomerik Bax, sitozol ve mitokondriyal dış membran arasında gidip gelmektedir. Mitokondriyal dış membranda, Bax için VDAC2 (Voltaja-bağımlı anyon seçici kanal proteini 2) reseptör olarak fonksiyon göstermektedir. Ancak diğer yandan anti-apoptotik akrabalar, örneğin Bcl-xL, mitokondriyal dış membrana bağlı Bax proteinini sitozole geri-transloke eder (Edlich vd., 2011). Hücrenin apoptotik bir sinyal alması üzerine, daha fazla Bax proteininin mitokondriyal dış membranda toplanabilmesini sağlamak amacıyla Bim gibi bir aktivatör BH3-only proteini geçici olarak $\alpha 1$ ve $\alpha 6$ helikslerini barındıran arka kısımdan Bax proteinine bağlanabilir (Gavathiotis vd., 2008; Gavathiotis vd., 2010). Bu bağlanma sonucu, ilgili proteinin C-terminal transmembran domaini (TM), mitokondriyal dış membrana bağlanabilmesi için yüzey olduğundan serbest bırakılır. TM'nin serbest kalmasıyla boşalan oluğa aktivatörün bağlanması ise Bax proteininin N-terminal ve $\alpha 1$ bölgesinin salınımını ve tüm diğer ardışık aktivasyon basamaklarını tetikler. Bu aktivasyondaki en dramatik değişim, Bax proteininin mandal bölgesi ($\alpha 6$ – $\alpha 8$) olarak adlandırılan domaininin çekirdek domaininden ($\alpha 2$ – $\alpha 5$) ayrılması ve proteinin katlanmamış forma dönüşmesi olarak belirtilmektedir (Czabotar vd., 2013; Brouwer vd., 2014). Bu ayrılma, BH3-only proteinini, Bim, bağlandığı yerden çıkarır ve bu alan ($\alpha 2$) başka bir faktörün etkisine karşı açıkta bırakılmış olur. Bu durumda iki farklı olasılık söz konusudur. Eğer, hücresel durum, Bax proteininin açıkta kalan BH3 domainine anti-apoptotik üyeleri bağlamak için uygunsa, apoptotik ölüm mekanizması başarısızlıkla sonuçlanır. Bununla birlikte, eğer anti-apoptotik üyeler büyük oranda BH3-only proteinleri ile işgal edilmiş ise katlanmamış Bax monomerleri, çekirdek domainlerinin karşılıklı BH3 oluk etkileşimi yapmasıyla homodimerler oluşturur (Czabotar vd., 2013; Brouwer vd., 2014; Dewson vd., 2008; Dewson vd., 2012). Bax homo-oligomerlerinin merkezi birimi çekirdek

dimerleridir (Dewson vd., 2008; Dewson vd., 2012; Bleicken vd., 2010) fakat bu dimerlerin nasıl etkileşerek oligomer oluşturduğu ve oligomerlerin mitokondriyal dış membran permeabilizasyonunu nasıl yürüttüğü tam olarak bilinmemektedir (Cory vd., 2016; Adams ve Cory, 2018).

Bu modeldeki anlatımın her bir alt sınıfın birer üyesi üzerinden yapıldığı ancak benzer etkileşimlerin diğer üyeler arasında da gerçekleştiğinin düşünüldüğü belirtilmelidir. Ayrıca, görüldüğü gibi özellikle pro-apoptotik BH3-only proteinleri, gerek diğer pro-apoptotik akrabalarını aktive etmeleri ve gerekse anti-apoptotik akrabalarının fonksiyonlarını baskılaması nedeniyle apoptotik hücre ölümünün indüklenmesi ve dolayısıyla kanser hücrelerinin apoptoza karşı gösterdiği direncin kırılmasında son derece önemlidir.

Bahsi geçen tüm nedenlerden dolayı, Bcl-2 familyası proteinlerinin etki mekanizmalarının ve bu proteinlerin etkilerini regüle edebilen ilaç/kombine ilaç uygulamalarının araştırılması önem arz etmektedir. Bu kapsamda, *S. cerevisiae* önemli bir araç ve teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. *S. cerevisiae* oldukça kolay ve ekonomik bir şekilde kültürlenebilmesi, hızlı üretimi ve kolay kontrol edilebilmesi açısından bakterilere benzemekle birlikte ökaryotik bir model olması ve küçük genomuna rağmen yüksek ökaryotların hücresel özelliklerini ve metabolik süreçlerini yansıtır olması açısından fonksiyonel avantajlara sahiptir. Bu araştırmada, hücre biyolojisinin birçok alanında tercih edilen *S. cerevisiae*'nin, Bcl-2 familyasının anlaşılması ve regüle edilebilmesini konu alan çalışmalarda kullanılan kullanılabilirliği, daha önce bu kapsamda yapılan çalışmalar irdelenerek tartışılmıştır.

Yöntem

Çalışma kapsamında, Bcl-2 familyası üyelerinin etkileşimlerinin anlaşılması ve bu proteinleri hedef alan modellerin araştırılmasında *S. cerevisiae*'nin kullanıldığı araştırma yayınları ve derlemeler incelenmiştir. Konuya yönelik elde edilen verilerin toplanmasında, dil kısıtlaması yapılmaksızın Google Scholar, Scopus ve Web of Science veri tabanlarından yararlanılmıştır.

***S. cerevisiae* Kullanılarak Bcl-2 Familyasına Yönelik Elde Edilen Bulgular**

Literatür irdelendiğinde, *S. cerevisiae* mayasının yaklaşık 25 yıldan bu yana, Bcl-2 familyası proteinlerinin kompleks fonksiyonlarının anlaşılmasında kullanıldığı görülmektedir.

- Bu konuya yönelik yürütülen ilk çalışma kapsamında, maya ikili hibrit sistemi kullanılarak elde edilen bulgular, Bax ve *Bcl-X-S (*Anti-apoptotik Bcl-X_L ile birlikte Bcl-X geni tarafından ifade edilen pro-apoptotik bir ürün) proteinlerinin Bcl-2 fonksiyonunu farklı şekilde regüle ettiği bir modele işaret etmiş ve Bcl-2/Bax heterodimerizasyonu gereksinimlerinin, Bcl-2/Bcl-2 homodimerizasyonu için gerekenlerden farklı olduğu önerilmiştir (Sato vd., 1994).
- Bu çalışmadan bir yıl sonra Bcl-2 proteininin doğrudan Bax proteinine bağlanarak hücrel yaşamı desteklediği hipotezi desteklenmiştir (Hanada vd., 1995).
- LexA-Bcl-2 kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada, hücrel prion proteininin (PrP) Bcl-2 ile etkileştiği ancak Bax ile herhangi bir etkileşime girmediği maya ikili hibrit sisteminde gösterilmiştir (Kurschner ve Morgan, 1995).
- Longo ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, Bcl-2 proteininin maya hücrelerinde de, memeli hücrelerinde sahip olduğu bilinen aktivitelere sahip olduğu, maya hücrelerinde antioksidatif savunmayı stimüle ettiği ve hücre ölümüne neden olacak prosesleri geciktirdiği ortaya konmuştur (Longo vd., 1997).
- Bcl-2 protein familyası üyeleri arasındaki etkileşimlerin öneminin anlaşılması üzerine odaklanan bir çalışmada, Bax proteininin BH3 domaininde yer alan ve iyi korunduğu bilinen bir motif (IGDE) üzerinde (66. – 69. rezidüleri) alanin süstitüsyon mutasyonları oluşturulmuş ve maya ikili hibrit tekniğinin kullanılarak protein-protein etkileşim yetenekleri incelenmiştir. Oluşturulan iki farklı Bax mutantı, D68A ve E69A, birbirleri ile

homodimerleşebilirken Bcl-2 ile etkileşim yeteneklerini kaybetmişlerdir. Mayada, Bax (E69A) proteini, Bcl-2 ile dimerleşememesine rağmen, Bcl-2 proteininin ifadenme derecesi yükseldiğinde baskılanabilen letal fenotip sergilemiştir. Diğer yandan, IGDE motifinden yoksun Bax maya mutantının, hem kendisi hem de Bcl-2 ile dimerleşme yeteneğinden yoksun kaldığı ve Bax'ın bu tür bir hücrede ölüm yolağını indükleyemediği belirtilmiştir. Bu çalışmada maya hücresinin yanı sıra memeli hücrelerinin de kullanıldığı ve benzer sonuçların memeli hücrelerinde de gözlemlendiği belirtilmelidir (Zha ve Reed, 1997).

- Nematod Ced-9, insan Bcl-2 veya tavuk Bcl-xL genlerinin, oksidatif strese karşı sitoprotektif etkilerinin incelenmesi amacıyla mayaya ekspresse ettirildikleri bir çalışmada, vahşi maya suşunun aksine, transformant suşlarda, H₂O₂, menadion veya ısı şok gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumunu tetikleyen muameleler indüklü apoptoza karşı direnç geliştirilmiştir. Bununla birlikte, memeli hücrelerinde de fonksiyonel olmadığı bilinen mutant anti-apoptotik genin (bcl-2Δα 5–6) mayaya transforme edilmesi, bu hücrelerinin reaktif türlerinin oluşumunu tetikleyen etkenleri tolere edebilmesini sağlayamamıştır (Chen vd., 2003).
- Siskind ve arkadaşları (2008), seramidin, mitokondriyal dış membranda protein geçirgen kanallar oluşturabilmesi için Bcl-2'ye ihtiyaç duymadığını, bununla birlikte, hem rekombinant insan Bcl-X_L'in hem de CED-9'un, *Caenorhabditis elegans*'daki Bcl-2 homoloğu, rat karaciğeri ve mayadan izole edilen mitokondriilerin dış membranlarından seramid kanallarını ayırabildiğini göstermişlerdir.
- BH3-only proteinlerinin, çeşitli pro-apoptotik uyarılara cevaben, multidomainli pro-apoptotik proteinler Bax ve Bak'ın aktivasyonunu nasıl sağladığının anlaşılmasına yönelik yürütülen bir araştırmada, maya hücrelerinde BH3-only proteinlerinin hücre ölümünü destekleyici

fonksiyonlarının, ancak ve ancak hem multidomaine sahip pro-apoptotik hem de anti-apoptotik üyeler bir arada bulunduğu kazandırılabilirdiği belirlenmiştir. Anti-apoptotik üyelerin hücrede bulunmadığı koşullarda, BH3-only proteinlerinin hücre ölümünü indükleyememesi, çalışma kapsamında test edilen tüm BH3-only üyelerinin anti-apoptotik üyeleri inhibe ederek ve dolayısıyla dolaylı yoldan Bax ve Bak proteinlerini aktive ettiğini düşündürmüştür (Gérecová vd., 2013).

- Yine 2013 yılında, Beaumont ve arkadaşları tarafından yürütülen bir araştırma makalesinde, kanser ve inflamatuvar bozukluklar gibi hastalıkların tedavi edilebilmeleri amacıyla Bcl-2 protein familyasını hedef alan yeni ilaçların geliştirilme basamaklarının, rekombinant hedef moleküller ile etkileşimlerinin belirlenmesi ve *in vitro* sitotoksik etkilerinin izlenmesi gibi yöntemleri kapsadığının altı çizilmiştir. Çalışma kapsamında, Bcl-2 protein familyasının anti-apoptotik üyelerinin ilaç aracılı inhibisyonunun değerlendirilmesinde maya temelli yöntemler sunulmuştur. Aktif Bax'ın *S. cerevisiae* mayasını öldürdüğü ve anti-apoptotik Bcl-2 proteinlerinin Bax-indüklü maya ölümünü inhibe edebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, Bax ve anti-apoptotik Bcl-2 üyelerini birlikte ekspresse eden transformantlardaki büyüme ya da adozin trifosfat miktarları ölçüldüğünde, nispeten yeni nesil ilaçlar olan spesifik BH3-mimetiklerinin, Bcl-2 veya Bcl-xL proteinlerinin fonksiyonlarını bloke ettikleri bulunmuştur. Bununla birlikte, söz konusu ilaçlar, Mcl-1 ya da poks virüsü ortologlarının fonksiyonları üzerinde etkili değildir.
- 2015 yılında yayınlanan “Yeast as a tool for studying proteins of the Bcl-2 family” başlıklı makalede, anlaşılacağı üzere, Bcl-2 protein familyasına yönelik araştırmalarda mayanın bir araç olarak kullanılabilirliği tüm detaylarıyla ele alınmıştır (Polčic vd., 2015).

SONUÇ

Sonuç olarak, Bcl-2 familyası üyeleri arasındaki etkileşime yönelik yukarıda da açıklanan en güncel model göz önünde bulundurulduğunda, *S. cerevisiae* mayasının bir araç olarak kullanıldığı çalışmaların geliştirilen modele son derece katkıda bulunduğu açıktır. Ayrıca, spesifik ilaçlar olarak geliştirilen Bcl-2 inhibitörlerinden BH3 mimetiklerine karşı gösterilen hücresel dirençte etkili olan anti-apoptotik Bcl-2 üyelerinin belirlenmesi çalışmalarında yine maya bazlı tekniklerin öneminin büyük olduğu görülmektedir. Bu kapsamda, insan apoptotik regülatörlerini ekspres eden mutant maya hücreleri, bizlere basit, ekonomik ve Bcl-2 protein familyasını hedef alan ilaçların aktivitelerinin ve spesifiklerinin kısa sürede ve otomatik olarak değerlendirilebildiği modeller ve teknikler sunmaktadır.

KAYNAKÇA

- Adams, J. M., & Cory, S. (2018). The BCL-2 arbiters of apoptosis and their growing role as cancer targets. *Cell death and differentiation*, 25(1), 27.
- Beaumont, T. E., Shekhar, T. M., Kaur, L., Pantaki-Eimany, D., Kvensakul, M., & Hawkins, C. J. (2013). Yeast techniques for modeling drugs targeting Bcl-2 and caspase family members. *Cell death & disease*, 4(5), e619.
- Birkinshaw, R. W., & Czabotar, P. E. (2017, December). The BCL-2 family of proteins and mitochondrial outer membrane permeabilisation. In *Seminars in cell & developmental biology* (Vol. 72, pp. 152-162). Academic Press.
- Bleicken, S., Classen, M., Padmavathi, P. V., Ishikawa, T., Zeth, K., Steinhoff, H. J., & Bordignon, E. (2010). Molecular details of Bax activation, oligomerization, and membrane insertion. *Journal of Biological Chemistry*, 285(9), 6636-6647.
- Brouwer, J. M., Westphal, D., Dewson, G., Robin, A. Y., Uren, R. T., Bartolo, R., ... & Czabotar, P. E. (2014). Bak core and latch domains separate during activation, and freed core domains form symmetric homodimers. *Molecular cell*, 55(6), 938-946.
- Chen, S. R., Dunigan, D. D., & Dickman, M. B. (2003). Bcl-2 family members inhibit oxidative stress-induced programmed cell death in *Saccharomyces cerevisiae*. *Free Radical Biology and Medicine*, 34(10), 1315-1325.
- Cory, S., Roberts, A. W., Colman, P. M., & Adams, J. M. (2016). Targeting BCL-2-like proteins to kill cancer cells. *Trends in Cancer*, 2(8), 443-460.
- Czabotar, P. E., Westphal, D., Dewson, G., Ma, S., Hockings, C., Fairlie, W. D., ... & Huang, D. C. (2013). Bax crystal structures reveal how BH3 domains activate Bax and nucleate its oligomerization to induce apoptosis. *Cell*, 152(3), 519-531.
- Dewson, G., Kratina, T., Sim, H. W., Puthalakath, H., Adams, J. M., Colman, P. M., & Kluck, R. M. (2008). To trigger apoptosis, Bak exposes its BH3 domain and homodimerizes via BH3: groove interactions. *Molecular cell*, 30(3), 369-380.
- Dewson, G., Ma, S., Frederick, P., Hockings, C., Tan, I., Kratina, T., & Kluck, R. M. (2012). Bax dimerizes via a symmetric BH3: groove interface during apoptosis. *Cell Death & Differentiation*, 19(4), 661-670.
- Edlich, F., Banerjee, S., Suzuki, M., Cleland, M. M., Arnoult, D., Wang, C., ... & Youle, R. J. (2011). Bcl-xL retrotranslocates Bax from the mitochondria into the cytosol. *Cell*, 145(1), 104-116.

- Fulda, S., Meyer, E., & Debatin, K. M. (2002). Inhibition of TRAIL-induced apoptosis by Bcl-2 overexpression. *Oncogene*, 21(15), 2283.
- Gavathiotis, E., Reyna, D. E., Davis, M. L., Bird, G. H., & Walensky, L. D. (2010). BH3-triggered structural reorganization drives the activation of proapoptotic BAX. *Molecular cell*, 40(3), 481-492.
- Gavathiotis, E., Suzuki, M., Davis, M. L., Pitter, K., Bird, G. H., Katz, S. G., ... & Walensky, L. D. (2008). BAX activation is initiated at a novel interaction site. *Nature*, 455(7216), 1076.
- Gérecová, G., Kopanicová, J., Jaká, P., Běhalová, L., Juhásová, B., Bhatia-Kiššová, I., ... & Mentel, M. (2013). BH3-only proteins Noxa, Bik, Bmf, and Bid activate Bax and Bak indirectly when studied in yeast model. *FEMS yeast research*, 13(8), 747-754.
- Hanada, M., Aimé-Sempé, C., Sato, T., & Reed, J. C. (1995). Structure-function analysis of Bcl-2 protein identification of conserved domains important for homodimerization with Bcl-2 and heterodimerization with Bax. *Journal of Biological Chemistry*, 270(20), 11962-11969.
- Kurschner, C., & Morgan, J. I. (1995). The cellular prion protein (PrP) selectively binds to Bcl-2 in the yeast two-hybrid system. *Molecular Brain Research*, 30(1), 165-168.
- Longo, V. D., Ellerby, L. M., Bredesen, D. E., Valentine, J. S., & Gralla, E. B. (1997). Human Bcl-2 reverses survival defects in yeast lacking superoxide dismutase and delays death of wild-type yeast. *The Journal of cell biology*, 137(7), 1581-1588.
- Murphy, K. M., Ranganathan, V., Farnsworth, M. L., Kavallaris, M., & Lock, R. B. (2000). Bcl-2 inhibits Bax translocation from cytosol to mitochondria during drug-induced apoptosis of human tumor cells. *Cell death and differentiation*, 7(1), 102.
- Pattingre, S., Tassa, A., Qu, X., Garuti, R., Liang, X. H., Mizushima, N., ... & Levine, B. (2005). Bcl-2 antiapoptotic proteins inhibit Beclin 1-dependent autophagy. *Cell*, 122(6), 927-939.
- Rong, Y. P., Bultynck, G., Aromolaran, A. S., Zhong, F., Parys, J. B., De Smedt, H., ... & Distelhorst, C. W. (2009). The BH4 domain of Bcl-2 inhibits ER calcium release and apoptosis by binding the regulatory and coupling domain of the IP3 receptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(34), 14397-14402.

- Sato, T., Hanada, M., Bodrug, S., Irie, S., Iwama, N., Boise, L. H., ... & Wang, H. G. (1994). Interactions among members of the Bcl-2 protein family analyzed with a yeast two-hybrid system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 91(20), 9238-9242.
- Schendel, S. L., Montal, M., & Reed, J. C. (1998). Bcl-2 family proteins as ion-channels. *Cell death and differentiation*, 5(5), 372.
- Siskind, L. J., Feinstein, L., Yu, T., Davis, J. S., Jones, D., Choi, J., ... & Colom-bini, M. (2008). Anti-apoptotic Bcl-2 family proteins disassemble ceramide channels. *Journal of Biological Chemistry*, 283(11), 6622-6630.
- Strasser, A., Harris, A. W., Bath, M. L., & Cory, S. (1990). Novel primitive lymphoid tumours induced in transgenic mice by cooperation between myc and bcl-2. *Nature*, 348(6299), 331.
- Tsujimoto, Y. (2003). Cell death regulation by the Bcl-2 protein family in the mitochondria. *Journal of cellular physiology*, 195(2), 158-167.
- Tsujimoto, Y., & Croce, C. M. (1986). Analysis of the structure, transcripts, and protein products of bcl-2, the gene involved in human follicular lymphoma. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(14), 5214-5218.
- Tsujimoto, Y., Cossman, J., Jaffe, E., & Croce, C. M. (1985). Involvement of the bcl-2 gene in human follicular lymphoma. *Science*, 228(4706), 1440-1443.
- Vaux, D. L., Cory, S., & Adams, J. M. (1988). Bcl-2 gene promotes haemopoietic cell survival and cooperates with c-myc to immortalize pre-B cells. *Nature*, 335(6189), 440.
- Zha, H., & Reed, J. C. (1997). Heterodimerization-independent functions of cell death regulatory proteins Bax and Bcl-2 in yeast and mammalian cells. *Journal of Biological Chemistry*, 272(50), 31482-31488.
- Polčić, P., Jaká, P., & Mentel, M. (2015). Yeast as a tool for studying proteins of the Bcl-2 family. *Microbial Cell*, 2(3), 74.

**YABANCI OT
TOHUMLARINDA DORMANSİ**

**BÖLÜM
4**

Betül AKIN*

GİRİŞ

Dormansinin tanımı ve tipleri

Dormant tohumlar gerekli çevresel faktörler yeterli olmadığında çimlenme kapasitesine sahip değildir. Diğer yandan dormant olmayan tohumlar geniş çevresel faktör aralığında (sıcaklık, ışık, vb) çimlenme kapasitesine sahip olup, uygun şartlar altında dormant olmayan bu tohumların çimlenmesi gerçekleşebilir. Dormansi, bitkilerin tohum, tomurcuk, rizom ve soğan gibi büyüme organlarında görülen ve büyüme ve gelişmenin durduğu bir dönemdir (İskenderoğlu & Uygur & Uygur, 1993; Baskin ve Baskin, 2004; Willis ve ark., 2014).

Dormansi esnasında metabolik olaylar çok düşük düzeyde meydana gelmekte ya da tamamen durmaktadır. Nitekim tohum dormansisinin tohum canlılığı için gerekli bir yaşammekanisması olduğu düşünülmektedir (Kadıoğlu, 1998; Kocaçalışkan, 2007; Willis ve ark., 2014). Yabancı otların doğasını anlamak, tarımsal ürünler üzerindeki etkilerini nasıl azaltacağını öğrenmek için gereklidir. Bu çalışmamızda yabancı otlarda dormansi, tipleri ve mekanizmasından bahsedeceğiz.

Dormansi tohumun fizyolojik ve morfolojik özelliklerine göre farklı şekillerde sınıflandırma yapılmıştır (Baskin & Baskin, 2004). Yapı itibarıyla dormansinin iki çeşidi vardır: Primer dormansi (uyku hali) vesekonder dormansi (istirahat hali). Primer dormanside tohum dış ortam koşulları bitki gelişimi için uygun olsa bile çimlenme gerçekleşmez ve bu durum uygun mevsime kadar çimlenmeyi geciktirecek bir adaptasyon olarak da tanımlanabilir (El-Keblawy & Gairola, 2016). Bu tip dormanside genlerin baskılanması sebebiyle enzim sentezi engellenmiştir. Çevre şartlarının uygun hale gelmesi ile birlikte tohum çimlenebilir (Kocaçalışkan, 2007). Sekonder dormanside ise uygun olmayan çevresel faktörlerden dolayı büyüme engellenmektedir. Sekonder dormansi durumunda, büyüme ve gelişme için gerekli olan çevre şartlarının optimum hale gelmesiyle birlikte dormansi hali ortadan kalkmaktadır (Boyras & Korkmaz & Durmaz, 2019). Primer dormansinin aksine, sekonder dormansi de tohum dağılımından sonra derin olmayan fizyolojik uyku halindeki tohum, optimum sıcaklık ve nem gibi uyarıcı ajanlarla çimlenmesi kolaylıkla gerçekleşebilmektedir (Jann & Amen, 1988; Finch-Savage & Leubner-Metzger, 2006).

Dormansi Kıırma Yöntemleri

Dormant tohum, çimlenmeyi uyaran spesifik çevresel bir uyarı ihtiyacı duymaktadır ve bu tohumlar ekstrem şartlara maruz bırakılmadığı sürece çimlenme yeteneğinde değildirler (İskenderoğlu & Uygur & Uygur, 1993; Finch-Savage & Leubner-Metzger, 2006). Dormant tohumlar çeşitli uygulamalar yapılarak çimlenmeye teşvik edilebilir ve dormansi durumu ortadan kaldırılabılır. Dormansiyi kıırmaq için gibereellik asit (GA) ya da etilen vb. hormon uygulaması, soğuk katlama ve testanın çizilmesi gibi uygulamaların yapılması gerekmektedir. Başlıca dormansi kıırma yöntemleri; testanın çizilmesi (skarifikasyon) (Günca, 2002), soğuk uygulaması (stratifikasyon) (Akman & Darıcı, 1998; Rehman & Park, 2000), büyüme düzenleyici ve çeşitli maddelerin uygulanması (Amen, 1968; Footitt & Cohn, 2001; Finch-Savage & Leubner-Metzger, 2006), dalgalı sıcaklık uygulaması (Benech-Arnold ve ark., 2000; Günca, 2002), ışık uygulaması (Benech-Arnold ve ark., 2000; Günca, 2002).

Bugüne kadar yapılmış olan çalışmalarda farklı yabancı ot türlerinde farklı dormansi kıırma yöntemleri denenmiştir. Örneğın, tarlalarda önemli oranda tehdit oluşturan *Eriochloa villosa* yabancı otu ile ilgili yapılan çalışmaya göre, testası çıkarılmış tohumlara iki hafta süre ile soğuk uygulaması yapılması, tohum çimlenmesini önemli miktarda arttırmıştır. Bunun yanı sıra tohumun gömülme derinliği de dormansinin kırılmasında etkili olmuştur (Bello & Hatterman-Valenti & Owen, 1998). Mahajan ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, Avustralya'nın kuzey bölgesinde kış mevsiminin önemli bir yabancı otu olan *Brassica tournefortii* tohumlarındaki dormansi, 10 dakika NaOCl uygulaması ve karanlık ortam kombinasyonu ile kırılabilmiştir. Bununla birlikte, gibereellik asit (GA₃; 100–300mgkg⁻¹) uygulaması çimlenmeyi uyarmıştır (>% 88) (Mahajan ve ark., 2018).

Çin'de yayılış gösteren ve mevcut ekosistemler için ciddi bir tehdit oluşturan *Solanum rostratum* ile yapılan çalışmada, dormansiyi kıırmada en hızlı ve etkili yöntemin 20 dakika H₂SO₄ (14 M) içerisinde bekletme ve 24 saat süresince 2,4 mM GA₃ ile ıslatma olduğu ortaya konulmuştur (Wei ve ark., 2010). Ali ve ark. (2011) tarafından, Pakistanda tek yıllık yabancı olan *Rhynchosia capitata* üzerine farklı dormansi kıırma yöntemleri uygulanmıştır. Sonuçlar, *R. capitata* tohumlarının esas olarak tohum kabuğunun geçirimsizliği nedeniyle fiziksel dormansi belirtileri gösterdiğini ortaya koymuştur. Mekanik skarifikasyon ve asit ile

skarifikasyon, dormansinin kırılmasında ve çimlenmeyi uyarda en etkili uygulamalardır (Ali ve ark., 2011).

Dormansinin Mekanizması

Dormansinin mekanizması hakkında çeşitli görüşler olmakla birlikte ABA ve GA hormonlarının, dormansinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynadığı kabul gören bir görüştür (Willis ve ark., 2014). Absisik asit (ABA) hormonunun dormanside genleri baskılayan repressör olarak görev yaptığı tahmin edilmektedir (Boyraz ve ark., 2019). Dormant bitki dokularında ABA hormonu seviyesi yükselmekte ve dormansi halinin ortadan kalkmasıyla birlikte ABA seviyesi düşmektedir. ABA tohum oluşumu sırasında erken çimlenmenin önlenmesi ve primer dormansiyi başlatma gibi kilit olayları düzenler (Kermode, 2005). Tohum gelişimi sırasındaki çevresel faktörler (ışık, sıcaklık, su vb.) tohum ABA içeriğini etkiler. Buğdayda düşük sıcaklıklar ABA miktarını etkileyebilir bu da olgun danelerde gelişme sürecinde dormansinin derecesini belirler (Garello & Le Page-Degivry, 1999; Kermode, 2005). Cadman ve ark. (2006)'ya göre dormansi GA ve ABA biyosentez ve katabolizması arasındaki içsel dengeye bağlıdır (Cadman ve ark., 2006).

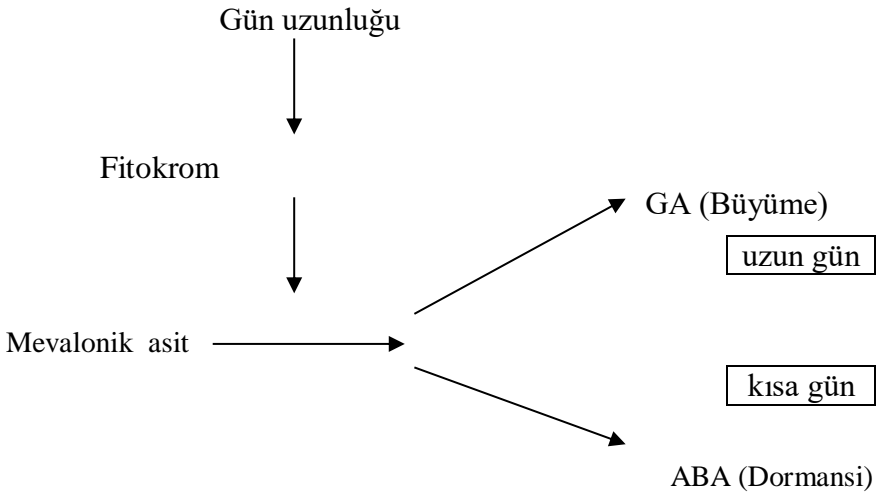
Hormon denge modeline göre ABA (inhibitör) ve GA (teşvik edici) antagonistik olarak, dormansi durumunun sürdürülmesini yada sonlanmasını kontrol ederler. Ayrıca tohum gelişimi esnasında olgunlaşmış tohumların çimlenmesi için gerekli GA miktarı, ABA konsantrasyonu tarafından kontrol edildiği yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Baskin & Baskin, 2004). Tohum dormansisinin ortadan kaldırılmasında ve çimlenmenin uyarılmasında da gibberellinler önemli bir role sahiptir (Clutter, 1978).

Doğada mevsimlere göre sıcaklık ve gün uzunluğu değişimi ile birlikte bitkide dormansi ve hormonal değişim arasında pozitif yönde ilişki olduğu birçok bitkide ortaya konulmuştur. Nitekim Razar ve Missaoui (2018) tarafından yapılan çalışmada, *Panicum virgatum* bitkisinde kışın elverişsiz şartlarda dormansi durumunun tetiklendiği, ayrıca bitki büyümesinin uzun günlerde kısa günlere göre çok daha fazla olduğu yaptıkları çalışma ile ortaya konulmuştur (Kocaçalışkan, 2007; Razar & Missaoui, 2018).

Sonbahar aylarında günlerin kısılması ile birlikte yapraklarda ABA seviyesinde artış meydana gelir. Bitkide yapraklar dökülmeye başlamadan önce ABA hormonu tomurcuklara taşınarak birikme gösterir ve bunu

takiben tomurcuklar dormansiye girer. İlkbaharda sıcaklıkların artması ile birlikte ABA seviyesi azalır ve tomurcuklarda dormansi hali ortadan kalkar. Nitekim Kim ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada ginseng tohumlarında ABA içeriğinin Temmuz ile Ekim ayları arasında artış gösterirken, GA içeriğinde ise düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun aksine Ekimden Ocak ayına kadar ABA miktarı önemli ölçüde azalırken, GA içeriğinde ise önemli oranda artış meydana gelmiştir (Kim ve ark., 2014).

Fotoperiyot büyümenin durmasını kontrol etmede ve dormansi gelişiminde şüphesiz anahtar bir ajandır. Yapılan çalışmalarda absisik asitin kısa fotoperiyotlara cevap olarak bitkinin yapraklarında sentezlenen primer inhibitör olduğu ortaya konulmuştur (Perry, 1971). Buna göre, Galston ve Davies (1970) tarafından gün uzunluğunun dormansiyi ABA ve GA yoluyla düzenlediği hususunda ileri sürülen mekanizma Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Kocaçalışkan, 2007).



Şekil 1.1 Galston ve Davies (1970) tarafından önerilen gün uzunluğunun dormansiyi kontrol mekanizması (Kocaçalışkan, 2007).

Bitkilerde bulunan fitokrom, fotoreversibl (ışığa göre değişen) bir pigment olup, bitkide hormon veya benzeri bir maddenin sentezini uyarabilir. Yukarıdaki mekanizmadan da anlaşılacağı gibi, fitokrom, GA ve ABA sentezi arasındaki değişimde anahtar rol oynar. Tüm tohumların

çimlenme için ışığa ihtiyaç duymadığı söylenebilir. Bazı tohumlar ışıkta, bazıları ise karanlıkta çimlenir. Aslında, bazı tohumlarda ise çimlenme ışıkla inhibe edilir (Şekil 1)(Baskin & Baskin, 1985; Kocaçalışkan, 2007).

Diğer yandan sıcaklık, tohum çimlenmesini kontrol eden önemli bir dışsal faktördür (Bewley, 1997). En sık kullanılan dormansi kırma yöntemlerinde birisi olan stratifikasyon (soğuk muamelesi), doğal ortamlarda kışın geçirilmesine benzer bir etki gösterir. Dormansinin stratifikasyon ile kırılması, soğuk uygulamasının ABA katabolizmasını arttırmasından kaynaklandığı çeşitli kaynaklarda belirtilmiştir (Kermode, 2005; Rodríguez-Gacio & Matilla-Vázquez & Matilla, 2009). Diğer taraftan stratifikasyon ile dormansinin kırılması durumunda bitkide GA seviyesinin arttığı tespit edilmiştir. Nitekim ışık ve soğuk stratifikasyon uygulaması Arabidopsis'de içsel GA seviyesini arttırarak tohum çimlenmesini teşvik etmektedir (Yamaguchi & Kamiya, 2002). Bundan hareketle soğuk muamelesi gibi dormansi kırıcı dış müdahalelerin dokularda GA biyosentezini sağlayan genleri harekete geçirdiği ve GA'nın da genlerdeki baskıyı kaldırdığı ileri sürülmektedir. Bazı tohumlarda soğuk uygulaması yerine sadece GA uygulamasının da dormansiyi kırması bu varsayımı desteklemektedir (Bidwell, 1979; Yamauchi, 2004).

Yabancı Ot Tohumlarında Dormansi ve Tohum Çimlenmesi

Yabancı otlar genellikle tarım arazisinde bulunan istenmeyen bitkilerdir. Besinler ve diğer kaynaklar için kültür bitkileriyle rekabet ederler, sağlıklı büyümelerini engellerler ve sonuçta verimi hem niteliksel hem de niceliksel olarak azaltırlar (Okşar & Uygur, 2000; Femina ve ark., 2012). Çevre şartlarına ve toprağa çok iyi bir şekilde adapte olan yabancı otlar, fazla sayıda tohum meydana getirerek aynı yıl içinde çimlenmeyerek takip eden yıllarda çimlenerek neslini devam ettirebilme gibi üstünlükleri vardır. Aynı zamanda değişen iklim şartlarından ve aşırı meteorolojik olaylardan fazla etkilenmemeleri de diğer özelliklerindedir (Turgut, 1994; Femina ve ark., 2012). Yabancı otların çoğu besinleri ve suyu tahıllardan daha iyi bir şekilde alarak bulunduğu ortamda egemen hale gelirler. Yabancı ot popülasyonuna böyle bir yeteneği veren özelliklerden birisi, rekabet içerisinde bulunduğu türe göre daha erken çıkış zamanı olması ve diğeri ise yukarıda bahsetmiş olduğumuz üzere, yabancı otun çok sayıda tohum meydana getirebilme yeteneğidir (Turgut, 1994; Jursik ve ark., 2008).

Yabancı ot tohumlarında dormansi ve çimlenme çevresel, fizyolojik ve genetik faktörler tarafından düzenlenmektedir. Hemen hemen bütün tarımsal uygulamalar da bu faktörleri etkilemektedir (Dyer, 1995). Tohum dormansisi sürekli değişen çevre şartları altında, bitkilerin yaşama şansını arttırmaktadır (Foley, 2001). Dormansi, yabancı ot tohum çıkış oranını engelleyen birçok yabancı ot tohum popülasyonunun sahip olduğu ortak bir özelliktir (Benech-Arnold ve ark., 2000). Doğada bulunan birçok bitkinin ata formlarında bulunan çeşitli dormansi mekanizmaları, bu bitkilerin kültüre alınması ile ortadan kaldırılabılır ancak olumsuz çevresel koşullar altında dormansi durumu yeniden ortaya çıkar. Diğer yandan, yabancı ot tohumlarının çimlenmeden uzun süre toprakta canlı kalabilmesini sağlayan güçlü bir dormansi mekanizmasına sahip olduğu bilinmektedir (Bewley, 1997; Güncan, 2002).

Dormansi yabancı otların doğada kalıcı olmalarını sağlayan en önemli özelliktir. Tahılların aksine, dormant yabancı ot tohumları dar iklim koşulları altında çimlenebilen bitki türleri olarak tanımlanabilir (NRC, 1968). Topraktaki yabancı ot tohumları, dormansiden dormansi olmayan bir döngüye doğru geçiş gösterirken; fizyolojik cevaplarında da sürekli bir değişim sergilerler. Kışlık ve yazlık tohumlar mevsim sıcaklık değişimlerine farklı yönde cevap verirler. Toprak yüzeyinde bulunan tohumların çoğunluğu, sonbahar mevsiminde çimlenebilirken, toprağa gömülü olan tohumlar ise çimlenmeden uzun yıllar canlılığını koruyabilmektedir. Nitekim toprağa gömülü olan bazı yabancı ot tohumlarının canlılığını 20 yıl ya da daha uzun süre koruyabildiğine dair literatürler mevcuttur (Baskin & Baskin, 1985; Uremis & Uygur, 2005; Shaban, 2013). Kışlık bitkilerin dormansi döngüsüne baktığımızda, tohumlar ilkbaharda üretilmekte ve sekonder dormansiden yazın çıkmaktadırlar. Sonbahar mevsiminde ise tohumlar dormant değildir ve çimlenebilmektedir. Kış mevsiminde ise tohumlar tekrardan sekonder dormansiye girmektedirler. Yazlık bitkilerin dormansi döngüsünde ise, tohumlar sonbahar aylarında üretilmekte ve kışı dormant olarak geçirerek ilkbahar mevsiminin başlangıcında dormansiden çıkmaktadır. Bunu takiben çimlenme meydana gelmektedir (Baskin & Baskin, 1985). Yazlık yabancı ot tohumlarında görülen kış aylarında çimlenmenin inhibe edilmesi olayı, tohumun soğuk iklim koşullarında canlılığını sürdürmesini sağlayan bir mekanizmadır (Qasem, 2019).

SONUÇ

Tohum dormansisinin çeşitli tipleri ve tanımları bulunmaktadır. Şimdiye kadar bu konu hakkında birçok makale olmasına rağmen, bu konu tam anlamıyla anlaşılammıştır. Dormansinin mekanizması ve kırılmasıyla alakalı birçok mekanizmanın bilinmesine rağmen, tohumun kendi içinde meydana gelen kompleks ve birbiriyle ilişkili yapılar (tohum kabuğu, embriyo, endosperm) ve bu yapıların dormansi üzerindeki rolü ile ilgili olarak pek çok araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Qasem, 2019). Yabancı ot tohumları güçlü bir dormansi mekanizmasına sahiptir ve bu mekanizma yabancı ot tohumlarının çimlenmeden uzun yıllar toprakta canlı kalmasını sağlamaktadır. Böylece, uygun olmadığı çevre şartlarında tohumun çimlenmesi engellenir ve dolayısıyla bitki neslinin devamı sağlanmış olur. Dormansinin kırılması ile ilgili kültür bitkilerinde birçok çalışma yapılmasına karşılık, yabancı ot tohumlarında bu konuda yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Yabancı otlarda dormansiyi düzenleyen mekanizmanın tam anlamıyla anlaşılabilmesi için bu alanda daha pek çalışmanın yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKÇA

- Akman, Y. & Darıcı, C. (1998). Bitki Fizyolojisi (Beslenme ve gelişme fizyolojisi), Kariyer Matbaacılık, Ankara, 487 s.
- Ali, H. H., Tanveer, A., Nadeem, M. A. & Asghar, H. N. (2011). Methods to Break Seed Dormancy of *Rhynchosia capitata*, A Summer Annual Weed. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 71(3), 483-487.
- Amen, R. D. (1968). A Model of Seed Dormancy. *Botanical Review*, 34(1), 1-31.
- Baskin, J. M. & Baskin, C. C. (2004). A Classification System for Seed Dormancy. *Seed Science Research*, 14, 1-16.
- Baskin, J. M. & Baskin, C. C., 1985, The Annual Dormancy Cycle in Buried Weed Seeds: A Continuum. *BioScience*, 35(8), 492-498.
- Bello, I. A., Hatterman-Valenti, H. & Owen, M. D. K. (1998). Effects of Stratification, Temperature, and Oxygen on Wolly Cupgrass (*Eriochloa villosa*) Seed Dormancy. *Weed Science*, 46, 526-529.
- Benech-Arnold, R. L., Sanchez, R. A., Forcella, F., Kruk, B. C. & Ghersa, C. M. (2000). Enviromental Control of Dormancy in Weed Seed Banks in Soil. *Field Crops Research*, 67, 105-122.
- Bewley, J. D. (1997). Seed Germination and Dormancy. *The Plant Cell*, 9, 1055-1066.
- Bidwell, R. G. S. (1979). Plant Physiology, Macmillan Publ. Co. Inc., New York, 726.
- Boyras, M., Korkmaz, H. & Durmaz, A. (2019). Tohumda Dormansi ve Çimlenme. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 2(3): 92-105.
- Cadman, C. S. C., Toorop, P. E., Hilhorst, H. W. M. & Finch-Savage, W. E. (2006). Gene Expression Profiles of Arabidopsis Cvi Seeds During Dormancy Cycling Indicate a Common Underlying Dormancy Control Mechanism. *The Plant Journal*, 46, 805-822.
- Clutter, M. E. (1978). Dormancy and Developmental Arrest: Experimental Analysis in Plants and Animals, Academic Press, 328 p.
- Dyer, W. E. (1995). Exploiting Weed Seed Dormancy and Germination Requirements through Agronomic Practices. *Weed Science*, 43, 498-503.
- El-Keblawy, A. & Gairola, S. (2016). Dormancy Regulating Chemicals Alleviate Innate Seed Dormancy and Promote Germination of Desert Annuals. *J Plant Growth Regul.*, DOI 10.1007/s00344-016-9640-z.

