

# FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİK'TE AKADEMİK ARAŞTIRMALAR



EDİTÖR

Prof. Dr. Zeki YILDIRIM

gece  
kitaplığı

**FEN BİLİMLERİ VE  
MATEMATİK'TE AKADEMİK  
ARAŞTIRMALAR**

**Yayın Koordinatörü • Yaşar HIZ**  
**Genel Yayın Yönetmeni • Aydın ŞİMŞEK**  
**Baş Editörler • Prof. Dr. Hasan BABACAN**  
Prof. Dr. Tanja SOLDATOVIĆ  
Doç. Dr. Nihada DELOBEGOVIĆ DZANIĆ  
**Editör • Prof. Dr. Zeki YILDIRIM**  
**Kapak Tasarım • Begüm Pelin TEMANA**  
**İç Tasarım • Begüm Pelin TEMANA**  
**Sosyal Medya • Betül AKYAR**

**Birinci Basım • © NİSAN 2018 / ANKARA**  
**ISBN • 978-605-288-385-3**

**© copyright**

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

### **Gece Kitaplığı**

**Adres:** Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak

Ümit Apt No: 22/A Çankaya/ANKARA

**Tel:** 0312 384 80 40

**web:** [www.gecekitapligi.com](http://www.gecekitapligi.com)

**e-posta:** [gecekitapligi@gmail.com](mailto:gecekitapligi@gmail.com)



### **Baskı & Cilt**

Bizim Büro Matbaa

Sanayi 1. Cadde Sedef Sk. No: 6/1

İskitler - Ankara

**Sertifika No:** 26649

**Tel:** 0312 229 99 28

**FEN BİLİMLERİ VE  
MATEMATİK'TE AKADEMİK  
ARAŞTIRMALAR**



## İÇİNDEKİLER

<b>Biyoloji Çalışmaları</b> .....	7
SUCUL CANLILARIN EKOTOKSİGONENOMİK ARAŞTIRMALARDAKİ YERİ.....	9
LATHYRUS TÜRLERİNİN TARIMSAL POTANSİYELİ ve BİYOLOJİK AKTİVİTESİ: DERLEME .....	37
BTEA İLE MODİFİYE EDİLEN KULA VOLKANİTİ ÜZERİNE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ .....	55
<b>Fizik Çalışmaları</b> .....	69
2-(2-(3-NİTROFENİL)HİDRAZONO)-5,5- DİMETİLSİKLOHEKSAN-1,3-DİON MOLEKÜLÜNÜN SPEKTRAL VE MOLEKÜLER YAPI ÇALIŞMALARI .....	71
KARBON-KATKILI ELMAS-BENZERİ BOR NİTRÜR (P-BN) BİLEŞİKLERİNİN İLK-PRENSİPLERLE İNCELENMESİ.....	91
<b>Matematik Çalışmaları</b> .....	105
KANTOROVİCH TİPLİ BAZI LİNEER POZİTİF OPERATÖRLERİN YAKLAŞIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ .....	107
ÇOKLU KESİRLİ MERTEBEDEN DİFERANSİYEL DENKLEM SİSTEMLERİNİN KALİTATİF ANALİZİ, ANALİZDEKİ BAZI ÖZEL DURUMLAR VE UYGULAMASI: AV-AVCI MODELİ.....	127
<b>İstatistik Çalışmaları</b> .....	159
SONRADAN TABAKALAMA VE TARAMA YÖNTEMİ: 2008 TÜRKİYE NÜFUS VE SAĞLIK ARAŞTIRMASI VERİSİNE UYGULAMASI.....	161



---

## **Biyoloji Çalışmaları**

---





# SUCUL CANLILARIN EKOTOKSİGENOMİK ARAŞTIRMALARDAKİ YERİ

## THE PLACE OF AQUATIC ORGANISM IN ECOTOXIGENOMIC RESEARCHES

Güllü KAYMAK<sup>1</sup>, Harika Eylül ESMER DURUEL,  
Şeyma TARTAR KIZILKAYA

### ÖZET

Genomik teknolojilerinin hızla gelişmesi ve ekolojik risk değerlendirilmesinin artan önemi nedeniyle “ekotoksikogenomik” terimi, omik çalışmaların (transkriptomik, proteomik, metabolomik ve epigenomik) ekotoksikolojik alanlara entegrasyonunu tanımlamak için ortaya çıkmıştır. Ekotoksikogenomik, ekolojik risk değerlendirmesinde fayda sağlayan, çevresel toksisite hakkında bilgi vermek üzere ekolojik organizmalardaki tüm gen veya protein ifadesinin incelenmesi olarak tanımlanır. Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı’nın toksisite testi kılavuzunda belirtilen sudaki çevresel toksisiteyi incelemek ve bununla birlikte ekotoksikoloji odaklı genomik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen araştırmalar için seçilen birçok sucul canlı türü vardır. Bu derlemenin amacı, sucul canlılarda biyolojik belirteçleri ve ilgili toksisite durumlarını tanımlayarak, ekotoksikolojide genomik yaklaşımların potansiyel faydalarını göstermektir. Bu yaklaşımlar, olumsuz fenotipik sonuçların belirli gen fonksiyonları ile ilişkilendirilebilmesini aynı zamanda sucul ekotoksikolojinin işleyişini anlamada faydalı biyobelirteçlerin keşfine olanak sağlar. Ayrıca, sucul ekotoksikoloji araştırmaları sırasında karşılaşılan ana zorluk hem karasal hem de sucul model organizmaların paralel kullanılmasının gerekliliğidir. Çevresel açıdan önemli bir organizmada gen ekspresyon profillemesini araştırmak, ekotoksikogenomik çalışmalara önemli bir destek sağlar.

**Anahtar Kelimeler:** Genomik, Proteomik, Metabolomik, Sucul canlılar

### ABSTRACT

Due to the rapid development of genomic technologies and the increased prevalence of ecological risk assessment, the term “ecotoxicogenomics” has emerged to describe the integration of omics studies (transcriptomics, proteomics, metabolomics and epigenomics) into ecotoxicological areas. Ecotoxicogenomics is defined as the examination of all gene or protein expression in ecological organisms to provide information on environmental toxicity, which is useful in assessing ecological risk. There are a number of aquatic species selected for investigations

1 Sorumlu Yazar, e-mail: gullukaymak@gmail.com Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Göztepe Kampüsü, İstanbul

into the environmental toxicity of water as specified in the Organization for Economic Co-operation and Development’s toxicity test guide, along with studies conducted using genomic methods based on ecotoxicology. The purpose of this review is to demonstrate the potential benefits of ecotoxicology genomic approaches by identifying biological markers and related toxicity states in aquatic organisms. These approaches allow the discovery of negative phenotypic results associated with specific gene functions as well as the discovery of biomarkers useful in understanding the functioning of aquatic ecotoxicology. In addition, the main difficulty encountered during aquatic ecotoxicology surveys is the necessity for parallel use of both terrestrial and aquatic model organisms. Investigating gene expression profiling in an environmentally important organism is an important support for ecotoxicogenomic studies.

**Keywords:** Genomics, Proteomics, Metabolomics, Aquatic Organisms

## GİRİŞ

Son zamanlarda, “ekotoksikogenomik” terimi ekotoksikolojik araştırmalarda toksikogenomik yöntemleri tanımlamak için kullanılmaya başlanmıştır (Bartosiewicz ve ark., 2001 ; Snape ve ark., 2004; Miracle & Ankley, 2005; Iguchi ve ark., 2006; Watanabe & Iguchi, 2006). Sucul canlılarda kimyasal toksisite mekanizmaları ve potansiyel biyolojik belirteçler henüz tam olarak belirlenmemiştir (Altshuler, 2011). Temel olarak, çevresel kirleticiler, bir organizmada genetik ifade profillerini değiştirebilir, örneğin; biyotıp alanında, gen ekspresyonu çoğu durumda toksik maruziyet nedeniyle doğrudan veya dolaylı olarak değişir (Nuwaysir ve ark., 1999). Toksik maruziyetin derecesine ve süresine bağlı olarak, genetik değişiklikler, “uyum başarısı” (sağkalım ve çoğalma) ya da “genotoksik hastalık sendromu” (Kurelec, 1993) değişikliklerine neden olan geçici toksikolojik sonuçlar doğurabilir. Sucul organizmalar üzerine etkileri çalışılmış endokrin bozucu kimyasallardan olan 17 Beta estradiol (E2); balıklarda çoğalmayı düzenler ve kontrol ederken, anormal yüksek seviyeleri teleostlarda östrojenin redoks tepkimesi ile serbest radikal ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna, dolayısıyla oksidatif strese neden olabilir (Seacat ve ark., 1997). Aynı maddenin DNA hasarını tetikleyen genotoksik etkileri de bulunmaktadır (Maria ve ark., 2008; Rempel ve ark., 2008; Rempel-Hester ve ark., 2009; Thilagam ve ark., 2010). Benzer araştırmalar, toksik maddelere maruz kalan hayvanlarda genotipe bağlı etkileri göstermiştir (Oakshott, 1976; Hawkins ve ark., 1989; Schat & Ten Bookum, 1992).

Balık gibi oksijen tüketen organizmalar üzerinde, reaktif oksijen türleri (süperoksit anyon radikalleri, hidrojen peroksit, ve hidroksil radikalleri (Valavanidis ve ark., 2006; Velkova-Jordanoska ve ark., 2008; López-López & Sedeño-Díaz, 2011; Lushchak, 2011; Bartoskova ve ark., 2013; Faggio ve ark., 2016; Hamilton ve ark., 2017))’nin aşırı ifadesi ile oksidatif stres yaratan

ksenobiyotiklerin kartopu misali sucul ortamlarda artışları büyük endişeye neden olmaktadır (Fazio ve ark., 2014; Pagano ve ark., 2017; Sehonova ve ark., 2017). Bu yoğun ROS üretimi, hücrel işlev bozukluğuna; hücre zarı oksidasyonuna, mitokondride lezyonlara sebep olduğu gibi; protein ve DNA hasarına ya da kinazlar ve kaspaz kaskadları (Miao & Clair, 2009) ile hücrel enzimatik aktivitelerin baskılanmasına sonuç olarak da mutlak hücre ölümüne neden olabilir. Sucul canlılarda antioksidant sistem, ROS üretimini ve uzaklaştırılmasını düzenler (ana kaynak). Bu sistem endojenik antioksidant enzimler (süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon peroksidad (GPx), katalaz (CAT), glutatyon reduktaz (GR), ve glutatyon-S-transferaz (GST)) ve savunmanın ilk hattı olan enzimatik olmayan antioksidantlardan (indirgenmiş glutatyon (GSH), askorbat, vitamin C ve E, beta-karoten ve sitosolde ya da hücre dışı sıvıda da bulunan proteinler) oluşur (Zhang ve ark., 2004; Martínez-Álvarez ve ark., 2005). SOD enzimi (SOD1 (bakır/çinko-SOD; CuZn-SOD), SOD2 (mangan-SOD; Mn-SOD) ve/ya da SOD3 (EC-SOD; SOD1'in hücre dışı formudur)) ROS'a karşı ilk ve en önemli antioksidant enzimdir (Nakano ve ark., 1995; Zelko ve ark., 2002; Zelko ve Folz, 2004; Miao ve Clair, 2009). CAT, hidroksil radikallerinin toksisitesini zayıflatabiliyorken (Zhang ve ark., 2004), GSH-bağımlı enzimler olan GPx, GST ve GR peroksitlerin hasarını nötralize edebilmektedirler (Kaushik & Kaur, 2003). GSH en bol düşük molekül ağırlıklı tiyoldür ve ROS'a karşı temel savunma hattı olarak kabul edilir (De Leve ve Kaplowitz, 1991; Deneke, 2000; Wu ve ark., 2004). Bu neden ile GSH düzeylerindeki değişikliklerin değerlendirilmesinin hücrel antioksidan yanıtın iyi bir göstergesi olduğu gösterilmiştir (Jin ve ark., 2010).

Çevresel stres etmenlerine maruz kalan sucul canlılarda, üremede önemli miktarda düşüşler (Hebert & Crease, 1983), vertikal hareketlilikte ve davranışta anomalliler ve nihayetinde fenoplastite gibi sonuçlar gözlenmiştir (Stich & Lampert, 1984; Dawidowicz & Loose, 1992; Gerhardt ve ark., 2005; Tollrian, 1993). Bu abiyotik ve biyotik stres faktörlerine; kimyasal maddeler, endokrin bozucular, asitlik, tuzluluk, kalsiyum seviyeleri, hipoksi, radyasyon, bakteriyel patojenler, predatörler ve parazitler örnek verilebilir (Colbourne ve ark., 1997). En bilinen endokrin bozuculardan 4-Nonilfenol (4-NP) ve bisfenol A (BPA)'nın; CAT, SOD, GSH, GPx ve GR gibi antioksidan enzimlerin aktivitelerini inhibe ederek ROTların artırılmasıyla ilişkilendirilmiştir (Jayakanthan ve ark., 2015; Park, 2015). Henüz bunların enzimatik işlevleri nasıl engelleyebildikleri çok bilinmemektedir. Ancak görünüşte 4-NP, maksimum inhibisyon etkisi gösteren SOD için daha kararlı etkileşimler sunmaktayken, BPA CAT'a karşı yüksek afiniteye sahiptir (Jayakanthan ve ark., 2015). Başka bir örnekte, Benzo(a)piren (B[a]P)'e maruz kalmada, metabolitlerine (Benzo(a)piren [B(a)P] diolepoksit, B[a]P-3-fenol, B[a]P-kinon) bağlı olarak artan ROS üretimi oksidatif stres oluşturabildiği belirtilmiştir (Xu ve ark., 2005). Deniz medakası *Oryzias melastigma*'nın juvenil formlarının doku ve

organlarında elektron redoks döngüsü sebebiyle DNA, RNA ve proteinler intraselüler makromoleküllere dönüşebilir; aynı zamanda antioksidan sistem aktivitesinde ve DNA hasarında bir azalma meydana gelebilir (Kim ve ark., 2014). Bu nedenle, ksenobiyotiklerin, antioksidan enzimlerinin transkripsiyon oranlarına yansıyan, faz I ve II gen ekspresyon modellerinin diferansiyel modülatörleri olduğu söylenebilir (Sarkar ve ark., 2016).