- Femina, D., LakshmiPriya, P., Subha, S. & Manonmani, R. (2012). Allelopathic Effects of Weed (*Tridax procumbens* L.) Extract on Seed Germination and Seedling Growth of Some Leguminous Plants. *International Research Journal of Pharmacy*, 3(6), 90-95.
- Finch-Savage, W. E. & Leubner-Metzger, G. (2006). Seed Dormancy and The Control of Germination. *New Phytologist*, 171, 501–523.
- Foley, M. E. (2001). Seed Dormancy: An update on Terminology, Physiological Genetics, and Quantitative Trait Loci Regulating Germinability. *Weed Science*, 49, 305–317.
- Footitt, S. & Cohn, M. A. (2001). Developmental Arrest : From Sea Urchins to Seeds, *Seed Science Research*, 11, 3-16.
- Garello, G. & Le Page-Degivry, M. T. (1999). Evidence for The Role of Absciscic Acid in the Genetic and Environmental Control of Dormancy in Wheat (*Triticum aestivum*L.). *Seed Science Research*, 9(3), 219-226.
- Güncan, A. (2002). Yabancı Otlar ve Mücadele Prensipleri, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Konya.
- İskenderoğlu, N., Uygur, S. & Uygur, F. N. (1993). Bazı Yabancı Ot Tohumlarındaki Dormansinin Kırılması ile İlgili Araştırmalar, Türkiye I. Herboloji Kongresi, 109-116.
- Jann, R. C. & Amen, R. D. (1988). Çimlenme, (Çev.K.Kabar), 30 s.
- Jursik, M., Holec, J., Soukup, J. & Venclova, V. (2008). Competitive Relationships Between Sugar Beet and Weeds in Dependence on Time of Weed Control. *Plant Soil and Environment* 54, 108-116.
- Kadioğlu, A. (1998). Bitki Fizyolojisi, Eser Ofset, 362 s.
- Kermode, A. R. (2005). Role of Absciscic Acid in Seed Dormancy. *Journal of Plant Growth Regulation*, 24(4), 319–344.
- Kim, Y. H., Ahn, I. O., Khan, A. L., Kamran, M., Waqas, M., Lee, J. S., Kim, D. H., Jang, S. W. & Lee, I. J. (2014). Regulation of Endogenous Gibberellins and Absciscic Acid Levels During Different Seed Collection Periods in *Panax ginseng*. *Hortic. Environ. Biotechnol.*, 55(3), 166-174.
- Kocaçalışkan, İ. (2007). Bitki Fizyolojisi, Nobel Yayın Dağıtım, 316 s.
- Mahajan, G., Mutti, N. K., Jha, P., Walsh, M. & Chauhan, B. S. (2018). Evaluation of Dormancy Breaking Methods for Enhanced Germination in Four Biotypes of *Brassica tournefortii*. *Scientific Reports*, 8, 1-8.

- Shaban, M. (2013). Study on Some Aspects of Seed Viability and Vigor. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 1(12), 1692-1697.
- National Research Council (U.S.). (1968). Principles of Plant and Animal Pest Control, Volume 2 Weed Control, National Academy of Sciences Washington, D.C.
- Okşar, M. & Uygur, S. (2000). Çukurova'daki Yabancı Otlar ve Bunların Biyolojik Mücadele Olanakları. *Türkiye Herboloji Dergisi*, 3(1), 27-36.
- Perry, T. O. (1971). Dormancy of Trees in Winter. *Science, New Series*, 171, No. 3966, 29-36.
- Qasem, J. R. (2019). Seed Dormancy and Germination Chapter: Weed Seed Dormancy: The Ecophysiology and Survival Strategies. 1-36 s, 10.5772/intechopen.88015.
- Razar, R. M. & Missaoui, A. (2018). Phenotyping Winter Dormancy in Switchgrass to Extend the Growing Season and Improve Biomass Yield. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 8, 1-22.
- Rehman, S. & Park, In-Hwan (2000). Effect of Scarification, GA and Chilling on The Germination of Goldenrain-tree (*Koeleruteria paniculata* Laxm.) Seeds. *Scientia Horticulturae*, 85, 319-324.
- Rodríguez-Gacio, M. D., Matilla-Vázquez, M. A. & Matilla, A. J. (2009). Seed Dormancy and ABA Signaling: The Breakthrough Goes On. *Plant Signaling & Behavior*, 4(11), 1035-1048.
- Turgut, İ. (1994). Buğday Verim Ve Kalitesine Sıra Arası Uzaklığı ve Yabancı Ot İlacının (2,4-D) Etkileri, Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, 116 s.
- Uremis, I. & Uygur, F. N. (2005). Seed Viability of Some Weed Species After 7 Years of Burial in the Cukurova Region of Turkey. *Asian Journal of Plant Sciences*, 4: 1-5.
- Wei, S., Zhang, C. & Chen, X., et al. (2010). Rapid and Effective Methods for Breaking Seed Dormancy in Buffalobur (*Solanum rostratum*). *Weed Science*, 58(2), 141-146.
- Willis, C. G., Baskin, C. C., Baskin, J. M., Auld, J. R. & Venable, D. L. et al. (2014). The Evolution of Seed Dormancy: Environmental Cues, Evolutionary Hubs, and Diversification of The Seed Plants. *New Phytol*, 203, 300-309.
- Yamaguchi, S. & Kamiya, Y. (2002). Gibberellins and Light-Stimulated Seed Germination. *J Plant Growth Regul*, 20, 369-376.

Yamauchi, Y., Ogawa, M. & Kuwahara, A. et al. (2004). Activation of Gibberellin Biosynthesis and Response Pathways by Low Temperature during Imbibition of *Arabidopsis thaliana* Seeds. *Plant Cell*. 16(2), 367–378.

**MİKROALGAL LİPİTLERİN
ÜRETİMİNİN ARTIRILMASI İÇİN
STRES KOŞULLARININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

BÖLÜM

4

Dilek YALÇIN¹

¹Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi, Biyoloji Eğitimi, Ankara

1. Mikroalglerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Algler, en eski yaşam formlarından biri olarak kabul edilir (Falkowski ve Raven, 1997). Bunlar ilkel bitkilerdir (talofitler), yani kökleri, gövdeleri ve yaprakları yoktur, üreme hücrelerinin etrafındaki steril bir hücre örtüsüne sahip değildirler ve birincil fotosentetik pigment olarak klorofil bulunur (Lee, 1980). Alglerin mevcut yapıları hüküm süren çevresel koşullara adapte olmalarını ve uzun vadede gelişmelerini sağlamaktadır (Falkowski ve Raven, 1997).

Prokaryotik hücreler (siyanobakteriler), zara bağlı organellerden (plastidler, mitokondri, çekirdek, golgi gövdeleri ve flagella) yoksundur ve alglerden ziyade bakterilere benzerler. Farklı türde yaygın alglerden oluşan ökaryotik hücrelerde, hücrenin fonksiyonlarını kontrol eden, hayatta kalmasını ve çoğalmasını sağlayan bu organeller bulunur. Ökaryotlar, özellikle pigmentasyonları, yaşam döngüleri ve temel hücresel yapılarıyla tanımlanan çeşitli sınıflara ayrılmaktadırlar (Khan ve ark., 2009). En önemli sınıflarını yeşil algler (Chlorophyta), kırmızı algler (Rhodophyta) ve diatomlar (Bacillariophyta) oluşturmaktadır. Algler, ototrofik (CO₂, tuzlar ve büyüme için ışık enerji kaynağı gibi inorganik bileşikler kullananlar) veya heterotrofik (fotosentetik olmamakla birlikte, enerji kaynağı olarak harici bir organik bileşik besinleri kullananlar) olabilirler, bazı algler ise mikсотrofikdir (Lee, 1980). Ototrofik algler için fotosentez, hayatta kalmalarının temel unsurudur. Bu sayede kloroplastlar tarafından emilen güneş ışığını ve CO₂'i adenosin trifosfata (ATP) ve O₂'ye dönüştürürler ve daha sonra hücresel seviyede kullanılabilirler (Falkowski ve Raven, 1997; Zilinskas ve Zilinskas 1974). Bunu da karasal bitkilerden 10 kat daha fazla verimle gerçekleştirirler.

Mikroalglerin hem suda hem de karasal ortamda ve çok çeşitli habitatlarda yaşayan çok sayıda türü bulunmaktadır. Yeryüzünde yaklaşık 50.000'den fazla mikroalg türünün hüküm sürdüğü, ancak sadece 30.000 civarında türün çalışıldığı ve analiz edildiği tahmin edilmektedir (Richmond, 2004). Mikroalgler, su ve karbondioksiti proteinlere, amino asitlere, lipitlere, polisakaritlere, karotenoidlere ve diğer biyoaktif bileşiklere dönüştürmek için güneş ışığına ihtiyaç duyan, büyüme için nispeten basit gereklilikleri olan tek hücreli fotosentetik organizmalardır (Asha ve ark., 2011).

Mikroalgler, hızlı büyümeleri, yüksek üreme hızları ve düşük sera gazı emisyonları nedeniyle gelecek vaat eden biyokütle stoğudurlar. Büyüme

ve gelişmeleri sırasında farklı türlerde yenilenebilir biyoenerjilere dönüştürülebilir lipitler, karbonhidratlar, proteinler ve diğer yüksek değerli biyomolekülleri biriktirirler (Dasgupta ve ark., 2015; Dasgupta ve Nayaka, 2017; Chisti, 2007). Mikroalgler tarafından üretilen bileşenler antioksidanlar ve pigmentler (fukoksantin dahil karotenoidler, lutein, b-karoten, astaksantin ve fikobilliproteinler); uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri (LC-PUFA); proteinler (esansiyel aminoasitler metionin, treonin ve triptofan) gıda, yem, tarım ve ilaç endüstrisinde geniş uygulamalara sahip sekonder metabolitlerdir (Gouveia, 2014; Walker ve ark., 2005; Brennan ve Owened, 2010). Günümüzde, sekonder mikroalgal metabolitlerin biyomedikal ve farmakolojik potansiyellerinin mikroalgal biyoteknolojide kullanımı oldukça yeni bir eğilimdir (Lorenz ve Cysewski, 2000; Walker ve ark., 2005). Mikroalg biyokütlelerinde bulunan doğal aktif bileşiklerin, sitotoksik, antibiyotik, antioksidan, antifungal, antienflamatuar ve antihelmintik gibi farklı biyolojik özellikleri bulunmaktadır (Pulz ve Gross, 2004; Gouveia ve ark., 2008; Plaza ve ark., 2010; Patil ve ark., 2011). Mikroalglerden balık yetiştiriciliğinde, gıdaların besin değerini artırabilen veya ek sağlık yararları sağlayabilen biyomolekül ve biyokütle kaynakları olarak da faydalanılmaktadır (Mulbry ve ark., 2008). Bunların yanında biyoremediasyon uygulamalarında ve azot fiske etmelerinden dolayı biyogübre olarakta kullanılmaktadırlar (Demir, 2011). Günümüzde alglerden elde edilen biyokütlenin gelecekteki en önemli kullanım alanı yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyoyakıtların üretiminin sağlanması olduğu düşünülmektedir (Converti ve ark., 2009; Demirbas, 2010).

2. Mikroalg Üretiminde Gerekli Olan Faktörler

Farklı ekosistemlerde yaşayabilmelerinin yanı sıra kültür koşullarında yetiştirilme dönemlerindeki üretim parametrelerinin mikroalg gelişimine etkisi oldukça fazladır. Mikroalglerin besin değeri temel olarak kültür koşullarından belli bir dereceye kadar etkilenen kimyasal ve hücre yapısına bağlıdır. 50 yıldan daha uzun bir süre önce büyüme koşullarının alg bileşimini kuvvetle etkilediği araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Patil ve ark., 2005). Mikroalglerin yaşadıkları çevrede gelişimlerini ve üremelerini düzenleyen en önemli parametreler; besin kalitesi ve miktarı, ışık, pH, havalandırma, tuzluluk ve sıcaklıktır. Bu parametreler sadece fotosentezi ve verimliliği etkilemez, aynı zamanda hücresel aktiviteyi ve

dolayısıyla hücrenel kompozisyonu etkiler (Demir, 2011; Çalışkan Eleren ve Öner, 2019). Aşağıdaki kısımlarda bu parametreler verilmiştir.

2.1. Işık

Alglerin büyüme ve üremelerinde en önemli etken ışıktır. Mikroalgler için 400-700 nm bant aralığı fotosentetik olarak aktif bölgedir. Her türün bu ışınımı kullanmak için farklı kabiliyetleri vardır. Tüm yüksek bitkilerde olduğu gibi mikroalgler de fotosentez yolu ile inorganik karbonu organik maddeye dönüştürürler. Işık, bu reaksiyonu tetikleyen enerjinin kaynağıdır. Bu bakımdan ışığın yoğunluğu, spektral kalite ve fotoperiyot süresi kültürlerin yetiştirilmesinde önem taşır. Işık yoğunluğu gereksinimleri kültürün derinliği ve algal kütleinin yoğunluğuna göre farklılıklar göstermektedir. Yüksek derinlik ve yoğun hücre konsantrasyonlarında, ışık yoğunluğu kültür içerisine nüfuz etmesi için artırılmalıdır (örn. 1.000 lüks erlenmayer şişeleri için uygundur; büyük hacimler için 5.000-10.000 lüks gereklidir) (Sukatar, 2002).

Işık doğal veya floresan lambalar ile tedarik edilebilir. Gün ışığı kullanılacak ise kültür kaplarını kuzeye bakan pencerelere yerleştirmek daha ideal olmakla birlikte diğer yönlerde kullanılabilir. Burada dikkat edilecek en önemli husus güneş ışığının kültürler üzerine direkt gelmemesidir. Çok yüksek ışık yoğunluğu (doğrudan güneş ışığı, yapay ışığa yakın ışık düzeneği) foto-inhibisyona neden olabilir. Ayrıca doğal ve yapay aydınlatmaya bağlı aşırı ısınmadan kaçınılmalıdır. Kontrollü odalarda, sabit aydınlatma beyaz gün ışığı flüoresan lambalarla (cool light) yapılabilir. Bu lambaların özelliği ısınmamalarıdır. Açık hava kültürleri yetiştiriciliğinde aydınlatmada güneş ışığı kullanılır. Işık şiddetini ölçmek için kuantum sensörlü (örneğin Li- 190 S B) kuantummetre (örn Li-185, B Li-COR) kullanılmaktadır (Coutteau, 1996).

Mikroalg kültür yetiştiriciliğinde genellikle 16:8 saat aydınlık(A)/karanlık(K) fotoperiyodu kullanılmaktadır. Bunun yanında farklı çalışma amaçlarına göre farklı fotoperiyotlar araştırmacılar tarafından uygulanmaktadır. Klorofil ve protein miktarının artırılmasına yönelik yapılan araştırmalarda (24:0), (20:4), (12:12), (18:6) A:K; hücre içi yağ artırım çalışmaları (8:16), (16:8), (0:24) ve (24:0) A:K fotoperiyotları kullanılır.

Düşük ışık şiddetinde, genellikle klorofil-a, klorofil-b, klorofil-c, phytyobiliprotein ve temel karotenoidler artar. Yüksek ışık şiddeti alg

hücrelerinde polisakkarit artışına neden olmaktadır. Hücresel yağ içeriği ve eikosapentaenoik asit (EPA) içeren toplam çoklu doymamış yağ asidinin (PUFA) ışık şiddeti ile olan ilişkisi ters orantılıdır (Sun ve ark., 2018).

2.2. Sıcaklık

Sıcaklık mikroalglerin metabolik hızını etkiler. Sıcaklık ihtiyacı kültürün türü ve kültür ortamının bileşimine göre farklılık göstermektedir. Büyüme için gerekli uygun sıcaklık, alg hücrelerinin minimal hücre boyutu, hücresel karbon ve nitrojen içeriğine sahip olmasına neden olabilir. Buna karşın sıcaklığın optimal seviyenin altında ya da üstünde olması hücre hacmi ve biyokimyasal içeriğin artmasını sağlayabilir. Fitoplankton kültürleri için optimal sıcaklık 20 ila 24°C arasındadır. Düşük sıcaklık isteyen kültürler genellikle kontrollü odalarda (18-23°C) muhafaza edilir. Kültüre edilmiş mikroalg türleri, 16-27°C arasındaki sıcaklıkları tolere edebilmektedirler. 16°C'nin altındaki sıcaklıklarda büyüme yavaşlarken, 35°C'nin üstündeki sıcaklıklar bir takım türler için ölümcül olmaktadır. Oda sıcaklığı pek çok tür için uygun olmakla birlikte özellikle sıcaklığı 25°C'nin üzerine çıktığı yaz aylarında gerekli tedbirler alınmalıdır (Lee ve ark., 2014; Subhash ve ark., 2014).

2.3. pH

Kültüre edilmiş çoğu mikroalg türünün pH aralığı 7 ila 9 arasında olup, optimum aralık 8.2-8.7'dir. Kültür ortamında kabul edilebilir pH seviyesinin sürdürülmemesiyle hücresel süreçler parçalanır ve komple kültür çökmesi görülür. Yüksek yoğunluklu kültürlerde, mikroalg büyümesinden dolayı pH 9'a kadar çıkabilir. Kültür ortamına karbon dioksit ilavesiyle pH'ın düzeltilmesi sağlanabilmektedir (Coutteau, 1996; Rojan ve ark., 2011; Hannon ve ark., 2010).

2.4. Besin maddeleri

Çeşitli kimyasal özellikleri ve bileşimindeki mineral tuzları ile su, planktonik organizmaların nitel ve nicel gelişimlerini etkiler. Sulardaki tuzluluk oranı suda erimiş toplam tuz miktarı olarak ifade edilir ve bu da sodyum klorürden kaynaklanmaktadır. Klorür yoğunluğunun yükselip belli bir değeri aşması halinde tatlısu algleri ortadan kalkarken, alçalıp düşmesi halinde ise deniz türleri kaybolur. Cl, Na ve K iyonlarının alg türlerinin ortamda belirişini doğrudan etkilemediği düşünülmektedir. Buna

karşın dolaylı olarak belirtilen iyonların yoğunluğunun ozmotik basınç, pH, tek ve çift değerli iyon değerleri üzerine etkili olması suretiyle rol oynadıkları saptanmıştır (Yalçın Duygu ve Özer, 2018).

Alglerin üremesini ve gelişmesini düzenleyen en önemli parametrelerinden biri besin miktarı ve kalitesidir. Mikroalgler doğal yaşam alanlarında, yaşadıkları sudan istedikleri tüm besin, mineral ve vitaminleri alırlar. Mikroalglerin sucul ortamlarda büyümelerini ve bölünmelerini sağlamak için makro besleyici elementlere (karbon, azot, fosfor), temel iyonlara (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2}), mikro besleyici metallere (demir, manganez, çinko, kobalt, bakır, molibden, nikel ve kadmiyum) ve çeşitli vitaminlere (B_{12} -siyanokobalamin-, B_1 -tiyamin, H-biyotin) ihtiyaçları bulunmaktadır (Yalçın Duygu ve ark., 2018).

Mikroalg kültürlerindeki hücrelerin konsantrasyonları, doğal ortamlarında bulunan hücrelerine göre daha yüksektir. Laboratuvar koşullarında yetiştirilmeleri için söz konusu besleyici maddelerin tümünün sağlanması gerekir. Bu nedenle, mikroalg yetiştiriciliğinde çeşitli kültür ortamları geliştirilmiş olup, alglerin izolasyonu ve yetiştirilmesi için kullanılmaktadır. Bazı besi ortamları belirli bir amaç için önceki bileşimlerin modifiye edilmesiyle oluşturulmuşken, bazıları da doğal yaşamdaki suyun analizinden türetilmiştir. Yine bazı besi ortamları, mikroalglerin besin gereksinimi üzerine yapılan ayrıntılı çalışmalardan sonra formüle edilmiş ve bazıları da ekolojik parametrelerin değerlendirilmesinden sonra oluşturulmuştur. Mikroalgler, büyüme ihtiyaçları, pH, önemli besin maddelerinin konsantrasyonları ve organik büyüme faktörlerine duyulan gereksinim nedeniyle geniş bir yelpaze oluşturdukları için tek bir besiyeri tüm mikroalgler için uygun değildir.

Doğal deniz suyu 50'den fazla bilinen elementi ve değişken sayıda organik bileşik içeren kompleks bir maddedir. Deniz alglerinin yetiştiriciliğinde deniz suyunun yetersizliğini telafi etmek için alg kültürleri besin maddeleriyle zenginleştirilmelidir. Deniz alglerinin kültüre edilmeleri sırasında kullanılan doğal deniz suyunun yıl boyunca kalitesindeki değişiklikler, besin maddesi ve eser element konsantrasyonlarının kontrol etme ihtiyacı bulunmaktadır. Deniz suyunun iç bölgelerde sınırlı olarak bulunması yapay deniz suyu kullanımı seçeneğini çekici hale getirmektedir. Diyatomeler silikatı dış kabuklarının üretiminde kullandıkları için diyatom üretiminde besi ortamına silikat ilave edilmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Karıştırma / Havalandırma

Karıştırma, mikroalg sedimantasyonunun önlenmesi, popülasyondaki bütün hücrelerin ışık ve besin maddelerinden eşit şekilde yararlanmalarının sağlanması (örn. açık hava kültürlerinde), termal tabakalaşmanın önüne geçilmesi ve kültür ortamı ile hava arasındaki gaz alışverişinin iyileştirilmesi için gereklidir. Kültür sisteminin ölçeğine bağlı olarak, elle günlük olarak karıştırma (test tüpleri, erlenmayerler), havalandırma (poşetler, tanklar) veya kürek tekerlekleri ve jet pompaları (havuzlar) kullanarak karıştırma gerçekleşir. Bununla birlikte, tüm alg türlerinin kuvvetli karışımı tolere edemediği unutulmamalıdır.

Hava fotosentez için karbondioksit formundaki karbon kaynağını içerdiğinden önemlidir. Gaz formundaki karbondioksitin (CO_2) kültür ortamına verilmesi, mikroalgelere ekstra karbon sağlayacağından daha hızlı büyümelerine neden olacaktır. CO_2 , sıkıştırılmış gaz tüplerinden sağlanır ve kültüre verilen havanın (%1,5'una) ilave edilmesi yeterli olacaktır. Kullanılan miktarın kültür pH'sını 7,8 ila 8,0 arasında tutmasını sağlamak için CO_2 , bir akış sayacından geçirilmelidir. pH'da bir değişiklik olup olmadığı renk değiştiren pH kâğıtlarıyla veya pH metre ile kontrol edilebilir. Kültür içine girmeden evvel, hava ve CO_2 , 0,3 mikron ile 0,5 mikron arasında, sıralı filtreleme birimi vasıtasıyla filtrelenmelidir. Zira bu işlem kontaminasyona neden olacak organizmaların kültürlere girmesine engel olacaktır. Ayrıca, CO_2 ilave edilmesi, CO_2/HCO_3 dengesinin bir sonucu olarak suyu pH değişimlerine karşı tamponlar.

3. Mikroalglerin Biyokimyasal Bileşimleri

Algler sucul ekosistemlerde primer üretici canlılardır ve içerdikleri sekonder metabolitler ile oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu metabolitlerin bazıları: asit, alkaloid, amin, selüloz, enzim, glikozit, iz elementler (Ga, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Ca, Cr, B, Na, Mg, Al, F, K) ve inorganik mineraller, lipitler, steroller, steroidler, yağ asitleri, fenolik bileşenler, fitohormonlar, pigmentler, protein, peptit, aminoasit, vitaminler (C, B₁₂, H, folik asit, nikotinik asit, pantotenik asit, B₁, B₂, E, K) ve uçucu bileşenlerdir (Aktar ve Cebe, 2010). Protein, karbonhidrat, yağ ve mineral maddeler kuru ağırlıklarının %75-95'ini oluşturur. Mikroalgal sınıfları ve türlerinin kompozisyonlarında belirgin farklılıklar olsa da, protein her zaman başlıca organik bileşendir (% 12-35), bunu genellikle lipitler (% 7-

23) ve karbonhidratlar (% 5-23) izler (Patil et al., 2005). Tablo 1’de bazı mikroalglerin biyokimyasal bileşimleri verilmiştir (Aydin Sisman, 2019)

Tablo 1. Bazı mikroalg türlerinin biyokimyasal bileşenleri

Türler	Protein (%)	Karbonhidrat (%)	Lipit (%)
<i>Isochrysis galbana</i>	41	5	21
<i>Nannochloropsis oculata</i>	52	16	27
<i>Tetraselmis suecica</i>	39	8	7
<i>Aphanizomenon flos aquae</i>	62	23	3
<i>Chamydomonas reinhardii</i>	48	17	21
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	57	26	2
<i>Chlorella vulgaris</i>	58	17	22
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Euglena gracilis</i>	61	18	20
<i>Porphyridium cruentum</i>	39	57	14
<i>Scenedesmus obliquus</i>	56	17	14
<i>Spirogyra sp.</i>	20	64	21
<i>Arthrospira maxima</i>	71	16	7
<i>Spirulina platensis</i>	63	14	9

2.5. Mikroalgal Lipitler

Yağlar ve yağ asitleri, tüm bitki hücrelerinin bileşenleri olup, membranda, metabolik olarak, depo maddesi ve enerji kaynağı olarak bulunmaktadır. Mikroalglerin türlere göre ortalama lipit içerikleri %1 ile %40 (kuru ağırlık) arasında değişmektedir ve belirli koşullar sağlandığında bu oran artırılabilir. Lipitlerin mikroalg içindeki sentezi, kullanılan türlere (tatlı su veya deniz habitatları, siyanobakteriler) göre değişir (Hu ve ark., 2008). Siyanobakterilere kıyasla, iki benzersiz alg özelliği, kloroplastlar dışındaki hücrelerin bazı bölümlerinde yağ kürecikleri şeklinde büyük miktarlarda lipit depolayabilme ve elektron taşıma

sistemini hidrojen üretimine bağlama yeteneğidir (Radakovits ve ark., 2010). Li ve ark., (2012), nötr lipitlerin hücrede birikmesinin, nişastanın veya karbonun lipitlere dönüştürülmesi yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir, ancak dönüşüm, mikroalg türlerine bağlıdır, farklı türler, karbon akışının, karbondioksit yolundan, lipitlerin sentezlenmesi için iletilmesi için farklı mekanizmalara sahiptir (Minhas ve ark., 2016).

Tek hücreli organizmalarda, lipit biyosentezi, asetil CoA karboksilasyonu yoluyla ACCase geni tarafından asetil CoA oluşumuyla sentezin başladığı karmaşık bir yolu takip eder. Bu, karbonun lipit sentezi için atandığı kilit adımdır (Hu ve ark., 2008). Bazı mikroalgler, lipit metabolizması dahil olmak üzere hücresel süreçleri etkileyen çeşitli çevresel koşullara iyi adapte olur (Juneja ve ark., 2013). Mikroalg lipitler, biyoyakıt (14-20 karbon zincirli) ve gıdada (20 karbon zinciri içeren) kullanılanlar olarak iki ana kategoriye ayrılır (Jacob-Lopes ve ark., 2014; Minhas, 2016). Bazı mikroalgler ayrıca triacylglycerides (TAG)'ler şeklinde büyük miktarlarda lipit de üretir. Mikroalglerin ayrıca çok uzun zincirli çoklu doymamış FAs (VL-PUFA, > 20C) sentezlediği bilinmektedir ve sentez, sıcaklığa duyarlı enzimler tarafından düzenlenir (Niu ve ark., 2013).

Algal yağlar karbon sayıları 12 ile 22 arasında değişen yağ asitlerinin gliserol, şekerler ve bazılar ile birleşimi şeklindedir (Demir, 2011). Alglerin yağ parçacıklarının bileşiminin büyük oranını yağ asitleri oluşturmaktadır. Yağ asitleri gliserollerin esterleşmesi ile meydana gelmekte olup, bunlar arasında tri-gliserol ve di-gliserol, fosfolipit ve glikolipitler bulunmaktadır. Doymuş yağ asitleri yeşil alglerdeki toplam yağ asitlerinin yaklaşık % 20-35'i iken doymamış yağ asitleri %20-30 arasındadır. Bu esansiyel çoklu doymamış yağ asitlerinden ticari öneme sahip olanlar; linoleik asit (18:2 w9,12), b-linolenik asit (18:3w6,9,12), dihomolinoleik asit (20:3 w8,11,14) ve araşidonik asittir (20:4w5,8,11,14). Sülfokinovozil digliserit, mono ve digalaktosil digliserit, lesitin, fosfatidil gliserol ve inositoldür diğer temel algal yağlardır (Demir, 2011).

Çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA), esas olarak, deniz ortamındaki sindirilmiş mikroalglerden kaynaklanan balıklarda bulunur. Ayrıca, eikosapentaenoik asit (EPA) ve dokosaheksaenoik asit (DHA), mikroalglerde bulunan en değerli yağ asitleridir ve biyoyakıt imalatına uygun hale getirilmesi en uygun olanlardır (Spolaore ve ark., 2006; Gimpel

ve ark., 2015). Modern beslenme teorisi, yeterli seviyede yağ asidi ve özellikle de omega (ω) 3 familyasına ait çok uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) (yani C_{20} ve C_{22}) sayısız sağlık yararına odaklanmaktadır. Bunlar deniz organizmalarının gelişimi için esansiyel yağ asitleridir, dengeli bir insan diyetinde önemlidir ve aynı zamanda çok sayıda nötrasötik ve farmasötik uygulamaya sahiptir. Eikosapentaenik asit (EPA, 20:5 ω 3) ve dokosaheksaenoik asit (DHA, 22:6 ω 3) önemli ω 3 PUFA, araşidonik asit (AA, 20:4 ω 6) hayati ω 6 PUFA'dır (Patil ve ark., 2005). Lipitler, birçok balık türünün yumurtlamasını ve yumurta kalitesini etkileyen, deniz balık larvalarının çeşitli aşamalarında oldukça önemlidir. ω 3 PUFA'daki bir eksiklik doğurganlığı, döllenme ve kuluçka oranlarını olumsuz yönde etkiler. Su ürünleri yetiştiriciliğinde mikroalg değerinin besin değeri bakımından lipitlerin niteliği ve niceliği çok önemlidir.

Abiyotik stres formları altında, birçok mikroalg biyoyakıt üretimi için hammadde görevi görebilecek TAG'lar üretir. Bununla birlikte, TAG miktarları türlere ve cinslere göre değişmektedir (Trentacoste ve ark., 2013). Çeşitli stres faktörleri, bir hücrenin metabolik aktivitelerindeki nişastanın aktivasyonu ve TAG'lerin birikintileri, alglerde lipit cisimlerinin birikmesine yol açan değişiklikler meydana getirir (Johnson ve Alric, 2013). Lipit biyosentezi karmaşık bir işlem olduğundan, yalnızca belirli lipitlerin üretimini arttırmada değil aynı zamanda mikroalgde toplam lipit üretimini arttırmada daha büyük zorluklar ortaya çıkarır. Bu nedenle, metabolik mühendisliğin lipit biyosentezine uygulamasını teşvik etmek önemlidir.

4. Mikroalglerin Biyoyakıt Olarak Kullanım Olanakları

Dünya nüfusunun hızla artması ve sanayileşme nedeniyle enerji ihtiyacı küresel boyuta ulaşmıştır. Kullanılan enerjinin temel kaynağı fosil kökenli yakıtlardan oluşmaktadır. Ancak fosil kökenli yakıtların tükenmesi ve petrol dizeli kullanımının neden olduğu atmosfer kirliliği günümüzde öne çıkan en büyük handikaplardan biridir. Sera gazı emisyonlarını azaltacak ve fosil yakıtların yerine geçecek yenilenebilir enerji üretiminde araştırmalar ve teknolojik yatırımlar devam etmektedir. Mikroalgler bu bağlamda, yenilenebilir enerji üretiminde kullanma potansiyelleri ile fosil yakıtların yerine geçecek önemli bileşenlerden biridir. Günümüzde mikroalgler, metan üretimi (biyokütlelenin anaerobik bozunması), biyodizel eldesi (mikroalgal yağlar), biyohidrojen üretimi (fotobiyolojik reaksiyonlar) ve biyolojik kömür üretimi gibi birçok türde

biyoyakıt için ham madde kaynağı olarak kullanılmaktadırlar (Aydın Sisman, 2019).

Mikroalglar, yukarıdaki bölümlerde de belirtildiği gibi ışık enerjisi ve inorganik besinleri kullanarak; lipitler, karbonhidratlar, proteinler ve pigmentler gibi katma değerli ürünler bakımından zengin biyokütle üreten ototrofik organizmalardır (Markou ve Nerantzis, 2013). Lipitler için oldukça araştırılmış olan mikroalgler aynı zamanda endüstride gıda katkı maddesi olarak kullanılan karotenoidler (lutein, zeaksantin ve astaksantin), uzun zincirli çoklu doymamış yağ asitleri (LC-PUFA) ve vitaminler (Pal ve ark., 2011) gibi metabolitleri üretirler (Priyadarshani ve Rath, 2012). Lipitler, karotenoidler ve alg biyokütle üretimi çevresel stres faktörleri altında artırılabilir (González ve ark., 2015). Stres faktörlerine ek olarak, metabolit üretimini artırmak için mikroalg türlerin ve suşların seçimi ve kullanımı da önemlidir. Bu nedenle, daha geniş ve daha çeşitli bir mikroalg gen havuzunun araştırılması gerekliliği bulunmaktadır. Ekonomik üretim için, tek bir büyüme döngüsünde aynı biyokütleden lipitler ve yüksek değerli yan ürünler gibi birden fazla ürünün türetilmesi tek yönlü bir üretim biçimidir (Campenni ve ark., 2013). Kültür koşullarının daha da iyileştirilmesi, çevre koşullarının getirdiği sınırlamaların üstesinden gelebilecek organizmaların seçilmesi ve yüksek lipit içeriği üreten suşların seçilmesi, mikroalg bazlı biyoyakıtların birim maliyetini düşürebilir (Wijffels ve ark., 2010). Mikroalglerden biyodizel üretimi kanıtlanmış bir teknolojidir, ancak üretimi artırmak ve dolayısıyla nihai üretim maliyetlerini düşürmek için gereken çok sayıda teknik ve ekonomik kısıtlamanın üstesinden gelmek için çalışmalar halen devam etmektedir (Pienkos ve Darzins, 2009; Oltra, 2011).

Tek hücreli veya gruplanmış mikroskobik mikroalgler biyoyakıt araştırmalarında çekici adaylardır (Chisti, 2007). Termokimyasal dönüşüm yöntemleri her tür alg biyokütlesini doğrudan ham petrol ve biyogazlara (metan dahil) dönüştürebilir (Amin, 2009). Bununla birlikte alglerin biyodizel, biyoetanol, bütanol ve biyohidrojen gibi özel biyoyakıt üretimi için, önemli miktarda lipit, karbonhidrat ve diğer biyomoleküllerin birikimi için taranmaları gerekir. Bazı mikroalg türleri, besinsel stres altında metabolik akıyı gelişmiş trigliserit (TAG) üretimine yönlendirme yeteneğine sahiptir (Dasgupta ve ark. 2015). Çalışmalar, mikroalglerin kuru ağırlıklarının %80'ine kadar lipit üretme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Chisti, 2007). *Chlorella*, *Scenedesmus* ve *Selenastrum* gibi bazı mikroalgler daha yüksek lipit verimleri ve uygun biyodizel özellikleri

için rapor edilmiştir (Song ve ark. 2013). Lipit ekstraksiyonundan sonra, biyokütle bütanol üretmek için kullanılabilir. Makroalgler ise daha yüksek miktarda karbonhidrat (en az %50) ve düşük miktarda lipid içerir. Böylece, fermantasyon yoluyla biyogaz, biyoetanol ve bütanol üretebilirler ve ancak biyodizel üretiminde yetersizdirler (Wei ve ark. 2013). Porphyridium, Laminaria ve Ulva gibi bazı makroalg türleri yüksek miktarda karbonhidrat içermektedir (Murdock ve Wetzel 2009).

Algal büyüme dinamikleri ve biyomolekül birikimi çevresel faktörlere sıkıca bağlı olup, bu faktörler; ışık yoğunluğu, CO₂ miktarı, ısı, besin miktarı ve türleri, pH, vb.dir (Juneja ve ark. 2013). Yeryüzünün tropik veya subtropikal bölgeleri, yıl boyunca bol miktarda güneş ışınımı ve tuzlu su mevcudiyeti nedeniyle alg büyümesi için uygundur (Michanek 1979). Mikroalgler, farklı doğal ortamlarda bulunabilir, farklı mevsimlerde büyüebilir ve en iyi şekilde bu yerel koşullara adapte olabilirler (Michanek, 1979). Bu nedenle, yerel olarak izole edilmiş suşlar, büyük ölçekli ekim ve biyoyakıt üretimi için en ideal olanlar olarak düşünülmektedir. Mikroalgal biyoyakıtların başarılı bir şekilde geliştirilmesi için en uygun yerel suşları tanımlamak için uygun bir tarama ve seçme süreci şarttır. Çok sayıda alg örneği için, sadece birkaç gün süren ve daha az miktarda biyokütle gerektiren geleneksel gravimetrik esaslı ölçüm protokollerine alternatif olarak daha az pahalı ve hızlı tarama gereklidir. Hızlı tarama metodları arasında floresan boya, elektron mikroskobu, kütle-spektrofotometrik analiz, spektroskopik analiz ve farklı deneyler kullanılarak biyomoleküllerin mikroskobik analizi bulunmaktadır (Dasgupta ve Nayaka, 2017).

5. Mikroalglerde Stres Tabanlı Lipit Değişikliklerini Geliştirme Stratejileri

Pek çok mikroalg suşu doğal olarak yüksek lipid içeriğine sahipken (yaklaşık %20-50 kuru ağırlık), azot seviyesinin kontrolü, ışık yoğunluğu, sıcaklık, tuzluluk, CO₂ konsantrasyonu gibi büyüme belirleyici faktörleri optimize ederek konsantrasyonu artırmak mümkündür (Brennan ve Owende, 2010). Lipit birikimi, genel biyokütle üretimini dikkate almadan mikroalg hücrelerinde artan lipid konsantrasyonuna karşılık gelir. Lipit verimliliği hem hücrelerdeki lipid konsantrasyonunu hem de bu hücreler tarafından üretilen biyokütleyi dikkate alır ve bu nedenle sıvı biyoyakıt üretiminin potansiyel maliyetlerinin daha faydalı bir göstergesidir.

Mikroalg lipid birikiminin iyileştirilmesinde en etkili yöntem azot sınırlamasıdır, sadece lipidlerin birikmesine neden olmamakla birlikte, aynı zamanda serbest yağ asitlerinden triasilgliserol (TAG)'e kademeli olarak lipid bileşiminin değişmesine neden olur (Widjaja ve ark., 2009). TAG'ler biyodizel'e dönüşüm için daha faydalıdır. Mikroalgdaki lipid birikimi, bir besleyici madde (tipik olarak azot, ancak diyatamlar için silikat olabilir) ortamdaki atıldığında veya büyüme sınırlayıcı faktör haline geldiğinde oluşur. Hücre proliferasyonu önlenir ancak karbon hala hücre tarafından özümlebilir ve mevcut hücrelerde depolanan TAG lipidlerine dönüştürülür, böylece konsantrasyon artar (Meng ve ark., 2009).

Ototrofik ve heterotrofik stratejiler geniş çapta incelenmiştir ve mikroalg metabolizmasını etkileyen fizyokimyasal stres faktörleri önemli ölçüde tanımlanmıştır. Çevresel stresi yönetmek, laboratuvar ve pilot ölçekte mikroalg bazlı lipid üretimini rafine etmede kullanılan tipik bir yaklaşımdır. Lipid üretimini arttırmak için kullanılan en yaygın stres faktörleri ışık yoğunluğu, sıcaklık ve nitratlardır (Minhas et al., 2016). Aşağıdaki bölümlerde ototrofik üretim koşulları altında mikroalglerde yağ artırımına neden olabilecek faktörler incelenmiştir.