Balık akuakültüründe genellikle maskülinizasyonu başlatmak için kullanılan yapay androjenik 17alfa-Metilttestosteron (MT)'un yüksek konsantrasyonlarda, SOD, CAT ve GST'nin transkripsiyon sonrası seviyelerde etkinliğini azaltmak için oksidatif stresi tetikleyebilir (Golan & Levavi-Sivan, 2014; Shen ve ark., 2015). Bununla birlikte, MT transkripsiyonel seviyelerde, sod ve cat genlerinin ekspresyonunu regüle edebilir. Aynı zamanda GR ve GPx1 transkriptlerini etkilemeksizin gst genini de regüle edebildiği bilinmektedir (Zheng ve ark., 2016). Jin ve arkadaşları (2010) tarafından tamamlanan genotoksisite profillemesinde, çeşitli konsantrasyonlarda Atrazin pestisitine maruz bırakılan *Danio rerio*'nun karaciğer dokusunda sod1, sod2, cat ve gpx genlerinin yeniden düzenlendiği ortaya konulmuştur (Jin ve ark., 2010). GPx'in mRNA seviyelerinin regülasyonu, ROS sentezini arttıran mitokondriyal solunum hızlarının artmasına neden olan mitokondriyal membran çoklu-doymamışlığının etkisiyle lipid peroksidasyon ürünlerinin yükselmesine bağlı olarak GPx aktivitesinin artmasına bir tepki olabilir (Oliva ve ark., 2010; Afifi ve ark., 2015). Karaca ve ark. (2014), yüksek miktarda organoklorlu pestisit kirliliğinin bulunduğu ortamdaki aynı türün karaciğerinde yüksek GST, Se-GPx, CAT, SOD-1, -2 ve CYP1A aktivitesinin gsr, gpx, cat ve sod genlerinin regülasyonu ile oluştuğunu bildirmiştir. Bu durum, antioksidan enzimlerinin ve CYP1A'nın transkripsiyon sırası ve sonrasındaki yanıtların arasında ters bir korelasyon olduğunu gösterir (Nahrgang ve ark., 2010; Karaca ve ark., 2014). Gen ekspresyonu ve antioksidan enzim aktiviteleri arasındaki bu ters davranış, enzimin antioksidan geninin belirtilen alt türüne karşı farklı izoenzimlerinin varlığına bağlı olabilir (Sun ve ark., 2014). Bunun dışında, bir antioksidan enzimin mRNA seviyeleri, o anı temsil ettiğinden enzimin antioksidan aktivitesine karşın enzim aktivitesi, translasyon sonrası seviyelerde de modüle edilebilir (Craig ve ark., 2007). Dolayısıyla, bir genin daha fazla düzenlenmesi, uyarılmış veya geliştirilmiş bir sistemin bir işareti değildir (Abo-Al-Ela ve ark., 2017).

Genomik yöntemler ekolojiyi ve evrimsel biyoloji çalışmalarını kolaylaştırabilir ve böylece temel bilgi edinilebilir. Çevre ve insan sağlığı üzerindeki kimyasal etkilerle ilgili konuların bir bütün halinde ele alınmasına olanak sağlayabilir. Ekolojik performansla göre düzenlenen gen lokuslarının tanımlanması; ekolojik performansla ilgili özelliklerin fonksiyonel analizi; birey, nüfus, toplum ve ekosistemin çevreye verdiği yanıtları değerlendirmek; ekolojik performansla bağlı özellikler arasındaki

genetik çeşitliliğin derecesini ve önemini incelemek ekotoksikogenomik'in temel hedefleri arasındadır (Snape ve ark., 2004).

Ekolojik önemi göz önüne alarak, mikrodizileri de içeren omik teknolojileri, çoklu gen lokusundaki popülasyonlar arasındaki moleküler varyasyonun hızlı bir şekilde ölçülmesini sağlar (Snape ve ark., 2004). Genetik varyasyonun ekolojik performans üzerindeki etkisini; yapısal lokuslara karşı düzenleyici ve regresyonda uzaysal ve zamansal değişkenlik derecesini; lokus sayılarını ve bunların yerlerini; genomik dağılım ve topluluk yapısını ve çevresel değişimin etkisini incelemek için İngiltere'de, Doğal Çevre Araştırma Konseyi (NERC) Çevresel Genomik Programı kurulmuştur. Çevresel olarak kontamine olmuş alanlarda, omik teknolojiler aşağıdaki gibi önemli konuları araştırmak için de kullanılabilir: indüklenebilir genler ve bunların işlevleri; çevresel değişime tepki olarak gen ifadesinde çeşitlilik var mıdır; varyasyon uyarlanabilir mi; ekosistem, topluluk ve nüfus düzeyinde genetik varyasyon aracılı moleküler dönüşümlerin sonuçları nelerdir?

Ekotoksikogenomik yöntemler, ağır metaller ve kalıcı organik kirleticiler gibi çevresel stres faktörlerinin ekolojik olarak ilgili organizmalarda toksisiteye neden olabileceğini ve ekosistemdeki olumsuz etkilerine ilişkin bilgiyi daha iyi anlamak ve geliştirmek için kapsamlı bir inceleme yapılmasını kolaylaştırabilir (Boverhof & Gollapudi, 2011). Bu derlemenin temel amacı; genomik (veya mRNA-transkriptomik), proteomik, metabolomik analizler ve son zamanlarda ortaya çıkan epigenetik teknoloji de dahil olmak üzere yaygın olarak kullanılan omik temelli teknolojilerin (örn., cDNA mikroarray, yüksek yoğunluklu oligonükleotid dizileri, yüksek verimli pirosekuanslama, 2D jel elektroforezi, flüoresan fark jel elektroforezi, ProteinChip, SELDI ve nükleer manyetik rezonans) sucul ortamdaki ekotoksikoloji çalışmalarındaki uygulamalarını bir araya getirmektir.

## **1. Genomik (Transkriptomik) Teknolojisinin Ekotoksikogenomik Uygulamaları**

Bir canlının belirli bir seviyedeki kirleticiye maruz kalmasının ardından, gen ifadesi açısından hangi değişikliklerin meydana geldiği RNA düzeyinde gen ekspresyonunun araştırılması ile belirlenir. Bunun için en iyi yöntem mikrodizilemedir. İki önemli mikrodizileme yöntemi, cDNA oligonükleotid mikrodizisi ve Affimetrix gen çipidir. Ekotoksikolojiye uygulanan DNA mikrodizileri; birkaç düzine seçilmiş ticari cDNA bulunan naylon membranlardan (Morgan ve ark., 2005; Larkin ve ark., 2007; Park ve ark., 2014), doğrudan doğruya bir cam slayt gibi katı bir destek üzerine sentezlenen binlerce oligonükleotidden oluşabilen yüksek yoğunluklu dizilere kadar geniş bir yelpazeden oluşmaktadır (Carney ve ark., 2006; Santos ve ark., 2007; Wang ve ark., 2008). Bugüne kadar

ticari yüksek yoğunluklu oligonükleotid mikrodizileri, büyük oranda su piresi (*Daphnia sp.*), zebra balığı (*Danio rerio*), kurbağa (*Xenopus laevis*) ve golyan balığı (*Pimphales promelas*) gibi önemli dizi bilgileri bulunan tanınmış model organizmalarla sınırlanmıştır. Diğer türlerin genomları tamamen dizilenmemesine rağmen, ekotoksosite testi için diğer model organizmaları ve yok olma ile karşı karşıya olan türleri incelemek için DNA mikrodizileri geliştirilme çalışmaları devam etmektedir (Heckmann ve ark., 2006; Poynton ve ark., 2007; Watanabe ve ark., 2007; Connon ve ark., 2008; Garcia-Reyero ve ark., 2008).

Örneğin, propikonazol pestisitinin toksisite yolağını aydınlatmak için *Daphnia magna*'nın ilk geliştirilen cDNA mikrodizisi başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Soetaert ve ark., 2006). 1 µg/mL propikonazole maruz bırakıldıktan 4 gün sonra, vitellogenin geni bastırılmış, bu da oosit olgunlaşmasının etkilenmiş olduğunu düşündürmüştür. Vitellogenin mRNA'sı, suda yaşayan omurgasız hayvanlarda kronik üreme etkilerinin erken uyarı biyobelirteçleri olarak düşünülebilir (Soetaert ve ark., 2006). Farklı stres faktörlerine maruz kalan maruz kalan balıklarda miRNA ekspresyonunda birçok değişime neden olduğu bilinmektedir (Cohen ve ark., 2008; Dore ve ark., 2008; Yu ve ark., 2010; Cohen & Smith, 2014). E2 ile muamele sonrası zebra balığı dokularında farklı miRNA ekspresyon kalıpları gözlenirken (Cohen ve ark. 2008), karaciğer dokusunda belirgin bir downregülasyon gözlenmiştir (Cohen & Smith, 2014). Zebra balığı karaciğerindeki yaygın miRNA baskıları, öncüllerinin terminal döngü dizilerindeki yüksek guanin içeriği ile ilişkilidir (Cohen ve ark., 2017a, 2017b). Bu bulgular muhtemelen balık üretimini ve östrojenle düzenlenen diğer biyolojik işlemleri etkileyebilecek östrojen miRNA guanin adüktlerinin oluşumuna öncülük etmektedir. RNA'nın bu endojen kodlanmayan bölümlerinin, östrojen tarafından kontrol edilen sağlam düzenleyici ağlara dahil edildiği düşünülmektedir (Cohen & Smith, 2014).

Kadmiyum, bakır (Cu) ve çinkoya sublethal dozlarda maruz kalan *Daphnia magna*'da cDNA mikrodizisi kullanılarak metal toksisite çalışması gerçekleştirilmiştir (Poynton ve ark., 2007). Bunun sonucunda, her bir metale yönelik farklı ifade şekillerinin ve metalotiyoininler ve ferritin mRNA da dahil olmak üzere bazı biyobelirteçlerin tanımlandığı belirtilmiştir. Buna ek olarak, miRNA-202, çevresel değişikliklere yanıt olarak gen regülasyonundan sorumlu olarak düşünülebilir (Kure ve ark., 2013). Zebra balığı içinde, farklı bir şekilde ifade edilen miRNA'lar, ortamdaki ağır metal Cu maruziyetinden sonra bir doz cevabı şeklinde gözlenmiştir; toksik madde konsantrasyonu arttıkça miRNA ifadesinin sayısında farklılıklara gözlemlenmiştir, bu da amplifiye Cu düzeylerinin hücresel yanıt üzerinde daha büyük bir etki yarattığını göstermiştir (Wang ve ark., 2013). Her deregülasyon edilmiş miRNA, karşılık gelen hedef

mRNA'ları ile ters orantılıdır (Sood ve ark., 2006). Cu, nöronal protein kodlayan genlerin ekspresyonunu değiştirebildiği gibi, normal koku işlevini de bozabilir ve gözlenen miRNA'ların heterojen ifade modelini açıklayan, bozulmuş kemo-duyu işleviyle bağlantılı olabilmektedir (Tilton ve ark., 2008; Baldwin ve ark., 2011). *D. magna* da kaplama ajanlarının (gümüş nitratla ( $AgNO_3$ ) ve sitrat kaplı polivinilpirolidon (PVP)-gümüş nanopartiküller (AgNPs)) nanotoksitesisi ve spesifik biyomarkırlara etkilerini araştırmak için 15k oligonükleotit mikrodizisi kullanılmıştır (Poynton ve ark., 2012). Mikroarray verileri AgNPs ve  $AgNO_3$ 'e karşı farklı ifade şekilleri göstermiştir, buda farklı toksisite modlarını gösterir. AgNP'ler; biyolojik süreçleri, özellikle protein metabolizmasını ve sinyal iletimini etkilerken,  $AgNO_3$  duyu gelişim süreçlerini bastırır. Sadece PVP-AgNP'ler metal ve DNA onarımıyla ilişkili genleri upregüle edebilir. Metalotiyonein (MT) ve DNA hasar onarımı (REV1) geni de dahil olmak üzere PVP-AgNP'lere özgü biyolojik belirteçler, çevresel tespit için yararlı olabilir (Poynton ve ark., 2012).

İncelenen stres faktörlerinden bağımsız olarak, transkriptomiklerin en belirgin kullanımı, çeşitli stresörlerin yan etki yarattığı veya modüle ettiği mekanizmaların (enerji metabolizması, protein metabolizması, hücre döngüsü, hücre iskeleti organizasyonu, bağışıklık/inflamatuar süreçleri, hücre dışı matriks gelişimi vs.) anlaşılmasını sağlamaya yöneliktir (Williams ve ark., 2006; Santos ve ark., 2007; Yeung ve ark., 2007; Boverhof & Gollapudi, 2011). Ekotoksikogenomik çalışmalar, belirli bir strese maruz kalma ile modüle edilen spesifik transkriptleri tanımlamak ve farklı olarak ifade edilen genler tarafından temsil edilen biyolojik fonksiyonları ve yolları anlamak için genom açıklamalarına büyük ölçüde güvenir. Ancak tüm transkriptomik çalışmalar, bir stres faktörüne maruz kaldıktan sonra gözlemlenen çok sayıda ve çoğunlukla farklı olan yanıtları anlamaya yönelik olarak mevcut literatürde bulunan bilgilere dayanmak zorundadır (Denslow ve ark., 2004; Soetaert ve ark., 2006; Villeneuve ve ark., 2007; Garcia-Reyero ve ark., 2008; Villeneuve ve ark., 2008; Poynton ve ark., 2012; Dong ve ark., 2013; Jeong ve ark., 2013).