5.1 Sıcaklık

Sıcaklık, çok çeşitli mikroalg türlerinde büyüme oranını, net lipid verimliliğini ve yağ asidi profillerini büyük ölçüde etkileyen bir stres faktörüdür (Ho ve ark., 2014). Mikroalg büyüme ve sekonder metabolik yol, sıcaklığa bağlı olarak değiştiğinden, sıcaklığa karşı biyokimyasal cevabın ne olacağını daha fazla bilinmesi, biyoyakıt üretimi için verimli sistemler geliştirmek konusunda yararlı bilgiler verebilir (James ve ark., 2013). Normal olarak, sıcaklık optimum seviyeye yükseltilecek daha yüksek mikroalg büyüme hızı elde edilir (González-Fernández ve ark., 2012). Çok sayıda tür üzerinde yapılan çalışmalar hem düşük hem de yüksek sıcaklıkların lipid verimliliğini artırabildiğini göstermiştir (Converti ve ark., 2009).

Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklar, türe bağlı olarak daha yüksek lipid profillerinin elde edilmesi için tercih edilir. Yağ asitlerindeki doymamışlık seviyeleri düşük sıcaklıklarda artar, oysa toplam doymuş yağ asitleri yüksek sıcaklıklarda artar (Liu 2005). Doymamışlık seviyesi, düşük sıcaklıklarda, çoğunlukla, omega-3 desaturazlar olarak bilinen oksijene bağımlı enzimlerin çalışmasına izin veren daha yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonu nedeniyle yüksektir (Ward ve Singh, 2005).

Lipitlerin yanı sıra, doymuş yağ asitlerinin doymamış yağ asitlerine oranı türe bağlıdır, ancak kısmen bazı türler düşük sıcaklıklarda da lipitleri sentezleme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca sıcaklığın, mikroalglerde karbonhidrat üretimini etkilediği de bilinmektedir. Birçok mikroalg türünde sıcaklığın düşükten yükseğe değişmesi lipit verimliliğini arttırdığını göstermiştir. Ancak sıcaklık stresinin türe bağlı olduğu ve tüm türlerin yüksek sıcaklıkta eşit olarak gelişmediği çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir. Bu nedenle, sıcaklık lipitleri ve biyokütle verimliliğini optimize etmek için göz önünde bulundurulması gereken önemli bir stres faktörüdür (Minhas ve ark., 2016). Çok sayıda tür üzerinde yapılan çalışmalar hem düşük hem de yüksek sıcaklıkların lipit verimliliğini artırabildiğini göstermiştir (Converti et al., 2009).

5.2. Işık

Işık, fotosentez için önemlidir ve fotoperiyot ile birlikte mikroalg büyüme için kritik bir faktör olup, mikroalgin kimyasal bileşiminde önemli değişikliklere neden olabilir. Işık mevcudiyeti, karotenoid, biyokütle ve yağ asitlerinin üretimi için en ciddi sınırlayıcı faktörlerden biridir. Işık yoğunluğunun yanı sıra fotoperiyot büyümeyi, biyokütleyi ve çeşitli mikroalg türlerinde ilgilenilen diğer metabolitleri etkiler (Ward ve Singh, 2005; Khoeyi ve ark., 2012). Mikroalgal üretim için genellikle 100–200 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ ışık yoğunlukları kullanılır. Işık yoğunluğunu 200'den 400 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ 'ye çıkarmak, mikroalgde büyüme oranını arttırmıştır (Radakovits ve ark., 2010).

Optimum ışık gereksinimleri mikroalg türlerine göre değişir ve yapay ışık kullanılırken, genel enerji dengesi ile ilgili olarak ışık kombinasyonunun doğru seçilmesinde çeşitli parametrelerin dikkate alınmasını gerektirir. Mikroalglerin biyoyakıt potansiyelini artırma çalışmalarında biyokütlenin, lipitlerin ve uygun yağ asidi profilinin artırılması için yüksek ışık yoğunluklarının kullanılması uygun olabilir. Lipit verimliliğinin yüksek ışık stresi altında etkilendiği bulunmuştur. Ancak, hücrelerin yüksek ışıkta foto inhibisyonu yaşaması ciddi bir sorun olabilmektedir. Bu nedenle, mikroalgal suşların, birinci faz hücrelerinin düşük ışık altında ekildiği ve daha sonra ikinci fazda yüksek ışığa kaydırıldığı iki fazlı bir sistemde yetiştirilmesi, sadece yüksek ışığın neden olduğu sınırlamanın üstesinden gelebilir. Bu strateji, genel biyokütle ve lipit verimliliğini artırabilir ve foto inhibisyon endişesini uygun şekilde saf dışı bırakabilir (Minhas ve ark., 2016).

5.3. Nitrat

Mikroalg içindeki toplam kuru maddenin %1-10'unu oluşturan azot, kantitatif olarak büyüme ve lipid birikimini etkileyen en önemli besindir. Amonyum, nitrat, maya, peptonlar ve üre gibi farklı formlardaki azot, besin takviyesi olarak kullanıldığında, hücre metabolizmasının hızını önemli ölçüde değiştirir ve lipid sentezinde önemli bir rol oynar (Wijffels ve ark., 2010). Kültür ortamında azot açlık koşulları altında bazı mikroalglerin lipid birikiminde artış olduğu gösterilmiştir. Azot eksikliği ayrıca karbonhidratların biyosentetik yolunu da etkileyebilmektedir (Cheng ve He, 2014). Sınırlı azot ve fosfor arzı, lipid sentezini membran lipidlerinden nötr lipidlere kaydırır (Juneja ve ark., 2013). Azot sınırlandırma şartı altında mikroalg yetiştiriciliği ile ilgili ciddi bir endişe, biyokütle artışındaki düşüşün toplam lipid verimliliğini azaltmasıdır.

Bazı mikroalgler üzerine yapılan çalışmalarda lipid üretimini artırmak için iki azot sınırlama stratejisi tanımlanmıştır. Birincisi, mikroalgal hücrelerin biyokütle büyümesini uyarmak için azot bakımından zengin koşullarda büyütüldüğü ve daha sonra lipid üretimi için azot açlığı olan ortama aktarıldığı yöntemdir (Mujtaba ve ark., 2012). İkincisi, ortamın istenen azot konsantrasyonunu içerdiği ve ardından kültür büyüdükçe besinlerin tükenmeye başladığı ve en sonunda açlık koşullarının sağlandığı tek aşamalı ekimdir (Yen ve ark., 2013). Bu stratejilerin her ikisinde de lipid ve biyokütle birikimi türe bağımlıdır. Ek olarak, azot eksik olduğunda veya olmadığında, birçok siyanobakteri azot fiksasyonu sonucu hidrojen üretir (Abed ve ark. 2009). Bu nedenle, nitrat seviyelerinin kültür içindeki büyüme boyunca bir ortamın besin içeriğini sabit tutmak ve böylece hücre zarına zarar vermeyi, biyokütle kaybını ve hücre kompozisyonundaki diğer değişiklikleri önlemek için kontrol edilmesi gerekir. Böylece, lipid verimine, biyokütle üretimine ve ortak parametreler altında yetiştirilen suşlar arasındaki FAME profillerine dayalı tarama, en yüksek kaynak kullanım verimliliğini sağlayabilir ve düşük maliyetli azot açlık tekniği altında pozitif bir malzeme ve enerji dengesi oluşturulabilir. Azot sınırlaması altında, tüm mikroalg türlerinde lipid üretiminin arttırıldığı açıktır. Bununla birlikte, azot eksikliği olan koşullar altında biyokütle sınırlaması, düşük biyokütle net lipid verimliliğini azaltma eğiliminde olduğundan büyük endişe kaynağıdır. Bu nedenle, yukarıda açıklandığı gibi iki fazlı sistemde mikroalgi yetiştirmek, biyokütle üretiminin sınırlandırılmasını aşabilir.

5.4 Fosfor

Fosfor, toplam alg biyokütlesinin %1'inden daha azını oluşturur (~0.03–0.06%) ve mikroalglerin sürdürülebilir büyümesi ve gelişimi için önemli bir bileşendir (Hannon ve ark., 2010). Fosforun mikroalglerin büyümesi ve metabolizması üzerinde önemli etkisi vardır. Bir ortamda fosforun bulunmaması, fotosentezin baskılanmasıyla sonuçlanır ve mikroalgin büyümesini etkiler. Fosfatların sınırlandırılmasının, mikroalg hücrelerinde artan lipid birikimi ile sonuçlandığı görülmüştür. Bu nedenle, çevresel stresler altında daha yüksek lipid ve biyokütle elde etmek için stratejiler tasarlarırken, düşük nitratların ve optimum fosfat konsantrasyonunun kombinasyonu, bir büyüme döngüsünde lipid ve biyokütle üretimini artırabilir (Belotti ve ark., 2014). Gelecekte bu tür stratejiler geliştirmek, süreci daha uygun maliyetli hale getirebilir.

5.5. Tuzluluk

Tuzluluk, mikroalg hücrelerinde net lipid verimliliğini etkileyen karmaşık bir stres faktörüdür. Mikroalg türleri, tuzluluk stresini bir dereceye kadar tolere edebilir. Tuzluluğun deniz yosunları üzerindeki etkileri birkaç araştırmacı tarafından incelenmiştir, ancak tatlı su mikroalgleri hakkında sınırlı raporlar bulunmaktadır. Bununla birlikte, yetiştirme ortamında aşırı tuzluluk stresi fotosentezi inhibe eder bu da biyokütleyi ve net lipid verimliliğini azaltır (Martinez-Roldan ve ark., 2014). Tuzluluk stresi, mikroalgin yağ asidi profilini belirgin şekilde etkileme eğilimindedir. Böylece, mikroalgi tuzluluk ve nitrat stresi ile birlikte laboratuvar ölçeğinde yetiştirmek, tek bir yaşam döngüsünde lipidlerin ve hücre biyokütle üretimini daha da artırabilir. Lipid üretimindeki değişiklikler ile fotosentetik verim arasındaki korelasyon, mikroalgal suşlar üzerinde fazla çalışılmamıştır. NaCl, ucuz ve hali hazırda temin edilebilir bir besin kaynağı olduğu için, NaCl konsantrasyonunun hafif yoğunluklarla birlikte ayarlanması, çeşitli mikroalg türlerinde lipid, biyokütle ve biyoyakıt özelliklerinin üretimini daha da arttırabilir ve biyoyakıt üretiminin maliyetini düşürebilir. Bu nedenle NaCl'nin diğer stres faktörlerinininkilerle kombinasyon halinde etkilerinin daha fazla incelenmesi gerekmektedir (Minhas ve ark., 2016).

5.6. Karbon

Çeşitli konsantrasyonlardaki karbon kaynakları, mikroalgal lipidlerin toplam bileşimini etkiler. Hem düşük hem de yüksek karbon dioksit

konsantrasyonlarının sırasıyla doymuş ve doymamış yağ asitlerinin birikmesini sağladığı gösterilmiştir (Hu ve Gao, 2003). Karbondioksitin yanı sıra, birkaç mikroalg heterotrofik koşullar altında lipitlerin ve diğer bileşiklerin üretimi için başka karbon kaynaklarını kullanır.

Sonuç olarak, araştırmacılar tarafından mikroalgler üzerine yapılan çalışmalar, yüksek değerli bileşiklerin üretiminde sürdürülebilir bir kaynak olarak kullanılabileceklerini göstermiştir. Ticari potansiyelleri giderek artan mikroalglerden elde edilen bileşikler birçok uygulama alanında başarı ile kullanılmaktadır. Sürdürülebilir ve çevre dostu biyoyakıt hammaddesi olan mikroalglerin daha etkili ve daha uygun maliyetlerde üretilmeleri ve enerji elde etmek için kullanılan proseslerin ekonomik olarak sürdürülebilirliğini sağlamak için yeni teknolojilerin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Abed, R.M.M., Dobretsov, S., Sudesh, K. (2009). Applications of cyanobacteria in biotechnology. *J. Appl. Microbiol.* 106: 1-12. doi: 10.1111/j.1365-2672.2008.03918.x
- Amin, S. (2009) Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Convers Manag.* 50(7): 1834-1840.
- Aktar, S., Cebe Elgin, G. (2010) Algerin genel özellikleri, kullanım alanları ve eczacılıktaki önemi. *Ankara Ecz. Fak. Derg.* 39(3): 237-264.
- Asha, P., Nira, K.S., Ashok, P., Edgard, G., Datta, M. (2011) Cyanobacteria and microalgae: a positive prospect for biofuels. *Bioresour. Technololgy* 102: 10163-10172.
- Aydin Sisman, G. (2019). Mikroalg teknolojisi ve çevresel kullanımı. *HUR Muh. Der.*, 4(1): 81-92.
- Belotti, G., Caprariis, B.D., Filippis, P.D., Scarsella, M., Verdone, N. (2014) Effect of *Chlorella vulgaris* growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. *Biomass Bioenerg.* 61: 187-195. doi:10.1016/j.biombioe.2013.12.011
- Brennan, L., Owened, P. (2010) Biofuels from microalgae A review of technologies for production, processing and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2):557-577.
- Campenni, L., Nobre, B.P., Santos, C.A., Oliveira, A.C., Aires-Barros, A. R., alavra, A.M., et al. (2013) Carotenoids and lipids production of autotrophic microalga *Chlorella protothecoides* undernutritional, salinity and luminosity stress conditions. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 97: 1383-1393. doi: 10.1007/s00253-012-4570-6.
- Cheng, D., He, Q. (2014). Assessment of environmental stresses for enhanced microalgal biofuel production—an overview. *Front. Energy. Res.* 2:26. doi: 10.3389/fenrg.2014.00026
- Chisti, Y. (2007) Biodiesel from microaglae. *Biotechnology. Advances*, 25: 294–396.
- Converti, A., Casazza, A.A., Ortiz, E.Y., Perego, P., Borghi, M.D. (2009) Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48: 1146-1151.
- Coutteau, P., (1996) *Micro-algae, Manual on the Production and Use of Live Food for Aquaculture*, Rome.

- Çalışkan Eleren, S., Öner B. (2019) Sürdürülebilir ve çevre dostu biyoyakıt hammaddesi: Mikroalgler. Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 25(3): 304-319.
- Dasgupta, C.N., Suseela, M.R., Mandotra, S.K., et al. (2015) Dual uses of microalgal biomass: an integrative approach for biohydrogen and biodiesel production. Appl Energy 146: 202-208.
- Dasgupta, C.N., Nayaka, S. (2017) Comprehensive screening of micro-and macroalgal species for bioenergy. In: Gupta, S.K. et al. (Eds.), Algal Biofuels, Springer International Publishing AG, DOI 10.1007/978-3-319-51010-1_2.
- Demir, Ö. (2011). *Neochloris pseudoalveolaris* Deason & Bold'de biyomas artışı ve yağ üretiminin araştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Demirbas, A. (2010) Use of algae as biofuel sources. Energ Convers Manage, 51: 2738-2749.
- Falkowski, PG., Raven, J.A. (1997) Aquatic photosynthesis. London: Blackwater Science, 375.
- Gimpel, J.A., Henríquez, V., Mayfield, S.P. (2015) In metabolic engineering of eukaryotic microalgae: potential and challenges come with great diversity. Front. Microbiol. doi:10.3389/fmicb.2015.01376.
- González, L.E., Díaz, G.C., Aranda, D.A.G., Cruz, Y.R., Fortes, M.M. (2015) Biodiesel production based in microalgae: a biorefinery approach. Nat. Sci.7: 358-369. doi:10.4236/ns.2015.77039.
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. (2012) Impact of micro-algae characteristics on their conversion to biofuel. Part II: focus on biomethane production. Biofuels Bioprod. Biorefining6: 205-218. doi: 10.1002/bbb.337.
- Gouveia, L. (2014) From tiny microalgae to huge biorefineries. Oceanography 2:120. doi:10.4172/2332-2632.1000120.
- Gouveia, L., Batista, A.P., Sousa, I., Raymundo, A., Bandarra, N.M. (2008) Microalgae in novel food products. In: Papadopoulos, K.N., Hauppauge, N.Y. (Eds.) Food Chemistry Research Developments. Nova Science Publishers, Inc., 1-37.
- Hannon, M., Gimpel, J., Tran, M., Rasala, B., and Mayfield, S. (2010). Biofuels from algae: challenges and potential. Biofuels1: 763-784.doi:10.4155/bfs.10.44.

- Ho, S.H., Chen, C.N.N., Lai, Y.Y., Lu, W.B., Chang, J.S. (2014) Exploring the high lipid production potential of a thermo tolerant microalga using statistical optimization and semi-continuous cultivation. *Bioresour. Technol.*163: 128-135.
- Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M., et al. (2008) Microalgal triacylglycerols as feed stocks for biofuel production: perspectives and advances. *Plant J.*54: 621-639. doi:10.1111/j.1365-313X.2008.03492.x.
- Hu, H., Gao, K. (2003) Optimization of growth and fatty acid composition of a unicellular marine picoplankton, *Nannochloropsis* sp. with enriched carbon sources. *Biotechnol. Lett.*25: 421-425. doi:10.1023/A:1022489108980
- Jacob-Lopes, E., RamírezMérída, L.G., Queiroz, M.I., Zepka, L.Q (2014) Microalgal Biorefineries. In: Atazadeh, E. (Ed.), *Biomass Production and Uses*. 81-106. <http://dx.doi.org/10.5772/59969>.
- James, G.O., Hocart, C.H., Hillier, W., Price, G.D., Djordjevic, M.A. (2013) Temperature modulation of fatty acid profiles for biofuel production in nitrogen deprived *Chlamydomonas reinhardtii*. *Bioresour. Technol.*127: 441-447. doi:10.1016/j.biortech. 2012.09.090
- Johnson, X., Alric, J. (2013) Central carbon metabolism and electrontransport in *Chlamydomonas reinhardtii*: metabolic constraints for carbon partitioning between oil and starch. *Eukaryot. Cell*12: 776-793. doi:10.1128/EC. 00318-12.
- Juneja, A., Ceballos, R.M., Murthy, G.S. (2013) Effects of environmental factors and nutrient availability on the biochemical composition of algae for biofuels production: a review. *Energies*6: 4607-4638. doi:10.3390/en6094607.
- Khan, S.A., Rashmi Hussain, M.Z., Prasad, S., Banerjee, U.C. (2009) Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(9): 2361-2372.
- Khoeyi, Z.A., Seyfabadi, J., Ramezanpour, Z. (2012) Effect of light intensity and photoperiod on biomass and fatty acid composition of the microalgae, *Chlorella vulgaris*. *Aquac. Int.* 20: 41-49. doi:10.1007/s10499-011- 9440-1.
- Lee, R.E. (1980) *Phycology*. New York: Cambridge University Press.
- Lee, H., Roh, S.W., Cho, K., Kim, K., Cha, I., Yim, K.J., Song, H.S., Nam, Y., Oda, T., Chung, Y., Kim, S.J., Choi, J., Kim, D. (2014) Phylogenetic analysis of microalgae based on highly abundant proteins using mass spectrometry. *Talanta*, 132: 630-634.

- Li, Z., Sun, M., Li, Q., Li, A., Zhang, C. (2012). Profiling of carotenoids in six microalgae (Eustigmatophyceae) and assessment of their b-carotene productions in bubble column photobioreactor. *Biotechnol.Lett.*34: 2049-2053. doi:10.1007/s10529-012-0996-2.
- Liu, X.J., Jiang, Y., Chen, F. (2005) Fattyacid profile of the edible filamentous cyanobacterium *Nostoc flagelliforme* at different temperatures and developmental stages in liquid suspension culture. *Proc.Biochem.* 40: 371-377. doi:10.1016/j.procbio.2004.01.018.
- Lorenz, R.T., Cysewski, G.R. (2000) Commercial potential for Haematococcus microalgae as a natural source of astaxanthin. *Trends Biotechnol*, 18: 160-167.
- Markou, G., and Nerantzis, E. (2013). Microalgae for high-value compounds and biofuels production: a review with focus on cultivation under stress conditions. *Biotechnol.Adv.*8: 1532-1542. doi:10.1016/j.biotechadv.2013.07.011.
- Martinez-Roldan, A.J., Perales-Vela, H.V., Canizares-Villanueva, R.O., and Torzillo, G. (2014) Physiological response of *Nannochloropsis* sp. to saline stress in laboratory batch cultures. *J.Appl.Phycol.* 26: 115-121. doi: 10.1007/s10811-013-0060-1.
- Meng, X., Yang, J., Xu, X., Zang, L., Nie Q Xian, M. (2009) Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy* 34(1): 1-5.
- Minhas, A.K., Hodgson, P., Barrow, C.J., Adholeya, A. (2016) A Review on the assessment of stress conditions for simultaneous production of microalgal lipids and carotenoids. *Front. Microbiol.* 7:546. doi: 10.3389/fmicb.2016.00546.
- Michanek, G. (1979) Phytogeographic provinces and seaweed distribution. *Bot Mar* 22(6): 375-392.
- Mujtaba, G., Choi,W., Lee,C.-G, Lee, K. (2012) Lipid production by *Chlorella vulgaris* after a shift from nutrient-rich to nitrogen starvation conditions. *Bioresour.Technol.* 123: 279-283. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.057.
- Mulbry, W., Kondrad, S., Buyer, J. (2008) Treatment of dairy and swine manure effluents using freshwater algae: fatty acid content and composition of algal biomass at different manure loading rates. *J. Appl. Phycol.*, 20: 1079-1085.
- Murdock, J.N., Wetzel, D.L. (2009) FT-IR microspectroscopy enhances biological and ecological analysis of algae. *Appl Spectrosc Rev* 44(4): 335-361.
- Niu, Y.F., Zhang, M.H., Li, D.W., Yang, W.D., Liu, J.S., Bai, W. B., et al. (2013) Improvement of neutral lipid and polyunsaturated fattyacid biosynthesis

- by over expressing a type 2 diacylglycerolacyl transferase in marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. Mar. Drugs 11: 4558-4569. doi: 10.3390/md11114558
- Oltra, C. (2011) Stakeholder perceptions of biofuels from microalgae. Energy Policy, 39: 1774-1781.
- Pal, D., Khozin-Goldberg, I., Cohen, Z., Boussiba, S. (2011) The effect of light, salinity, and nitrogen availability on lipid production by *Nannochloropsis* sp. Appl. Microbiol. Biotechnol. 90: 1429-1441. doi:10.1007/s00253-011-3170-1.
- Patil, K.J., Patil, V.A., Mahajan, S.R., Mahajan, R.T. (2011) Bio-activity of algae belonging to Bhusawal region, Maharashtra. Curr Bot, 2: 29-31.
- Patil, V., Reitan, K.I., Knutsen, G., et al. (2005) Microalgae as source of polyunsaturated fatty acids for aquaculture; Plant Biology 6: 57-65.
- Pienkos, P., Darzins, A. (2009) The promise and challenges of microalgal derived biofuels. Biofuel Bioprod Bior, 3: 431-440.
- Plaza, M., Santoyo, S., Jaime, L. (2010) Screening for bioactive compounds from algae. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 51(2): 450-455.
- Priyadarshani, I., Rath, B. (2012) Commercial and industrial applications of microalgae—A review. J. Algal Biomass Utln. 3: 89-100.
- Pulz, O., Gross, W. (2004) Valuable products from biotechnology of microalgae. Appl Microbiol Biotechnol, 65: 635-648.
- Radakovits, R., Jinkerson, R.E., Darzins, A., Posewitz, M.C. (2010) Genetic engineering of algae for enhanced biofuel production. Eukaryot. Cell. 9: 486-501. doi:10.1128/EC.00364-09.
- Richmond, A. (2004) Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. Blackwell Science Ltd.
- Rojan, P.J., Anisha, G.S., Nampoothiri, K.M., Pandey, A. (2011) Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol. Bioresource Technology, 102(1): 186-193.
- Song, M., Pei, H., et al. (2013) Evaluation of the potential of 10 microalgal strains for biodiesel production. Bioresour Technol 141: 245-251.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A. (2006) Commercial applications of microalgae. J. Biosci. Bioeng. 101: 87-96. doi:10.1263/jbb.101.87.

- Subhash, G.V., Rohit, M.V., Prathima Devi, M., Swamy, Y.V., Mohan, V.S. (2014) Temperature induced stress influence on biodiesel productivity during mixotrophic microalgae cultivation with wastewater. *Bioresource Technology*, 169: 789-793.
- Sun, Y., Lia, Q., Huang, Y., Xia, A., Fu, Q., Zhu, X., Fu, J., Li, J. (2018) Application of growth-phase based light-feeding strategies to simultaneously enhance *Chlorella vulgaris* growth and lipid accumulation". *Bioresource Technology*, 256: 421-430.
- Sukatar, A. (2002) Alg Kültür Yöntemleri. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitapları Serisi, İzmir.
- Trentacoste, E.M., Shrestha, R.P., Smith, S.R., Glé, C., Hartmann, A.C., Hildebrand, M., et al. (2013) Metabolic engineering of lipid catabolism increases microalgal lipid accumulation without compromising growth. *Proc. Nat.Acad.Sci.U.S.A.* 110: 19748-19753. doi:10.1073/pnas.1309299110.
- Ward, O.P., Singh, A. (2005) Omega-3/6 fatty acids: alternative sources of production. *Proc.Biochem.* 40: 3627-3652. doi:10.1016/j.procbio.2005.02.020.
- Walker, T.L., Purton, S., Becker, D.K. (2005) Collet C: microalgae as bioreactors. *Plant Cell Rep*, 24: 629-641.
- Wei, N., Quarterman, J., Jin, Y.S. (2013) Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals. *Trends Biotechnol* 31(2): 70-77.
- Widjaja, A., Chien C.C., Ju, Y.H. (2009) Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. *Journal of the Taiwan Ins. of Chem. Engi.* 40(1): 13-20.
- Wijffels, R.H., Barbosa, M.J., Eppink, M.H.M. (2010) Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels. *Biofuels.Bioprod.Biorefin.* 4: 287-295. doi:10.1002/bbb.215
- Yalçın Duygu, D., Özer, T. (2018) *Chlamydomonas* suşlarının farklı kültür besi ortamları ve doğal mineralli su kullanılarak biyomas ve üreme oranlarının artırılması. *Fırat Ün.Fen Bilimleri Dergisi* 30(2): 63-71.
- Yalçın Duygu, D., Açıkgöz Erkaya, İ., Özer, T. (2018) Investigating the effect of different growth media on biomass production of *Pseudopediastrum boryanum* (Turpin) E. Hegewald isolates. *LIMNOFISH-Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research* 4(1): 6-12.
- Yen, H.W., Hu, I.C., Chen, C.Y., Ho, S.H., Lee, D.J., Chang, J.S. (2013) Microalgae-based biorefinery-From biofuels to natural products. *Bioresour. Technol.* 135: 166-174. doi:10.1016/j.biortech.2012.10.099.

Zilinskas Braun, G., Zilinskas Braun B. (1974) Light absorption, emission and photosynthesis. In: Stewart, W.D.P. (Ed.), Algal physiology and biochemistry. Blackwell Scientific Publicaitons, Oxford.

KONTROLLÜ VE YAVAŞ SALIM GÜBRE SİSTEMLERİ

BÖLÜM
6

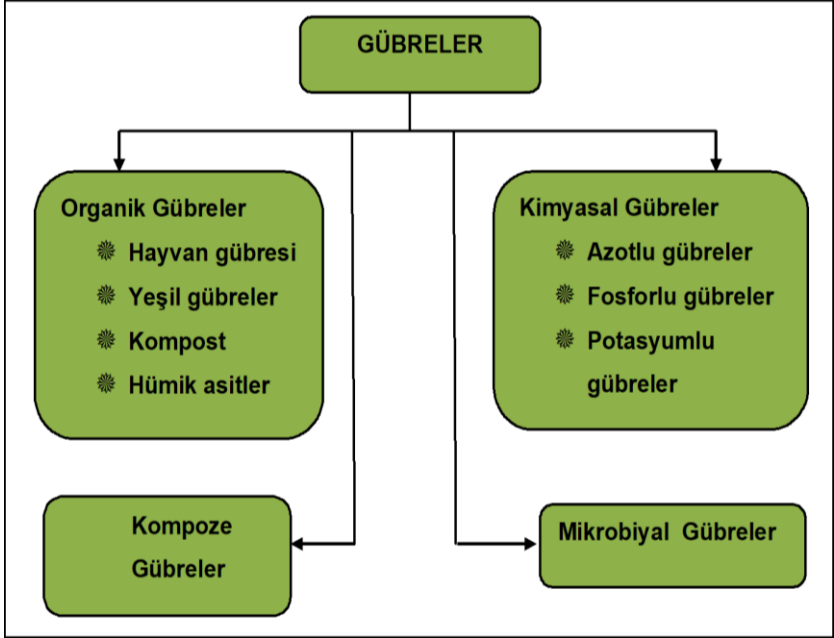
Gülen Oytun AKALIN¹

¹ Aksaray Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi e-posta: gulenoytunakalin@hotmail.com

1. Gübre ve Gübreleme

Gübre, içerisinde bir ya da birçok bitki besin maddesini bir arada bulunduran maddelerdir. Kaliteli tarımsal ürün elde etmek, ürün verimliliğini arttırmak ve sürdürülebilirlik amacıyla toprağa gübre verilmesi işlemine gübreleme denir.

Gübre kullanımı ile bitki büyümesinin artırılarak bitkinin hastalıklara karşı daha dirençli olmasını sağlar. Gübrelemede ayrıca su kaynaklarının ve toprak verimliliğinin iyi kullanılması gereklidir. Optimum bitki besleme elde edilebilmesi için sürdürülebilir tarım çalışmaları yapılmalıdır. Gübrelere sınıflandırılması Şekil 1’de verilmiş ve bu sınıflara ait genel özellikler alt başlıklar halinde sunulmuştur [1-3].



Şekil 1. Gübrelere sınıflandırılması

1.1. Organik gübreler: Organik gübreler, kimyasal gübrelere kıyasla toprak verimliliğini daha fazla arttıran, toprağı ve çevreyi daha az kirleten gübrelerdir.

Hayvan gübresi: Bu gübrelere en önemli özelliğı zengin mikroorganizma kaynağı olmalarıdır.

Yeşil gübreler: Erken hasat edilerek toprağa karıştırılan bitkilerdir. Yeşil gübrelerin kullanımı ile toprağın organik madde içeriğini arttırılarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini geliştirmektedir.

Kompost: Kısmen parçalanmış ve organik madde miktarı yüksek, bitkisel ve hayvansal kaynaklı atıklardır.

Hümkik asitler: Topraktaki canlı, cansız ya da çürümüş olan tüm organik maddelerin parçalanması sonucu oluşan son ürünlerdir.

1.2. Kimyasal gübreler: İçeriğinde bir veya birden fazla bitki besin maddesini içeren yapay veya ticari gübrelerdir. Azotlu, fosforlu ve potasyumlu gübreler olmak üzere üçe ayrılır [4,5].

Azotlu gübreler: Bitkiler yaprak, kök ve gövde gelişimi için gerekli besin elementidir. Azotun bitkide birçok önemli işlevi vardır;

- Yaprak ve gövde gelişimini arttırır,
- Güneş enerjisini bitki enerjisine dönüştüren klorofilin ana maddesidir,
- Yeşil yaprak oluşumunu sağlar.

Azot eksikliğinin belirtileri şöyle sıralanabilir:

- Açık yeşil veya sarı renkli yaprak oluşumu,
- Bitkinin büyümesinde gecikme,
- Hastalıklara karşı bitki direncinin azalması,
- Daha az ürün verim.

Fosforlu gübreler: Fosforun bitkideki önemli işlevleri şöyle sıralanabilir;

- ✱ Hücre bölünmesi ve yeni hücrelerin oluşması için gereklidir,
- ✱ Nükleik asitlerin oluşumunda görev alır,
- ✱ Şeker ve nişasta gibi maddelerin sentezi, taşınması ve enerjiye dönüşümünde rol oynar.
- ✱ Çiçek, meyve oluşumunda ve kök gelişiminde etkilidir.
- ✱ Fosfor eksikliğinin belirtileri;

- ✱ Yaprak dökülmesi ve yavaşlayan kök gelişimi,
- ✱ Yapraklarda koyu mavi renklenmeler,
- ✱ Sürgünlerde kısılma, incelme gibi gelişme gerilemeleri,
- ✱ Zayıf tohum gelişimi [6].

Potasyumlu gübreler: Bitkideki işlevleri;

- ✱ Kök gelişimini artırır,
- ✱ Kuraklığa ve soğuğa karşı bitki direncini artırır,
- ✱ Bitki bünyesindeki tuz-su oranını ayarlar,
- ✱ Bitkide fotosentezde, protein oluşumunda ve şeker taşınmasında görev yapar,
- ✱ Azotun bitki tarafından etkili bir biçimde kullanımını sağlar.

Potasyum eksikliğinin belirtileri:

- ✱ Yapraklarda açık yeşilden sarıya doğru dönen renk değişimi,
- ✱ Bitki gelişiminin yavaşlaması, hastalıklara karşı direncin azalması,
- ✱ Bitki saplarında zayıflama,
- ✱ Tohum ve meyve şekillerinin bozulması.

1.3. Kompoze gübreler:Farklı bitki besin maddelerini içeren gübrelerdir. Bu yüzden uygulamaları kolay ve ekonomiktir. Ancak içerisindeki uygun bitki besin maddelerinin miktarlarının belirlenmesi önemlidir.

1.4. Mikrobiyal gübreler: Bu gübrelerin kullanımı ile topraktaki minerallerin bitki besini haline gelmesi sağlanmaktadır.

2. Geleneksel Gübreleme Yöntemleri

Gübreler toprağa genellikle aşağıda anlatılan şekilde uygulanır [6]:

Serpme: Gübrenin manuel olarak veya çeşitli aletler kullanılarak toprağa serpilmesidir.

Banda verme: Gübrelerin, bitki tohumun yaklaşık 3-5 cm altına manuel ya da makinelerle konulmasıdır.

Üstten veya yandan verme: Bitki çimlendikten sonra gübrenin bütün sahaya uygulanmasıdır.

Püskürtme: Sıvı haldeki besin maddelerinin gübre yapraklarına püskürtülerek verilmesidir. Genellikle mikro besin elementleri bu yolla uygulanır.

Fertigasyon: Gübrelerin, sulama suyuna katılarak toprağa uygulanmasıdır. Düzenli uygulanması ile gübre verimi artar.

Geleneksel uygulamalarda gübreler, hidrolitik, fotolitik ve mikrobiyal etkilere maruz kalır. Ayrıca, bu metotlar ile gübrelere aşırı kullanımı, çevre ve toprak kirliliğine yol açar. Toprak yapısı bozulabilir, tuzlanma ve çoraklaşma meydana gelebilir. Toprağın zamanla erozyona uğraması toprak ile gübre kayıplarını artırır. [7].

Geleneksel gübreleme yollarıyla, bitkilerin gübrelere dayanabilmesi genellikle çok düşüktür [8]. Gübrelere aşırı sulama veya yağmur ile yeraltı sularına karışabilmektedir. Bu sebeple çevre ve toprak kalitesinin devamlılığı için (sürdürülebilir tarım) bitkiye verilen gübrenin sürekli takip edilmesi, ayrıca toprağın belirli aralıklarda analizinin yapılması gerekir. Optimum sulama programlarının ayarlanması ile yeraltı sularına geçebilecek gübre miktarı azaltılabilir.

3. Kontrollü ve Yavaş Salım Gübrelere

Geleneksel yöntemlerle karşılaşılan sorunları aşmak amacıyla son yıllarda iki temel uygulama geliştirilmiştir: Kontrollü salım gübrelere (KSG) ve yavaş salım gübrelere (YSG).

3.1. Yavaş salım gübrelere (YSG)

İçerdikleri bitki besin maddelerinin sudaki çözünürlüğüne ve bitkinin bulunduğu ortama bağlı olarak salımın daha yavaş gerçekleştiği ve etki süresi daha uzun olan organik veya inorganik formdaki, katı veya sıvı haldeki gübrelere YSG ile geleneksel metotlara göre gübre daha yavaş bitkiye geçer. Bu sistemde salım yolu, hızı ve süresi yeterli oranda kontrol edilememektedir. YSG'nin çözünürlüğü kullanılan toprağın özelliğine bağlı olarak değişir. Özellikle mikroorganizmaların çözünürlüğe etkisi yüksektir. Ancak diğer gübrelere göre daha pahalıdır. YSG'nin genel bir sınıflandırması Şekil 2'de verilmiştir [9-11].

Azot içeren sentetik organik gübrelere izobutilendiüre ile üre formaldehit örnek olarak verilebilir. İzobutilendiüreler (IBDU) toprağa uygulandığında, mikroorganizmalar tarafından çözünebilir üreye dönüşür. İçinde %32 oranında azot bulunur. Toprak sıcaklığı, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliği, nem, pH, mikrobiyal aktivitenin etkilendiği gibi parametreler doğrudan azot salımını etkiler. IBDU'ler toprakta kimyasal olarak bozunur [8,11].

Üre-formaldehitin içinde %38 oranında azot bulunur. Toprak mikroorganizmaları tarafından ayrışma gerçekleşir. Toprak sıcaklığı, toprağın fiziksel ve kimyasal özelliği, nem, pH, mikrobiyal aktivitenin etkilendiği gibi parametreler salımı etkiler. Hem granül hem sıvı formları vardır. Üre-formaldehit toprakta kimyasal olarak bozunur [6,7,11].



Şekil 2. YSG'nin sınıflandırılmasının şematik gösterimi

Sınırlı çözünürlüğe sahip inorganik gübrelere önemli örnekler magnezyum amonyum fosfat ($MgNH_4PO_4$) ve fosfat kayasıdır. $MgNH_4PO_4$ suda hafif çözünebilir. Bu gübrelere azot salımı, topraktaki kimyasal reaksiyona bağlıdır. $MgNH_4PO_4$ bazen bileşik gübreler ile kullanılır. İçinde %10 oranında azot bulunur. Fosfat kayası ise yeterli saflık ve miktarlarda fosfatlı mineraller içeren kayalardır. Fosfat kayaları

özellikle çayırlarda, yem bitkilerinin üretilmesinde ve pH 4'ün altındaki asitli topraklarda çok uygun bir fosfor kaynağıdır [8,11].

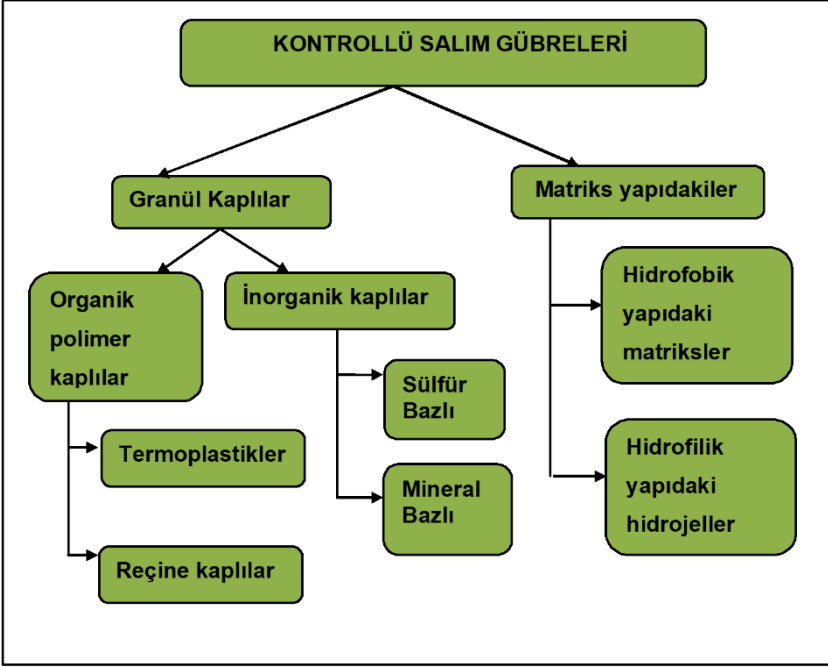
Nitrifikasyon inhibitörleri içeren gübrelerde, nitrifikasyon sürecini toprak bakteriler belirler. Bakteri tarafından yapılan nitrifikasyonu engellemek adına birkaç kimyasal kullanılabilir, en çok kullanılan disiandiamit'dir.

YSG'lerin kullanılmasının yararları;

- ✱ Besin maddelerini mevsim boyunca daha yavaş bitkiye geçer böylece sulama ve yetiştirme ortamında meydan gelebilecek diğer kayıpları önlerler.
- ✱ Toprağa uygulama sıklığı daha az olduğu için hem maliyeti düşük hem de pratiktir.
- ✱ Yüksek derişimlerde kullanılsalar bile bitkilerde yanmalar gözlenmez. Ancak yine de önerilen dozların aşılması gerekir.
- ✱ Tek sefer yüksek doz uygulaması yapılabilir.

3.2. Kontrollü salım gübreleri (KSG)

Salım hızının ve salım yolunun daha etkin bir şekilde kontrol edilebilme özelliğine sahip olan sistemlere KGS denir. Bu sistem ile, tek uygulama yapılarak bitkinin ihtiyacı olan besin maddesi bitkiye verilir. Dengeli bitki gelişimi gerçekleştirilir. KSG genel bir sınıflandırması Şekil 3' te verilmiştir. Aşırı gübre kullanımları sonucu meydana gelen olumsuzlukları en aza indirmek ve besin maddelerinin gübrelemede kontrol altında tutmak için gübrelerin bir matris yapı içerisinde hapsedilerek veya polimerik malzemelerle kaplanarak KSG'leri hazırlanmaktadır. Böylelikle besin maddesinin salımı kontrol altına alınır, gübre kayıpları ve çevre kirliliği en aza indirgenebilir. KSG'nin salımı materyalden difüzyon ile kontrol edilir [9-11].