Transkriptomik araştırmalar, stres kaynaklarına karşı oluşan adaptif veya telafi edici yanıtların değerlendirilmesini arttırmaktadır (Lam ve ark., 2006; Volz ve ark., 2006; Villeneuve ve ark., 2007). Transkriptomik cevaplar, tahmini ekolojik risk değerlendirmesi için bir temel olarak kullanılacak olursa, adaptif yanıtları olumsuz olanlardan ayırt etme becerisi kritik önem taşır. Toksikogenomik araştırmacılar, fenotipik değişimler ile moleküler seviyedeki değişikliklerin organizasyonun daha yüksek seviyelerindeki sonuçlarıyla bağlantılı hale getirme ihtiyacını açıkça fark ettiler. Ekotoksikolojide mekanik olarak yönlendirilmiş transkriptomik çalışmaların çoğunda apikal son noktalar bulunmaktadır. Örneğin, *Daphnia magna*'da yapılan ça-



lışmaların birinde embriyo anomalileri ve karapaks uzunluğu (Soetaert ve ark., 2007), diğesinde ise popülasyon büyüme oranlarına kadar ilerlemiştir (Connon ve ark., 2008). Laboratuvar çalışlarında kullanılan model organizmalarda, gen fonksiyonu analizleri için çok çaba sarf edilmektedir. Genetik organizma modellerinde (örn., *Saccharomyces cerevisiae*, *Caenorhabditis elegans*, *Drosophila* ve *Danio rerio*) gen fonksiyonları mutantların, transgenik organizmaların fenotipik karakterizasyonu üzerinde ortak teknikler kullanılarak analiz edilebilir (Knockdown veya gen sessizleştirme, knockout ve tersine genetik yöntem gibi) (Martyniuk & Trudeau, 2009; Hardy ve ark., 2010; Kato ve ark., 2011). Model organizmalar ile yapılan ekotoksikogenomik odaklı araştırmalarda bu tekniklerle elde edilen sonuçlar, ekolojik organizasyonun daha yüksek seviyelerindeki organizmalarda karşılaştıkları zorlukların üstesinden gelmelerine yardımcı olabilirler.

## 2. Proteomik Teknolojisinin Ekotoksikogenomik Uygulamaları

Proteomik, bugüne kadar ekosistem değerlendirmesinde uygulanan omik yaklaşımların en yaygın kullanılanıdır (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Proteomik çalışmalar, yayınlanmış ekotoksikoloji odaklı “omiks” araştırmasının yaklaşık %10-15’ini oluşturmaktadır. Proteomik çalışmaların çoğu balıklar ve midyeler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Proteomik temelli ekotoksikoloji, bugüne kadar mekanik araştırmaya yönelik transkriptomik temelli ekotoksikoloji çalışmalarının aksine, çoğunlukla protein ifade işaretleri (PES) olarak anılan parmak izlerinin tanımlanmasına olanak sağlar. PES tanımlaması için kullanılan en yaygın analitik teknik, ProteinChip teknolojisi ve genelde retentat kromatografisi-kütle spektrometresi (RC-MS) olarak bilinen SELDI kütle spektrometresidir (Wetmore, 2004). Bir diğeri ise, iki boyutlu jel elektroforezi ve matris destekli lazer deiyonizasyonu (MALDI) tabanlı kütle spektrometresidir. PES tanımlamaya yönelik iki boyutlu jel elektroforezini (2-DE) kullanan birçok çalışma, farklı kimyasal işlemlere maruz bırakılmaların jellerde farklı lekelenme modelleriyle sonuçlandığını göstermiştir (Shepard ve ark., 2000; Rodríguez-Ortega ve ark., 2003; Shrader ve ark., 2003). Bu çalışmalar, belirli bir strese maruz kalmanın eşsiz bir protein ekspresyon profili sağlayacağı hipotezi için temel destek sağlamasına rağmen, 2-DE’nin teknik tekrarlanabilirliği ile ilişkili sınırlamalar, tekniğin çevresel veya laboratuvar için geniş uygulamalara yönelik önemli bir engel oluşturduğu anlamına gelmektedir (Hogstrand ve ark., 2002).

Günümüzde, yayınlanan kanıtların büyük kısmı, en azından kontrollü laboratuvar koşullarında, çeşitli stres faktörlerine maruz kalmaların çeşitli örnek türlerindeki proteomik profillere dayalı olarak ayırım yapılabileceğini göstermektedir. Örneğin, Çin karidesinde (*Fenneropenaeus chinensis*) hipoksi ile strese maruz kalmanın sonucu olarak 33 farklı protein tanımlan-

mıştır (Jiang ve ark., 2009), dev kaplan karidesinde (*Penaeus monodon*) yapılan bir çalışmada, antibiyotiklerin hemolenf protein ekspresyonu yolağı üzerine bağışıklık uyarılma seviyesinde etkisinin ortaya çıktığı gösterilmiştir (Silvestre ve ark., 2010). Besinlerle birlikte probiyotik uygulamasının etkisi gökkuşuğı alabalığı ve morina balıklarında bağışıklık sisteminde ilginç sonuçlara neden olduğu bildirilmiştir (Brunt ve ark., 2008; Sveinsdóttir ve ark., 2009). Kimyasal olarak uyarılan protein ekspresyon cevabının değerlendirilmesiyle ilgili toksikolojik çalışmalar Atlantik somonu (Nøstbakken ve ark., 2012), gökkuşuğı alabalığı (Albertsson ve ark., 2007), morina (Larsen ve ark., 2006; Karlsen ve ark., 2011) ve yakın zamanda bir model olarak seçilmiş olan ender rastlanan (*Gobiocypris rarus*) balıklarında bildirilmiştir (Zhong ve ark., 2005; Wei ve ark., 2008; Fang ve ark., 2010). Esas olarak, insan sağlığına yansımaları olan deniz çiftlik organizmalarının büyümesini, üremesini ve sağlığını etkileyen çevresel kirleticilere odaklanmış, bu raporlar sadece toksisite mekanizmalarını anlamaya çalışmakla kalmayıp aynı zamanda çevresel izleme ve risk değerlendirmesi için potansiyel biyobelirteçleri de keşfetmeye çalışmaktadır.