Şekil 3. KSG'nin sınıflandırılmasının şematik gösterimi

Granül kaplılar: Organik polimer kaplılar ile inorganik kaplılar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Organik polimer kaplılar: Termoplastik ve reçine kaplılar olmak üzere ikiye ayrılır. Farklı oranlarda azot, fosfor ve potasyum gübresine sahip birçok ürün bulunabilir. Bu özelliğe sahip olması en büyük avantajıdır [11].

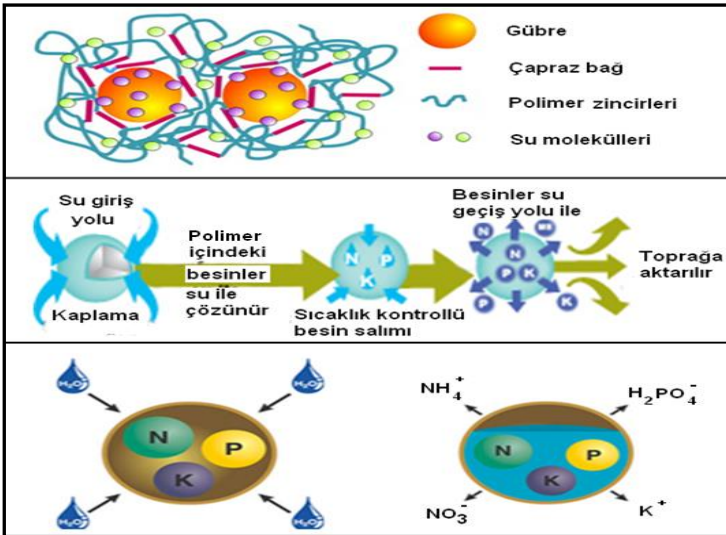
İnorganik kaplılar: Sülfür ve mineral kaplılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Üre kaplama için kullanılan çok sayıda polimer malzemeye nazaran, biyolojik olarak parçalanabilir [12]. Üre salımını yavaşlatmak için üre kükürtle kaplanır. Kükürt bakterileri, kükürdü sülfatlara dönüştürülerek bitkinin kullanabileceği forma getirir [13]. Sıcaklık arttıkça salım hızı artar. Asidik özelliğe sahip olmasından dolayı toprağın alkali özelliğini nötralize eder. Birçok kükürt kaplı ürede, ayrıca polimer kaplama da bulunabilir. Salım miktarı, ortamın sıcaklığına, nemine ve kaplamanın kalınlığına bağlı olarak değişir. Mineral gübreleri ise (azot, fosfor, potasyum, kalsiyum vb.) bazı polimerlerle farklı kalınlıklarda kaplayarak KSG üretilebilmektedir.

Kaplama malzemesi yüksek yağış ve sulama sonucu gübrenin yer altı sularına geçmesini engeller. Ancak kullanılan kaplama malzemeleri toprak, çevre kirliliğine ve yüksek üretim maliyetine sebep olmamalıdır. Kullanılacak kaplama malzemesi aynı zamanda doğada çabuk bozunur formda olmalıdır. Bitki besin maddeleri genellikle ucuz olan plastik, kil, poliester gibi kaplama malzemelerine hapsedilir [9,13].

Matriks yapıdakiler: Hidrofobik ve hidrofilik yapıdakiler olmak üzere ikiye ayrılır. Hidrofobik yapıdakilerde polipropilen, polimetilmetakrilat gibi polimerlerdir, hidrofilik yapıdaki hidrojelde ise kitosan, jelâtin, nişasta, selüloz, aljinat gibi bazı biyobozunur polimerlerdir. Hidrojeller genellikle matriks malzemesi olarak seçilir. Bu polimerler biyomedikal, ilaç uygulamaları yanında tarım alanında da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemeler su tutma kapasiteleriyle de daha kurak topraklarda yetişen bitkinin su ihtiyacını da karşılar. Hidrojeller, hidrofobik grup içerenlerle kıyasla daha yüksek oranda şişerler. [9,14].

Matriks sistemlerde gübre polimer içinde dağıtılmıştır ve zaman içinde salım ortamında matriksten dışarı difüzenir. Matriks sistemlerin hazırlanması kolay ve ucuzdur. Bu sistemlerde difüzyon hızı sabit olduğundan, derinlerdeki gübrenin matriksten çıkması çok daha uzun zaman alır, dolayısıyla salım hızı düşer. Sürdürülebilir tarım amacıyla geliştirilen KSG daha az emek ve gübre gereksinimi ile daha çevre dostu yöntemler sunmaktadır [15,16].

Şekil 4'te gübrenin polimerik sistemlerden salımı gösterilmiştir.



Şekil 4. Gübrelerin çeşitli polimerik sistemlerden salımlarının şematik gösterimi

KSG kullanımının avantajları [9]:

- ✱ Kontrollü ve sürekli besin salımı yapar,
- ✱ Tek bir kolay uygulama maliyeti düşürür,
- ✱ Bitki gereksinimini tam anlamıyla karşılar,
- ✱ Uygulama miktarları azdır,
- ✱ Sulama fazlalığına ihtiyaç olmadığı için yeraltı sularında kirlenme yapmaz, sulama ile olan besin kayıplarını olmaz.

Sonuçlar

Dünya nüfusun sürekli artmasıyla insanların beslenme ihtiyacı ve tarım ürünlerine olan talebi gitgide artmaktadır. İnsanların gıda ihtiyaçlarını karşılamak için tarım uygulamalarındaki ürün verimi arttırmak gereklidir. Tarımda sürdürülebilirlik kavramı ile ortaya çıkan, çevreye zarar vermeyen ürün verimini artıran kontrollü ve yavaş salım gübreleri son yıllarda benimsenmiştir. Bu gübrelerin kullanılmasıyla, besin maddelerinin daha kontrollü veya yavaş olarak bitkiye geçmesi sağlanır, böylelikle sulama ve yetiştirme ortamında meydana gelebilecek kayıplar engellenir.

KAYNAKLAR

1. Han, X., Chen, S., Hu, X. (2009). Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, 240, 21-26.
2. Oliet, J., Planelles, R., Segura, M.L., Artero, F., Jacobs, D.F., “Mineral nutrition and growth of containerized *Pinus halepensis* seedlings under controlled-release fertilizer”, *Scientia Horticulturae.*, 2004, 103, 113–129.
3. Dawson, C.J., Hilton, J. (2011). Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus, *Food Policy*, 36, 14–22.
4. Ming-gang, X., Dong-chu, L., Ju-mei, L., Dao-zhu, Q., Yagi, K., Hosen, Y. (2008). Effects of Organic Manure Application with Chemical Fertilizers on Nutrient Absorption and Yield of Rice in Hunan of Southern China. *Agricultural Sciences in China*, 7 (10), 1245-1252.
5. Kılınç, M., Kutbay, G. (2008). Bitki Ekolojisi, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 2. Basım, 15-60.
6. Oliet, J., Planelles, R., Segura, M.L., Artero, F., Jacobs, D.F. (2004). Mineral nutrition and growth of containerized *Pinus halepensis* seedlings under controlled-release fertilizer. *Scientia Horticulturae*, 103, 113–129.
7. Diez, J.A., Roman, R., Caballero, R., Caballero A. (1997). Nitrate leaching from soils under a maize-wheat-maize sequence, two irrigation schedules and three types of fertilisers. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1997, 65, 189-199.
8. Trenkel, M.E. (2010). Slow and controlled release fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. (2nd Ed.) Paris: The International Fertilizer Industry Association.
9. Azeem, B., KuShaari, K., Man, Z., Basit, A., Thanh, T.H. (2014). Review on materials and methods to produce control release coated urea fertilizer, *Journal of Controlled Release*, 181 (10), 11–21.
10. Akelah A. (1996). Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. *Materials Science and Engineering*, 4, 83-98.
11. Al-Zahrani, S.M. (1999). Controlled-release of fertilizers: modelling and simulation. *International Journal of Engineering Science*, 37, 1299-1307.
12. Blouin, G. M., Rindt, D. W., Moore, O. E. (1971). Sulfur-coated fertilizers for controlled release. Pilot-plant production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(5), 801-808.

13. Allen, S. E., & Mays, D. A. (1971). Sulfur-coated fertilizers for controlled release. Agronomic evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(5), 809-812.
14. Entry, J. A., & Sojka, R. E. (2008). Matrix based fertilizers reduce nitrogen and phosphorus leaching in three soils. *Journal of environmental management*, 87(3), 364-372.
15. Noppakundilokrat, S., Pheatharat, N., & Kiatkamjornwong, S. (2015). Multilayer-coated NPK compound fertilizer hydrogel with controlled nutrient release and water absorbency. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(2).
16. Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P., & Liu, M. (2018). Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of the Total Environment*, 613, 829-839.

**BAKIR VE BAKIR+EDTA
KARIŞIMLARININ ETKİSİNDE
OREOCHROMIS NİLOTICUS'UN
KAN DOKUSUNDAKİ CU DÜZEYİ^{3*}**

BÖLÜM

7

**Gülbin FİRİDİN¹,
Ferit KARGIN²**

* Bu çalışma doktora tezinden üretilmiştir

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Teknikokullar, Ankara, TürkiyeE-posta: gulbinfiridin@gazi.edu.tr

²Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Balcalı, Adana, Türkiye

GİRİŞ

Akuatik ortamların ağır metallerle kirlenmesi, nüfus ve endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu dünya çapında önemli bir şekilde artmaktadır. Bu durum organizmaların doku ve organlarında metal birikimine ve ayrıca besin zinciri aracılığı ile üst trofik düzeylere çıkmasına, metabolik ve fizyolojik olaylarda değişikliklere neden olmaktadır. (Heath, 1995; Abbas ve Ali, 2007). Metaller besin zincirindeki toksisite, genotoksisite, süreklilik, bioakümülyasyon ve biomagnifikasyon özelliklerinden dolayı çevresel kirleticiler arasında önemli bir yere sahiptirler (Strbac et al., 2015; Sunjog et al., 2016).

Cd, Pb, As gibi metallerin çok düşük konsantrasyonları bile canlılarda toksisiteye neden olmaktadır. Önemli mikronütrient olan Cu, Zn, Fe gibi metaller de metabolizma için gerekli metaller olup yüksek konsantrasyonlarda toksik etki yapmaktadırlar (Köse, 2008). Cu hayvansal organizmaların metabolik olaylarında işlev gören birçok enzimin kofaktörü olarak biyolojik bakımdan önemli bir metaldir.

EDTA şelatlaştırıcı bir ajandır ve metal iyonlarını bağlama özelliği bulunmaktadır. Şelatlar, metalleri bağlamak suretiyle onları ya başka bir yere taşıy ya da özelliğini değiştirerek sıvılarda erimeyen bileşikler şekline çevirmektedirler. Metal zehirlenmesini engelleyen şelatlaştırıcı ajanlar, genellikle iki veya daha fazla elektronegatif grupla katyonik metal atomları arasında stabil kovalent bağlar oluşturan esnek moleküllerdir. Şelatlaştırıcı ligandlar metallerle birleşmek için elektron veren -OH, -SH, -NH gibi fonksiyonel grupları içermektedir (Ellenhorn ve Barceloux, 1988).

Balıklarda ağır metal birikimi suyun pH, sıcaklık, oksijen, sertlik, tuzluluk ve çözünmüş madde miktarına; ortamda bulunan diğer metallerle etkileşimine; türe, cinsiyete, doku ve organlara; metalin karakteristik özelliklerine, derişimine, verilmiş şekline ve etki süresine göre değişim göstermektedir (Kuşatan ve Cicik 2004; Canlı ve Atlı; 2003; Fernandes ve ark., 2007; Çoğun ve Kargın, 2004; Yılmaz ve ark., 2010; Firidin 2018; Firidin 2019).

Metaller akuatik organizmalarda birikim göstermektedir (Daka ve Hawkins, 2006). Balıklar metalleri solungaçlar, besin, su ve deri yolu ile dış ortamdan vücutlarına almaktadırlar. Vücuda alınan metaller taşıyıcı proteinlere bağlanarak kan yolu ile dokulara taşınmaktadır. Metaller dokularda metal bağlayıcı proteinler tarafından bağlanarak yüksek oranda

birikim göstermektedir (Sönmez ve ark., 2016). Karaciğer, böbrek ve solungaç metabolik olarak çok aktif oldukları için hedef dokulardır ve metalleri yüksek seviyede biriktirirler (Qiao-qiao ve ark., 2007).

Cu balıklarda göçün engellenmesine, yüzmeyi değiştirmesine, oksidatif hasar oluşturmalarına; solunum bozukluğuna; osmoregülasyon yapısının ve böbrek, karaciğer gibi hayati organların patolojilerinin bozulmasına neden olarak balıkların hastalıklara karşı direncini azaltmaktadır (Craig ve ark., 2010; Tierney ve ark., 2010; Woody ve O'Neal, 2012). Kan dokusunda metal birikimi kan fizyolojisi ve biyokimyasında bozukluklara neden olmakta ve dolayısıyla balık sağlığına zarar vermektedir.

Balıklar sulardan metallerin büyük bir kısmını alabildikleri için akuatik ekosistemlerde metal kirliliğinin izlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Al-Sayegh Petkovsek ve ark., 2012). Ayrıca büyük miktarda kolayca elde edilebilmesi, metal biriktirebilmesi, uzun ömürlü olması, analizler için optimum boyutlara sahip olması ve kolay örneklenebilmesinden dolayı iyi bir indikatördür (Batvari ve ark., 2007). Balıkların biyoindikatör olarak kullanımı izleme süresince ve öncesinde kirlilik seviyesinin gerçek durumunu belirleyebilmektedir.

Bu çalışmada Cu'nun çeşitli derişimlerine bırakılan *Oreochromis niloticus*'un kan dokusunda EDTA ve Ca uygulamasının Cu birikimine etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Deneyde kullanılan tatlı su balığı *O. niloticus* örnekleri Ç.Ü Su Ürünleri Fakültesi yetiştirme havuzlarından temin edilmiştir. Balıklara laboratuvarında günde 8 saat aydınlanma periyodu uygulanmış ve iki ay süre ile bekletilerek ortam koşullarına adaptasyonları sağlanmıştır. Denemeden 2 gün öncesine kadar balıklar günde 2 defa vücut ağırlıklarının %2'si kadar hazır balık yemi ile beslenmişlerdir. Balıkların ortalama boy ve ağırlıkları $12,10 \pm 0,24$ cm ve $28,85 \pm 0,68$ g olarak kaydedilmiştir.

Deneyler Cu, Cu + Ca ve Cu + EDTA karışımlarının kan dokusundaki Cu düzeyine etkisini belirlemek amacıyla üç seri olarak yürütülmüştür. Balıklar birinci seride Cu'nun 0,1; 0,5; 1,0 mg/L Cu, ikinci seride Cu + Ca'nın 0,1 mg/L Cu + 1,0 mg/L Ca; 0,5 mg/L Cu + 5,0 mg/L Ca; 1,0 mg/L Cu + 10 mg/L Ca ve üçüncü seride ise Cu + EDTA'nın 0,1 mg/L Cu + 0,3 mg/L EDTA; 0,5 mg/L Cu + 1,5 mg/L EDTA ve 1,0 mg/L Cu + 3,0 mg/L EDTA derişimlerinin etkisine 7, 14 ve 28 gün sürelerle bırakılmıştır.

Birinci serideki akvaryumlara Cu çözeltileri ikinci serideki akvaryumlara Cu + Ca çözeltileri ve üçüncü serideki akvaryumlara ise Cu + EDTA çözeltilerinden 120'şer litre konulmuştur Her serideki son akvaryuma ise 120 litre dinlendirilmiş çeşme suyu konularak kontrol grubu olarak kullanılmıştır. Deneylede 4 akvaryum kullanılmış ve her bir akvaryuma 18 balık konmuştur. Deney çözeltileri iki günde bir yeniden hazırlanarak değiştirilmiş ve içerisine trisodyumsitrat [$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$] çözeltisi eklenmiştir.

Kan dokusundaki Cu düzeylerinin belirlenmesi amacıyla EDTA'lı tüplerden 200 µL taze kan alınarak cam tüplere aktarılmış ve üzerlerine 0,5 mL (1:1 v/v) %35'lik H_2O_2 (hidrojen peroksit) ve HNO_3 (%65; d:1.40) eklenerek çeker ocakta 100 °C'de bir saat süreyle yakılmıştır (Ince ve Kunc, 1988). Yakımı tamamlanan örnekler polietilen tüplere alınmış ve saf suyla 2.5 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan kan örnekleri ve dokulardaki Cu birikimi, Perkin Elmer AS 3100 marka Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresiyle saptanmıştır.

Deneylede elde edilen verilerin istatistik analizleri 'Student-Newman Keul's Test (SNK) kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar $P < 0,05$ düzeyinde önemli kabul edilmiştir.

BULGULAR

Cu, Cu + EDTA ve Cu + Ca karışımlarının etkisine bırakılan *O. niloticus*'un kan dokusunda Cu düzeyi Çizelge 1-3'de verilmiştir. Belirli bir süre sonunda balığın kan dokusundaki Cu düzeyi hem Cu'nun doğrudan hem de Cu + Ca ile Cu + EDTA karışımlarının etkisinde artış göstermiştir. Denenen tüm sürelerde karışımın etkisindeki balıklarla doğrudan Cu etkisindeki balıkların kan dokusundaki Cu düzeyleri arasında önemli bir istatistik ayırım vardır. Denenen tüm derişimlerde kan dokusunda Cu düzeyi, karışımların etkisindeki balıklara oranla doğrudan Cu'nun etkisinde kalan balıklarda daha yüksek bulunmuştur. Tüm ortam derişimlerinde kan dokusundaki Cu düzeyi hem Cu'nun tek başına hem de Cu + Ca ile Cu + EDTA karışımlarının etkisinde süreye bağlı olarak artmıştır (Çizelge 1-3; SNK, $P < 0,05$).

Kan dokusunda Cu düzeyi 0,1 mg/L Cu, 0,1 mg/L Cu + 0,3 mg/L EDTA ve 0,1 mg/L Cu + 1,0 mg/L Ca derişimlerinde kontrole göre sırasıyla 7. günde 4 kat, 2 kat ve 3 katlık; 14. günde 7; 6 ve 6 katlık, 28. günde 8'er katlık artış göstermişlerdir ($P < 0,05$) (Çizelge 1).

Çizelge 1. *O. niloticus*'da 0,1 mg/L Cu ortam derişiminde kan dokusunda Cu düzeyi üzerine Ca ve EDTA'nın etkisi ($\mu\text{g}/\text{mL}$) (Çizelge 1).

Metal konsantrasyonları (mg/L)	SÜRE (GÜN)		
	7. Gün	14. Gün	28. Gün
0,0	0,045±0,006 ax	0,041±0,008 ax	0,042±0,003 ax
0,1 Cu	0,188±0,004 bx	0,285±0,004 by	0,341±0,004 bz
0,1 Cu + 0,3 EDTA	0,093±0,004 cx	0,229±0,005 cy	0,282±0,005 cz
0,1 Cu + 1,0 Ca	0,123±0,005 dx	0,251±0,004 dy	0,327±0,001 dz

a, b, c ve d harfleri derişimleri; x, y ve z harfleri ise günler arası ayrımı belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Farklı harflerle gösterilen veriler arasında istatistik ayrım vardır ($P<0,05$). (SNK; $\bar{X}+sx$) : Aritmetik ortalama \pm Standart hata

Kan dokusunda Cu düzeyi 0,5 mg/L Cu; 0,5 mg/L Cu + 1,5 mg/L EDTA ve 0,5 mg/L Cu + 5,0 mg/L Ca derişimlerinde kontrole göre sırasıyla 7. Günde 4 kat, 2 kat ve 4 kat; 28. günde 9 kat, 7 kat ve 8 katlık artışlar kaydedilmiştir ($P<0,05$) (Çizelge 2).

Çizelge 2. *O. niloticus* 'da 0,5 mg/L Cu ortam derişiminde kan dokusunda Cu düzeyi üzerine Ca ve EDTA'nın etkisi (µg/mL).

SÜRE (GÜN)			
Metal konsantrasyonları (mg/L)	7. Gün	14. Gün	28. Gün
0,0	0,045±0,006 ax	0,041±0,008 ax	0,042±0,003 ax
0,5 Cu	0,200±0,004 bx	0,323±0,005 by	0,383±0,003 bz
0,5 Cu + 1,5 EDTA	0,092±0,005 cx	0,257±0,003 cy	0,299±0,004 cz
0,5 Cu + 5,0 Ca	0,167±0,007 dx	0,281±0,003 dy	0,327±0,004 dz

a, b, c ve d harfleri derişimleri; x, y ve z harfleri ise günler arası ayırımı belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Farklı harflerle gösterilen veriler arasında istatistik ayırım vardır ($P<0,05$). (SNK; $\bar{X} \pm s_x$): Aritmetik ortalama \pm Standart hata

28. günde kan dokusunda Cu düzeyi; 1.0 mg/L Cu, 1.0 mg/L Cu + 3.0 mg/L EDTA ve 1.0 mg/L Cu + 10.0 mg/L Ca ortam derişimlerinde kontrole göre sırasıyla 12 kat, 8 kat ve 9 katlık bir artış göstermiştir ve ayrıca 1.0 mg/L Cu ortam derişiminde 0.1 mg/L Cu ortam derişimine göre yaklaşık % 30 oranında artış kaydedilmiştir ($P<0,05$) (Çizelge 1,3).

Kan dokusu Cu düzeyi 28. günde 7 ve 14. günlere kıyasla 0,1; 0,5 ve 1,0 mg/L Cu derişimlerinde sırasıyla %181, %119; %191, %118 ve %191, %115 oranlarında artış göstermiştir ($P<0,05$) (Çizelge 1, 2, 3).

Çizelge 3. *O. niloticus*'da 1.0 mg/L Cu ortam derişiminde kan dokusunda Cu düzeyi üzerine Ca ve EDTA'nın etkisi ($\mu\text{g/mL}$).

Metal konsantrasyonları (mg/L)	SÜRE (GÜN)		
	7. Gün	14. Gün	28. Gün
0,0	0,045±0,006 ax	0,041±0,008 ax	0,042±0,003 ax
1,0 Cu	0,256±0,003 bx	0,425±0,005 by	0,490±0,004 bz
1,0 Cu + 3,0 EDTA	0,116±0,003 cx	0,277±0,006 cy	0,347±0,001 cz
1,0 Cu + 10,0 Ca	0,138±0,004 dx	0,306±0,004 dy	0,373±0,004 dz

a, b, c ve d harfleri derişimleri; x, y ve z harfleri ise günler arası ayrımı belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Farklı harflerle gösterilen veriler arasında istatistik ayrım vardır ($P<0,05$). (SNK; X±sx): Aritmetik ortalama ± Standart hata

TARTIŞMA

28 günlük deney sürecinde uygulanan Cu derişimlerinde balıklarda mortalite gözlenmemiştir. Balıklarda metallerin alınımı atılımlarından daha fazla olduğu durumlarda dokularda birikim gerçekleşmektedir.

Çeşitli metallere maruz kalan balık dokularında önemli derecede metal biriktiği belirlenmiştir. Metalin derişiminin ve etki süresinin uzamasıyla kan dokusunda Cu birikimi artmıştır (Dautremepuits ve ark., 2004; Kargin ve Erdem, 1992).

Balıklar sularda sadece bir metalin değil birden çok metal karışımının etkisine maruz kalmaktadırlar. Metal birikimleri metalin tek başına etkisinde metal karışımlarının etkisine göre daha fazla olmaktadır (Mance, 1987). CaNa_2 - EDTA gibi maddeler bazı divalent ve trivalent metaller için etkili şelatlardır (Fatima ve ark., 2000). Dokulardan şelatlaştırıcı ajanlar veya metallothioneinler gibi temizleyici sistemler aracılığıyla Cu ve bileşiklerinin çıktığı belirtilmiştir (Marr ve ark., 1995, Hidalgo ve ark., 2001). EDTA'nın dokularda metal birikimini ve toksisiteyi azalttığı çeşitli

türler ile yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Muramoto, 1982; Holwerda ve ark., 1988; Kargın, 1996).

Ca balık solungaçlarında Cu alınımının azalmasına neden olmaktadır (Pagenkopf, 1983; Sawyer ve ark., 1989). Akuatik organizmalarla yapılan çalışmalar Ca'nın çeşitli metallerin alınımını ve toksisitesini azalttığını bildirmektedir (Wicklund ve Runn, 1988; Hollis ve ark., 2000; Chen ve ark., 2012). *Oncorhynchus mykiss*'i Cu'nun toksik etkisinden Ca uygulamasının koruduğu belirlenmiştir (Miller ve Mackay, 1980). Su sertliğinin temel bileşenini oluşturan yüksek Ca derişimlerinin solungaçlarda Ca kanallarında Cu ile rekabete girdiği ve bunun sonucunda Cu alınımının azaldığı ve toksisitenin düştüğü bildirilmiştir (Pagenkopf, 1983).

Balıklar yüksek düzeyde Cu etkisine maruz bırakıldıklarında karaciğerin Cu'yu tutma kapasitesi yetersiz kalabilmekte ve bundan dolayı Cu'nun büyük bir kısmı kan dolaşımı yoluyla diğer dokulara transfer edilmektedir (Pelgrom ve ark., 1995). Bu çalışmada denenen tüm Cu ortam derişimlerinde kan dokusunda Cu birikimi süre ve derişim artışına paralel olarak artmıştır. *Oreochromis mossambicus*'ta Cu birikimi ile ilgili yapılan bir çalışmada kan dokusu Cu birikiminin yüksek olduğu saptanmıştır (Pelgrom ve ark., 1995).

Denenen tüm sürelerde Cu ve Cu + Ca ile Cu + EDTA ortam derişimleri arttıkça kan dokusundaki Cu düzeyi de artmıştır. Çalışılan tüm derişimlerde ve sürelerde Cu düzeyindeki artışın, Cu + EDTA ve Cu + Ca karışımlarına oranla Cu'nun tek başına etkisinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Denenen tüm ortam derişimlerinde EDTA'nın Cu birikimini engelleyici etkisinin Ca'dan daha fazla olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1-3). Kan dokusunda artan metal düzeylerinin bu dokudaki metal bağlayıcı protein sentezindeki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada uygulanan tüm ortam derişimlerinde EDTA ve Ca'nın kan dokusunda Cu birikimini önemli düzeyde azalttığı belirlenmiştir. Denenen tüm ortam derişimlerinde ve sürelerde EDTA'nın Cu birikimini engelleyici etkisi Ca'dan daha fazla olmuştur.

Solungaç alım bölgelerinde EDTA ile metallerin birleştiği ve böylece metalin vücuda alınımının engellendiği bildirilmiştir (Liu ve ark., 2005). *Oreochromis mossambicus*'ta Cu bulunan ortama EDTA ilave edildiğinde, Cu'nun tek başına etkisindeki balıklarla karşılaştırıldığında solungaç, karaciğer ve kas dokularında Cu alınımının ve dolayısıyla Cu birikiminin

oldukça azaldığı belirtilmiştir (James ve ark., 1998). Araştırmacılar EDTA'nın ortamdaki Cu'yu bağlayarak Cu iyonunun stabil bir durumda kalmasını sağladığını ve suda çok az miktarda serbest Cu iyonunun kaldığını ve bunun sonucunda dokular tarafından metal alım oranının azaldığını belirtmektedirler.

Ca'nın derişiminin az olduğu sularda solungaçlarda bağlanma bölgelerine Cu'nun bağlanma oranı daha fazla olmaktadır (Carvalho ve Fernandes, 2006). Wurts ve Perschbacher (1994)*Ictalurus punctatus* ile yaptıkları bir çalışmada düşük alkaliniteli ortamda, Ca sertliğinin Cu toksisitesini engellediğini bildirmişlerdir. *Oncorhynchus mykiss*'te dokularda Cd birikimi üzerine Ca'nın etkisiyle ilgili yapılan bir çalışmada ortama Ca iyonunun ilavesiyle böbrek, karaciğer ve plazmada Cd birikiminin azaldığı belirtilmiştir (Baldisserotto ve ark., 2005). Barron ve Albeke (2000), *O.mykiss*'te solungaçlarda Zn alımının Ca tarafından engellendiğini belirtmişlerdir. *O. mykiss* alabalığında Cd birikimine Ca etkisi üzerinde yapılan çalışmada solungaç, karaciğer ve böbrek dokularında Cd birikimi, Ca'nın varlığında azaldığı ve bu azalmanın Ca derişiminin artışıyla daha yüksek düzeylerde gerçekleştiği bildirilmiştir (Baldisserotto ve ark., 2004). *Danio rerio*'da Cd toksisitesine karşı, Ca'nın koruyucu etkisi olduğu saptanmıştır (Meinelt ve ark., 2001). Ca'nın Cu alımını etkilemesi, metalotiyonein gibi taşıyıcı proteinlerin bağlanma bölgeleri ya da solungaç alım bölgeleri için rekabetlerinden kaynaklanmaktadır (Playle ve ark., 1993; Vasak, 2005; Blindauer ve Leszczyszyn, 2010). Ni etkisine bırakılan balıklarda biyokimyasal değişikliklerin ve patolojik bozuklukların giderilmesinde Ca'nın önemli rolü olduğu belirlenmiştir (Gopal ve ark., 2009). Naddy ve ark. (2002), farklı tatlı su türlerinde (*Rainbow trout*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna*, *Gammarus* sp.) Cu toksisitesi üzerine, Ca ve Mg'un etkisini incelemişlerdir. Organizmaların bulunduğu Cu içeren deney sularına farklı oranlarda Ca ve Mg çözeltileri ilave edilmiştir. Ca'nın fazla olduğu ortamlarda organizmaların Cu toksisitesine karşı daha dirençli oldukları ve Ca'nın koruyucu etkisinin Mg'den daha fazla olduğu saptanmıştır.

Tawwab-Abdel ve ark. (2007), *O. niloticus*'da Cu toksisitesine karşı, Ca'nın etkisini çalışmışlardır. Bir grup balığı Cu + Ca karışımına, bir grup balığı ise doğrudan Cu etkisine bırakarak organizmaların fizyolojik fonksiyonlarını araştırmışlardır. Doğrudan Cu etkisine bırakılan balıklarda Cu + Ca karışımının etkisine bırakılanlara kıyasla; besin alımını ve balıkların gelişimi azalmış, mortalite önemli oranda artmış, plazma ve

karaciğerde lipid ile protein içeriği düşmüş, plazma glukoz seviyesi artmış, solungaç, karaciğer ve böbrek dokularında metal birikimi daha fazla gerçekleşmiştir. Biyokimyasal parametreler Cu'nun doğrudan etkisinde önemli bir şekilde etkilenirken Cu + Ca ortamındaki gruplarda kontrole yakın değerler göstermiştir. Araştırmacılar, Cu'nun balıklar üzerindeki toksik etkilerinin Ca tarafından önemli bir şekilde azaltılabileceğini vurgulamışlardır.

SONUÇ

Ağır metaller canlıların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Balıkların dokularındaki metal düzeylerinin belirlenmesi, bunları besin olarak tüketen insan sağlığı için de önemlidir. Bu çalışmada Cu ile birlikte EDTA ve Ca uygulanması kan dokusunda Cu birikiminin azalmasına neden olmuştur. Akuatik organizmalar üzerine kimyasalların tek ve karışım halindeki etkileri farklı olacağından bu tür akuatik biyodeneylemlerin yapılması önem arz etmektedir. Laboratuvar çalışmalarında metallerin tek başına etkilerinin yanı sıra metal karışımlarının etkilerinin de incelenmesi önemlidir.

KAYNAKLAR

- Abbas, H., and Ali, F. K. (2007). Study the effect of hexavalent chromium on some biochemical, citotoxicological and histopathological aspects of the *Oreochromis* spp. Fish. Pakistan Journal of Biological Sciences, 10, 3973-3982.
- Al-Sayegh Petkovsek, S., Mazej Grudnik, Z., Pokorny, B.(2012). Heavy metals and arsenic concentrations in ten fish species from the Salek lakes (Slovenia): Assessment of potential human health risk due to fish consumption. Environmental Monitoring and Assessment, 184, 2647–2662.
- Baldisserotto, B., Kamunde, C., Matsuo, A. and Wood, C. M.(2004). A protective effect of dietary calcium against acute waterborne cadmium uptake in rainbow trout. Aquatic Toxicology, 67, 55-73.
- Baldisserotto, B., Chowdhury, M. J. and Wood, C. M.(2005). Effects of dietary calcium and cadmium on cadmium accumulation, calcium and cadmium uptake from the water and their interactions in juvenile rainbow Trout. Aquatic Toxicology, 72, 99-117.
- Barron, M. G. and Albeke, S.(2000). Calcium control of zinc uptake in rainbow trout. Aquatic Toxicology, 50, 257-264.
- Batvari, B. P. D., Kamala-Kannan, S., Shanthi, K., Krishnamoorthy, R., Lee, K. J. and Jayaprakash, M. (2007). Heavy metals in two fish species (*Carangoides malabaricus* and *Belone stronglurus*) from Pulicat Lake, North of Chennai, Southeast Coast of India. Environmental Monitoring and Assessment, 145 (1-3), 167-175.
- Blindauer C.A. and Leszczyszyn O.I. (2010). Metallothioneins: Unparalleled diversity in structures and functions for metal ion homeostasis and more. Natural Product Reports, 27, 720–741.
- Canli, M. and Atli, G. (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. Environmental Pollution, 121, 129-136.
- Carvalho, C.S. and Fernandes, M. N.(2006). Effect of temperature on copper toxicity and hematological responses in the neotropical fish *Prochilodus scrofa* at low and high pH. Aquaculture, 251, 109– 117.
- Chen, Q.L.,Luo, Z., Liu, X., Song, Y.F., Liu, C.X., Zheng, J.L. and ZhaoY.H. (2012). Protective effects of calcium on copper toxicity in *Pelteobagrus fulvidraco*: Copper accumulation, enzymatic activities, histology. Ecotoxicology and Environmental Safety, 76, 126–134.

- Cogun, H. Y. and Kargin, F. (2004). Effects of pH on the mortality and accumulation of copper in tissues of *Oreochromis niloticus*. *Chemosphere*, 55, 277–282.
- Craig, P. M., Wood, C. M. and McClelland, G.B. (2010). Water chemistry alters gene expression and physiological end points of chronic waterborne copper exposure in Zebrafish, *Danio rerio*. *Environmental Science and Technology*, 44(6), 2156-2162.
- Daka, E. R. and Hawkins S. J. (2006). Interactive Effects of copper, cadmium and lead on zinc accumulation in the gastropod mollusc *Littorina saxatilis*. *Water, Air and Soil Pollution*, 171, 19-28.
- Dautremepuits, C., Paris-Palacios, S., Betoulle, S. and Vernet, G.(2004). Modulation in hepatic and head kidney parameters of carp (*Cyprinus carpio*L.) induced by copper and chitosan. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 137, 325-333.
- Ellenhorn, M.J. and Barceloux, D. G.(1988). *Medical Toxicology – Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*, Elsevier, New York.
- Fatima, M., Ahmad, I., Sayeed, I., Athar, M. and Raisuddin S. (2000). Pollutant-induced over-activation of phagocytes is concomitantly associated with peroxidative damage in fish tissues. *Aquatic Toxicology*, 49, 243-250.
- Fernandes, C., Fernandes –F, A., Peixoto, F. and Salgado, A.M. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz-Paramos coast lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66(3) 426-431.
- Firidin, G. (2018). Oxidative stress parameters, induction of lipid peroxidation, and ATPase activity in the liver and kidney of *Oreochromis niloticus* exposed to lead and mixtures of lead and zinc. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 100(4), 477-484.
- Firidin, G. (2019). Effects of lead and its selenium mixtures on biochemical parameters of *Oreochromis niloticus*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(1), 383-390.
- Gopal, R., Narmada, S., Vijayakumar, R. and Jaleel, C. A.(2009). Chelating efficiency of CaNa₂ EDTA on nickel-induced toxicity in *Cirrhinus mrigala* (Ham.) through its effects on glutathione peroxidase, reduced glutathione and lipid peroxidation. *C. R. Biologies*, 332, 685-696.
- Heath, A. G.(1995). *Water pollution and fish physiology*. Levis, CRC Press. Boca Raton, FL.

- Hidalgo, J., Aschner, M., Zatta, P. and Vasak, M.(2001). Roles of the metallothionein family of proteins in the central nervous system. *Brain Research Bulletin*, 55, 133-145.
- Hollis, L., Mc Geer, J. C., Mc Donald, D. G. and Wood, C. M.(2000). Protective effects of calcium against chronic waterborne cadmium exposure to juvenile rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2725–2734.
- Holwerda, D.A., Hemeiraad, J., Veenhof, P.R. and Zandee, D. I.(1988). Cadmium accumulation and depuration in *Anodonta anatina* exposed to cadmium chloride or cadmium-EDTA complex. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 40, 373-380.
- Ince, A. T. and Kunc, S.(1988). Mercury in whole blood of persons living in a polluted region of Turkey. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*, 2, 97-100.
- James, R., Sampath, K. and Selvamani, P. (1998). The effect of EDTA on reduction of copper toxicity in *Oreochromis niloticus* (Peters). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 487-493.
- Kargın, F. ve Erdem, C.(1992). Bakır- çinko etkileşiminde *Tilapia nilotica* (L.)’nın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi. *Turkish Journal of Zoology*, 16, 343-348.
- Kargın, F.(1996). Seasonal changes in levels of heavy metals in tissues of *Mullus barbatus* and *Sparus aurata* collected from Iskenderun Gulf (Turkey). *Water Air and Soil Pollution*, 90, 557-562.
- Köse, E. ve Uysal, K. (2008). Cinsi olgunluğa erişmemiş pullu sazan (*Cyprinus Carpio* L., 1758)’ların kas, deri ve solungaçlarındaki ağır metal akümülyasyon oranlarının karşılaştırılması. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 17, 19-26.
- Kuşatan, Z. ve Cicik, B.(2004). *Clarias lazera* (Valenciennes, 1840)’da kadmiyumun solungaç, karaciğer, böbrek, dalak ve kas dokularındaki birikimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 2(12), 59-66.
- Liu H., Zhang J.F., Shen, H., Wang X. R., Wang W. M.(2005). Impact of copper and its EDTA complex on the glutathione-dependent antioxidant system in freshwater fish (*Carassius auratus*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74, 1111-1117.
- Marr, I.L., Kluge, P., Main, L., Margerin, V. and Lescop. C. (1995). Digests or extracts?—Some interesting but conflicting results for three widely differing polluted sediment samples. *Microchimica Acta*, 119, 219–232.

- Meinelt, T., Playle, R.C., Pietrock, M., Burnison, B.K., Wienke, A. and Steinberg, C. E. W.(2001).Interaction of cadmium toxicity in embryos and larvae of zebra fish (*Danio rerio*) with calcium and humic substances. *Aquatic Toxicology*, 54: 205-215.
- Muramoto, S.(1982). Reductions of Cd in a Cd-contaminated fish by long- term exposure to EDTA or fresh-water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 17(1), 67-74.
- Miller, T.G. and Mackay, W.C.(1980). The effects of hardness, alkalinity and pH of test water on the toxicity of copper to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Water Research*, 14, 129-133.
- Pelgrom, S.M.C., Lock, R.A.C., Balm, P.H.M. and Wandelaar Bonga, S.E. (1995). Effects of combined waterborne Cd and Cu exposures on ionic composition and plasma cortisol in tilapia, *Oreochromis mossambicus*. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part C, Toxicology and Endocrin*, 111 (2), 227-235.
- Playle, R. C., Dixon, D. G., and Burnison, K.(1993). Copper and cadmium binding to fish gills: Modification by dissolved organic carbon and synthetic ligands. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50, 1-11.
- Mance, G.(1987). *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*, Elsevier, London, 363 pp.
- Naddy, R.B., Stubblefield, W.A., May, J.R., Tucker, S.A. and Hockett, J.R.(2002). The effect of calcium and magnesium ratios on the toxicity of copper to five aquatic species in freshwater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 347-352.
- Pagenkopf, G. K.(1983). Gill surface interaction model for trace- metal toxicity to fishes: Role of complexation, pH, and water hardness. *Environmental Science and Technology.*, 17, 342-347.
- Qiao-qiao, C., Guang-wei and Langdon, A. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1500-1504.
- Sawyer, M.D.J., Reader, J.P. and Morris, R.(1989). The effects of calcium concentration on the toxicity of copper, lead and zinc to yolk-sac fry of brown trout, *Salmo trutta* L., in soft acid water. *Journal of Fish Biology*, 35, 323-332.
- Sönmez, A. Y., Hisar, O.and Yanık, T. (2012). Karasu Irmağında Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti ve Su Kalitesine Göre Sınıflandırılması. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 43(1), 69-77.