*D. magna*'da As (III), As (V) ve Cd gibi toksik ağır metallerin ve bunların ikili karışımlarının etkisi iki boyutlu jel elektroforezi (2-DE) teknolojisi ile proteomik profillemeye kullanılarak yeni protein biyobelirteçleri keşfedilmiştir (Le ve ark., 2013). Sonuçlar 117 tamamen değiştirilmiş proteinin, sucul ekosistemdeki ağır metalleri algılamak için protein biyolojik belirteçleri olarak tanınabileceğini ortaya koymuştur. Aynı zamanda, *D. magna*'da ağır metallerin ikili karışımlarının, tek tek metallerin proteomik profillerinin basit toplamından ziyade bir şekilde moleküler etkileşimli karmaşıklığı sunduğunu ileri sürmüştür (Choi ve ark., 2014; Rainville ve ark., 2014). Çevresel kirleticilerle maddeler ile yapılan proteomik çalışmaları arasında, *Ruditapes decussates* türü istiridyelerde kadmiyum (Chora ve ark., 2009), NP (nonilfenol) (Chora ve ark., 2010), ve p, p-diklorodifenil-dikloroetilen (DDE) maruziyeti: zebra midyelerinde (*D. polymorfa*) benzo (a) piren maruziyeti (Riva ve ark., 2011); Mavi midyelerde (*Mytilus edulis*) Poliklorlubifeniller (PCBs), Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve ağır metallerin maruziyeti (Knigge ve ark., 2004; Olsson ve ark., 2004); *Mytilus galloprovincialis* ve *Ruditapes decussates*'da klindrospermopsin (CYN) maruziyeti (Puerto ve ark., 2011) ve mavi midyelerde ham petrol maruziyeti (Manduzio ve ark., 2005; Jonsson ve ark., 2006; Tognolini ve ark., 2006) görülmektedir.

Bugüne kadar toplanan sonuçlar, PES'in farklı stres profili olan bölgeler arasında ayırım yapmak için kullanılabilirliği fikrini geniş ölçüde desteklemektedir. Laboratuvar ve arazi çalışmalarında gösterilen, proteomik parmak izinin ayırt edici özelliklerinin sonuçta risk değerlendirmesinde yararlı olup olmayacağı bilinmemektedir (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Bugüne kadar, ana bileşen analizi (PCA), kısmi en küçük kareler diskri-

minant analizi (PLS-DA) gibi istatistiksel testler veya çok değişkenli analiz ile tanımlanan belirli PES veya proteomik temelli sınıf ayırım modelleri olup olmadığını inceleyen herhangi bir çalışma ile karşılaşmamıştır. Birkaç proteomik temelli ekotoksikoloji çalışması, PES'nin zaman ya da stres faktör konsantrasyonunun/şiddetinin bir fonksiyonu olarak ne derece değiştiğini incelemiştir. Ancak sıcaklık, yaşam alanı kalitesi, diyet, yırtıcı/av veya konak/parazit ilişkileri gibi karmaşık çevresel değişkenlerin etkisi incelenmemiştir.

### 3. Metabolomik Teknolojisinin Ekotoksikogenomik Uygulamaları

Metabolomik yaklaşım, “omiks” yaklaşımları arasında ekotoksikolojiye en az uygulanan yöntem olmuştur. Transkriptomikler ve proteomikler, bir örnekteki transkriptlerin veya proteinlerin tamamlayıcısını inceler. Metabolomik ise, biyolojik örneklerde küçük molekül metabolitlerinin tamamlayıcısı ile ilgilenir (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Metabolomik çalışmalar, yayınlanmış ekotoksikogenomik çalışmaların yaklaşık %5'ini oluşturmaktadır. Bunların çoğunda birincil analitik teknoloji olarak nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bununla birlikte, kütle spektrometresi (MS) tabanlı çevresel metabolomik çalışmalar literatürde de görülmeye başlamıştır (Ralston-Hooper ve ark., 2008; Park ve ark., 2013; Yoo ve ark., 2014). Proteomikse benzer şekilde, ekometabolomik çalışmaların çoğu ya laboratuarda ya da arazide farklı türde kimyasal stres faktörlerine maruz kalan organizmalar için farklı metabolik profillerin gözlemlendiğine işaret etmeye odaklanmıştır (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Çok değişkenli model tanıma analizleri, genellikle spektrumlar arasındaki karmaşık farklılıkları değerlendirmek için kullanılır. Bu nedenle, çeşitli türler ve stres faktörleri ile yapılan çalışmalar, metabolit profilleri kullanarak gruplar arasında ayırım yapabilme ve biyolojik belirteç görevi görebilecek belirli metabolitleri tanımlama becerisini göstermiştir. Bununla birlikte bugüne kadar, çeşitli maruz kalma veya etkileri tanımlamak veya sınıflandırmak için kullanılmak üzere “metabolik parmak izleri” kütüphaneleri geliştirmeye yönelik herhangi bir çabanın farkında değiliz.

Bir kimyasal maruziyetle değiştirilen veya farklı (kirletilmiş) ortamlardan maruz kalan popülasyonlar arasında farklılık gösteren spesifik metabolitler belirlenebilir olduğunda, metabolomik çalışmaların da mekanik bilgi üretme potansiyeli vardır (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Metabolizma verilerine dayanılarak, mekanizmaların çıkarılmasına yönelik geçici girişimlerin başarılı olamayacağı yönünde uyarılar var (Bundy ve ark., 2007). Örneğin, istisnai bir araç olarak *D. magna*'da yüksek verimli, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi tabanlı metabolomik yani direkt infüzyon Fourier dönüşümü iyon siklotron rezonans kütle

spektrometresi (DI FT-ICR MS) 'nin etkin bir yaklaşımı kurulmuştur (Taylor ve ark., 2009). Bakır, bu tekniği, katmanlı risk değerlendirmesi içindeki kimyasalları taramak ve önceliklendirmek için hem tek değişkenli hem de çok değişkenli modellerde OECD 24 saat akut toksisite testiyle doğrulamak için bir test kimyasalı olarak kullanılmıştır. FT-ICR MS tabanlı metabolomik yaklaşımın kullanımı ile sonraki çalışmalar, kimyasalların akut metabolik etkilerini ve toksisite modlarını değerlendirmek için *D. magna* toksisite testi ile başarıyla doğrulanmıştır (Taylor ve ark., 2010). Kadmiyum (oksidatif stres indükleyicisi) (Stohs & Bagchi, 1995), fenvalerat (sodyum kanal aktivatörü) (Ray & Fry, 2006), 2,4-dinitrofenol (DNP) (Drysdale & Cohn, 1958) ve propranolol (seçici olmayan  $\beta$ -bloker) (Huggett ve ark., 2002) dahil olmak üzere farklı toksisitemodlarına sahip test bileşikler (Huggett ve ark., 2002) denetimli çok değişkenli modelleme kullanılarak hemolenf metabolomuna göre tüm vücut metabolomunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Bulgular, bütün dafnid'lerden türetilen metabolomik modellerin hemolenflerden ziyade kimyasalların molekül ağırlıklarına karşı ayrımcı cevap verebilirlik özelliklerine sahip olduğunu ve aynı zamanda erken metabolomik yanıtların kimyasalların ayrımcı akut toksikliklerini yansıttığını gösterdi. Dahası, hemolimf metabolomiklerinin, yani "FT ICR MS ve NMR spektroskopisi" ve bütün-dafnid transkriptomikleri yani "*D. magna* 44k oligonükleotit mikroarray "tabanlı yöntemle KEGG yolağı veri tabanı ve gen ontolojisi kullanımı ile konjesiyasyonda 24 saat boyunca kadmiyumun alt ölümcül konsantrasyonlarda besin alımı ve metabolizmasını kesmesi üzerine bütüncül bir bakış açısı sunar. Bunun bozulmuş enerji üretimine yol açtığı ve bunun da kronik toksisiteye neden olduğu düşünülmektedir (Poynton ve ark., 2011).