- Strbac, S., Kasanin-Grubin, M., Jovancevic, B., Simonovic P. (2015). Bioaccumulation of heavy metals and microelements in silver bream (*Brama brama* L.), northern pike (*Esox lucius* L.), sterlet (*Acipenser ruthenus* L.), and common carp (*Cyprinus carpio* L.) from Tisza River Serbia. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 78 (11), 663-665.
- Sunjog, K., Kolarevic, S., Kracun-Kolarevic, M. Visnjic-Jeftic, Z., Skoric, S., Gacic, Z., Lenhardt, M., Vasic, N., Vukovic-Gacic B. (2016). Assessment of status of three water bodies in Serbia based on tissue metal and metalloid concentration (ICP-OES) and genotoxicity (comet assay). *Environmental Pollution*, 213, 600-607.
- Tawwab-Abdel, M., Mousa, M., Ahmad, A.A.M. and Sakr, F. M. S. (2007). The use of calcium pre-exposure as a protective agent against environmental copper toxicity for Juvenile Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.). *Aquaculture*, 264, 236-246.
- Tierney, K.B., Baldwin, D.H., Hara, T. J., Ross, P. S., Scholz, N. L. and Kennedy, C.J. (2010). Olfactory toxicity in fishes. *Aquatic Toxicology*, 96(1), 2-26.
- Vasak, M. (2005). Advances in metallothionein structure and functions. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 13-17.
- Wicklund, A., Runn, P. (1988). Calcium effects on cadmium uptake, redistribution, and elimination in minnows, *Phoxinus phoxinus*, acclimated to different calcium concentrations. *Aquatic Toxicology*, 13, 109-121.
- Woddy, C. A. and O'Neal, S. L. (2012). Effects of copper on fish and aquatic resources. The Nature Conservancy. Alaska.
- Wurts, W. A. and Perschbacher, P. W. (1994). Effects of bicarbonate alkalinity and calcium on the acute toxicity of copper to juvenile channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Aquaculture*, 125, 73-79.
- Yılmaz, A. B., Turan, C., and Toker T. (2010). Uptake and distribution of hexavalent chromium in tissues (gill, skin and muscle) of a freshwater fish, Tilapia, *Oreochromis aureus*. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2(3), 28-33.

**POLİPROPİLENİN
ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİNDE
ÖNEMLİ BİR KATKI MADDESİ
SINIFI:
BETA (B) ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİLER**

**BÖLÜM
8**

Mehmet Arif KAYA¹

¹ Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği Bölümü, Merkez Yerleşke, 77200, Yalova, Türkiye.
marifkaya@yalova.edu.tr

Giriş

Polipropilen (PP), alüminyum alkil ve titanyum tetraklorür çözeltisi katalizörlüğünde propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen termoplastik bir polimerdir. Tüm plastik türleri arasında sahip olduğu en düşük yoğunluk değeri (yaklaşık $0,905 \text{ g/cm}^3$) ve sergilediği üstün özellikler nedeniyle Dünya çapında en yaygın kullanım alanına sahip plastiklerden birisidir. PP'nin özellikleri molekül ağırlığına, üretim yöntemine ve komonomer içerip içermediğine bağlı olarak değişmektedir. PP ısıya, kimyasallara, çözücülere karşı gösterdiği mükemmel direnç, sergilediği iyi mekanik ve elektriksel özellikler yapısına çeşitli dolguların ilavesi ile, farklı monomerler ile kopolimerleştirilerek ve çeşitli polimerlerle karışımları hazırlanarak uygulama gereksinimlerini karşılayacak yönde geliştirilebilir [1].

PP, oda sıcaklığında sergilediği monoklinik (α), trigonal (β) ve ortorombik (γ) gibi çeşitli olası kristal yapılara sahip olması nedeniyle polimorfik bir malzeme olarak tanımlanır [2].

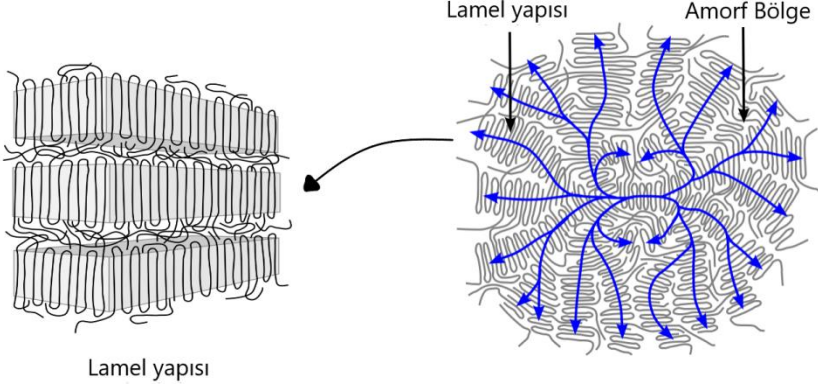
Tüm polimerlerde olduğu gibi PP'nin özellikleri de eriyik halden polimerin kristallenmesi esnasında elde edilen kristallik derecesine ve ele geçen kristallerin yapı ve morfolojisine sıkı sıkıya bağlı olarak değişmektedir. Kristallik derecesi, kristallerin yapı ve morfolojisi faktörleri Kristallendiriciler veya Çekirdekleştirici Ajanlar olarak bilinen katkıların kullanımı ile kontrol edilebilir. Bu katkılar kristallerin gelişmesini başlatmaya imkân sağlayan çekirdeklenme noktalarını oluşturmalarıyla kristallenme işlemini kolaylaştırır ve hızlandırır [3].

Bu çalışmada, genel çerçevede PP'nin sahip olduğu farklı kristal yapıları, kristal morfolojileri ve polimorfları ve daha kapsamlı olarak ise trigonal (β) kristal yapısına sahip PP'nin eldesi ve karakteristikleri ile ilgili temel bilgilerin verilmesi hedeflenmektedir.

Polimerlerde Kristallenme

Belirli koşullar altında eriyikten soğutulan polimerler düzenli kristal yapılarda düzenlenebilir. Polimerlere ait kristaller, düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin kristallerine kıyasla daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Yaygın temel yapı, aşağıda Şekil 1. de verilen katlanmış zincir katmanlarından oluşan lamellerdir. Lamellerin döngüleri gevşek, düzensiz veya daha sıkı ve düzenli yapıda olabilir. Tipik bir kristal yapısının kalınlığı, 10-20 nm aralığındadır. Soğuma devam ettikçe, lameller her

yönde küresel olarak büyür. Genellikle, polimer zincirlerinin eşit moleküler ağırlığa sahip olmamalarından dolayı polimerlerin pek çoğu sadece kısmen kristallenebilirler, bu tip yapılar yarı kristalin polimer olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 1. Polimer kristallerinde lamel yapısı.

Kristallerin boyutu, yapısı ve polimerin kristallik derecesi, polimerin tipine, yapısına ve büyüme koşullarına bağlıdır. Dar moleküler ağırlık dağılımı, doğrusal yapıdaki polimer zincirleri ve artan molekül ağırlığı, kristallik derecesini artırır. Kristallik ayrıca, kristallenme sıcaklığı, soğuma hızı gibi dış faktörlerden ve gerilime bağlı kristallenme durumunda ise, germe hızı ve polimer film veya fiberin biçimlendirme işleminden de etkilenir.

Organik tuzlar, küçük dolgu maddesi parçacıkları ve iyonomerler gibi Çekirdekleştirici Ajanlar da kristalleşmeyi etkiler. Tohum görevi görürler ve kristallik derecesini arttırabilirler.

Kristallik derecesi ayrıca polimerin moleküler yönlenmesine (taktisitesine) de bağlıdır. Bir makromoleküldeki düzen ne kadar büyükse, polimerin kristallik derecesi de o kadar yüksektir.

Güçlü moleküller arası kuvvetler ve rijit bir ana zincir kristallerin oluşumunu kolaylaştırır, çünkü zincirler kuvvetlimoleküller arası bağların yardımıyla maksimum paketlenme yoğunluğu ile düzenli yapıyı tercih ederler.

Hacimli yan gruplar polimerin kristallik derecesi üzerinde zıt bir etkiye sahiptir. Yan grupların büyüklüğü arttıkça, polimerin zincirinin kristal

büyüme yönü boyunca katlanması ve hizalanması giderek daha zor hale gelir. Böylece hacimli yan gruplar ve dallanma, bir polimerin kristalleşme yeteneğini ve olasılığını azaltır [4].

Polimerler için kristallik derecesi, malzemenin morfolojisini yansıtan, fiziksel, mekanik, optik ve termal özelliklerini belirleyen en önemli performans parametrelerinden biridir. Polimerlerde artan kristal yapı miktarı ile sertlik, yoğunluk, kopma mukavemeti ve elastiklik modül değerlerinde artış görülür. Bu durumun polimer zincirlerinin kristal formda amorf forma kıyasla çok daha sıkı bir şekilde istiflenmesinden kaynakladığı söylenebilir. Polimerlerdeki kristal yapılar ışığın saçılmasına sebep olduğundan artan kristallik derecesi malzemenin optik geçirgenliğini azaltarak, yapıyı opak bir hale dönüştürür. Ayrıca polimerlerin geçirgenlik özellikleri de artan kristallik derecesi ile azalma yönünde eğilim gösterir, amorf formdaki düzensiz zincirler arasından farklı maddelerin difüze olması ve yapı içinde kolaylıkla ilerlemesi mümkün iken, polimerlerdeki kristal yapılar bu tip geçişleri zorlaştırıp engelleyerek bariyer özelliği gösterirler.

Polipropilen ve Kristal Yapıları

PP'nin, polimorfik bir malzeme olarak tanımlanmasına yol açan çeşitli kristal yapılara sahip olduğu bilinmektedir. PP'nin sahip olduğu kristal yapılardan önce, bu polimerin yönlendirmesinden (taktisitesinden) bahsetmek uygun olacaktır. Ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik olarak isimlendirilen bu yönlendirme çeşitleri PP'nin özellikleri üzerinde baskın bir rol oynamaktadır. İzotaktik ve sindiyotaktik yapılar sahip oldukları yüksek düzenlilik nedeniyle yüksek oranlarda kristallenebilirlerken, ataktik yapıları polipropilendeki (aPP) zincirlerin sahip olduğu düzensizlik kristallenmeyi zorlaştırarak yapıyı amorf formun baskın olduğu bir şekilde tutmaktadır. Bu nedenle ataktik yapıda olan polipropilen diğer iki alternatifine kıyasla uygulama gereksinimleri yönünden beklentileri karşılayamadığı söylenebilir.

Sindiyotaktik polipropilen (sPP) ilk kez 1990'lı yıllarda ticarileşmiştir. Sentezinde kullanılan farklı katalizörler ve düşük üretim kapasiteleri nedeniyle sPP, diğer PP lere kıyasla çok daha yüksek maliyetlidir. sPP, izotaktik polipropilen (iPP) ile benzer erime noktalarına sahip iken, iPP'ye kıyasla daha yumuşak, tok ve şeffaf bir özellik sergiler [5].

Günümüzde PP'nin ticari olarak %90-95 oranında izotaktik yapıda, 40 000 g/mol veya daha üstü bir molekül ağırlığına ve yaklaşık %50 oranında kristallik derecesine sahip formlarının kullanıldığı görülmektedir [1].

Bu nedenle çalışma içinde hakkında bilgi verilen PP tipinin genel olarak izotaktik polipropilen olduğunun belirtilmesi yerinde olacaktır.

Dünya çapındaki üretiminin 2016 yılı için 73,7 milyon tonluk bir kapasiteye sahip olduğu bilenen PP, Yaygın Plastikler (Commodity Plastics) olarak adlandırılan ailenin en önemli üyelerinden biridir [6]. Tarihsel açıdan bakıldığında PP'nin günümüzdeki yüksek kullanım kapasitesine karşın, ticarileşmesinin ait olduğu Yaygın Plastikler ailesinin diğer fertlerine kıyasla oldukça geç gerçekleştiği bilinmektedir. İlk kez Moplen adıyla İtalyan Montecatini ve ABD'li Hercules firmaları tarafından 1950'li yılların sonunda ticarileştirilen PP'nin bu tarihsel rötarnın gerekçesinin altında aşılması gereken önemli bir sorun yatıyordu: propilen monomerinin polimerizasyonu [5].

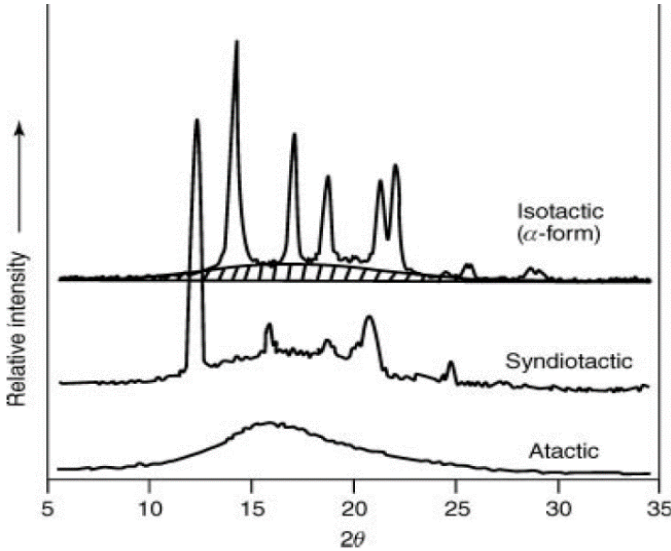
Propilen monomerinin kararlı ve büyümeye imkân sağlayan bir radikal oluşturamaması nedeniyle Serbest Radikal Polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilemediğinden bu monomerin polimerizasyonu için özel bir yöntemin geliştirilmesi gerekiyordu. Bu yöntem ise kronolojik olarak öncelikle 1953 yılında Karl Ziegler'in Max Planck Enstitüsünde yaptığı çalışmalara ve 1954'te ise bu çalışmaları esas alan Giulio Natta vd. nin Milan Politeknik'te gerçekleştirdiği çalışmalar ile geliştirildi. Stereospesifik Polimerizasyon ve Ziegler-Natta katalizörleri kavramlarını literatüre; PP'nin, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) gibi önceden sentezlenemeyen plastikleri tüm dünyaya kazandıran bu çalışmalar, araştırmacılarına 1963 yılında Kimya dalında Nobel ödülünü getirmiştir [7].

Giulio Natta PP'yi başarı ile sentezlemesinden sonra elde ettiği bu yeni plastiğin yapısı üzerinde inceleme çalışmalarına başladı. PP'nin sahip olduğu kristal yapının aydınlatılmasını hedefleyen bu çalışmalarda araştırmacı X-Işınları Kırınımı yönteminden yararlandı. Bu çalışmalar neticesinde PP'nin günümüzde bilinen adıyla Alfa (α) kristal formu keşfedildi. Ayrıca yazarlar tarafından aynı çalışmada çok baskın şekilde bulunan α kristal formunun yanında görece çok düşük miktarlarda ve α kristal formundan oldukça farklı yapıya sahip iki tane daha olası kristal yapının tespit edildiği rapor edilmektedir [8-9].

PP'nin diğer kristal formu olan Beta (β) kristal formunun ilk kez Padden ve Keith'in tekil siferülitler üzerinde gerçekleştirdiği çalışma ile ve PP'nin Gamma (γ) kristal formunun ise ilk kez Addink ve Beintema'nın gerçekleştirdiği çalışma neticesinde izole edilebilerek ortaya konduğu ve isimlendirildiği görülmektedir [10-13].

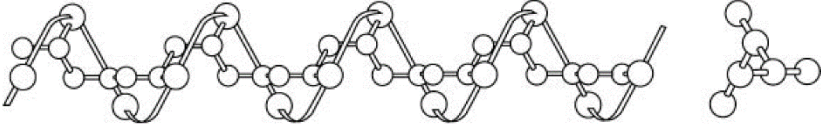
Görüldüğü gibi PP'nin morfolojik yapısı farklı yönelme (taktisite) ve kristal formlarına sahip olması nedeniyle oldukça karmaşıktır. PP'nin stereokimyası zincirlerin paketlenmesinde ve kristal bölgelerin morfolojisinde önemli bir rol oynar. PP'nin izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik kristal formlarının Geniş Açılı X-Işınlari Saçınım (WAXS) yöntemi ile incelenmesi ile elde edilen diyagramları Şekil 2.'de verilmektedir [7].

Şekil 2. *iPP, sPP ve aPP yapılarının X-Işınlari Saçınım desenleri [7].*



iPP ve sPP'nin sahip olduğu düzenli moleküler yapısı, zincirlerin kolayca kristalleşmesini sağlar ve böylece birim hücre simetrisinde farklı olan, iyi tanımlanmış kristal yansımalar gözlenebilir. aPP ise düzenli bir moleküler yapıya sahip değildir ve kristalleşemez. Bu, diyagramda çok geniş ve dağınık bir saçılma şeklinde gözlenir. iPP zinciri, Şekil 3.'de gösterildiği gibi kristal birim hücrelerinde sarmal bir konformasyonu benimser. Sarmal, her üç monomerik birimden sonra, 0,65 nm lik bir periyotla kendini tekrar eder [7].

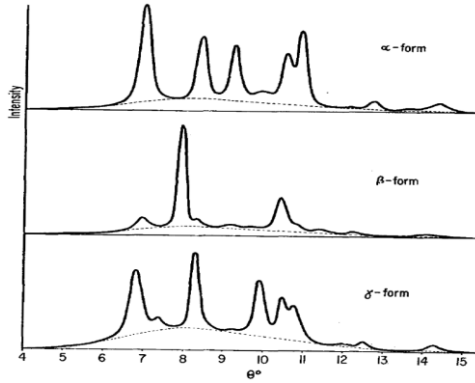
Şekil 3. İzotaktik polipropilenin zincir konformasyonu [7].



iPP için baskın kristallografik form, α formudur, α form iPP'nin temel birim hücresi, 4 zincir ve spesifik sarmal düzenlemeler ve 12 monomerik birim içeren monoklinik yapıdadır.

sPP'nin sarmal yapısı, iPP'den farklıdır ve tekrar periyodu 0,74 nmdir. sPP'nin en stabil kristallografik formunun temel birim hücresi ortorombik yapıdadır, özel olarak sarmal düzenlemelerin paketlenmesiyle 4 zincir ve 16 monomerik ünite içerir.

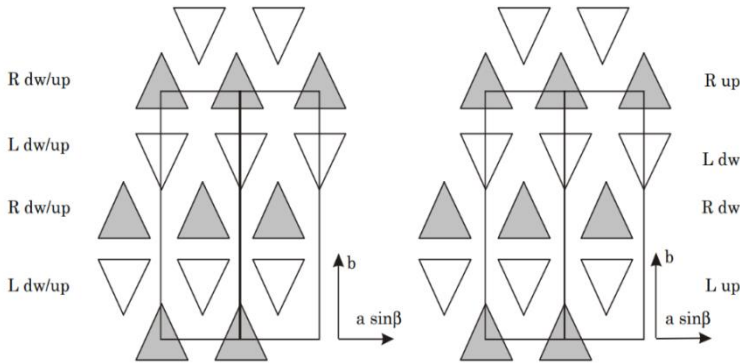
Hem iPP hem de sPP, kristallenme koşullarına bağlı olarak farklı kristal formlarda kristallenme eğilimi ile polimorfizm sergilerler. iPP'de baskın form α formudur ancak ayrıca mesomorfik (smektik) β ve γ formlarını da içerir. Bu kristal formların tümü, 0,65 nm lik bir periyot ile aynı sarmal konformasyonu korur, ancak birim hücre simetrisi, zincirler arası paketlenme ve yapısal düzende farklılıklar içerirler. Şekil 4.'de iPP'nin sahip olduğu farklı kristal formlarına ait X-Işınları Kırınım diyagramları görülebilir.



Şekil 4. İzotaktik polipropilenin kristal formlarının X-Işınları Kırınım diyagramları [13].

Mesomorfik formlar hızlı soğutma ile sağlanır ve özellikle film ve elyaf uygulamalarında önemli özellik etkilerine sahiptirler. Mesomorfik formlar, ısıtma ile hızlı bir şekilde α forma dönüşür, β formunun oluşumu, spesifik çekirdekleştirici ve katkı maddelerinin kullanımı, gerilim uygulanması ve/veya kontrollü ısıtma, gibi belirli kristalleşme koşulları ile sağlanır. β formu düşük birim hücre yoğunluğuna, daha yüksek kristalleşme hızına ve α forma göre daha düşük bir erime noktasına sahiptir. γ formu ise genellikle homojen (metallosen) katalizörlerin kullanımı ile elde edilen homopolimer ve rastgele kopolimerlerin düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlarında, yüksek kristalleşme sıcaklığında meydana gelir. Kristal yapı incelemeleri, iPP'nin γ formunun paralel olmayan zincirlere sahip olduğunu göstermektedir [7].

iPP'nin α formu, b-ekseni yönünde, ac-düzlemine paralel olan ve sadece sol el (L) veya sağ el (R) yapısında sarmallardan oluşan, Şekil 5.'te sırasıyla beyaz ve gri üçgenler şeklinde gösterilen bir alternatif olarak tanımlanmaktadır [14].

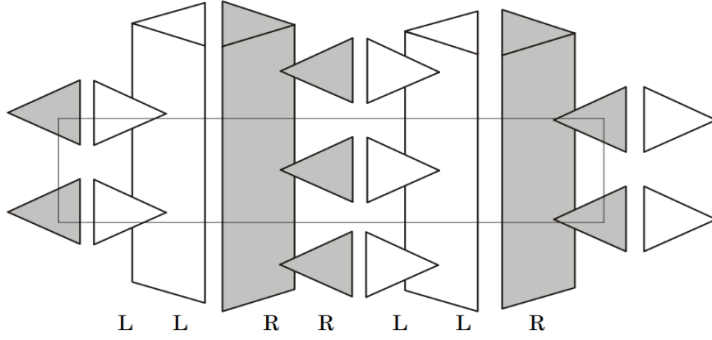


**Şe-
kil 5.**

İzotaktik polipropilenin α kristal formunun şematik gösterimi [14].

iPP'nin α formu, parametreleri $a = 6.65 \text{ \AA}$, $b = 20.96 \text{ \AA}$, $c = 6.5 \text{ \AA}$ ve $\beta = 99.62^\circ$ şeklinde olan monoklinik bir birim hücreesine sahiptir. α formunun termodinamik denge erime noktası 186°C 'dir [14].

Uygun kristalleşme koşulları altında β kristal formun yüksek içeriğine sahip PP numuneleri elde edilebilir. iPP'nin β formu kafes parametreleri $a = b = 11,0 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$ olacak şekilde bir trigonal birim hücreye

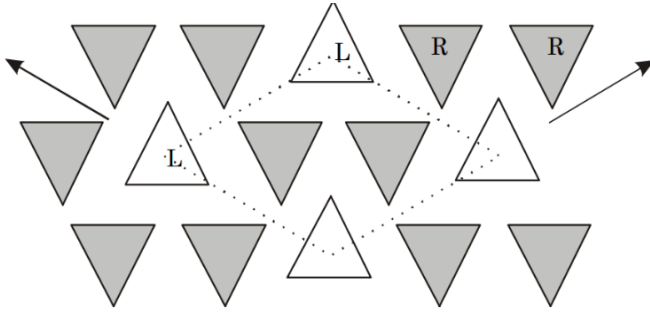


sahiptir (Şekil 6). β formunun termodinamik denge erime noktası $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir [14].

Şekil 6. İzotaktik polipropilenin β kristal formunun şematik gösterimi [14].

iPP'nin γ formu genellikle α formuna eşlik eder, ancak γ formunun tekil kristalleri de gözlenmiştir. Γ formu düşük moleküler ağırlıklı izotaktik polipropilen ve yüksek basınçlarda kristalize edilmiş numunelerde gözlenir. γ formunun termodinamik denge erime noktası $187,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir.

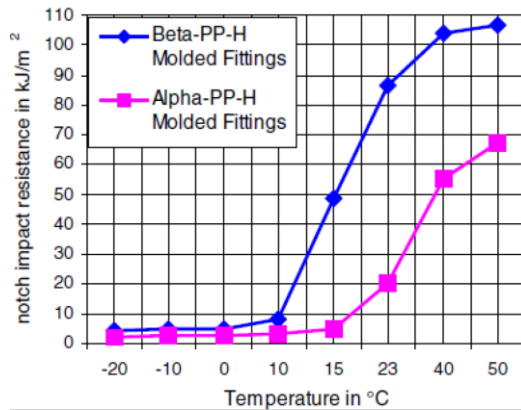
iPP'nin γ formunun kristal yapısı ilk aşamada triklinik olarak tanımlanmasına rağmen, sonradan yapının $a = 8,54\text{ \AA}$, $b = 9,93\text{ \AA}$ ve $c = 42,41\text{ \AA}$ parametreleriyle alt hücre olarak triklinik hücre içeren ortorombik yapıda olduğu gösterilmiştir. Yapı, içinde paralel zincir zincirlerinden oluşur. Bitişik tabakalardaki moleküler yönelim, 80 ° açıyla birbirine doğru eğimlidir. Bu birim hücrede c eksenini zincir eksenini yönü ile paralel değildir (Şekil 7) [14].



Şekil 7. İzotaktik polipropilenin γ kristal formunun şematik gösterimi [14].

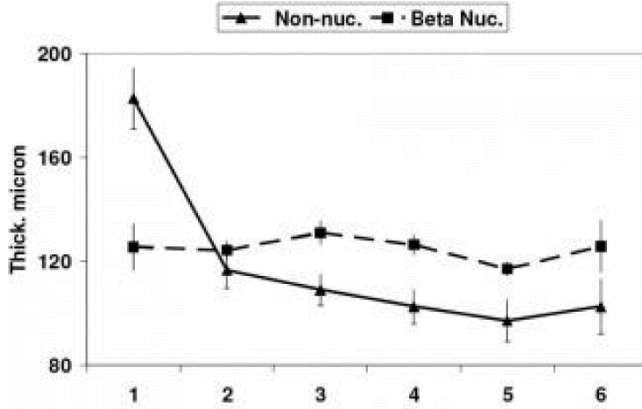
Beta Kristal Yapısına Sahip Polipropilenin Özellikleri

PP'nin farklı kristal yapılarının keşfinden sonra araştırmacılar bu yeni kristal yapıya sahip PP örneklerinin özelliklerinin tespitine çalışmışlardır. iPP'nin γ formunun düşük moleküler ağırlıklı örneklerde gözlenmesi γ formunun uygulama performansları açısından kısıtlı olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle bu alandaki çalışmaların genelde iPP'nin β formu üzerinde yoğunlaştığı söylenebilir. Bu çalışmalardan elde edilen genel sonuçlara bakıldığında, β formdaki çekirdeklenmenin sağladığı ilk önemli faydanın, darbe dayanım özelliklerinin iyileşmesi olduğu görülmektedir. β kristal iPP, α kristal iPP 'den daha yüksek darbe dayanımına sahiptir [3,15,16]. Darbe dayanımdaki bu iyileşme, gerçekleştirilen kıyaslamalı testin sonuçlarının görülebileceği Şekil 8. de verilmektedir.



Şekil 8. Polipropilenin α ve β kristal formlarının farklı sıcaklıklardaki darbe dayanım özelliklerinin karşılaştırılması [16].

β formdaki kristal yapının sağladığı ikinci fayda ise termoform işlenebilirliği ile ilgilidir. Tipik olarak, ekstrüde edilmiş bir PP levha, şekillendirilmek için erime noktasına çok yakın bir noktaya kadar ısıtılmalıdır. İşlem sıcaklığı aralığı, PP'nin keskin erime noktası ve erimiş polimerin düşük erime mukavemeti nedeniyle çok dardır. Bununla birlikte β çekirdeklenme, PP için işlem aralığını büyük ölçüde genişletir, çünkü termoform proses iki kristal fazın erime noktaları arasında ki bir sıcaklıkta (yaklaşık 15 °C daha düşük) gerçekleşebilir. β kristal formun daha sünek doğası, kendi erime noktasının altındaki sıcaklıklarda yani katı halde termoform şekillendirmeye imkân sağlar. Ayrıca, β kristal forma sahip PP levhalardan termoform proses ile elde edilen kapların duvar kalınlıklarının daha tektip bir yapıda olduğu bulunmuştur (Şekil 9) [3].



Şekil 9. β kristal formdaki ve çekirdeklendirilmemiş PP den termoform proses ile şekillendirilen kapların yan duvar kalınlıkları [3].

β kristalli PP'nin bir başka benzersiz karakteristiği ise, ekstrüde edilmiş bir tabaka β kristal formunun erime noktasının altındaki bir sıcaklıkta gerilime maruz bırakıldığında, mikro-gözenekli bir yapının oluşması ve levhanın yoğunluğunun azalmasıdır. Bu mikro-gözenekler, yapıda ışığın saçılması nedeniyle opaklaşmaya imkân verir. Sonuç olarak, elde edilen ürünler pigmentlere ihtiyaç duymadan beyaz bir görünüm alır, bu da kullanılacak titanyum dioksit (TiO_2) pigmentinin miktarını azaltarak, ürünün maliyetine önemli bir katkı sağlar (Şekil 10) [3].

Mikro-gözenekli yapı, ayrıca malzemenin hafifletilmesine sebep olur. İşleme koşullarına bağlı olarak, tek eksende yönlendirilmiş bir PP filmde, %10-20 aralığında, çift eksende yönlendirilmiş bir PP filmde ise %70'e varan yoğunluk azalmaları elde edilmiştir. Mikro-gözeneklerin birbirleri

ile bağlantılı olmasından dolayı bu tip filmler yüksek nem ve gaz geçirgenliği özellikleri gösterirler, bu karakteristikleri nedeniyle koruyucu giysi, çatı kaplama membranları ve lityum-iyon pil ayırma membranlarının üretimi için



kullanılmaktadırlar [3].

Şekil 10. β kristal formdaki ve çekirdeklendirilmemiş polipropilenden termoplastik form proses ile şekillendirilen kapların görünüşleri [17].

α form kristal yapısındaki bir PP ile ağırlıklı olarak β form kristal yapısındaki bir PP karşılaştırıldığında elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir: Düşük elastiklik modülü, düşük akma ve kopma gerilimi, yüksek uzama değerleri ve yüksek darbe dayanımı [15].

β form kristal yapısındaki bir PP ile ilgili diğer önemli bulgular ise β form erime noktasının altındaki sıcaklıklarda gerilme stresine maruz kaldığında, β form kristaller α form kristal yapısına dönüşür, dönüşüme kaviteasyon yanımikroskopik boşlukların oluşumu eşlik eder, 120°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara çıktığında yine β form kristaller α form kristal yapısına dönüşür, dönüşüm sıcaklık arttıkça hızlanır, şeklinde sıralanabilir [15]. Genel bir kıyaslama Tablo 1. de verilmektedir.

Tablo1. α ve β kristal formdaki PP deki farklılıklar [16].

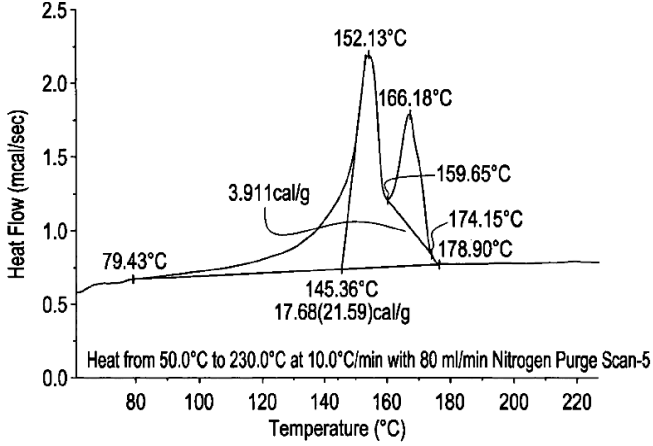
α Form	β Form
- 164 °C de erime.	- 150 °C de erime.
- En yaygın kristal formu.	- Sınırlı sayıda çekirdeklendirici.
- Çok sayıda çekirdeklendirici.	- Daha sünek yapı, şekillendirme için düşük kuvvet gereksinimi.
- Şeffaf.	- Gerilim altında α forma dönüşme
- Elastiklik modül değeri yüksek.	- Mikro-gözenek oluşturabilme.
- Çevrim zamanı kısa.	- Opak.
- Çekirdeklendiriciler PP üreticileri tarafından ilave edilir.	- %10 Modül değerlerinde düşüş.
	- Yüksek darbe dayanımı.

Beta Çekirdekleştirici Ajanlar

Bir polimerin özellikleri, sahip olduğu kristal yapının boyutuna, tipine ve çekirdeklenme hızının, kristal büyümesi hızına oranına sıkı sıkıya bağlı olduğu bilinmektedir. Bu iki hızın oranı, soğutma hızının değiştirilmesi ve/veya çekirdekleştirici maddelerin kullanılması ile kontrol edilebilir [5].

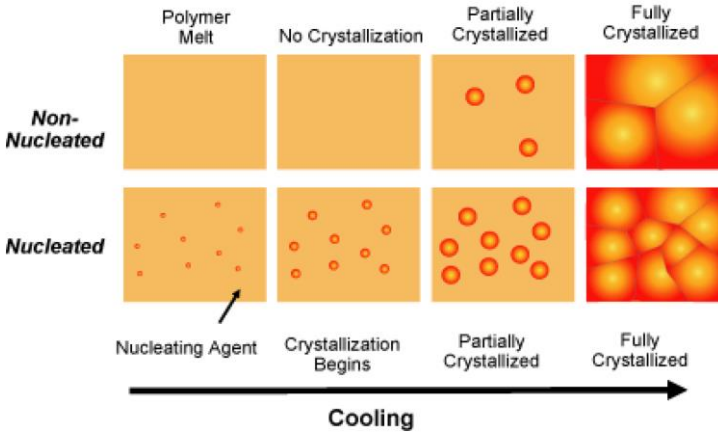
Bir PP numunesinin kristal içeriğinin belirlenmesinin en hassas yolu Geniş Açılı X-Işınlı Kırınımı (WAXD) yönteminden faydalanmaktır. Örneğin β form kristallerbu incelemeden elde edilen diyagramlarda tek birkuvvetli bir pik verirken, α form kristallerfarklı bölgelerde 3 tane kuvvetli pik sergilerler (Şekil 4). Elde edilen bu piklerin alanlarının birbirlerine oranlarından, “K değeri” olarak adlandırılan β form kristallerin tüm kristal yapıya oranı bulunabilir. $K=0$ olması tüm kristallerin α formda olduğu, $K=1$ olması ise tüm kristallerin β formda olduğu anlamına gelmektedir. WAXD cihazına erişimin olmadığı durumlar için K değerinin hesaplanmasında Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazından yararlanılabilir. DSC yöntemi ile elde edilen termogramlarda sıcaklık eksenini boyunca α ve β kristal formlarının verdiği maksimum pikleri belirgindir: tipik değerler β form için 152-155 °C ve α form için 165-168 °C'dir (Şekil 11). β forma ait pikin alanının her iki pikin toplam alanına

oranı ile K değeri hesaplanabilir. DSC yönteminde bazen pikler üst üste çakışma yaparak, kesin bir şekilde ayırma imkân vermezler, bu tip bir etkinin gözlenmediği WAXD yöntemi ise daha hassas bir inceleme imkânı sağladığından öncelikli olarak tercih edilmektedir [15].



Şekil 11. *iPP'nin α ve β kristal formlarına ait DSC termogramı [15].*

PP'den ekstrüzyon, şişirme, fiber çekme veya enjeksiyonla kalıplanma yöntemi ile elde edilen ürünlerde K değerleri sıfıra yakın bir büyüklük gösterirler (genellikle $K < 0,1$). Eriyiğin 120 °C üzerindeki sıcaklık değerlerine çok yavaş bir şekilde soğutulması ile K değerinde yükseltme sağlanabilir. Düşük hız ve ilave maliyet perspektiflerinden bakıldığında bu yöntemin bir işletme açısından pratik olmadığı rahatlıkla söylenebilir. K değerini yükseltmenin en pratik yolu özel çekirdekleştirici ajanlar kullanmaktır. Çekirdekleştirici ajanlar, eriyikten katılaşma sırasında kristallerin oluşumunu başlatan çekirdekleri teşkilinden sorumlu, düşük konsantrasyonlarda kullanılan, polimerde çok küçük tanecikler halinde ve homojen bir şekilde dağılmış katkı maddeleridir. Kristalleşme hızını ve çoğu zaman kristallenme derecesini arttırmırlar. Çekirdekleştirici ajanlarının çalışma mekanizmaları Şekil 12. de görülebilir [15].



Şekil 11. Çekirdekleştirici ajanların PP kristal yapısı üzerine etkisi [16].

Şeffaflaştırıcı katkıları olarak da bilinen sodyum benzoat ve sorbitol türevleri gibi iyi bilinen çekirdekleştirici ajanlar, sadece α formda kristallerin oluşumuna yardım eder. β kristal formlarının oluşumunu sağlayan, böylelikle PP yapıdaki K değerini yükselten spesifik “Beta Çekirdekleştirici Ajanlar” için literatüre bakıldığında aşağıda listelenen kimyasalların bu maksatla sıklıkla görev aldığı görülmektedir:

“Red E3B” olarak bilinen kinakridon boyası (ürüne açık pembe bir renk verir), 1,4-Dihidroksiantrakinon sülfonik asitin alüminyum tuzu, o-ftalik asitin disodyum tuzu, izoftalik asit, teraftalik asit, “NJ Star NU-100” olarak bilinen N-N’-disiklohegzil 2-6-naftalen dikarboksimid, toprak alkali metallerin (Mg, Ca, St, Ba) oksitleri, hidroksitleri veya asitleri ile organik dibazik asitlerin karışımları ve ticari olarak masterbatch formunda satılan ürünler. Bu Beta Çekirdekleştirici Ajanların kullanımı ile K değerlerinin 0,9 gibi yüksek değerlere çıkarıldığı rapor edilmektedir [15]. iPP için β kristal formunun hazırlanmasında kullanılan Beta Çekirdekleştirici Ajanlar ve bunların kullanımı ile elde edilen maksimum K değerlerinin listesi Tablo 2. de verilmektedir.

Tablo2. *iPP'nin β kristal formunun hazırlanmasında kullanılan Beta Çekirdekleştirici Ajanlar [18].*

No	Beta Çekirdekleştirici Ajan	Max. K Değeri
1	Kalsiyum pimelat	99,9
2	Pimelik asit/Kalsiyum stearat	91
3	Pimelik asit	99
4	Nano kalsiyum karbonat	15,9
5	Kadmiyum bisiklo 2.2.1 hept-5-en 2,3 dikarboksilat (BCHE30)	88
6	Aromatik amid türevleri (TMB-5)	80
7	p-siklohegzilamid karboksibenzen	86,6
8	N,N'-disiklohegzil-2,6-naftalen dikarboksiamid (NJSTAR NU100)	96
9	Bambu fiberi	35
10	Lantan ve kalsiyumun spesifik kompleksleri (WBG-II)	75
11	Tetrahidroftalik anhidritin metal karboksilatları (NAB83)	84
12	Kalsiyum suberat	91
13	Doğrusal trans γ -kinakridon	84
14	Nadir Element Kompleksleri: $Ca_xLa_{1-x}(L1)_m(L2)_n$	92
15	Trimesik asit tris-2,3-dimetil-hegzilamid (TATA)	80
16	2-((9-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il) amino-3,9-dioksido-2,4,8,10-tetraoksa-3,9-difosfaspiro 5.5un-dekan-3-il) oksi) etil metakrilat (EADP)	24

Tablo2. Devamı [18].

No	Beta Çekirdekleştirici Ajan	Max. K Değeri
17	1,3,5-benzentrisamidler	74
18	N, N'-disiklohegzilteraftalamid	89
19	Kinakridon kinon	98
20	Halloysite nanotüp	43
21	β -siklodekstrinin Lantan kompleksi	84
22	Indigosol ve Cibantine organik pigmentleri	95, 86
23	Antrakınon kırmızı ve bis-azo sarı pigmentleri	Vasat
24	Kalsiyum ftalat	93
25	Kalsiyum teraftalat	62
26	Kalsiyum sebakat	13
27	N,N'-Disiklohegzil-1,5-diamino-2,6-naftalenedi-karboksoamid	93
28	Monetaria moneta	80
29	Sodyum benzoat	-
30	Selülozik fiber	-
31	1,4-Dihidroksiantrakınon sülfonik asitin alüminyum tuzu	-
32	Stearik asit ve Lantan stearatın kompleksi	88,7

SONUÇ

Özet olarak, β çekirdeklenme, günümüzde pek çok uygulamada görev alan PP malzemelerin, mekanik özelliklerinden önemli bir fedakârlık etmeden yüksek darbe dayanımı gerektiren kalıplanmış uygulamalarda özelliklerini geliştirmek için son derece kullanışlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

PP polimerindeki β çekirdeklenme, ayrıca ısıl şekillendirilmiş kapların üretilmesi için işlem penceresini büyük ölçüde genişletmekte ve malzeme

dağılımını iyileştirmekte, daha rijit ve%15'e kadar ağırlık azaltılmış ürünlerin imalatına imkân vermektedir.

β çekirdeklenme, zaman ve maliyet açısından işletmelere ilave yük getiren termal ve gerilim işlemleri yerine Beta Çekirdekleştirici katkıların kullanımı ile sağlanabilir. Bu tip katkılar üzerinde yürütülen çalışmalara bakıldığında alternatif ulaşılabilir pek çok kimyasalın bulunduğu, bunların kullanımı ile yüksek derecede β kristal formlarına (yüksek K değeri) ulaşılabilceği görülmektedir.

Ayrıca PP polimerindeki β çekirdeklenme prosesinin Beta Çekirdekleştirici katkıların kullanımı ile PP kopolimerleri ve hatta PP içeren polimer karışımlara da uygulanabildiği bilinmektedir. Böylece kopolimer ve/veya polimer karışımlarında da PP homopolimer özelliklerindeki benzer iyileşmeler sağlanabilmektedir.

KAYNAKLAR

- 1- Gooch, Jan W. (Ed.) (2011). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. New York: Springer-Verlag.
- 2- Dosière, Marcel (Ed.) (1993). *Crystallization of Polymers*. Netherlands: Springer.
- 3- Jacoby, P. (2013). Applications and advantages of β -crystalline polypropylene. *Plastics Research Online*. <https://www.4spepro.org/view.php?source=005015-2013-07-25>. DOI: 10.2417/spepro.005015
- 4- Boyer, R. F. (Ed.) (1966). *Transitions and relaxations in polymers*. New Jersey: Journal of polymer science. Part C. Polymer symposia. no. 14.
- 5- Brydson, J. A. (1999). *Plastics materials 7th ed.* Londra: Butterworth-Heinemann.
- 6-<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polypropylene/>
- 7- Mark, H. F. (Ed.) (2014) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology 4th Edition*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- 8- Natta, G., Corradini, P., Cesari, M. (1956). *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 21, 365.
- 9- Natta, G., Corradini, P. (1960). *Nuovo Cimento*, 15, 1, 40.
- 10- Padden, F. J., Keith, H. D. (1959). Spherulitic Crystallization in Polypropylene. *Journal of Applied Physics*, 30, 1479. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1734985>.
- 11- Addink, E. J., Beintema, J. (1961). Polymorphism of crystalline polypropylene. *Polymer*, 2, 185-193. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(61\)90021-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(61)90021-0)
- 12- Brückner, S., Meille, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B. (1991). Polymorphism in isotactic polypropylene. *Progress in Polymer Science*, 16, 2-3, 361-404. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90023-E](https://doi.org/10.1016/0079-6700(91)90023-E)
- 13- Jones, A. T., Aizlewood, M., Beckett D. R. (1963). Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie*, 75, 1, 134-158. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>
- 14- Van der Meer, D. W. (2003). *Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene*. (Doktora Tezi). University of Twente, Enschede, Hollanda.
- 15- Amon, M. (2015). β Nucleating Agents for Polypropylene. Prospector Knowledge Center, <https://knowledge.ulprospector.com/1916/pe-%CE%B2-nucleating-agents-polypropylene/>

- 16-<https://www.mayzo.com/wp-content/uploads/2016/06/Training-Course-in-Beta-Nucleation-of-Polypropylene.pdf>
- 17- Jacoby, P. (2017). New Developments In Beta Nucleation of Polypropylene and Laser Printing Of Microporous Films. <http://www.pstc.org/i4a/pages/index.cfm?pageID=4600>
- 18- Papageorgiou, D. G., Chrissafis, K., Bikiaris, N. (2015). β -Nucleated Polypropylene: Processing, Properties and Nanocomposites. *Polymer Reviews*, 55, 1-34. DOI: 10.1080/15583724.2015.1019136

BLOCH DENKLEMLERİNİN, NÜMERİK YÖNTEMLERLE ÇÖZÜMÜ

BÖLÜM
9

Nil Ertekin Binbay*¹,
Hatice Budak Güngüm²

¹Dicle Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, nbinbay@gmail.com (Sorumlu Yazar)

² Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, hbudakg@gmail.com

GİRİŞ

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR), kuvvetli bir magnetik alana yerleştirilen atomik çekirdeklerin karakteristik bir frekansta ışınım soğurmaları esasına dayanır. NMR olayı, ilk olarak 1946 yılında birbirinden bağımsız iki grup tarafından birkaç gün ara ile gözlemlendi. Stanford Üniversitesinde Bloch liderliğindeki grup (Bloch, Hansen, & Packard, 1946) parafin, Harvard Üniversitesinde ise Purcell liderliğindeki grup (Purcell, Torrey, & Pound, 1946) suda NMR'ı gözlediler. Bu gözlemler Physical Review dergisinde yayımlandı ve 1952 yılında Bloch ve Purcell'e Nobel ödülü kazandı. O zamandan beri NMR fizik, kimya, biyoloji, tıp ve malzeme bilimleri gibi birçok dalda büyük etki yaptı. NMR spektrometreleri sıvı ve katıların yapısal, analitik ve dinamik incelemelerinin yapıldığı birçok araştırma laboratuvarının vazgeçilmez aletlerinden biri oldu.

Başlangıçta sadece çekirdeklerin magnetik momentlerini saptamak için kullanılan bir teknik olan NMR'ın gelişme süreci içerisinde önemli bir adım 1951 yılında Arnold ve arkadaşları tarafından etilalkolün spektrumunun üç çizgiden (metil, metilen, hidroksil) oluştuğunun gözlenmesi oldu. Farklı kimyasal çevredeki çekirdeklerin farklı frekanslarda rezonansa gelmeleri nedeni ile kimyasal kayma diye adlandırılan bu parametre bundan sonra organik moleküllerin yapılarının araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaya başlandı. 1953 yılında ilk ticari NMR spektrometresi yapıldı. Proton NMR bundan sonra organik kimyanın vazgeçilmez bir yöntemi oldu. Sıvılarda hidrojen bağlarının oluşumu, iyon değiş tokuşu, fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonları ve spektrumda sıcaklığa bağlı değişiklikler sonucunda moleküler hareketlerin karakterlerinin ortaya çıkarılması ve tabii ki yapı analizi bu alandaki çalışmalardan bazılarıdır.

NMR'da son yirmi yılda bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler, süperiletken magnetlerin yapımı, sürekli dalga tekniklerinden puls tekniklerine geçilmesi ve Fourier Transform tekniklerinin geliştirilmesi ile devrim sayılabilecek gelişmeler oldu. Aynı zamanda geliştirilen mini puls spektrometreleri ile NMR, endüstride de büyük bir uygulama alanı buldu. NMR'ın son yıllardaki en önemli uygulamalarından biri de şüphesiz NMR görüntülemenin (MRG) bulunması oldu. İlk iki boyutlu NMR görüntüsü 1973 yılında Lauterbur tarafından elde edildi. Görüntüsü elde edilecek cisme uzaysal çözünürlük elde etmek için farklı doğrultularda alan

gradyenti uygulanarak birden fazla farklı, tek boyutlu projeksiyonlar elde edildi ve bunlar bir bilgisayar tarafından cismin iki boyutlu görüntüsünü vermek üzere birleştirildi. MRG iki ve üç boyutlu görüntü elde etmek için geliştirilen birçok yöntemle bu gün tıpta tanı alanında X ışınları bilgisayar tomografisi (XCT) yanındaki yerini aldı. (Abragam, 2007; Bloch et al., 1946; Hennel & Klinowski, 1993; Pines & Slichter, 1955)

Nümerik analiz yöntemlerinin temelleri ise, özellikle çözümü zorlaştıran fonksiyonlara yaklaşımlar yaparak çözülebilir hale getirmeye çalışan (seri açılımları gibi) yöntemlerle eş zamana dayanır. Ancak ivmeli gelişimini ilk transistörlerin üretilmesi ve ardından gitgide hızlanan ve küçülen işlemcileri ile bilgisayarların geliştiği dönemde sergileyen analiz metotlarıdır. Nümerik analiz ve bilgisayarların kullanımı, her alanda olduğu gibi NMR da kaçınılmaz bir yer edinmeye başlamıştır. Günümüzde birçok teori gerçek koşullara sahip bir laboratuvarından önce sanal ortamlarda simülasyonlar kullanılarak test edilmektedir. Nümerik yöntemlerle bir probleme çözüm aramak araştırmacılar için kesinlikten ve genellikle ödün vermek anlamına gelse de; uygulamalar göstermiştir ki, yöntemlerin sonuçları oldukça yeterli olabilmektedir.

AMAÇ

Bilindiği üzere günümüzde bilim ve teknoloji birbirlerinin gelişimlerini karşılıklı ivmelendirerek ve tamamen iç içe geçmiş bir şekilde baş döndürücü ilerlemelerini sürdürmektedirler. Teknolojinin en çarpıcı ve hayatın her alanında olduğu gibi bilimsel alanda da en yaygın kullanılan ürünü tartışmasız gündün güne gelişen bilgisayarlardır. Günümüzde artık neredeyse tüm teorik çalışmalar hatta deneylerin çoğu, sanal ortamlarda simülasyonlarla gerçekleştirilip; teorilerin dayattığı ve analitik yöntemlerle içinden çıkılması imkânsız gibi görünen karmaşık denklemlerin birçoğu, güçlü ve hızlı bilgisayarların varlığıyla anlam bulmuş olan nümerik yöntemler sayesinde etkin bir şekilde çözülebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı daha önce analitik yöntemlerle çözülememiş bir problemi çözmek ya da nümerik yöntem literatürüne yeni bir yöntem katmaya çalışmaktan çok, gelecekte daha üst düzey çalışmalarda kaçınılmaz olarak karşılaşılabilecek olan bu yöntemlerin NMR (Nükleer Magnetik Rezonans)'ın temel denklemleri olan Bloch Denklemleri gibi fiziksel bir probleme nasıl uygulanacağı, temel prensipleri ve amaca yönelik üretilen algoritmaların bilgisayarda nasıl işleneceği konularını

pekiştirip, bu çerçevede üst düzey çalışmalara bir platform oluşturabilmektir.

YÖNTEM

Nümerik yöntemlerde genel olarak $[x_0, \beta]$ aralığı aşağıdaki şekilde parçalara bölünür;

$$x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N = \beta$$

Bu bölüntüde herhangi iki ardışık değer arasındaki mesafeye, bu ardışık değerlere ilişkin ‘yerel adım aralığı’ denir. Yerel adım aralıkları,

$$h_i \equiv x_{i+1} - x_i > 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

şeklinde ifade edilir.

Bazı yöntemlerde bu adım aralığı tüm integrasyon aralığı boyunca sabittir ancak bu genel bir durum değildir. Nitekim bazı yöntemlerde adım aralığı çözümü istenen fonksiyonun türevlerinin aralığın o bölgesindeki özelliklerine göre belirlenir.

Bir diferansiyel denklemin analitik çözümü yapıldığı zaman (eğer yapılabiliyorsa!), çözüm olan fonksiyonun integrasyon aralığı boyunca her noktadaki değerini tanımlayabilen bir ifade elde edilmiş olur ki, bu da sonsuz sayıda değer verir.

Ancak nümerik yöntemler için durum farklıdır. Çözümü nümerik olarak ifade edilen bir fonksiyonun ancak belli sayıdaki değeri yöntem tarafından hesaplanır ve bu sayı asla sonsuz olamaz. Ancak yine de hemen her zaman pratik bir uygulamada yeterince iyi bir şekilde işe yarayacak kadar çok sayıda ve analitik çözümün verdiği sonuçlara çok yakın değerler elde edilebilir.

Probleme sadece bu açıdan yaklaşırsa, nümerik yöntemlerle çözüm yapmanın aslında analitik yöntemle yapılan çözüme göre bir adım geriye gitmek, belli şeylerden (sonsuz sayıda ya da her noktadaki değerden ve değerlerin kesinliğinden) fedakarlık etmek anlamına geldiği ve dolayısıyla dezavantajlı olup bu yöntemlerle uğraşmak yerine çözümü zor olan problemlerin gerçek çözümüne yönelik çalışmalara ağırlık verilmesi gerektiği düşünülebilir. Ancak gerçekte durum öyle değildir.

Başlangıcından bu güne fiziğin evrimi ve kavramların dayandığı ya da ortaya attığı denklemlerin gelişimi gözden geçirilirse, gelinen noktada artık birçok gerçek problem için analitik çözümlerden neredeyse bahsetmenin bile imkânsız olduğu, nümerik yöntemlerin kaçınılmaz olarak kullanılmak zorunda oldukları gözlenebilir. Hele bütün bunlarla beraber gelişen teknolojinin sunduğu en önemli avantaj olan bilgisayarların bu yöntemlere yatkınlığı ve gündün güne gelişen üstün yeteneklerini (simülasyon gibi) kullanma avantajı düşünülürse, nümerik yöntemlerin aslında ilk bakışta algılandığından çok daha işe yarar ve yavaş yavaş kaçınılmaz hale gelmeye başladıkları anlaşılır.

Neticede nümerik yöntemlerin yaptığı şey parçalara böldüğü $[x_0, \beta]$ integrasyon aralığının her parça sınırı için $\{x_i\}$ çözüm fonksiyonunun $(y(x_i) = y_i)$ yaklaşık bir değerini $(Y(x_i) = Y_i)$ bulmaktır. Dolayısıyla N parçaya bölünmüş bir integrasyon aralığı için nümerik yöntem, çözüm fonksiyonun N adet yaklaşık değerini bulur.

$$Y(x_i) = Y_i \approx y(x_i) = y_i$$

Şimdi (3.1) ifadesini tek bir diferansiyel denklem için ele alalım ve çözümünü arayalım.

$$y'(x) = f(x, y(x))$$

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} y'(x) dx = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y(x)) dx$$

$$y(x_{i+1}) - y(x_i) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y(x)) dx$$

$$y(x_{i+1}) = y(x_i) + \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x, y(x)) dx \quad ; \quad i = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.3)$$

Bütün nümerik yöntemler, birbirlerinden yalnızca (3.3) denklemindeki integral ifadesine yaklaşmakta seçtikleri metotla ayrılırlar. Bu metotlar da üç sınıfa ayrılabilirler;

i) Tek adımlı metotlar

ii) Çok adımlı metotlar

iii) Tahmin algoritmaları

Tek adımlı metotlar Y_{i+1} yaklaşık değerini hesaplamak için yalnızca önceki değer olan " Y_i " yi kullanırlar. Bu yüzden bunlara tek adımlı metotlar denmiştir.

Çok adımlı metotlar ise adından da anlaşılacağı üzere Y_{i+1} yaklaşık değerini hesaplamak için yalnızca önceki Y_i değerini değil $Y_i, Y_{i-1}, Y_{i-2}, \dots, Y_{i-n}$; $n < i$ gibi bir den çok daha önce hesaplanmış değer kullanırlar.

Tahmin algoritmaları, başlangıç değer problemlerini çözmek için “ Romberg dördlü metodu” nu kullanırlar.

Genelde “ tahminci – düzeltici ” olarak anılan özelleşmiş metotlar da vardır. Bunlar “tahmin etme ” ve “ düzeltme ” gibi iki ana adımdan oluşurlar. İlk adımda (tahmin etme) $Y_{i+1}^{(0)}$ gibi bir yaklaşık değer tek ya da çok adımlı bir metotla bulunur. Sonraki adımda ise $Y_{i+1}^{(1)}, Y_{i+1}^{(2)}, \dots$ gibi düzeltme terimleri eklenerek hata azaltılır.

$Y(x_{i+1}) \approx y(x_{i+1})$ ve $Y(x_i) = y(x_i)$ kabul edilmek üzere $\varepsilon_{i+1} \equiv y(x_{i+1}) - Y(x_{i+1})$ ifadesi ile tanımlanan " ε_{i+1} ", x_{i+1} noktasındaki “yerel hata ” olarak adlandırılır. Bu hata x_i den x_{i+1} ' e kadar (3.3) eşitliğindeki integrale yaklaşırken yapılan hatanın ölçüsüdür. $O(h_i^{q_i})$ yerel hatanın mertebesini ifade eder.

$e_{i+1} \equiv y(x_{i+1}) - Y(x_{i+1})$ ifadesi ile tanımlanan " e_{i+1} " ise (x_{i+1} noktasındaki) “global hata ” olarak adlandırılır. Ancak global hata yerel hata gibi sadece x_i , den x_{i+1} 'e kadar olan hatayı değil daha öncesini kapsayan tüm hataları hesaba katan bir ölçüdür. $O(h_i^{q_i})$ global hatanın mertebesini gösterir (Engeln-Müllges, Uhlig, Schon, & Uhlig, 2014; Kincaid & Cheney, 1991).

RUNGE – KUTTA METOTLARI

Bu metotlar tek adımlı metotların en önemlileridirler “m” inci mertebeden Runge-Kutta metodunun genel yapısı

$$Y_{i+1} = Y_i + h_i \sum_{j=1}^m A_j k_j(x_i, Y_i, h_i),$$

$$k_1(x, Y, h) \equiv f(x, Y), \quad (3.7)$$

$$k_j(x, Y, h) \equiv f(x + a_j h, Y + h \sum_{s=1}^{j-1} b_{js} k_s(x, Y, h)),$$

$j = 2, 3, \dots, m$ şeklindedir.

“m” inci mertebeden Runge – Kutta metodu için $m \leq 4$ ise yerel hata oranı $q_l = m+1$ ve global hata oranı $q_g = m$ dir. $m > 4$ olursa global hata oranı $q_g < m$ olmaya başlar. Bu durum daha açık olarak aşağıdaki tabloda görülmektedir.

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
q_g	1	2	3	4	4	5	6	6	7

Tablo 1.

Runge-Kutta metodları için metodun mertebesi ve hata oranı arasındaki ilişki.

$m=1$ için Runge-Kutta metodu Euler-Cauchy metodu ile eşdeğer olur. $m=2$ olduğu zaman da Heun’un metoduna ve düzeltilmiş Euler – Cauchy metoduna karşılık gelir. Yani bunlar 2. mertebeden Runge – Kutta metotlarıdır. $m=4$ olduğu zaman ise, en çok kullanılan ve “klasik Runge – Kutta metodu ” olarak bilinen metot elde edilir. (Engeln-Müllges et al., 2014; Jackson, Enright, & Hull, 1978; Kincaid & Cheney, 1991; Schmid, Spitz, & Lösch, 1988)

Klasik Runge – Kutta Metodu(m=4)

Metodun Algoritması

$$Y_{i+1} = Y_i + h_i \left[\frac{1}{6} k_1 + \frac{1}{3} k_2 + \frac{1}{3} k_3 + \frac{1}{6} k_4 \right]$$

$$k_1 = f(x_i, Y_i) \tag{3.8}$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{h_i}{2}, Y_i + h_i(\frac{k_1}{2}))$$

$$k_3 = f(x_i + \frac{h_i}{2}, Y_i + h_i(\frac{k_2}{2}))$$

$$k_4 = f(x_i + h_i, Y_i + h_i k_3) \tag{şeklinde}$$

Bu metod için hesaplama şeması diğer sayfadaki tablodan takip edilebilir.

i	x	Y	$k_j(x_i, Y_i, h_i), j=1,2,3,4$	$K^{(i)}$
0	x_0	y_0	$k_1 = f(x_0, y_0)$	k_1
	$x_0+h_0/2$	$y_0+h_0(k_1/2)$	$k_2 = f(x_0 + h_0/2, y_0 + h_0(k_1/2))$	$2k_2$
	$x_0+h_0/2$	$y_0+h_0(k_2/2)$	$k_3 = f(x_0 + h_0/2, y_0 + h_0(k_2/2))$	$2k_3$
	x_0+h_0	$y_0+h_0k_3$	$k_4 = f(x_0 + h_0, y_0 + h_0k_3)$	k_4
	$x_1 = x_0 + h_0$	$Y_1 = y_0 + h_0k^{(0)}$		$k^{(0)} = (1/6)\Sigma$
1	x_1	Y_1	$k_1 = f(x_1, Y_1)$	k_1
	$x_1+h_1/2$	$Y_1+h_1(k_1/2)$	$k_2 = f(x_1 + h_1/2, Y_1 + h_1(k_1/2))$	$2k_2$
	$x_1+h_1/2$	$Y_1+h_1(k_2/2)$	$k_3 = f(x_1 + h_1/2, Y_1 + h_1(k_2/2))$	$2k_3$
	x_1+h_1	$Y_1+h_1k_3$	$k_4 = f(x_1 + h_1, Y_1 + h_1k_3)$	k_4
	$x_2 = x_1 + h_1$	$Y_2 = y_1 + h_1k^{(1)}$		$k^{(1)} = (1/6)\Sigma$
2	x_2	Y_2	$k_1 = f(x_2, Y_2)$	k_1

Tablo 2. Klasik Runge-kutta metodu için hesaplama şeması.

Klasik Runge –Kutta metodu hesaplama zamanı açısından (bilgisayar için) tasarruflu bir yöntem değildir. Her adım için kişi, 4 adet fonksiyonel değeri hesaplamak zorundadır. Ayrıca “m” ne kadar büyük olursa, hesaplama zamanı o kadar artacaktır. Buna rağmen klasik Runge – Kutta metodu harcanan zaman ve buna karşılık elde edilen doğruluk derecesi bakımından diğer metotlara oranla tercih edilir durumdadır.(Aydın, Kuryel, Gündüz, & Oturanç, 2011; Engeln-Müllges et al., 2014; Jackson et al., 1978; Kincaid & Cheney, 1991)

FORTRAN (FORMula TRANslation) Programlama Dili

Bu programlama dili 1950 lerin sonunda IBM tarafından geliştirildi. Bu dil, programcıların hesaplamaları matematiksel ifadeler şeklinde tanımlayabilmelerini sağlayan ilk ana programlama dilidir.

Mikroişlemcinin programlama komutları ile

```
LOAD
A
ADD
B
MULTIPLY C
STORE
D
```

şeklinde kalabalık dil talimatları kullanılarak yazılması gereken bir işlem zincirini, FORTRAN programcıları

$$D = (A + B) * C$$

şeklinde, orjinal matematiksel ifadeye oldukça paralel bir şekilde ifade edebilme olanağına kavuşmuşlardır (burada * sembolü çarpma işlemine karşılık gelir).

Bilgisayarlar en temel anlamda mikroişlemcilerinin elektronik devre konfigürasyonları ile tanıyabilir hale geldiği, ortalama birkaç yüz adet, makine dilinde (0 lar ve 1 ler kullanılarak) yazılabilen komutlar ile idare edilirler ve bunun ötesine geçebilmek mümkün değildir. Mesela yukarıdaki ilk ifadeler mikroişlemci tarafından uygulanabilir olan yükle (LOAD), topla (ADD) gibi komutlardır. Ancak tabii ki yukarıda yazıldıkları halleri ile mikroişlemci tarafından algılanamazlar; bu komutların her birinin ikili

tabanda 0 ve 1 'lerle ifade edilen sayısal karşılıkları vardır. Ancak bilgisayara kendi seçtiği işlem zincirlerini uygulamak isteyen her kişi (yani programcılar) bu karmaşık, hataya açık ve denetlemesi oldukça zor makine dili komutları ve programları ile uğraşmak zorunda kalmamalıdır. İşte programlama dillerinin hepsinin oluşturulmasını sağlayan neden budur.

Her programlama dili, kabaca 'insan' ile 'işlemci' arasında bir tercüman olarak görev yapar. Genellikle İngilizce ve matematik terimleri kullanılarak yazılan ifadeler bütünü olan program, programlama dilinin derleyicisi tarafından işlemcinin algılayabileceği makine dili programa dönüştürülür. Yani aslında programlama dilinin kendisi, bu dönüştürme işlemini yapan bir programdır.

FORTRAN'ın bir çok versiyonu çıkmıştır. Bunların en önemlileri FORTRAN IV (USASI Standart FORTRAN, 1966) ve FORTRAN 77 (ANSI FORTRAN, 1977) 'dir. Aşağıda basit bir FORTRAN IV programı görülmektedir.

```

C   1-100 arasi sayilarin toplamini
C   bulan Fortran IV programi
      INTEGER I, TOPLAM
      TOPLAM=0
      DO 30 I=1,100
30    TOPLAM=TOPLAM+I
      WRITE(6,20) TOPLAM
20    FORMAT(1X,I5)
      STOP
      END

```

Yorumlar sütun 1 de ki C ile başlar ve bu satırlar derleyici tarafından derlenmezler. Aslında programın parçası da değildirler. Sadece, programcının program ile uğraşırken işini kolaylaştırabilecek ipuçlarını ya da programı tanıttıcı bilgileri yazabilmesi için kullanılabilecek bölgelerdir.

Diğer tüm ifadeler 7'inci sütun ya da daha ötesinden başlarlar. Bunun yanı sıra 2 - 5 no'lu sütunlarda bazı sayılar bulunabilir. Sütun 6 da ise boşluk bırakılmamış herhangi bir satır, bir üst satırdaki ifadenin devamı olarak algılanır.

Örnekteki FORMAT ifadesi, çıktının tek bir boşluktan ve onu takip eden 5 karakterlik yer işgal eden bir tam sayıdan oluştuğunu belirtir.

Boşluk gerçekte basılmaz. WRITE ifadesindeki 6 sayısı da yazıcıyı ifade eder (eski IBM bilgisayar mimarisinden bir kalıntı).

FORTRAN değişkenlerinin isimleri 6 basamağa kadar harf ya da sayıdan oluşabilir; ilk karakter bir harf olmalıdır. Değişkenler INTEGER (tamsayı), REAL (ondalık sayı), DOUBLE PRECISION (ondalık sayı ancak daha fazla bitle daha hassas değer tutmak için), COMPLEX (karmaşık sayı), LOGICAL (mantıksal Boolean) ya da (FORTRAN 77 'de) CHARACTER (karakter) olarak tanımlanabilirler. Eğer bir değişken tanımlanmamışsa, adı, I, J, K, L, M ya da N ile başladığı takdirde bir tamsayı; aksi takdirde kesirli sayı olarak kabul edilir.

FORTRAN IV ile karşılaştırıldığında FORTRAN 77 'nin daha karmaşık döngü ve blok IF-THEN-ELSE komutlarına sahip olduğunu ve karakter işleme yönelik daha fazla komutunun bulunduğunu görebiliriz. (Downing, 2009)

BLOCH DENKLEMLERİNİN NÜMERİK ÇÖZÜMÜNÜ YAPAN FORTRAN PROGRAMI

Program oluşturulurken, Bloch denklemlerini çözmek için nümerik yöntem olarak, klasik Runge – Kutta metodu olarak da bilinen 4. mertebeden Runge – Kutta metodu kullanılmıştır.

Program, bir ana (çağırıcı) program ve bir alt programdan oluşur. Ana program, metodun gerektirdiği 4 adet k_1, k_2, k_3, k_4 değerini hesaplamak için her seferinde alt programı çağırır. Alt program standart bir işlem zincirini belli parametrelere uygular. Ana program alt programı her çağırışından önce alt programın kullanacağı parametrelere ilişkin gerekli düzenlemeyi yapar ve alt programın işleyişi bittikten sonra hesaplanan değerlerin uygun şekilde işler.

Bilindiği üzere Bloch denklemleri 3 adet diferansiyel denklemden oluşur. Program, 3 denklemi bağımsız olarak çözmeye çalışan özdeş işlem zincirlerinin eş zamanlı yürütülmesi esasına dayanarak, kullandığı nümerik yöntemi üçlü bir denklem takımına uygulamıştır. Dolayısıyla, çözümün her adımı için programın hesaplamaya ihtiyaç duyduğu parametre sayısı 4 den (k_1, k_2, k_3, k_4) 12'ye yükselmiştir. Bu nedenle hesaplama zamanı üç katına çıkmıştır.

Mıknatıslanma vektörünün üç bileşenine ilişkin denklemlerin her biri için ayrı bir adım aralığı kullanılmamıştır. Bunun yerine, üç denklem için gereken farklı adım aralıklarının en küçüğü üç denklem için ortak adım aralığı olarak alınmıştır.

Program yapılırken, FORTRAN 77’de olup FORTRAN IV’te olmayan IF-THEN-ELSE yapıları oldukça işe yaradığı ve sıklıkla kullanılmıştır.

Programın başında özellikle adım aralığının değeri üzerinde durulmuş ve programın kendi içinde gerekli adım aralığı hesaplanmıştır. Daha sonra bu adım aralığı kullanılarak program 1000000 adım işleyecek şekilde tasarlanmıştır. Bu noktadan sonra program kullanıcıya başlangıçtan itibaren hangi ana kadar hesaplanmasını yapıldığını ve bu zamanın T1 ve T2’ nin % kaçına kadar bir dilim olduğunu bildirir. Daha sonra bu periyot boyunca hesaplanmış yaklaşık değerleri görmek isteyip istemediğini sorar. Eğer istenirse bu zaman dilimi içerisinde herhangi bir an yazılarak, mıknatıslanma vektörünün bileşenlerinin o ana ilişkin değerleri (yani Bloch denklemlerinin çözümleri) görülebilir. Ancak kullanıcı bu zaman dilimindeki değerlerle ilgilenmek istemeyip; bir sonraki periyot için hesaplanmasını devam etmesini sağlayabilir. Bu yöndeki isteği her aşamada program tarafından kullanıcıya sorulur. Kullanıcı bunu istediğinde, önceki periyodun hesaplanan son değerleri ve bunlara ilişkin zaman başlangıç alınarak aynı adım aralığı ile yeni bir 1000000 değer için daha hesaplama yapılır. Ve tüm işlemler aynı şekilde bu ve daha sonraki periyotlar için devam eder.

Program durdurulmak istendiğinde sonuçların görülmek istendiği zaman değeri olarak negatif bir sayı girilir. Program başlangıç anı olarak $t=0$ anını kullanmaktadır.

Herhangi bir periyoda ilişkin hesap yapıldığında, yalnızca o periyoda ilişkin değerler görüntülenebilir, öncesine dönmek mümkün değildir. Gerekli durumlarda program durdurulup aynı değerler girilerek yeniden çalıştırılmalıdır.

TARTIŞMA VE YORUM

Bloch denklemlerini çözmek için nümerik yöntem olarak ‘klasik Runge-Kutta metodu’ olarak da bilinen 4. mertebeden Runge-Kutta metodu kullanılmıştır. Bu metot Bloch denklemleri gibi başlangıç değer problemleri için oldukça iyi sonuç vermesinin yanında, kolay programlanabilir olmasının da getirdiği avantaj düşünüerek seçilmiştir. Bu metot, yazılan programda da görüldüğü gibi, tek bir altprogram kullanılarak programlanabilmektedir. Birçok problemin çözümünde oldukça popüler olduğu söylenebilecek bu metot, bizim problemimiz olan ‘Bloch denklemleri’ için de uygun metot olarak düşünülmüştür.

Bu metodun işleneceği programlama dili olarak da FORTRAN 77 seçilmiştir. Çünkü en temel ve bilimsel altyapıya en uygun programlama dili (daha çok matematikçilerin, fizikçilerin ve mühendislerin kullandığı dil) FORTRAN programlama dilidir.

Günümüzde daha gelişkin görsel özelliklere (grafik arabirimleri, üç boyutlu çizimler gibi) sahip programlama dilleri bulunmasına rağmen, programcıya en az esneklik tanınması itibarı ile kullanımı en zor programlama dili olan FORTRAN, programcuyu bilgisayar kuralları ile diğer dillere oranla daha çok kuşatıp, bilgisayarın sınırlarını en çok hissettiren programlama dili olma özelliğini taşır. Bu özelliği nedeni ile programcıların (özellikle yoğun matematik ve hesaplamalarla ilgilenen programcıların) başlangıç olarak FORTRAN’ı seçmeleri tavsiye edilir. FORTRAN’ı kullanmayı öğrendikten sonra diğer dilleri kullanmaya başlayan bir programcı, bilgisayarın çalışma prensiplerini ve programlama mantığını en iyi şekilde kavrama olasılığını artırır. Tüm bu nedenler göz önüne alınarak Bloch denklemlerinin çözümünü veren programı yazmak için FORTRAN 77 programlama dili seçilmiştir. Bu seçimin oluşturacağı altyapının üzerine, ileride daha gelişmiş çeşitli simülasyon programları oluşturmak mümkün olabilecektir.

Bloch denklemlerinin çözümü için seçilen 4. mertebeden Runge-Kutta algoritması Ek1 deki programın tam dökümünde görüldüğü şekilde FORTRAN 77 programlama dilinde işlenmiştir.

Temel çözüm algoritmasına, yani klasik Runge-Kutta metoduna ek olarak, metodun ihtiyaç duyduğu uygun adım aralığını, programa başlangıçta girilen değerlere uygun olacak şekilde tespit eden bir algoritma geliştirilip programa eklenmiştir. Bu algoritmanın özü, adım aralığı küçüldükçe doğruluk derecesinin her zaman artacağı düşüncesine dayanır.

Ancak, kolayca tahmin edilebileceği gibi adım aralığını keyfi olarak istediğimiz kadar küçültmek mümkün değildir. Çünkü eğer bu yapılsa hesaplama zamanı tahammül edilemeyecek kadar artar ve buna karşılık elde edilen sonuçların doğruluk derecesi dikkate degecek ölçüde artmayabilir. Bu nedenle hatayı yeterince (istenilen oranda) küçülten ancak hesaplama zamanı yönünden de tasarruflu davranan optimal bir adım aralığı tespit etmek programın kalitesi açısından zorunlu hale gelmektedir.

Oluşturulan programda adım aralığının tespiti için kullanılan algoritma şu şekildedir; önce belli bir adım aralığı değeri için tek bir adım atılarak ilk yaklaşık değer hesaplanır. Sonra başa dönülüp adım aralığı yarıya düşürülerek aynı nokta için yaklaşık değer, bu kez iki adım atılarak hesaplanır. İki farklı adım aralığıyla aynı nokta için hesaplanan bu iki değer kıyaslanır. Eğer adım aralığını yarıya düşürmekle oluşan fark belli bir oranın (bizim yaptığımız program için % 0.1) altında kalıyor ise bu durumda adım aralığının yarıya düşmemiş değeri (tek adımda hesap yapmak için kullanılan) uygun bir değerdir ve bu adım aralığını daha da küçültmenin bir anlamı yoktur. Ancak eğer fark oranın üstünde ise bu kez adım aralığı yarıya düşürülür ve başa dönülüp aynı prosedür bu kez yarım aralığına uygulanır. Bu işlem zinciri, aradaki fark istenilen oranın altına düşünceye kadar adım aralığı küçültülerek sürer. Sonuçta uygun adım aralığı, gereğinden fazla küçültülmeden bu yolla tespit edilir.

Bloch denklemlerinin analitik ve nümerik yolla yapılan çözümlerini irdeleyerek her iki temel yöntem için birtakım genel yargılara varabiliriz. Şöyle ki; Bloch denklemlerini analitik yolla çözmek istediğimizde, sonuca özel bir varsayım altında ulaşabilmekteyiz. Bu varsayım, spin sisteminin döner koordinatlarda kararlı duruma ulaştığı yani mıknatıslanma vektörünün kutuplanmasının ve z' doğrultusundan sapmasının çok yavaş olduğu varsayımdır. Buna göre denklemler;

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = \frac{dM_{y'}}{dt} = \frac{dM_{z'}}{dt} = 0 \quad \text{yazılarak çözülebilmektedir.}$$

Nümerik yöntemle çözüme gidebilmek için bu varsayımlara ihtiyaç duyulmamaktadır. Dolayısıyla analitik çözüm için geçerli varsayımın sağlanmadığı aralıklarda analitik çözüm sonuç vermez iken, nümerik yöntemle yapılan çözüm hala etkinliğini sürdürmekte ve sonuç verebilmektedir.

Ayrıca çözümü çok fazla zaman alabilecek, çok zor olabilecek ya da çok fazla değer ve parametre içeren bir denklem grubunun temsil ettiği bir deneyi laboratuvarında, ancak sınırlı sayıda değerle ve uzun süren ölçümlerle gerçekleştirebilirken; söz konusu denklemleri bir nümerik yöntem aracılığıyla bilgisayara işleyerek bir deney simülasyon programı oluşturulduğunda, araştırmacı tarafından denetlenmesi imkansız gibi görünen bir veri yığını, bilgisayarın sunduğu olanakları kullanarak çok değişik açılardan aynı anda denetlemek ve işlemek mümkün olabilmektedir.

Bütün bunlara ek olarak, gerçek bir deneyde belki de asla ulaşamayacağımız bazı parametre değerlerini (örneğin: 100 Tesla'lık bir magnetik alan değeri ya da 0.94 c hızında giden bir gemi gibi) simülasyon programı sayesinde test etmek ve sonuçları gözlemek oldukça kolaydır.

NMR spektrometresi ile yapılan bir deneyde magnetik sistem üzerine uygulanan RF (Radyo Frekans) alanı 90^0 - 180^0 atması uygulanıp kesildikten sonra mıknatıslanma vektörünün M_x , M_y ve M_z bileşenleri incelenmektedir. Standart bir NMR deneyinde ortalama 10-15 parametre girilebilirken; aynı deneyi simüle eden bir programda böyle bir sınır söz konusu değildir.

Ancak nümerik yöntem kullanmanın belli bazı dezavantajları da çözüm boyunca kendini hissettirmiştir. Bunlardan ilki, çözümün doğruluk derecesinin küçük de olsa nümerik yöntemin kullanılmasına paralel azalmasıdır. İkincisi ise, birinci sıkıntıyı gidermek için uygulanan en etkili yöntem olan adım aralığının küçültülmesi durumunda, hesaplanma zamanının oldukça uzayabilir olmasıdır.

Sonuç olarak, Bloch denklemleri gibi analitik çözümü yapılabilen denklemler için aynı şiddette olmasa bile; çözümü çok zor yapılabilen hatta hiç yapılamayan problemler için nümerik yöntemlerin ve bilgisayar destekli çözümün göz ardı edilemez bir alternatif olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada, sonuç olarak, geniş çaplı bir simülasyon programı oluşturmaya doğru gidebilecek bir yolun altyapısı hazırlanmış, ayrıca henüz çözülememiş bir takım problemlere nümerik yaklaşımlarla çözüm aranabilecek bir platform sağlanabileceği düşünülmüştür.

EK-1 : BLOCH DENKLEMLERİNİN ÇÖZÜMÜNÜ VEREN FORTRAN PROGRAMI

- C Bu program bir magnetik alan içindeki magnetizasyon
- C (mıknatıslanma) vektörünün zamanla değişimini tanımlayan ve
- C NMR'ın temel denklemlerinden olan BLOCH denklemlerinin çözümlerini
- C verir.
- C Program, bir başlangıç değer problemi örneği olan ve BLOCH
- C denklemleri olarak bilinen diferansiyel denklem takımını çözmek
- C için nümerik yöntem olarak 4. mertebeden RUNGE-KUTTA metodunu
- C kullanmıştır.
- C Program ayrıca başlangıçta otomatik uygun adım aralığı seçmektedir.
- C Programın istediği parametreler (girdileri): Mıknatıslanma vektörünün
- C başlangıç değerini tanımlayan üç bileşen (M_x, M_y, M_z); jromagnetik oran (G);
- C relaksasyon zamanları (T_1, T_2); uygulanan sabit magnetik alanın şiddeti (B_0)
- C ve uygulanan döner magnetik alanın şiddetidir.
- C Programın kendi içinde hesapladığı parametre, nümerik yöntem için
- C kullanılan adım aralığıdır (H).
- C Programın verdiği sonuçlar ise (çıktılar), istenen bir ana ilişkin
- C mıknatıslanma vektörünün bileşenlerinin değerleridir (M_x, M_y, M_z).
- C
- C not: Programı sonlandırmak için negatif bir zaman değeri girmek yeterlidir.