Son zamanlarda, <sup>1</sup>H NMR tabanlı metabolomikler, arsenik, bakır ve lityum da dahil olmak üzere toksik metallere maruz kaldıktan sonra *D. magna*'nın metabolomik profillemesini ve toksisitesini araştırmak için uygulanabilir bir platform olarak 48 saat boyunca subetal konsantrasyonlarda uygulanmıştır (Nagato ve ark., 2013). Tüm tedavilerdeki metabolik yanıtlar ana bileşen analizi (PCA) kullanılarak istatistiksel olarak karşılaştırılmış ve farklı olarak ifade edilen metabolitler nicel olarak tanımlanmıştır. Metabolomik veriler, lityum maruziyetinin, bozulan enerji depoları ve düzenlemesi ile açıkça görüleceği gibi, bakır için benzer bir toksiklik tarzı sergilediğini, arsenik maruziyetinde önemli olmayan değişikliklerle metabolik bir kayma olduğuna işaret etmiştir (Nagato ve ark., 2013). Toksikolojik çalışmalar için metabolomikler, enerji ve amino asit metabolizması bozuklukları ve insektisit veya herbisit maruziyetinden sonra oksidatif stres de dahil olmak üzere olumsuz sonuç yollarının daha iyi anlaşılması için yararlı bilgiler sağlayabilir (Xu ve ark., 2015). Bu bilgiler ışığında, Hano ve arkadaşları ditiyokarbamat fungusit olan polikarbamatın

toksik etkisini değerlendirmek için üç deniz balığı türünde; kızıl çipura (*Pagrus major*), benekli halibut (*Verasper variegatus*) ve yassı balıklardan (*Pleuronectes yokohamae*) karaciğer metabolik profilleri üzerinde çalışmışlar (Hano ve ark., 2017).

#### 4. Epigenetik Teknolojisinin Ekotoksikogenomik Uygulamaları

Epigenetik etkiler fenotiplerde kalıtsal değişiklikler olarak mitotik veya mayotik olarak DNA sekansında değişiklik yapılmaksızın tanımlanabilir (Ho & Burggren, 2010). Gen ekspresyon değişikliklerine, DNA metilasyonu, histon modifikasyonları ve RNA müdahalesi ve daha az çalışılmış epigenetik süreçler (örn., Histon varyasyonu, nükleozom fazlaması, yüksek mertebeden kromatin yapısı organizasyonu ve nükleer lokalizasyon) dahil iyi çalışılan süreçler aracılığıyla aracılık edilebilir (Jaenisch & Bird, 2003; Vandegheuchte & Janssen, 2011).

De novo ya da bakım DNA metil transferazları tarafından meydana getirilen DNA metilasyonu, transkripsiyonel düzenleme, kromozom inaktivasyonu ve transpozan element regülasyonu ile ilişkilidir (Santos ve ark., 2005). DNA metillenmesi çeşitli ökaryotik organizmalarda mevcut olmasına rağmen, metilasyon derecesi ve kromatin yapısı organizasyonu türlere ve gelişim aşamalarına bağlıdır (Vandegheuchte & Janssen, 2011). DNA metilasyonu, amino ya da karboksil terminalindeki histon modifikasyonları da dahil olmak üzere diğer epigenetik süreçlerle etkileşime girerek kromozom sargısını ve transkripsiyonel makineler erişilebilirliği etkiler ve sonuç olarak gen ekspresyonunda değişiklikler meydana getirir (Fuks, 2005; Lennartsson & Ekwall, 2009). Ek olarak, DNA metilasyonu ve histon modifikasyonları, küçük noncoding RNA moleküllerinin (ncRNA) üretilmesinde rol oynayan RNA interferans (RNAi) sistemi ile etkileşime girebilir (Lippman & Martienssen, 2004). DNA metil transferazları ve histonmodifiye edici enzimleri işe alan mikro RNA (miRNA) ve kısa geçişli RNA (siRNA) gibi nc RNA'lar RNA ile indüklenen susturma kompleksleriRISC'yi oluşturabilir (Carthew & Sontheimer, 2009).

Epigenetik belirteçler çevresel koşullar (yani besinler, kimyasal stresörler, hipoksik koşullar ve gelişim evreleri) tarafından düzenlenir (Reamon-Buettner ve ark., 2008). Örneğin, histon metilasyon durumu, sudaki sistemdeki Jumonji proteini (JMJD2) aktivitesinin kesilmesi yoluyla hipoksi ile modifiye edilebilir (Krieg ve ark., 2010). Nitekim, "epigenetik" terimi, maternal kalıtım derecesine bakılmaksızın, DNA metilasyonu veya histon modifikasyonu gibi herhangi bir çevresel olarak modifiye edilmiş DNA süreci için basitçe tanımlanabilir. Örneğin, önceki çalışmalar, Daphnia (Vandegheuchte ve ark., 2010a) veya Fundulus (Aluru ve ark., 2011)

'ta transjenerasyon insidansının metilasyon durumuyla ilgili olması olası olmadığını ortaya koymuştur. Normal *Dafnia* gelişimindeki bu epigenetik mekanizmalar ve bunların adaptasyonları açıklığa kavuşturulmamaktadır. Vandegehuchte ve ark. (Vandegehuchte ve ark., 2009a) ilk önce, *D. magna*'nın DNA'yı ve aynı zamanda büyük omurgalı DNA metil transferazlarına (Dnmt1, Dnmt2 ve Dnmt3A) homolog genleri metilatlama kapasitesine sahip olduklarını keşfettiler (Youngson, 2008; Vandegehuchte ve ark., 2009a). Ultra-performans sıvı kromatografisi (UPLC) ve mikrodizileri kullanılarak, DNA metilasyonu ve transkriptom profili, çeşitli kimyasallara maruz bırakılmış olan *D. magna*'da sırasıyla analiz edildi (Vandegehuchte ve ark., 2010b). Bu bulgu, küresel veya lokalize DNA'nın metilasyon seviyeleri 5-azasitidin, vinklozolin, genistein ve çinko ile değiştirilebilir, ancak 5a- az 2'-deoksitidin, biyokanın A ve kadmiyum ile değiştirilemez (Youngson, 2008; Vandegehuchte ve ark., 2009a; Vandegehuchte ve ark., 2010b). Metilasyon statüsünün transjeneratif etkileri de belirlenmiştir (Vandegehuchte ve ark., 2010b).