CHARACTER CHA*1

DIMENSION X(1000000),Y(1000000),Z(1000000)

DOUBLE PRECISION X,Y,Z

WRITE(*,*)'BASLANGIC DEGERLERiNi GiRiNiZ : Mx,My,Mz'

READ(*,*)X(1),Y(1),Z(1)

TN=0

H=0.001

TTN=TN

XMAX=X(1)

XMIN=X(1)

YMAX=Y(1)

YMIN=Y(1)

ZMAX=Z(1)

ZMIN=Z(1)

WRITE(*,*)'JIROMAGNETiK ORANI GiRiNiZ : G'

READ(*,*)G

**WRITE(*,*)'SABiT VE DEGiSKEN MAGNETiK ALAN
SiDDETLERiNi GiRiNiZ : Bo, Brf'**

READ(*,*)BZ,BX

WRITE(*,*)'RELAKSASYON SABiTLELERiNi GiRiNiZ : T1,T2'

READ(*,*)T1,T2

Z0=Z(1)

15 H=H/2

DO 30 N=1,2

XN=X(N)

YN=Y(N)

ZN=Z(N)

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

XK1=XK

YK1=YK

ZK1=ZK

TN=TN+H/2

XN=X(N)+H*(XK1/2)

YN=Y(N)+H*(YK1/2)

ZN=Z(N)+H*(ZK1/2)

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

XK2=XK

YK2=YK

ZK2=ZK

XN=X(N)+H*(XK2/2)

YN=Y(N)+H*(YK2/2)

$$ZN=Z(N)+H*(ZK2/2)$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK3=XK$$

$$YK3=YK$$

$$ZK3=ZK$$

$$TN=TN+H/2$$

$$XN=X(N)+H*XK3$$

$$YN=Y(N)+H*YK3$$

$$ZN=Z(N)+H*ZK3$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK4=XK$$

$$YK4=YK$$

$$ZK4=ZK$$

$$X(N+1)=X(N)+(H*(XK1+2*XK2+2*XK3+XK4))/6$$

$$Y(N+1)=Y(N)+(H*(YK1+2*YK2+2*YK3+YK4))/6$$

$$Z(N+1)=Z(N)+(H*(ZK1+2*ZK2+2*ZK3+ZK4))/6$$

30 CONTINUE

C*****

$$H=2*H$$

$$N=1$$

$$TN=TTN$$

$$XN=X(N)$$

$$YN=Y(N)$$

$$ZN=Z(N)$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK1=XK$$

$$YK1=YK$$

$$ZK1=ZK$$

$$TN=TN+H/2$$

$$XN=X(N)+H*(XK1)/2$$

$$YN=Y(N)+H*(YK1)/2$$

$$ZN=Z(N)+H*(ZK1)/2$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK2=XK$$

$$YK2=YK$$

$$ZK2=ZK$$

$$XN=X(N)+H*(XK2)/2$$

$$YN=Y(N)+H*(YK2)/2$$

$$ZN=Z(N)+H*(ZK2)/2$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK3=XK$$

$$YK3=YK$$

$$ZK3=ZK$$

$$TN=TN+H/2$$

$$XN=X(N)+H*XK3$$

$$YN=Y(N)+H*YK3$$

$$ZN=Z(N)+H*ZK3$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$XK4=XK$$

$$YK4=YK$$

$$ZK4=ZK$$

$$X(N+1)=X(N)+(H*(XK1+2*XK2+2*XK3+XK4))/6$$

$$Y(N+1)=Y(N)+(H*(YK1+2*YK2+2*YK3+YK4))/6$$

$$Z(N+1)=Z(N)+(H*(ZK1+2*ZK2+2*ZK3+ZK4))/6$$

C*****

C*** adım aralığı tespiti *****

C*****

$$DX=X(3)-X(N+1)$$

$$DY=Y(3)-Y(N+1)$$

$$DZ=Z(3)-Z(N+1)$$

$$DDX=(DX/X(3))*100$$

$$DDY=(DY/Y(3))*100$$

$$DDZ=(DZ/Z(3))*100$$

$$F=0.1$$


```
IF(DDX.GT.F.OR.DDY.GT.F.OR.DDZ.GT.F)THEN
H=H/2
GO TO 15
ENDIF
```

```
C*****
```

```
WRITE(*,*)'ADIM ARALIGI',H
```

```
TN=TTN
```

```
55 DO 35 N=1,999999
```

```
XN=X(N)
```

```
YN=Y(N)
```

```
ZN=Z(N)
```

```
CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)
```

```
XK1=XK
```

```
YK1=YK
```

```
ZK1=ZK
```

```
TN=TN+H/2
```

```
XN=X(N)+H*(XK1/2)
```

```
YN=Y(N)+H*(YK1/2)
```

```
ZN=Z(N)+H*(ZK1/2)
```

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$\mathbf{XK2=XK}$$

$$\mathbf{YK2=YK}$$

$$\mathbf{ZK2=ZK}$$

$$\mathbf{XN=X(N)+H*(XK2/2)}$$

$$\mathbf{YN=Y(N)+H*(YK2/2)}$$

$$\mathbf{ZN=Z(N)+H*(ZK2/2)}$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$\mathbf{XK3=XK}$$

$$\mathbf{YK3=YK}$$

$$\mathbf{ZK3=ZK}$$

$$\mathbf{TN=TN+H/2}$$

$$\mathbf{XN=X(N)+H*XK3}$$

$$\mathbf{YN=Y(N)+H*YK3}$$

$$\mathbf{ZN=Z(N)+H*ZK3}$$

CALL FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

$$\mathbf{XK4=XK}$$

$$\mathbf{YK4=YK}$$

$$\mathbf{ZK4=ZK}$$

$$\mathbf{X(N+1)=X(N)+(H*(XK1+2*XK2+2*XK3+XK4))/6}$$

$$\mathbf{Y(N+1)=Y(N)+(H*(YK1+2*YK2+2*YK3+YK4))/6}$$

35 $Z(N+1)=Z(N)+(H*(ZK1+2*ZK2+2*ZK3+ZK4))/6$

C*****

C***** Minimum ve maksimum değerlerin tespiti ***

C*****

DO 45 KL=1,100000

IF(X(KL).GT.XMAX)THEN

XMAX=X(KL)

ELSE IF(X(KL).LT.XMIN)THEN

XMIN=X(KL)

ENDIF

IF(Y(KL).GT.YMAX)THEN

YMAX=Y(KL)

ELSE IF(Y(KL).LT.YMIN)THEN

YMIN=Y(KL)

ENDIF

IF(Z(KL).GT.ZMAX)THEN

ZMAX=Z(KL)

ELSE IF(Z(KL).LT.ZMIN)THEN

ZMIN=Z(KL)

ENDIF

45 CONTINUE

C*****

TIME=TTN+H*1000000

WRITE(*,101)TTN,TIME

**101 FORMAT(/,/, 'program ',E14.8,2X,'ile',2X,E14.8,' nci saniyeler
arasındaki yaklaşık**

+değerleri hesapladı',/)

T1YZD=100*(TIME/T1)

T2YZD=100*(TIME/T2)

WRITE(*,104)T1YZD,T2YZD

**104 FORMAT(/, 'T1 in %',F18.6,' sine ve T2 nin %',F18.6,' sine kadar
hesaplama yapıldı.',/)**

WRITE(*,105)

**105 FORMAT(/, 'Bu zaman dilimindeki değerleri gormeden
hesaplamanın bir periyot daha devam et**

+mesini ister misiniz?(E/H)')

READ(*,*)CHA

IF(CH.A.EQ.'E')THEN

X(1)=X(1000000)

Y(1)=Y(1000000)

Z(1)=Z(1000000)

TTN=TN

GO TO 55

ENDIF

**WRITE(*,*)'Magnetizasyon vektörünün bileşenlerinin şu ana kadar
hesaplanan minimum ve max**

+imum değerleri aşağıdaki gibidir:'

WRITE(*,102)XMAX,XMIN,YMAX,YMIN,ZMAX,ZMIN

102

```

FORMAT(/, 'MXmax=', F14.6, 5X, 'MXmin=', F14.6, /, /, 'MYmax=', F14.6, 5X, 'MYmin=', F14.6, /, /, 'MZmax',
      +=', F14.6, 5X, 'MZmin=', F14.6, /, /)

```

40 WRITE(*,107)TTN,TN

```

107 FORMAT(/, 'Hesaplama araligi [ ', F16.12, ' ', F16.12, ' ]
seklindedir.', /)

```

WRITE(*,*)'Bu aralıktaki bir yerde magnetizasyon degerlerini gormek icin zamani girmeniz

+ yeterlidir.'

READ(*,*)TTIME

IF(TTIME.LT.0)GO TO 20

IF(TTIME.LT.TTN.OR. TTIME.GT. TN)THEN

WRITE(*,*)'Girdiginiz zaman degeri hesap yapilan zaman diliminin disinda kalmaktadır.Arali

+gin icinde bir deger girin.'

GO TO 40

ENDIF

JKL=(TTIME-TTN)/H

WRITE(*,100)TTIME,X(JKL),TTIME,Y(JKL),TTIME,Z(JKL)

100

```

FORMAT(5X, 'Mx(', E14.9, ')=', F20.10, /, 5X, 'My(', E14.9, ')=', F20.10, /,
5X, 'Mz(', E14.9, ')=', F20.10)

```

WRITE(*,106)

106 FORMAT(/,'Bir sonraki periyot için hesaplamaların devam etmesini ister misiniz?(E/H)')

```

READ(*,*)CHA
IF(CH.A.EQ.'E')THEN
X(1)=X(1000000)
Y(1)=Y(1000000)
Z(1)=Z(1000000)

```

```

TTN=TN
GO TO 55
ENDIF

```

```

GO TO 40

```

```

20 STOP
END

```

```

C***** altprogram *****

```

```

SUBROUTINE
FNIL(H,TN,G,BZ,BX,T1,T2,XN,YN,ZN,XK,YK,ZK)

```

```

S=SIN(G*BZ*TN)
C=COS(G*BZ*TN)

```

```

XK=G*(YN*BZ-ZN*BX*sin(G*BZ*TN))-XN/T2
YK=G*(ZN*BX*cos(G*BZ*TN)-XN*BZ)-YN/T2
ZK=G*(XN*BX*sin(G*BZ*TN)-YN*BX*cos(G*BZ*TN))+(Z0-
ZN)/T1
RETURN
END

```

KAYNAKÇA

- Abragam, A. (2007). *The principles of nuclear magnetism* (Reprinted). Oxford: Oxford Univ. Press.
- Aydın, M., Kuryel, B., Gündüz, G., & Oturaç, G. (2011). *Diferansiyel denklemler ve uygulamaları*. İzmir: Fakülteler Kitabevi Barış Yayınları.
- Bloch, F., Hansen, W. W., & Packard, M. (1946). The Nuclear Induction Experiment. *Physical Review*, 70(7-8), 474-485. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.474>
- Downing, D. (Ed.). (2009). *Dictionary of computer and Internet terms* (10th ed). Hauppauge, NY: Barron's Educational Series.
- Engeln-Müllges, G., Uhlig, F., Schon, M., & Uhlig, F. (2014). *Numerical Algorithms with Fortran*. Berlin: Springer Berlin.
- Hennel, J. W., & Klinowski, J. (1993). *Fundamentals of nuclear magnetic resonance* (1st ed). Harlow, Essex, England : New York: Longman Scientific & Technical ; Wiley.
- Jackson, K. R., Enright, W. H., & Hull, T. E. (1978). A Theoretical Criterion for Comparing Runge-Kutta Formulas. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 15(3), 618-641. <https://doi.org/10.1137/0715042>
- Kincaid, D., & Cheney, E. W. (1991). *Numerical analysis: Mathematics of scientific computing*. Pacific Grove, Calif: Brooks/Cole.
- Pines, D., & Slichter, C. P. (1955). Relaxation Times in Magnetic Resonance. *Physical Review*, 100(4), 1014-1020. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.1014>
- Purcell, E. M., Torrey, H. C., & Pound, R. V. (1946). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69(1-2), 37-38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>
- Schmid, E. W., Spitz, G., & Lösch, W. (1988). *Theoretical Physics on the Personal Computer*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-97088-7>

KÜMELEME ANALİZİNDE KÜME DOĞRULAMA YÖNTEMLERİ

BÖLÜM
10

Serpil SEVİMLİ DENİZ¹

¹ Öğr. Gör., Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Gevaş Meslek Yüksek Okulu, sdeniz@yyu.edu.tr

1. Giriş

1.1.Kümeleme

İşlevsel özelliklerine göre, kümeleme analizi nesnelerin belirlenen özneliklerine göre alt gruplara ayrılabilmesi için istatistik ve makine öğrenimi alanlarında geliştirilen çeşitli yöntem ve süreçler kümeleme olarak tanımlanır (Akpınar, 2014). Veri madenciliğinde kümeleme analizi önemli bir tekniktir. K-means kümeleme algoritması, medoidlerin (PAM) bölümlenmesi, hiyerarşik kümeleme (HC) ve kendini organize eden harita (SOM) yaygın olarak kullanılmaktadır. Kümeleme ile birbirine benzer öğeler arası mesafenin minimum, benzemezler arası mesafenin maksimum olması hedeflenir (Luxburg, 2007). Bu temel kural kümeleme algoritmalarının tasarımında ve kümelenmelerin değerlendirilmesinde rehberlik eder. Halihazırda mevcut olan parametrik kümeleme yöntemlerinin çoğu, verileri her kümeye karşılık gelen bir küme temsilcisi ile birlikte, önceden tanımlanmış sayıda kümeye ayırır, böylece verileri ve temsilcileri içeren iyi tanımlanmış bir maliyet fonksiyonu en aza indirilir (Banerjee ve ark., 2005). Bu nedenle, kümelene ile ilgili üç husus vardır: veri, maliyet fonksiyonu ve değerlendirme fonksiyonu.

Kümeleme algoritmalarında hangi maliyet fonksiyonunun kullanılacağına karar vermek için kümeleme sonucunun belirli veri türleri için uygun olup olmadığına bakılır. Örneğin K-means aracında, ortalama karesel hata (MSE) tabanlı maliyet fonksiyonu kümelerin küresel olduğunu varsayar. EM algoritmasını kullanan model tabanlı kümelemenin veri noktalarının bir Gauss karışım modelinden (GMM) kaynaklandığı varsayılır. Gauss modelleri, kovaryans parametresi büyüklüğü ve MSE tabanlı yöntemlerde kullanılan modelden daha geneldir (Halkidi ve ark., 2001). Kümeleme problemlerini anlatmanın ve formüle etmenin birçok farklı yolu vardır. Her kümeleme algoritması veri seti için farklı gruplama kullanır. Kümeleme yöntemleri hiyerarşik yöntemler, bölümlene yöntemleri, yoğunluk temelli yöntemler, grafik tabanlı yöntemler, ızgara temelli yöntemler ve yüksek boyutlu alan yöntemleri olarak sınıflandırmaktır. Her veri noktasının kümelerle olan ilişkisine dayanarak, algoritmalar ayrıca net ve bulanık kümeleme algoritmaları olarak da sınıflandırılabilir (Berkhin, 2002).

Kümeleme Geçerliliği

Kümeleme analizi çalışmalarında elde edilen sonuçların yeterli olup olmadığına karar vermek için yapılan değerlendirme çalışmaları genel olarak küme geçerliliği olarak adlandırılır (Akpınar, 2014). Küme geçerliliği, kümelenme kalitesini doğrulamanın bir yoludur. Algoritmalar ve doğal yapıyı keşfetme araçları veri setleri ölçümleri karşılaştırmak için kullanılır. Kümelenme algoritmalarının sonuçları ve ayrıca farklı kümelenmelere sahip iki kümelenme sonucu aynı olmayabilir. Bu nedenle, küme geçerliliği veri kümesindeki doğru küme sayısını belirlemek için kullanılabilir. Aslında, kümeleme prosedürü ve küme geçerliliği tavuk ve yumurta ilişkisine sahiptir. İyi bir kümelenme kriterinin nasıl tanımlanacağına bilinmesi verilerin anlaşılmasını gerektirir. Kümeleme, veriyi anlamada kullanılan temel araçlardan biridir (Caruana ve ark., 2006).

Farklı özelliklere sahip farklı kümeleme algoritmaları birbirinden farklı çözümler üretme eğilimindedir ve tüm olası veri kümeleri için tek bir "en iyi" kümeleme yöntemi yoktur. Kümeleme algoritmalarında önemli bir adım da, optimum çözümü belirlemek için kümelenme çözümlerini değerlendirmektir. Veri kümesi için küme yapısı, genellikle kümelerin sayısının değerlendirilmesine bağlıdır. Verilen veri kümesine en uygun kümeleme çözümünü bulmak için kümelenme sonuçlarının değerlendirilmesi veya küme doğrulaması yapılması gerekir. Kümeleme analizinin birçok yönü olduğu için, genellikle kümelenme görevini gerçekleştirmek için zaman alıcı bir işittir. Veri ön işleme, benzerlik ölçütleri, kümelerin sayısı, kümelenme parametreleri gibi dikkatli bir şekilde ele alınmalıdır. Algoritmalar, geçerlilik indisleri, kümeleme çözümlerinin değerlendirilmesi kümelenme süreçlerinde önemli faktörlerdir. Bu nedenle, bir kümelenme görevini daha iyi gerçekleştirmek için, bir ölçüt kullanılabilir. Kümelenme analizinde en önemli konulardan biri, bölümlenmeyi bulmak için kümelenme sonuçlarının değerlendirilmesidir (Halkidi ve ark., 2001). Kümeleme çözümlerinin değerlendirilmesinde ve kümelenme sonuçlarının kalitesinin ölçülmesinde geçerlilik indeksleri kullanılır. İki çeşit geçerlilik göstergesi vardır: dış indeksler ve iç indeksler (Dudoit ve ark., 2002).

Model Değerlendirme

Küme analizinde uygun sayıda küme bulunması önemli bir sorundur. Özellikle k-means gibi bazı kümeleme teknikleri, analizin başlangıcında küme sayısının belirlenmesini gerektirir. Diğer taraftan, kümelerin kalitesini sorgulamak çok önemlidir çünkü bir veri kümesi için farklı kümeleme algoritmaları seçilerek farklı kümeleme algoritmaları oluşturulabilir. Bu bağlamda, aynı veri kümesinden elde edilebilecek farklı küme yapılarının anlamlı olup olmadığını test etmek için kümenin geçerliliği doğrulanır ve değerlendirme için çeşitli geçerlilik kriterleri geliştirilir. Küme kalitesi değerlendirilir. Böylece, eldeki gözlemler veya değişkenler için doğal kümelenme yapısı ve küme sayısı belirlenir ve alınan kararlar kümelenme geçerliliği kriterleri ile desteklenebilir (Bolshakova ve Azuaje, 2003).

İç ve dış kriterler olarak iki tür küme geçerlilik kriteri vardır. Dış ölçütlerde (Rand, Jaccard, Hubert, vb.) verilerle ilgili ön bilgiler kümelenme algoritmasının sonunda elde edilen kümelenme yapısı ile karşılaştırılır. Kümeleme sonunda elde edilen gözlemlerin küme etiketleri, daha önce bildirilmiş olan gözlemlerin kategori etiketleri ile karşılaştırılır. Diğer taraftan, iç ölçütler (Calinski-Harabasz, Hartigan, Silhouette, vb.), kümelenme sonuçlarını, veri kümesi ile kümelenme yapısı arasındaki uyumu belirlerken, veri kümesindeki niceliksel değerleri ve yalnızca doğal yapıyı dikkate alarak değerlendirir. Çoğu iç ölçüt, kümeler içindeki kareler toplamı veya kümeler arasındaki kareler toplamı temelinde değerlendirilir (Theodoridis ve Koutroumbas, 2006).

Kümelenme çalışmalarının sonuç bölümünü kümelerin yorumlanması oluşturur. Bu nedenle kümeleme doğrulama yöntemleri, kümeleme algoritmasının sonuç değerlendirme sürecinde kullanılmaktadır. Küme doğrulama yöntemleri kullanılarak oluşturulan kümelerin kalitesi ölçülür.

1.1.1. İçsel Değerlendirme

Elde edilen kümeleme sonucunun geçerliliğinin değerlendirilmesinde, bu kümelerin oluşturulmasında kullanılan veri dizisinden yararlanılması durumunda gerçekleştirilen değerlendirmeler içsel değerlendirme olarak adlandırılır. Bu yöntemlerde en iyi skoru küme içerisinde en yüksek benzerliğe ve kümeler arasındaki en düşük benzemezliğe sağlayan

algoritma içerir. İçsel değerlendirme yöntemleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Root-MeanSquare	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_{tahmin} - E_{gerçek})^2}$
R-squared	$RS = \frac{(\sum_{x \in D} \ x - c\ ^2 - \sum_i \sum_{x \in C_i} \ x - c_i\ ^2)}{\sum_{x \in D} \ x - c\ ^2}$
ModifiedHubert Γ statistic	$\Gamma = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{x \in D} \sum_{y \in D} d(x, y) d_{x \in C_i, y \in C_j (c_i, c_j)}$
Calinski-Harabasz index	$CH = \frac{\sum_i n_i d^2(c_i, c) / (NC - 1)}{\sum_i \sum_{x \in C_i} d^2(x, c_i) / (n - NC)}$
I index	$I = \left(\frac{1}{NC} \frac{\sum_{x \in D} d(x, c)}{\sum_i \sum_{x \in C_i} d(x, c_i)} \max_{i,j} d(c_i, c_j) \right)^p$
Dunn's index	$D = \min_i \left[\min_j \left(\frac{\min_{x \in C_i, y \in C_j} d(x, y)}{\max_k (\max_{x, y \in C_k} d(x, y))} \right) \right]$
Xie-Beni index	$XB = \frac{\sum_i \sum_{x \in C_i} d^2(x, c_i)}{\left[n \min_{i,j \neq i} d^2(c_i, c_j) \right]}$
Silhouette index	$\frac{1}{NC} \sum_i \frac{1}{n_i} \sum_{x \in C_i} \frac{b(x) - a(x)}{\max [b(x), a(x)]}$

D : data set; n : number of objects in D ; c : center of D ; P : attributes number of D ; NC : number of clusters; C_i : the i -th cluster; n_i : number of objects in C_i ; c_i : center of C_i ; $\sigma(C_i)$: variance vector of C_i ; $d(x, y)$: distance between x and y . (Yanchi ve ark., 2010).

Şekil 1.1. İç değerlendirme ölçütleri

Root Mean Square : Kümeler arasındaki farkın derecesini ölçmek için toplanmış örneklem varyansının karekökü alınarak hesaplanır (Sharma,1996).

Hubert Γ istatistiği (Γ): herhangi iki matris arasındaki korelasyon katsayısını kullanarak kümeler arasındaki farkı değerlendirir (Hubert and ve Arabie, 1985).

Calinski-Harabasz indeksi (CH): Varyans oran kriteri olarak da adlandırılan bu indeks kümelenme geçerliliği ile kümeleşme arasındaki ortalamaya dayanarak geçerlilik kareler toplamını değerlendirir. İndeks küme arasındaki maksimum mesafeye bağlı olarak merkezler ve toplamı temel alan kompaktlığı ölçer (Harabasz ve ark., 1974).

Dunn'in indeksi (D): Yoğun ve iyi ayrılmış kümeleri hedeflemektedir. Küme içi uzaklıklarla, kümeler arası uzaklıkların oranını temel alan bir indekstir. Kümeler arası uzaklık iki kümenin merkezleri arasındaki uzaklık gibi herhangi bir uzaklık ölçüsü olabilir. En uygun küme numarası için bu endekslerin değerini maksimize etmek gerekir. Yani birçok kümeleme algoritması denendiğinde, en büyük endeks değerine sahip olan algoritma bu uygulama için en iyi olarak seçilecektir (Dunn, 1974).

Silhouette indeksi (S): Bir gözlemin ne kadar iyi kümelendiğini **kümeler arasındaki ortalama mesafeyi** tahmin ederek ölçer. Ek olarak, optimum küme sayısı, bu endeksin değeri maksimize edilerek belirlenir (Rousseeuw,1987).

Davies-Bouldin indeksi (DB): Küme içi uzaklıkların düşük, kümeler arası uzaklıkların yüksek olduğu kümeler bulan algoritmaların düşük bir DB indeksine sahip olması gerekir (Davies and ve Bouldin, 1979).

Xie-Beni indeksi (XB) yoğunluk ve ayrılma geçerlilik fonksiyonu olarak da bilinen endeksin küçük olması önemlidir (Xie , Beni, 1991)

1.1.2. Dışsal Değerlendirme

Kümeleme sonuçları, bilinen sınıf etiketleri ve dışsal kıyas kriterleri gibi kümeleme için kullanılmayan veri temel alınarak gerçekleştirilir. Bu kıyas kriterleri önceden sınıflandırılmış ve genellikle uzmanlar tarafından oluşturulmuş eleman dizilerini içerir. Değerlendirme yöntemlerinin bu tipleri kümeleme sonuçlarının önceden belirlenmiş kıyas kriteri sınıflarına ne kadar yakın olduğunu ölçmektedir.

Entropy	$E = -\sum_i p_i \left(\frac{\sum_j p_{ij}}{p_i \log(p_{ij} / p_i)} \right)$
Purity	$P = \sum_i p_i (\max_j p_{ij} / p_i)$
F Ölçüsü	$F = \sum_j p_j (\max_i \left[2 \frac{p_{ij} p_{ij}}{p_i p_j} / \left(\frac{p_{ij}}{p_i} + \frac{p_{ij}}{p_j} \right) \right])$
Variation of Information	$VI = -\sum_i p_i \log p_i - \sum_j p_j \log p_j - 2 \sum_i \sum_j p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{p_i p_j}$
Mutual Information	$MI = \sum_i \sum_j p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{p_i p_j}$
Rand indeksi	$RI = \frac{\left[\binom{n}{2} - \sum_i \binom{n_i}{2} - \sum_j \binom{n_j}{2} + 2 \sum_{ij} \binom{n_{ij}}{2} \right]}{\binom{n}{2}}$
Jaccard İndeksi	$J = \frac{\sum_{ij} \binom{n_{ij}}{2}}{\left[\sum_i \binom{n_i}{2} + \sum_j \binom{n_j}{2} - \sum_{ij} \binom{n_{ij}}{2} \right]}$

Şekil 1.2. Dış Değerlendirme Ölçüleri

Entropy: Bir rastgele değişkenin entropisi, bir rastgele değişkenin öngörülemezliğini "karakterize etmeye çalışan bir fonksiyondur. Entropi kümeleme sınıfının saflığını ölçer ve etiketler. Bir kümedeki nesne aynı sınıf etiketine sahipse entropy değeri sıfır olur. Bir kümedeki nesnelerin sınıf etiketleri daha fazla olduğunda entropi değeri artar.

Purity: Saflık entropiye çok benzer. Saflık, bir kümenin yalnızca bir bölümden varlıkları ne ölçüde içerdiğini belirler. Başka bir deyişle, nasıl olduğunu ölçer. Her küme “saf” dır. Bu nedenle, K kümelenmesinin saflığı küme-bilgili saflık değerlerinin ağırlıklı toplamı olarak tanımlanır.

Rand İndeksi: Kümelerin kıyas kriteri sınıflandırmalarına ne kadar benzer olduğu hesaplanmaktadır. Rand Endeksi, bir ölçüde algoritma tarafından bulunan doğru kararların yüzdesi olarak da düşünülebilir.

Jaccard İndeksi: İki veri dizisi arasındaki benzerliği sayısallaştırmak için kullanılır ve 0 ile 1 arasında değer alır. Değerin 1 olması iki veri dizisinin aynı olduğu, 0 olması da iki dizi arasında hiç ortak eleman olmadığı anlamına gelir (Akpınar, 2014).

Mutual information:Aynı anda örneklenen iki rastgele değişken arasındaki ilişkiyi ölçen bir niceliktir. Karşılıklı olarak ortalama rastgele bir değişkende ne kadar bilginin iletildiğini ölçer.İki değişken arasındaki karşılıklı bilginin sadece iki değişkenin istatistiksel olarak bağımsız olması durumunda 0 olduğu anlamına gelir.

3. SONUÇ

Kümeleme yapılarının doğrulanması kümeleme analizinin en zor yanıdır. Bu çalışmada göreceli kümelenme doğrulamalarının genel hatları anlatılarak mevcut iç ve dış kümeleme doğrulama ölçütlerinin özellikleri sunulmuştur. Bu çalışma farklı uygulamalar için uygun doğrulama endeksinin seçiminde yardımcı olabilir.

KAYNAKLAR

1. Akpınar H., 2014. Data. Papatya Yayıncılık.
2. Banerjee A. , Merugu S.,Dhillon I., Ghosh J., 2005. “Clustering with-Bregmandivergences,” *Journal of Machine Learning Research*, 1705–1749.
3. Berkhin P., 2002. “Survey of clustering data mining techniques”.
4. Bolshakova, N. ve Azuaje, F., 2003. “Cluster Validation Techniques-forGenomeExpression Data”, *SignalProcessing*, 83(4): 825-833.
5. Caruana R.,Elhawary M., Nguyen N.,Smith C., 2006. “Meta clustering,” *SixthInt. Conf. on Data Mining (ICDM'06)* 107-118.
6. Davies D.ve Bouldin D., 1979. “A cluster separation measure,” *IEEE PAMI*, vol. 1, no. 2, pp. 224–227, 1979.
7. Dudoit, S., Fridlyand, J., 2002. A prediction-basedresamplingmethod-forestimatingthenumber of clusters in a dataset. *GenomeBiology*, 3(7): 0036.1-21.
8. Dunn J., 1974. “Well separated clusters and optimal fuzzy partitions,” *J. Cybern.*,vol. 4, no. 1, pp. 95–104.
9. Halkidi M.,Batistakis Y., Vazirgiannis M.,2001. “On clusteringvalidationtechniques,” *Journal of Intelligent Information Systems***17**, 107–145.
10. Harabasz T. Calinski and J., 1974. “A dendrite method for cluster analysis,” *Comm. İn Statistics*, vol. 3, no. 1, pp. 1–27.
11. Hubertand L., Arabie P., 1985. “Comparing partitions,” *Journal of Classification*, vol. 2, no. 1, pp. 193–218.
12. Luxburg U., 2007. “A tutorial on spectralclustering,” *Statistics and Computing* **17**, 395–416.
13. Rousseeuw P.,1987. “Silhouettes: a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis,” *J. Comput. Appl.Math.*,vol. 20, no. 1, pp. 53–65, 1987.
14. Sharma S., 1996. *Appliedmultivariatetechniques*. NewYork,NY, USA: John Wiley&Sons, Inc.
15. Theodoridis, S. ve Koutroumbas, K., 2006. "PatternRecognition", 3rd Ed.,London, AcademicPress.

16. Xie L., Beni G., 1991. A Validity Measure For Fuzzy Clustering, IEEE Trans. On Pattern Analysis And Machine Int. 13(4),pp 841-846.
17. Yanchi Liu, Zhongmou Li, Hui Xiong, Xuedong Gao ve Junjie Wu. 2010. "Understanding of Internal Cluster Validation Measures "IEEE International Conference on Data Mining.

**ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ
AÇISINDAN HADAMARD
KATSAYILI LİNEER DENKLEM
SİSTEMLERİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ¹**

**BÖLÜM
11**

E. Tuğba AKYÜZ²

¹ Bu çalışma E.Tuğba AKYÜZ'ün 18.02.2010 tarihinde kabul edilen doktora tezinin bir bölümünden yararlanılarak hazırlanmıştır

² Selçuk Üniversitesi, Öğr. Gör Dr. , tugbaakyuz@selcuk.edu.tr

GİRİŞ:

Günümüzde teknoloji baş döndürücü bir hızla ilerlemektedir. Teknolojideki değişimle birlikte bilgi teknolojileri ve eğilimleri de değişmekte ve yeni trendler oluşturmaktadır. Üretilen teknolojilerin arka planını matematik temellerden ayrı düşünmek mümkün değildir. Teknolojide kullanım alanı olan önemli matematiksel yapılardan biri de matrislerdir. Elemanlarının dizilişi, boyutu, bazı özel şartları sağlamasına bağlı olarak birçok özel matris yapısı vardır. Bu çalışmaya konu olan matris tipi (Hadamard matrisleri) çok bilinmemekle beraber dijital görüntüleme, sinyal işleme, hata algılama gibi birçok alanda kullanılan spesifik bir yapıdır.

Diğer yandan, matematiğin önemli problemlerinden biri olan lineer denklem sistemleri, özellikle fizik, mekanik, mühendislik gibi alanlarda bazı problemler için model olmuştur. Kimi zaman sistemdeki denklem sayısı yüzlerle ifade edilecek kadar fazla olduğundan sistemin çözümünde bilgisayar programlarından yararlanır. Bu güne dek lineer denklem sistemlerinin çözümü için birçok yöntem geliştirilmiştir. Her yöntem her sistemde uygulanamayabilir. Belirleyici olan öncelikle katsayılar matrisidir. Örneğin katsayılar matrisinin regüler, simetrik, pozitif tanımlı, yarı-pozitif tanımlı, bant matris, üçgen matris, köşegen dominant veya seyrek(sparse) matris olup olmaması çözüm algoritmalarını etkileyen faktörlerdir.

Bu çalışmada katsayılar matrisi Hadamard matrisi olan lineer denklem sistemleri ele alınmıştır. Hadamard katsayılı lineer denklem sistemleri (HKLDS) için bilinen başlıca çözüm yöntemlerinin uygulanıp uygulanamayacağı incelenmiştir. Bu incelemede amaç, HKLDS için çözüm yöntemlerinde Hadamard matrislerinden kaynaklanan özel durumların olup olmadığını araştırmaktır.

1. HADAMARD MATRİSLERİNİN TANITIMI

Bu matrisler ilk olarak James Sylvester tarafından 1867’de tanımlanmıştır. Ancak Sylvester’in adıyla anılmamaktadır. Çünkü daha sonraki yıllarda Jacques Hadamard bu matrislerin boyutu ile ilgili bugün de geçerli olan tanımlamayı yapmıştır. Sylvester’in iddiası bu matrislerin boyutunun 2^n ’nin kuvvetleri şeklinde olduğudur ($H_1, H_2, H_4, H_8, H_{16}, H_{32}, \dots$). Hadamard ise 12 ve 20 boyutlu yapıları da oluşturmuş, böylece boyutun, bir öncekinin iki katı şeklinde değil, 1 ve 2 boyuttan sonrakilerin 4’ün katları şeklinde olduğunu göstermiştir ($H_1, H_2, H_4, H_8, H_{12}, H_{16}, H_{20}, \dots$).

Tanım 1.1: H , bütün elemanları ± 1 olan ve I_n , $n \times n$ boyutlu birim matris olmak üzere, $H.H^T = n.I_n$ eşitliğini sağlayan $n \times n$ boyutlu H matrisine n boyutlu veya n ’lik Hadamard matrisi denir ve H_n ile gösterilir ([2],[3],[4],[7],[10],[12]).

Aşağıda 1,2 ve 4’lük Hadamard matrisi örnekleri verilmiştir.

$$(1), \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Teorem 1.1: n ’lik bir Hadamard matrisinin var olabilmesi için $n=1$, $n=2$ veya $n=4k$ ($k \in \mathbb{N}$) olması gereklidir ([2],[7],[10]).

Teorem 1.2: İki Hadamard matrisinin kronecker çarpımı yeni bir Hadamard matrisidir. Yani n ve r boyutlu H_n ve H_r Hadamard matrisleri varsa, nr boyutlu H_{nr} Hadamard matrisi vardır ([2],[7]).

$$H_n \otimes H_r = H_{nr}$$

Teorem 1.3: $A = (a)_{ij}$, $n \times n$ boyutlu ve $\forall i,j$ için $|a_{ij}| \leq 1$ olan bir reel matris olsun. Bu durumda ;

$$|\det(A)| \leq n^{n/2}$$

şeklindedir. Bu ifadede eşitlik durumu ancak ve ancak A bir Hadamard matrisi olduğu zaman geçerlidir ([2],[10]). Sonuç olarak H, n'lik bir Hadamard matrisi ise aşağıdaki eşitlikler vardır:

$$\det H = \pm n^{n/2} \quad \text{veya} \quad |\det H| = n^{n/2} \text{ dir.}$$

Bir Hadamard matrisi üzerinde bazı operasyonlar yapılarak yeni bir Hadamard matrisi elde edilebilir. Örneğin bir Hadamard matrisinin herhangi bir satır ya da sütununu -1 ile çarpılırsa yeni bir Hadamard matrisi elde edilir. Bu dönüşümleri arka arkaya uygulayarak, herhangi bir Hadamard matrisinden ilk satır ve ilk sütununun tüm elemanları 1 olan bir Hadamard matrisi oluşturulabilir. Bu şekilde elde edilen Hadamard matrisine *standart Hadamard matrisi* denir. Literatürde *normalized Hadamard matrisi* şeklinde geçmektedir ([2],[3], [7],[10]). Örneğin

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \text{ matrisi standart Hadamard matrisidir.}$$

Dönüşümlerle birbirinden türetilen Hadamard matrislerine *denk Hadamard matrisleri* denir ([2],[7],[10]). Bir Hadamard matrisi aşağıdaki operasyonlarla denk Hadamard matrisine dönüştürülebilir:

- İki satır veya sütunun yerlerini değiştirmek.
- Herhangi bir satır veya sütunu (-1) ile çarpmak.
- Transpozunu almak.

Örneğin $\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$ matrisi ile $\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ matrisi birbirine denktir.

Bir Hadamard matrisinin devriği (transpozu) yine bir Hadamard matrisidir. Yani bir Hadamard matrisinin transpozu kendisine denktir.

Hadamard matrislerinin özdeğerlerinden de bahsetmek gerekirse şu söylenebilir: H_n matrisinin n tane özdeğerinden yarısı \sqrt{n} , diğer yarısı da $-\sqrt{n}$ 'e eşittir [12].

Örneğin H_8 için özdeğerler: $2\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, 2\sqrt{2}, -2\sqrt{2}, -2\sqrt{2}, -2\sqrt{2}, -2\sqrt{2}$

Hadamard matrislerinin özellikleri şu şekilde özetlenebilir:

- Bir Hadamard matrisinin boyutu 1, 2 veya 4'ün bir katıdır.
- 2 veya daha büyük boyutlu standart Hadamard matrisleri için, her satır (ilk satır hariç) veya her sütun (ilk sütun hariç) $n/2$ sayıda +1 elemanına ve $n/2$ sayıda -1 elemanına sahiptir.
- Herhangi iki satır veya iki sütun ortogondur (birbirine diktir).
- $|\det H_n| = n^{n/2}$ (Hadamard determinant teoreminin maksimum halidir)
- $H_n^{-1} = \frac{1}{n} H^T$

Hadamard'ın ardından bugüne kadar pek çok bilim insanı bu matrislerle ilgili çalışmış ve büyük boyutlu Hadamard matrislerini oluşturabilmek için farklı yapılandırmalar oluşturmuşlardır. Bu yöntemlerin başlıcaları Sylvester yapılandırması (1867), Paley yapılandırması (1933), Williamson yapılandırmasıdır (1944) (Bu yapılandırmaların ayrıntıları için [3],[7],[10]'a bakılabilir). Daha sonraki yıllarda yukarıda bahsedilen üç yöntemin yanı sıra Skew-Hadamard tipi, Bush tipi, Goethals-Seidel tipi, Turyn tipi gibi farklı yapılandırmalar da geliştirilmiştir. Bu yapılar çoğunlukla yukarıda bahsedilen üç temel yöntemi esas almışlardır.

Bugün hala Hadamard matrisleri teorisinde cevaplanmamış sorular, ispatlanmamış varsayımlar vardır. Bunların en önemlisi de bu matrislerin varlığının hangi boyuta kadar olduğu ya da neden belli bir boyuttan sonrasının henüz bilinmediğidir. Başka bir nokta ise her boyutta kaç tane

Hadamard matrisinin bulunabileceğinin bilinmemesidir. Birbirine denk olmayan Hadamard matrislerinin sayısını belirlemek zordur. Aynı boyutta birçok Hadamard matrisi elde edilebilir. Ancak bunların kaç tanesi birbirine denk değildir? Bunu belirlemek, Hadamard matrislerin sayısının bilinmesi açısından önemli bir noktadır. Bu konudaki ilk çalışmalardan biri 1969'da Wallis W.D. ve Wallis J. tarafından yapılmıştır. Wallis'ler iki Hadamard matrisinin denkliği ile ilgili bir makale yayınlamışlardır [11].

2. ÇÖZÜM YÖNTEMLERİ AÇISINDAN HKLDS

Lineer denklem sistemlerine çözüm yöntemlerinin uygulanabilirliği, yöntemin algoritmasına bağlıdır. Bu çalışmada HKLDS için literatürde en sık rastlanan çözüm yöntemlerine yer verilmiştir. Kullanılan yöntemlerde Hadamard matrisinden kaynaklanan özel durumlar var mı? Seçilen iteratif yöntemlerin hepsi $Hx = f$ problemi için sonuç verir mi? Bu bölümde bu soruların cevabı doğrudan ve iteratif olmak üzere iki grupta incelenmiştir.

2.1. HKLDS İçin Doğrudan Çözüm Yöntemleri

Doğrudan çözüm yöntemleri ile elde edilen sonuçlar, tam çözümlerdir. Oluşabilecek hatalar ancak hesaplayıcılardaki yuvarlama veya kesmelerden kaynaklanabilir.

2.1.1 Ters Matris Yöntemi: $Hx = f \Rightarrow x = H^{-1}f = \frac{1}{n}H^T f$

Çözümlerin, H matrisinin simetrik olup olmaması ile ilgisi vardır. $HH^T = nI_n$ olduğu biliniyor. Dolayısıyla $H^{-1} = \frac{1}{n}H^T$ olur. Eğer H simetrik ise $H^T = H$ olacağından $H^{-1} = \frac{1}{n}H$ olur. Buna göre çözümü aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

- a) Eğer H **simetrik** ise çözüm **satır** katsayılarına göre f_i 'lerin toplamıdır

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n h_{ij} f_j$$

b) Eğer H **simetrik değilse** çözüm **sütun** katsayılarına göre f_i 'lerin toplamıdır

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n h_{ji} f_j$$

Örneğin H_4 için;

$$\begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{simetrik}} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{array}{l} x_1 = \frac{1}{n}(f_1 + f_2 + f_3 + f_4) \\ x_2 = \frac{1}{n}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4) \\ x_3 = \frac{1}{n}(f_1 + f_2 - f_3 - f_4) \\ x_4 = \frac{1}{n}(f_1 - f_2 - f_3 + f_4) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \downarrow \\ \downarrow \\ \downarrow \end{array} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}}_{\text{simetrik değil}} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{array}{l} x_1 = \frac{1}{n}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4) \\ x_2 = \frac{1}{n}(f_1 + f_2 + f_3 + f_4) \\ x_3 = \frac{1}{n}(-f_1 + f_2 + f_3 - f_4) \\ x_4 = \frac{1}{n}(-f_1 - f_2 + f_3 + f_4) \end{array}$$

2.1.2 Gauss Eliminasyon Yöntemi (GE): $Ax = f$ için, $[A | f]$ matrisine satır operasyonları uygulanarak A üst üçgen veya alt üçgen şekline getirilir (A' ile gösterilmiştir). Bu işlemden sonra son terimden başlayarak geriye doğru x_i 'ler hesaplanarak çözüm vektörü bulunur.

$$[A|f] \sim \dots \sim [A'|f']$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & f_1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & f_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & f_n \end{bmatrix} \sim \dots \sim \begin{bmatrix} a'_{11} & a'_{12} & \dots & a'_{1n} & f'_1 \\ 0 & a'_{22} & \dots & a'_{2n} & f'_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a'_{nn} & f'_n \end{bmatrix}$$

$$x_i = \frac{1}{a'_{ii}} \left(f'_i - \sum_{j=i+1}^n a'_{ij} x_j \right)$$

Gauss eliminasyon yönteminde karşılaşılabilecek problem, herhangi bir k-yıncı adımda esas köşegen üzerinde sıfır elemanın bulunmasıdır

$(a_{ii}^{(k)})'$. Bu eleman *pivot eleman* olarak adlandırılır. Bu durumda sıfıra bölme söz konusu olacağından çözüme ulaşılamaz. Bu problemi aşmak için satırlarda yerdeğişikliği yapılır. Bu işleme de *pivotlama* denir. Hadamard matrisinin tüm elemanları ± 1 olduğundan, GE yönteminde pivotlamaya gerek yoktur. Aşağıda GE yöntemi 4'lük Hadamard matrisi için yazılmıştır:

$$Hx = f \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix}$$

$$\left[\begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 1 & f_1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & f_2 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & f_3 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & f_4 \end{array} \right] \sim \dots \sim \left[\begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 1 & f'_1 \\ 0 & -2 & 0 & -2 & f'_2 \\ 0 & 0 & -2 & -2 & f'_3 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & f'_4 \end{array} \right]$$

$$x_4 = \frac{f'_4}{4}, \quad x_3 = -\frac{f'_4 + 2f'_3}{4}, \quad x_2 = -\frac{f'_4 + 2f'_2}{4}, \quad x_1 = \frac{f'_4 + 2f'_3 + 2f'_2 + 4f'_1}{4}$$

H_4 matrisi 1 tane olduğundan yukarıdaki satır operasyonları da tek türlü olur ve böylece

$$f'_1 = f_1, \quad f'_2 = f_2 - f_1, \quad f'_3 = f_3 - f_1, \quad f'_4 = f_4 - f_3 - f_2 + f_1$$

eşitlikleri elde edilir. Sonuç vektörü:

$$x_4 = \frac{f_4 - f_3 - f_2 + f_1}{4}, \quad x_3 = \frac{-f_4 - f_3 + f_2 + f_1}{4}, \quad x_2 = \frac{-f_4 + f_3 - f_2 + f_1}{4},$$

$$x_1 = \frac{f_4 + f_3 + f_2 + f_1}{4}$$

2.1.3 Gauss-Jordan eliminasyon yöntemi (GJE): Gauss eliminasyon yönteminin benzeri olan bu yöntemde, satır operasyonları A 'yı üst üçgen yerine, birim matrise dönüştürmek için yapılır. Bu işlem sonucunda elde edilen f' vektörü de çözüm vektörünü verir.

$$[A|f] \sim \dots \sim [I|f']$$

Bu yöntem Hadamard katsayılı sistemlere uygulandığında, GE benzeri olduğu için GJE yönteminde özel bir durumla karşılaşılmamıştır.

2.1.4 QR Ayrışımı: Meyer (2000), QR ayrışımını şu şekilde anlatmıştır [9]:

$A_{m \times n} = (a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n)$ matrisinin sütunlarına Gram-Schmidt yöntemi uygulandığında, ortonormal bazlar $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$ şu şekilde olur:

$$q_1 = \frac{a_1}{v_1} \quad \text{ve} \quad q_k = \frac{a_k - \sum_{i=1}^{k-1} \langle q_i, a_k \rangle q_i}{v_k} \quad k = 2, 3, \dots, n$$

Burada $v_1 = \|a_1\|$ ve $v_k = \|a_k - \sum_{i=1}^{k-1} \langle q_i, a_k \rangle q_i\|$ şeklindedir.

Yukarıdaki bağıntıyı

$a_1 = v_1 q_1$ ve $a_k = \langle q_1, a_k \rangle q_1 + \dots + \langle q_{k-1}, a_k \rangle q_{k-1} + v_k q_k$, $k > 1$ şeklinde gösterebiliriz. Bu ifadenin de matris formunda yazılışı :

$$A = \underbrace{(q_1 \ q_2 \ \dots \ q_n)}_Q \underbrace{\begin{pmatrix} v_1 & \langle q_1, a_2 \rangle & \langle q_1, a_3 \rangle & \dots & \langle q_1, a_n \rangle \\ 0 & v_2 & \langle q_2, a_3 \rangle & \dots & \langle q_2, a_n \rangle \\ 0 & 0 & v_3 & \dots & \langle q_3, a_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & v_n \end{pmatrix}}_R$$

Böylece A matrisi, ortogonal Q matrisi ile köşegen elemanları pozitif olan üst üçgen R matrisinin çarpımı şeklinde ayrılmış olur. HKLDS için QR ayrışımı: H, n boyutlu Hadamard matrisi olmak üzere H'nin Q ve R ayrışımı şu şekildedir :

$$Q = \frac{1}{\sqrt{n}} H \quad \text{ve} \quad R = \sqrt{n} I$$

İspat için yukarıda Meyer'in kitabından alıntılanarak verilmiş olan QR ayrışımı işlemleri aşağıdadır.

$H = (h_1 \ h_2 \ \dots \ h_n)$ matrisinin sütunlarına Gram-Schmidt yöntemi uygulandığında, ortonormal bazlar $\{q_1, q_2, \dots, q_n\}$ şöyledir:

$$v_1 = \|h_1\|, \quad q_1 = \frac{h_1}{v_1}$$

$$v_k = \|h_k - \sum_{i=1}^{k-1} \langle q_i, h_k \rangle q_i\| \quad \text{ve} \quad q_k = \frac{h_k - \sum_{i=1}^{k-1} \langle q_i, h_k \rangle q_i}{v_k} \quad k = 2, 3, \dots, n$$

Buna göre;

$$v_1 = \|h_1\| = \sqrt{n}, \quad q_1 = \frac{h_1}{v_1} = \frac{1}{\sqrt{n}} h_1$$

$k = 2$ için

$$v_2 = \|h_2 - \langle q_1, h_2 \rangle q_1\| = \left\| h_2 - \underbrace{\left\langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_1, h_2 \right\rangle}_{0} \frac{1}{\sqrt{n}} h_1 \right\| = \|h_2\| = \sqrt{n}$$

$$q_2 = \frac{h_2 - \langle q_1, h_2 \rangle q_1}{v_2} = \frac{h_2}{\|h_2\|} = \frac{1}{\sqrt{n}} h_2$$

$k = 3$ için

$$\begin{aligned} v_3 &= \left\| h_3 - \sum_{i=1}^2 \langle q_i, h_3 \rangle q_i \right\| = \|h_3 - (\langle q_1, h_3 \rangle q_1 + \langle q_2, h_3 \rangle q_2)\| \\ &= \left\| h_3 - \left(\underbrace{\langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_1, h_3 \rangle}_{0} q_1 + \underbrace{\langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_2, h_3 \rangle}_{0} q_2 \right) \right\| = \|h_3\| = \sqrt{n} \end{aligned}$$

$$q_3 = \frac{h_3 - \sum_{i=1}^2 \langle q_i, h_3 \rangle q_i}{v_3} = \frac{h_3 - (\langle q_1, h_3 \rangle q_1 + \langle q_2, h_3 \rangle q_2)}{\|h_3\|} = \frac{h_3}{\|h_3\|} = \frac{1}{\sqrt{n}} h_3$$

⋮

$k = n$ için $v_n = \|h_n - \sum_{i=1}^{n-1} \langle q_i, h_n \rangle q_i\| = \|h_n\| = \sqrt{n}$

$$q_n = \frac{h_n - \sum_{i=1}^{n-1} \langle q_i, h_n \rangle q_i}{v_n} = \frac{h_n}{\|h_n\|} = \frac{1}{\sqrt{n}} h_n$$

Sonuç olarak elde edilen değerler şu şekildedir :

$$v_i = \|h_i\| = \sqrt{n} q_i = \frac{1}{\sqrt{n}} h_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Buna göre H matrisinin QR ayrışımı :

$$\begin{aligned} H &= (q_1 \quad q_2 \quad \dots \quad q_n) \begin{pmatrix} v_1 & \langle q_1, h_2 \rangle & \langle q_1, h_3 \rangle & \dots & \langle q_1, h_n \rangle \\ 0 & v_2 & \langle q_2, h_3 \rangle & \dots & \langle q_2, h_n \rangle \\ 0 & 0 & v_3 & \dots & \langle q_3, h_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & v_n \end{pmatrix} \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{n}} h_1 \quad \frac{1}{\sqrt{n}} h_2 \quad \dots \quad \frac{1}{\sqrt{n}} h_n \right) \begin{pmatrix} \sqrt{n} & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_1, h_2 \rangle & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_1, h_3 \rangle & \dots & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_1, h_n \rangle \\ 0 & \sqrt{n} & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_2, h_3 \rangle & \dots & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_2, h_n \rangle \\ 0 & 0 & \sqrt{n} & \dots & \langle \frac{1}{\sqrt{n}} h_3, h_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \sqrt{n} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$H = \frac{1}{\sqrt{n}} \underbrace{(h_1 \quad h_2 \quad \dots \quad h_n)}_Q \underbrace{\begin{pmatrix} \sqrt{n} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{n} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{n} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \sqrt{n} \end{pmatrix}}_R$$

$$Q = \frac{1}{\sqrt{n}} H \quad R = \sqrt{n} I$$

2.1.5 LU ayrışımı: Bu yöntemde $Ax = f$ problemi için, A katsayılar matrisi alt üçgen ve üst üçgen iki matrisin çarpımı olarak yazılır. L alt üçgen matris, U üst üçgen matris olmak üzere:

$$A = LU \Rightarrow Ax = (LU)x = L(\underbrace{Ux}_y) = f$$

H_4 için LU ayrışımışağıda gösterilmiştir (örnek bir f vektörü için).

$$Hx = f \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix}$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}}_H = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}}_L \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}}_U$$

$$Ly = f \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} \Rightarrow y = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$Ux = y \Rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix} \Rightarrow x = \begin{bmatrix} 5/2 \\ -1/2 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

2.2. HKLDS İçin İteratif Çözüm Yöntemleri

2.2.1 Jacobi iterasyonu: Jacobi metodu, esas köşegen elemanları “0” olmayan A matrisi için, $Ax = f$ eşitliğinin çözümünde kullanılır. Bu

yöntemde yaklaşık çözümlerin hesaplanması için aşağıdaki algoritma kullanılır:

$$x_i^{(k+1)} = \frac{1}{a_{ii}} \left[f_i - \underbrace{\sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}x_j^{(k)}}_{Lx^{(k)}} - \underbrace{\sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j^{(k)}}_{Ux^{(k)}} \right]$$

$$x_i^{(k+1)} = D^{-1} [f - (L + U)x^{(k)}] \quad k=0,1,2,3,\dots$$

Burada: D, A'nın esas köşegeninden oluşan matris

L, A'nın köşegen harici alt üçgen kısmı

U, A'nın köşegen harici üst üçgen kısmı

Karşılaştırmak amacıyla aşağıda Jacobi yöntemi önce herhangi bir sistem için, sonra da Hadamard katsayılı sistem için örnekler üzerinde uygulanmıştır.

Katsayılar matrisi Hadamard olmayan bir sistem için uygulama:

$$\begin{bmatrix} 4 & -1 & -1 \\ -2 & 6 & 1 \\ -1 & 1 & 7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 \\ 9 \\ -6 \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, U = \begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, D^{-1} = \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 1/6 & 0 \\ 0 & 0 & 1/7 \end{bmatrix}$$

$$x^{(k+1)} = D^{-1} [f - (L + U)x^{(k)}]$$

k=0 için $x^{(1)} = (0,0,0)$ vektörünü ilk tahmin olarak seçelim:

$$k=1 \text{ için } x^{(2)} = (0.91, 1.89, -0.96)$$

$$k=2 \text{ için } x^{(3)} = (0.98, 1.96, -1.00)$$

$$k=3 \text{ için } x^{(4)} = (0.99, 1.99, -1.00)$$

$$k=4 \text{ için } x^{(5)} = (1.00, 2.00, -1.000)$$

$$k=5 \text{ için } x^{(6)} = (1.00, 2.00, -1.000)$$

$x^{(6)} - x^{(5)} = 0$ olduğundan 6. iterasyonda tamamlanmış olur. Eğer virgülden sonra 6 basamak duyarlılıkta işlem yapılırsa iterasyon sayısı artıp 16 olmaktadır. Bu örnekte de A matrisinin köşegen elemanlarına dikkat edilmelidir. A matrisinin “diagonally dominant (Köşegence baskın)” olması

yöntemin güvenilir sonuç vermesini garanti eder (Teorem 2.2.1). Aksi takdirde her iterasyonda gerçek sonuçlardan uzaklaşılması ihtimali vardır. Aşağıda belirtileceği gibi teorem, diagonal dominant olmazsa sonuçtan uzaklaşılır dememektedir.. Köşegence baskın olması gerek ve yeter şart değil, yeter şarttır. Yani köşegence baskın olmaması sistemin çözümünün olmadığı anlamına gelmez, ancak bu yöntemle gerçek çözümü garanti etmeyeceği anlamına gelir.

Teorem 2.2.1: Eğer A köşegence baskın ise, Jacobi iterasyonu herhangi bir başlangıç vektörü için çözüme yakınsar [6].

HKLDS için Jacobi yöntemi ile güvenilir sonuç alınabilir mi? Bu sorunun cevabı için aşağıda H_4 üzerinde rastgele bir f vektörü seçilerek bir uygulama yapılmıştır.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2,23 \\ 3,06 \\ 4,025 \\ 1,86 \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, D^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Yine başlangıç olarak $x^{(0)} = (0,0,0,0)^T$ olarak

$$x^{(k+1)} = D^{-1}[f - (L + U)x^{(k)}]$$

iterasyonunu uyguladığımızda Tablo 1'deki değerler elde edilir.

Tablo 1'den de görüldüğü gibi her iterasyonda gerçek çözümden uzaklaşmaktadır. Bu yöntemi içeren birçok kaynakta, yöntemin, katsayılar matrisinin simetrik pozitif tanımlı veya diagonally dominant olduğu sistemlerde iyi sonuç verdiği belirtilmektedir. Hadamard matrisi ise diagonally dominant değil ve pozitif tanımlı değildir. Dolayısı ile $Hx = f$ problemi için Jacobi yöntemi kullanıldığında gerçek çözüme yaklaşmayı garanti etmemektedir.

İterasyon		$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$	$x_4^{(k)}$
k=0	2,230	-3,060	-4,025	1,860
k=1	7,455	-6,715	-6,715	-7,455
k=2	23,115	5,135	4,170	-19,025
k=3	11,950	43,250	43,250	-11,950
k=4	-73,320	64,090	63,125	76,410
k=5	-201,395	-88,655	-88,655	201,395

Tablo 1

Bu sistemin gerçek çözümü:

$$x = (x_1, x_2, x_3, x_4) = (2.79375, 0.33375, -0.14875, -0.74875)$$

2.2..2 Gauss-Seidel iterasyonu (GS): Jacobi metodunun bir benzeridir. Genellikle iterasyonların çözüme yakınsama hızı Jacobi metodundan daha hızlıdır.

$$x^{(k+1)} = (L + D)^{-1}[f - Ux^{(k)}]$$

Burada D, L ve U matrisleri Jacobi yönteminde verildiği gibidir.

Teorem 2.2.2: Eğer A köşegence baskın ise, Gauss-Seidel metodu herhangi bir başlangıç vektörü için çözüme yakınsar [6].

Bu teoremden de yöntemin uygulanabilir olması için katsayılar matrisinin köşegence baskın olması, gerekli ve yeterli şart değil, yeterli şart olarak veriliyor. Dolayısıyla Hadamard matrisi için nasıl sonuç alınacağına bakılmalıdır.

Şimdi Hadamard matrisi için yöntemin başarılı olup olmayacağını örnekle inceleyelim.

$$Hx = f \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \\ 4 \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$x^{(k+1)} = (L + D)^{-1}[f - Ux^{(k)}]$$

$x^{(0)} = (0,0,0,0)$ vektörünü ilk tahmin olarak seçip, iterasyonları yaptığımızda aşağıdaki tablodaki değerler elde ederiz:

adım	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$	$x_4^{(k)}$	$e^{(k)} = x^{(k+1)} - x^{(k)}$				$\ e^{(k)}\ $
					$e_1^{(k)}$	$e_2^{(k)}$	$e_3^{(k)}$	$e_4^{(k)}$	
k=0	1	4	3	10					
k=1	-16	-20	-48	-48	-17	-24	-51	-58	82,64
k=2	117	120	283	290	133	140	331	338	510,98
k=3	-692	-696	-1680	-1680	-809	-816	-1963	-1970	3009,09
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tablo 2

Gerçek çözüm: $x = (x_1, x_2, x_3, x_4) = (1.0, 0.5, -2.0, 1.5)$

Tablo 2'den görüldüğü gibi her adımda hızla gerçek çözümden uzaklaşmaktadır. Jacobi yöntemine göre daha hızlı yakınsayan bu yöntemin HKLDS için istenilen sonuçları vermediği görülmüyor. Yani $Hx = f$ probleminde Gauss-Seidel iterasyonu kullanmak gerçek sonuca ulaşmayı garanti etmemektedir.

2.2.3 Successive Overrelaxation (SOR): Bu metot Gauss-Seidel metodunun geliştirilerek genelleştirilmiş halidir. Yaklaşık çözümlerin iterasyonu için kullanılan eşitlik :

$$x^{(k+1)} = (D - \omega L)^{-1}[\omega U + (1 - \omega)D]x^{(k)} + \omega(D - \omega L)^{-1}f$$

veya

$$x^{(k+1)} = \left(L + \frac{1}{\omega}D\right)^{-1} \left[\left(\frac{1}{\omega}D - D - U\right)x^{(k)} + f\right]$$

Burada D, L ve U matrisleri Jacobi yönteminde verildiği gibidir. ω sayısı için deaşağıdaki ifadeler geçerlidir:

- $\omega = 1$ için Gauss-Seidel iterasyonudur.
- Eğer ω , $0 < \omega < 2$ aralığının dışında olursa, yakınsama başarısız olur ([5]).
- $1 < \omega < 2$ için, eğer A “strictly diagonally dominant (tam köşegençe bas-kın)” ise yöntem gerçek sonuca yakınsamayı garanti eder.

Jacobi ve Gauss-Seidel metotlarında olduğu gibi bu metot da Hadamard katsayılı sistemler için uygun görünmüyor. Bu yöntemin $Hx = f$ için her adımda çözümden uzaklaştığını aşağıdaki örnek göstermektedir.

$$Hx = f \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \\ 4 \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$x^{(k+1)} = \left(L + \frac{1}{\omega} D \right)^{-1} \left[\left(\frac{1}{\omega} D - D - U \right) x^{(k)} + f \right]$$

Bu formüle göre iterasyonlar yapıldığında aşağıdaki tablodaki değerler elde edilir ($\omega=1.6$ olarak seçilmiştir):

İterasyon sayısı	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$	$x_4^{(k)}$	$e^{(k)} = x^{(k+1)} - x^{(k)}$				$\ e^{(k)}\ $
					$e_1^{(k)}$	$e_2^{(k)}$	$e_3^{(k)}$	$e_4^{(k)}$	
k=0	0.625	5.2656	0.5566	3.8733					
k=1	-5.5817	-7.2115	-10.3647	-4.4727	-6,207	-12,477	-10,921	-8,346	19.574
k=2	15.7138	9.5161	19.8606	12.205	21,296	16,728	30,225	16,678	43,875
k=3	-29.0465	-6.6376	-40.2649	-15.95	-44,76	-16,154	-60,126	-28,155	81.684
k=4	46.7156	-1.3949	58.2475	24.3402	75,762	5,2427	98,512	40,290	130.749
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tablo 3

Bu problemin gerçek sonucu $x = (x_1, x_2, x_3, x_4) = (1.0, 0.5, -2.0, 1.5)$ olmasına rağmen SOR algoritmasında her adımda sırayla pozitif ve negatif yönlerde çözümden hızla uzaklaştığı görülmüştür.

2.2.4 Symmetric Successive Overrelaxation (SSOR): SSOR yöntemi, SOR yönteminin katsayılar matrisi simetrik olan sistemler için geliştirilmiş şeklindedir. Bu yöntemle göre çözüm iterasyonu aşağıdaki şekildedir:

$$x^{(k+1)} = B_1 B_2 x^{(k)} + \omega(2 - \omega)(D - \omega U)^{-1} D (D - \omega L)^{-1} f$$

$$B_1 = (D - \omega U)^{-1} [\omega L + (1 - \omega) D]$$

$$B_2 = (D - \omega L)^{-1} [\omega U + (1 - \omega) D]$$

Yukarıda SOR yöntemi ile $Hx = f$ sisteminin çözümüne yaklaşıldığı görülmüştü. Şimdi simetrik Hadamard matrisi kullanılarak SSOR yönteminin çözüme yaklaşımını aynı örnek üzerinde inceleyelim (Simetrik H_4 matrisi için):

$$Hx = f \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \\ 4 \end{bmatrix}$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, L = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$B_1 = (D - \omega U)^{-1} [\omega L + (1 - \omega) D]$$

$$B_2 = (D - \omega L)^{-1} [\omega U + (1 - \omega) D]$$

$$B_1 = \begin{bmatrix} 2.5744 & -3.6224 & -3.6224 & -1.5744 \\ -0.576 & 3.496 & 2.496 & 0.576 \\ 0.96 & -4.16 & -3.16 & -0.96 \\ 1.6 & -1.6 & -1.6 & -0.6 \end{bmatrix}$$

$$B_2 = \begin{bmatrix} -0.6 & 1.6 & 1.6 & 1.6 \\ 0.96 & -3.16 & -4.16 & -0.96 \\ -0.576 & 2.496 & 3.496 & 0.576 \\ -1.5744 & 3.6224 & 3.6224 & 2.5744 \end{bmatrix}$$

$$x^{(k+1)} = B_1 B_2 x^{(k)} + \omega(2 - \omega)(D - \omega U)^{-1} D (D - \omega L)^{-1} f$$

$$B_1 B_2 = \begin{bmatrix} -0.45690624 & 0.82120704 & 0.82120704 & 1.45690624 \\ 1.3572096 & -3.6524416 & -4.60524416 & -1.3572096 \\ -1.238016 & 3.316736 & 4.316736 & 1.238016 \\ -0.62976 & 1.44896 & 1.44896 & 1.602976 \end{bmatrix}$$

$$x^{(k+1)} = \begin{bmatrix} -0.45690624 & 0.82120704 & 0.82120704 & 1.45690624 \\ 1.3572096 & -3.6524416 & -4.60524416 & -1.3572096 \\ -1.238016 & 3.316736 & 4.316736 & 1.238016 \\ -0.62976 & 1.44896 & 1.44896 & 1.602976 \end{bmatrix} x^{(k)} + \begin{bmatrix} 26.99628544 \\ -0.9291776 \\ 9.271296 \\ 8.13056 \end{bmatrix}$$

$x^{(0)} = (0,0,0,0)$ başlangıç vektörü olmak üzere $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}, \dots$ vektörleri sırasıyla:

$$\begin{bmatrix} 26.99628544 \\ -0.9291776 \\ 9.271296 \\ 8.13056 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 33.3575841 \\ -15.0648302 \\ 22.8552453 \\ 16,4676366 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 42.1443434 \\ -29.3152602 \\ 37.055413 \\ 25.2495831 \end{bmatrix} \dots$$

Sayıların gittikçe büyüyerek gerçek sonuçtan uzaklaşmaları sebebiyle iterasyonun devamı yazılmamıştır. H matrisi simetrik olmasına rağmen SSOR yöntemi ile gerçek sonuca yaklaşım olmamıştır.

2.2.5 Biconjugate Gradient yöntemi (BCG): Conjugate Gradient (CG) yönteminin simetrik olmayan dönüşümlere de uygulanabilecek şekilde genişletilmiş halidir. CG yöntemi A matrisinin pozitif tanımlı olması durumunda geçerlidir. Hadamard matrisi pozitif tanımlı olmadığından CG'nin $Hx = f$ için uygun bir algoritma olmadığı açıktır. Bu nedenle bu çalışmada ele alınmamıştır. A, $n \times n$ boyutlu matris olmak üzere, $Ax = f$ problemi için BCG algoritması [1]'de aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$h_0 = g_0 = w_0 = 0$ başlangıç vektörleri

$$v_k = Ah_{k-1} - f ;$$

$$c_k = \|v_k\| ; \text{eğer } c_k = 0 \text{ ise işlem başarı ile sonuçlanır ;}$$

$$v_{k+1/2} = A^* v_k ;$$

$$b_k = \|v_{k+1/2}\| ; \text{eğer } b_k = 0 \text{ ise işlem başarı ile sonuçlanır.}$$

$$y_k = Av_{k+1/2} ;$$

$$\eta_k = (y_k, g_{k-1}) ;$$

$$s_{k-1} = \frac{\eta_k}{b_k} ;$$

$$w_{k-1/2} = v_{k+1/2} - \eta_k w_{k-1} ;$$

$$g_{k-1/2} = A w_{k-1/2} ;$$

$$d_k = \|g_{k-1/2}\| ;$$

$$w_k = d_k^{-1} w_{k-1/2} ;$$

$$g_k = d_k^{-1} g_{k-1/2} ;$$

$$\rho_k = \frac{d_k}{b_k} ;$$

$$\xi_k = (v_k, g_k) ;$$

$$h_k = h_{k-1} - \xi_k w_k .$$

BCG algoritması HKLDS üzerinde başarılı mı? Bunu anlamak için aşağıda farklı boyutlu hadamard matrisleri üzerinde üç uygulama yapılmıştır. Sonuçların matrisin simetrik olup olmaması ile ilgisini anlamak için, hem simetrik H, hem de simetrik olmayan H matrisleri kullanılmıştır.

Simetrik H₄ için:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}}_H \underbrace{\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}}_x = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix}}_f \text{ başlangıç vektörleri: } h_0 = g_0 = w_0 = 0$$

k = 1

$$v_1 = H h_0 - f = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ -2 \\ -3 \\ -4 \end{bmatrix}$$

$c_1 = \|v_1\| = \sqrt{30}$; $c_1 \neq 0$ olduğu için işlem devam eder ;

$$v_{1+1/2} = H v_1 = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ -2 \\ -3 \\ -4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{b}_1 = \|\mathbf{v}_{1+1/2}\| = 2\sqrt{30}$; $\mathbf{b}_1 \neq \mathbf{0}$ olduğu için işlem devam eder ;

$$\mathbf{y}_1 = H\mathbf{v}_{1+1/2} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ -8 \\ -12 \\ -16 \end{bmatrix}$$

$$\eta_1 = \langle \mathbf{y}_1, \mathbf{g}_0 \rangle = \langle (-4, -8, -12, -16), (0, 0, 0, 0) \rangle = 0$$

$$\mathbf{s}_0 = \frac{\eta_1}{\mathbf{b}_1} = \frac{\mathbf{0}}{2\sqrt{30}} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{w}_{1-1/2} = \mathbf{v}_{1+1/2} - \eta_1 \mathbf{w}_0 = \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix} - \mathbf{0} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}_{1-1/2} = H\mathbf{w}_{1-1/2} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ -8 \\ -12 \\ -16 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{d}_1 = \|\mathbf{g}_{1-1/2}\| = 4\sqrt{30}$$

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{d}_1^{-1} \mathbf{w}_{1-1/2} = \frac{1}{4\sqrt{30}} \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{\sqrt{30}}{120} \begin{bmatrix} -10 \\ 2 \\ 4 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sqrt{30}/12 \\ \sqrt{30}/60 \\ \sqrt{30}/30 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{d}_1^{-1} \mathbf{g}_{1-1/2} = \frac{1}{4\sqrt{30}} \begin{bmatrix} -4 \\ -8 \\ -12 \\ -16 \end{bmatrix} = \frac{\sqrt{30}}{120} \begin{bmatrix} -4 \\ -8 \\ -12 \\ -16 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\sqrt{30}/30 \\ -\sqrt{30}/15 \\ -\sqrt{30}/10 \\ -2\sqrt{30}/15 \end{bmatrix}$$

$$\rho_1 = \frac{d_1}{b_1} = \frac{4\sqrt{30}}{2\sqrt{30}} = 2$$

$$\xi_1 = \langle \mathbf{v}_1, \mathbf{g}_1 \rangle = \langle (-1, -2, -3, -4), \left(\frac{-\sqrt{30}}{30}, \frac{-\sqrt{30}}{15}, \frac{-\sqrt{30}}{10}, \frac{-2\sqrt{30}}{15} \right) \rangle = \sqrt{30}$$

$$\mathbf{h}_1 = \mathbf{h}_0 - \xi_1 \mathbf{w}_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - \sqrt{30} \begin{bmatrix} -\sqrt{30}/12 \\ \sqrt{30}/60 \\ \sqrt{30}/30 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5/2 \\ -1/2 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

k = 2

$$v_2 = Hh_1 - f = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 5/2 \\ -1/2 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$c_2 = \|v_2\| = 0$; $c_1 = 0$ olduğundan işlem başarı ile sonuçlanır .

O halde çözüm $\begin{bmatrix} 5/2 \\ -1/2 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$ vektördür. İterasyon ikinci adımda sonlamıştır.

Simetrik olmayan H_8 için:

$$Hx = f \rightarrow \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}}_H \underbrace{\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{bmatrix}}_x = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{bmatrix}}_f$$

$h_0 = g_0 = w_0 = 0$ başlangıç vektörleri

$k = 1$

$$v_1 = Hh_0 - f = [-1 \quad -2 \quad -3 \quad -4 \quad -5 \quad -6 \quad -7 \quad -8]^T$$

$c_1 = \|v_1\| = 2\sqrt{51}$; $c_1 \neq 0$ olduğu için işlem devam eder ;

$$v_{1+1/2} = H^*v_1 = [34 \quad -10 \quad -4 \quad 2 \quad -6 \quad 0 \quad -8 \quad -16]^T$$

$b_1 = \|v_{1+1/2}\| = 4\sqrt{102}$; $b_1 \neq 0$ olduğu için işlem devam eder ;

$$y_1 = Hv_{1+1/2} = [-8 \quad -16 \quad -24 \quad -32 \quad -40 \quad -48 \quad -56 \quad -64]^T$$

$$\eta_1 = \langle y_1, g_0 \rangle = 0$$

$$s_0 = \frac{\eta_1}{b_1} = \frac{0}{4\sqrt{102}} = 0$$

$$w_{1-1/2} = v_{1+1/2} - \eta_1 w_0 = [34 \quad -10 \quad -4 \quad 2 \quad -6 \quad 0 \quad -8 \quad -16]^T$$

$$g_{1-1/2} = Hw_{1-1/2} = [-8 \quad -16 \quad -24 \quad -32 \quad -40 \quad -48 \quad -56 \quad -64]^T$$

$$d_1 = \|g_{1-1/2}\| = 16\sqrt{51}$$

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{d}_1^{-1} \mathbf{w}_{1-1/2} = \frac{\sqrt{51}}{816} \mathbf{w}_{1-1/2}$$

$$\mathbf{w}_1 = \left[\frac{\sqrt{51}}{24} \quad \frac{-5\sqrt{51}}{408} \quad \frac{-\sqrt{51}}{204} \quad \frac{\sqrt{51}}{408} \quad \frac{-\sqrt{51}}{136} \quad 0 \quad \frac{-\sqrt{51}}{102} \quad \frac{-\sqrt{51}}{51} \right]^T$$

$$\mathbf{g}_1 = \mathbf{d}_1^{-1} \mathbf{g}_{1-1/2} = \frac{\sqrt{51}}{816} \mathbf{g}_{1-1/2}$$

$$\mathbf{g}_1 = \left[\frac{-\sqrt{51}}{102} \quad \frac{-\sqrt{51}}{51} \quad \frac{-\sqrt{51}}{34} \quad \frac{-2\sqrt{51}}{51} \quad \frac{-5\sqrt{51}}{102} \quad \frac{-\sqrt{51}}{17} \quad \frac{-7\sqrt{51}}{102} \quad \frac{-4\sqrt{51}}{51} \right]^T$$

$$\rho_1 = \frac{\mathbf{d}_1}{\mathbf{b}_1} = \frac{16\sqrt{51}}{4\sqrt{102}} = 2\sqrt{2}$$

$$\xi_1 = \langle \mathbf{v}_1, \mathbf{g}_1 \rangle = 2\sqrt{51}$$

$$\mathbf{h}_1 = \mathbf{h}_0 - \xi_1 \mathbf{w}_1 = \left[\frac{-17}{4} \quad \frac{5}{4} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{-1}{4} \quad \frac{3}{4} \quad 0 \quad 1 \quad 2 \right]^T$$

k = 2

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{H}\mathbf{h}_1 - \mathbf{f} = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T$$

$\mathbf{c}_2 = \|\mathbf{v}_2\| = 0$; $\mathbf{c}_2 = 0$ olduğu için işlem burada sonlanır.

Simetrik olmayan \mathbf{H}_{12} için:

$\mathbf{H}\mathbf{x} = \mathbf{f}$ için bu kez \mathbf{H}_{12} matrisini kullanalım

$$\mathbf{H}_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{f} = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \\ 11 \\ 12 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0 = \mathbf{w}_0 = \mathbf{0}$ başlangıç vektörleri

k = 1

$$\mathbf{v}_1 = [-1 \quad -2 \quad -3 \quad -4 \quad -5 \quad -6 \quad -7 \quad -8 \quad -9 \quad -10 \quad -11 \quad -12]^T$$

$c_1 = \|v_1\| = 5\sqrt{26}$; $c_1 \neq 0$ olduğu için işlem devam eder ;

$$v_{1+1/2} = [14 \ 24 \ 16 \ 36 \ 30 \ 30 \ -32 \ -30 \ -34 \ -14 \ -12 \ -16]^T$$

$b_1 = \|v_{1+1/2}\| = 10\sqrt{78}$; $b_1 \neq 0$ olduğu için işlem devam eder ;

$$y_1 =$$

$$[-12 \ -24 \ -36 \ -48 \ -60 \ -72 \ -84 \ -96 \ -108 \ -120 \ -132 \ -144]^T$$

$$\eta_1 = \langle y_1, g_0 \rangle = 0$$

$$s_0 = \frac{\eta_1}{b_1} = \frac{0}{10\sqrt{78}} = 0$$

$$w_{1-1/2} = [14 \ 24 \ 16 \ 36 \ 30 \ 30 \ -32 \ -30 \ -34 \ -14 \ -12 \ -16]^T$$

$$g_{1-1/2} =$$

$$[-12 \ -24 \ -36 \ -48 \ -60 \ -72 \ -84 \ -96 \ -108 \ -120 \ -132 \ -144]^T$$

$$d_1 = \|g_{1-1/2}\| = 60\sqrt{26}$$

$$w_1 =$$

$$\left[\frac{7\sqrt{26}}{780} \ \frac{\sqrt{26}}{65} \ \frac{2\sqrt{26}}{195} \ \frac{3\sqrt{26}}{130} \ \frac{\sqrt{26}}{52} \ \frac{\sqrt{26}}{52} \ \frac{-4\sqrt{26}}{195} \ \frac{-\sqrt{26}}{52} \ \frac{-17\sqrt{26}}{780} \ \frac{-7\sqrt{26}}{780} \ \frac{-\sqrt{26}}{130} \ \frac{-2\sqrt{26}}{195} \right]^T$$

$$g_1 =$$

$$\left[\frac{-\sqrt{26}}{130} \ \frac{-\sqrt{26}}{65} \ \frac{-3\sqrt{26}}{130} \ \frac{-2\sqrt{26}}{65} \ \frac{-\sqrt{26}}{26} \ \frac{-3\sqrt{26}}{65} \ \frac{-7\sqrt{26}}{130} \ \frac{-4\sqrt{26}}{65} \ \frac{-9\sqrt{26}}{130} \ \frac{-\sqrt{26}}{13} \ \frac{-11\sqrt{26}}{130} \ \frac{-6\sqrt{26}}{65} \right]^T$$

$$\rho_1 = \frac{d_1}{b_1} = \frac{16\sqrt{51}}{4\sqrt{102}} = 2\sqrt{3}$$

$$\xi_1 = (v_1, g_1) = 5\sqrt{26}$$

$$\underline{k = 2}$$

$$v_2 = Hh_1 - f = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T$$

$c_2 = \|v_2\| = 0$; $c_2 = 0$ olduğu için işlem burada sonlanır. Yani çözüm:

$$\left[\frac{-7}{6} \ -2 \ \frac{-4}{3} \ -3 \ \frac{-5}{2} \ \frac{-5}{2} \ \frac{8}{3} \ \frac{5}{2} \ \frac{17}{6} \ \frac{7}{6} \ 1 \ \frac{4}{3} \right]^T$$

Örnekler, Hadamard matrislerinin her boyutunda $k=2$ de sonuçlandı. Yukarıdaki örneklerden elde edilen değerler aşağıdaki tabloda görülmektedir. Tablo 4, BCG yönteminde hesaplanan ara değerlerin f vektörüne bağlı olarak nasıl çıktığını daha net olarak göstermektedir.

	c_1	b_1	η_1	s_0	d_1	ρ_1	ξ_1	c_2
H_4	$\sqrt{30}$	$2\sqrt{30}$	0	0	$4\sqrt{30}$	2	$\sqrt{30}$	0
H_8	$2\sqrt{51}$	$4\sqrt{102}$	0	0	$16\sqrt{51}$	$2\sqrt{2}$	$2\sqrt{51}$	0
H_{12}	$5\sqrt{26}$	$10\sqrt{78}$	0	0	$60\sqrt{26}$	$2\sqrt{3}$	$5\sqrt{26}$	0

Tablo 4: H_4, H_8, H_{12} için BCG algoritması ile örneklerden elde edilmiş değerler

Tablo 4'deki değerler, H_n için $\|f\|$ 'e bağlı olarak aşağıdaki şekilde olur

:

	c_1	b_1	η_1	s_0	d_1	ρ_1	ξ_1	c_2
H_n	$\ f\ $	$\sqrt{n}\ f\ $	0	0	$n\ f\ $	\sqrt{n}	$\ f\ $	0

Tablo 5: H_n için BCG algoritmasının değerleri

$Hx = f$ problemi için bu çalışmada kullanılan diğer iteratif yöntemler sonuca yakınsamamasına rağmen, BCG yöntemi tam sonuca ulaştırmıştır.

$Hx = f$ probleminde iterasyon sayısının, Hadamard matrisinin boyutundan bağımsız olup, $k = 2$ olduğu H_4, H_8, H_{12} için görülmüştür. Daha büyük boyutlu Hadamard matrisleri için de böyle olduğu düşünülmektedir.

3. DEĞERLENDİRME

Doğrudan yöntemler açısından değerlendirme: HKLDS için QR ayrışımı uygulandığında n boyutlu Hadamard matrisinin Q ve R ayrışımı aşağıdaki şekilde olmaktadır:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{n}}H \quad \text{ve} \quad R = \sqrt{n}I$$

$Hx=f$ probleminin çözümlerinin, H matrisinin simetrik olup olmaması ile ilgisi vardır:

- Eğer H **simetrik** ise çözüm **satır** katsayılarına göre f_i lerin toplamıdır: $x_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n h_{ij} f_j$
- Eğer H **simetrik değilse** çözüm **sütun** katsayılarına göre f_i lerin toplamıdır: $x_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n h_{ji} f_j$

İteratif yöntemler açısından değerlendirme: Jacobi, GS, SOR ve SSOR yöntemlerinin HKLDS için gerçek çözüme ulaşmayı garanti etmediği görülmüştür. Bu yöntemler birbiri ile bağlantılı geliştirilmiş yöntemlerdir. Hepsinin ortak özelliği köşegen baskın olan matrislerde gerçek sonuca yakınsamayı garanti etmeleridir. Daha önce de belirtildiği gibi bu şart teoremlerde gerek ve yeter şart olarak değil, yeter şart olarak verilmiştir (Teorem 2.2.1 ve Teorem 2.2.2). Yani bu şartı sağlamayan sistemlerde bu yöntemlerin kesin olarak gerçek sonuçtan uzaklaştığı söylenemez. O nedenle Hadamard matrisi için de örnekler üzerinde bu yöntemler kullanılmıştır. Tüm örneklerde gerçek sonuçtan uzaklaştığı görülmüştür. Bir örnekte bile gerçek sonuca yaklaşım olmaması, kullanılan yöntemin her zaman güvenilir sonuç vermeyeceği anlamına gelir. Bu durumda Hadamard matrisini katsayı alan sistemlerde Jacobi, GS, SOR ve SSOR yöntemlerinin güvenilir olmadığı söylenebilir. Ancak BCG yöntemi için durum farklıdır. HKLDS için BCG algoritması başarılıdır ve adım sayısı (k), Hadamard matrisinin boyutundan bağımsız olup $k=2$ dir.

$Ax = f$	$Hx = f$
BCG algoritması matrisin boyutu ile ilişkili	BCG algoritması matrisin boyutundan bağımsız
BCG için iterasyon sayısı en fazla n (n, A'nın boyutu)	BCG için iterasyon sayısı $k=2$
QR ayrışımı her A matrisi için farklı	$Q = \frac{1}{\sqrt{n}}H$ ve $R = \sqrt{n}I$

Tablo 6: Herhangi bir sistemle HKLDS karşılaştırılması

Referanslar

- [1] Bulgak H., Bulgak A. 2001. Lineer Cebir, Selün Vakfi
- [2] Evangelas H., Koukouvinos C., Seberry J. 2003. Applications of Hadamard Matrices, Journal of Telecommunications and Information Technology, volume 2
- [3] Hedayat A., Wallis W.D. 1978. Hadamard Matrices and Their Applications, The Annals of Statistics, Vol. 6, No. 6
- [4] Horadam K.J. 2007. Hadamard Matrices and Their Applications. Princeton University Press
- [5] Kahan, W. (1958) Gauss-Seidel Methods of Solving Large Systems of Linear Equations. PhD Thesis, University of Toronto, Toronto.
- [6] Kincaid D., Cheney W., 1996. Numerical Analysis, Brooks/Cole Publishing Company
- [7] Küçükçiftçi S., 2004, Hadamard Matrisleri, Matematik Dünyası 2004-Kış sayısı
- [8] Longyear J.Q. 1985. A new construction for Hadamard matrices of orders $8t + 4$, Journal of Combinatorial Theory, Series A, Volume 38, Issue 1
- [9] Meyer C.D., 2000. Matrix Analysis and Applied Linear Algebra, SIAM
- [10] Seberry J., Wysocki B.J., Wysocki T.A. 2005. On some applications of Hadamard matrices, Metrika, Volume 62, Numbers 2-3
- [11] Wallis W.D., Wallis J. 1969. Equivalence of Hadamard matrices, Israel Journal of Mathematics, Volume 7, Number 2
- [12] Yarlagadda R.K.R., Hershey J.E., 1997. Hadamard Matrix Analysis and Synthesis, Kluwer Academic Publishers, USA