*D. pulex* ve *D. magna* için eksiksiz genom erişilebilirliği ile bisülfid dizilemesi, metilasyona uğramış DNA immüno çökeltme (meDip) veya DNA metilasyona duyarlı kısıtlama enzimi özütleri gibi ileri teknikler, tercihen belirli metilasyon durumunun genler, biyolojik açıdan anlamlı bilgiler sunuyor. Bu yöntemleri kullanarak, *D. magna*'nın büyüme ve çoğalma ile ilişkili bazı genleri kesinlikle belirlenmiştir çünkü toksik maddeye maruz kaldıklarında gövde uzunluğu, damızlık büyüklüğü ve cinsiyet tayini ile kask ve boyun dişleri etkilenir (Agrawal ve ark., 1999; Eads ve ark., 2007; Vandegehuchte ve ark., 2009a; Miyakawa ve ark., 2010; Vandegehuchte ve ark., 2010a; Vandegehuchte ve ark., 2010b; Vandegehuchte ve ark., 2010c).

DNA metilasyon prosesinde *Dafnia* epigenetiği ile ilgili olarak, CpG-metilasyonu nispeten düşük düzeyde meydana gelmişse de, 32 günlük yaştaki yetişkinlerde CpG dinükleotid yüzdesinde 2 kat artışı ile kıyaslandığında, 7'dekine kıyasla, gelişim evresine duyarlıdır (Vandegehuchte ve ark., 2009b). Diğer temel süreçlerde (yani, histon modifikasyonu veya kodlamayan RNA) epigenetik yönlerde veya bu epigenetik mekanizmaların normal gelişim veya bilinen predatör kaynaklı etkileri epigenetik polifonksiyonlar gibi bilgiler hala eksiktir. Örneğin, önceki araştırmalar, hem histon H3 hem de H4 modifikasyonlarının embriyonik hücrelerde meydana geldiğini bildirmiştir. İlginç bir şekilde, lizin 4'te (H3K4me2) dimetilasyona uğratılmış histon H3, *D. magna* gastrula hücrelerinde hücre döngüsüne özgü bir şekilde eşitsiz şekilde mevcuttu, ancak oositlerde mevcut değildi.

## SONUÇ

Kompleks karışımlar ile ilgili ekolojik risk değerlendirmesi bağlamında, genomik araçlar ve parmak izi alma yaklaşımları istisnai bir platform sunmaktadır (Garcia-Reyero ve ark., 2008). Belirli kimyasalların basit karışımlarını veya tüm atıklar gibi karmaşık karışımları kullanan çeşitli transkriptomik araştırma projeleri, bu yetenekleri değerlendirmek için ortaya çıkmış ve mikroarray yaklaşımının bilgilendirici olduğunu düşündürmüştür (Shugart & Theodorakis, 1996; Moens ve ark., 2006). Tek kimyasalların belirgin transkriptomik yanıtlarının, benzer toksisite modlarına sahip bileşikler de dahil olmak üzere karışımlarda tutulabileceği hipotezini incelemek için dört kimyasaldan oluşan bir karışım kullanılmıştır (Moens ve ark., 2007; Koedrith ve ark., 2014). Bu, çevresel maruz kalma tanılarında transkriptom imzaları/parmak izleri uygulamak için kullanılan kavramlardan biridir. Metabolomik analizler, fenotipik veriler veya transkriptomik verilerle tamamlanabilirken, metabolomik için sistemik ontolojiler ve yol analizi yazılımı, transkriptomikler ve proteomiklerle karşılaştırıldığında daha da geliştirilmiştir. Bununla birlikte, metabolomik muhtemelen transkriptomik veya proteomik kadar potansiyel olarak ekolojik risk değerlendirmesi için yarar sağlar.

Çevreye fenotipik tepkiler (örn. Cinsiyet tayini, üreme gibi) altında yatan genetik ve epigenetik mekanizmaların anlaşılması büyük yarar sağlar. DNA metilasyonuna ilaveten, histon modifikasyonu, RNAi ve gelişim aşamaları boyunca çevresel strese karşı DNA metilasyonundaki değişiklikler üzerine kapsamlı araştırmalar gerekmektedir. Sucul model organizmalar kullanarak, strese maruz kalan ve kalmayan bireyler arasındaki epigenetik ayrımcılık, evrimsel ve gelişimsel biyoloji alanında potansiyel uygulamalarla garanti altına alınacaktır.

## KAYNAKLAR

- ABO-AL-ELA, H.G., El-Nahas, A.F., Mahmoud, S., Ibrahim, E.M., (2017), "Vitamin C modulates the immunotoxic effect of 17 $\alpha$ -methyltestosterone in Nile Tilapia.", *Biochemistry*, 56 (14), 2042–2050.
- AFIFI, M., Alkaladi, A., Abu Zinada, O.A., Couderchet, M., (2015), "Alteration in antioxidant genes expression in some fish caught from Jeddah and Yanbu coast as a bio-indicator of oil hydrocarbons pollution.", *Saudi J. Biol. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.06.014>.
- AGRAWAL, A.A., Laforsch, C., Tollrian, R., (1999), "Transgenerational induction of defences in animals and plants.", *Nature*, 401, 60–63.

- ALBERTSSON, E., Kling P, Gunnarsson L, Larsson DG, Forlin L., (2007), "Proteomic analyses indicate induction of hepatic carbonyl reductase/20beta-hydroxysteroid dehydrogenase B in rainbow trout exposed to sewage effluent.", *Ecotoxicol Environ Saf.*, 68, 33–39.
- ALTSHULER, I., Demiri, B., Xu, S., Constantin, A., Yan, N.D., Cristescu, M.E., (2011), "An Integrated multi-disciplinary approach for studying multiple stressors in freshwater ecosystems: Daphnia as a model organism.", *Integr. Comp. Biol.*, 51, 623–633.
- ALURU, N., Karchner, S.I., Hahn, M.E., (2011), "Role of DNA methylation of AHR1 and AHR2 promoters in differential sensitivity to PCBs in Atlantic Killifish, *Fundulus heteroclitus*.", *Aquat. Toxicol.*, 101, 288–294.
- BALDWIN, D.H., Tatara, C.P., Scholz, N.L., (2011), "Copper-induced olfactory toxicity in salmon and steelhead: extrapolation across species and rearing environments.", *Aquat. Toxicol.* 101(1), 295–297.
- BARTOSIEWICZ, M., Penn, S., Buckpitt, A., (2001), "Applications of gene arrays in environmental toxicology: Fingerprints of gene regulation associated with cadmium chloride, benzo(a)pyrene, and trichloroethylene.", *Environ. Health Perspect.*, 109, 71–74.
- BARTOSKOVA, M., Dobsikova, R., Stancova, V., Zivna, D., Blahova, J., Marsalek, P., Zelnickova, L., Bartos, M., Di Tocco, F.C., Faggio, C., (2013), "Evaluation of ibuprofen toxicity for zebrafish (*Danio rerio*) targeting on selected biomarkers of oxidative stress.", *Neuro Endocrinol. Lett.*, 34, 102–108.
- BOVERHOF, D.R., Gollapudi, B.B., (2011), "Applications of Toxicogenomics. In Safety Evaluation and Risk Assessment, 1st ed.", *Wiley*: Singapore,.
- BRUNT, J., Hansen R., Jamieson D.J., Austin B., (2008), "Proteomic analysis of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum) serum after administration of probiotics in diets.", *Vet Immunol Immunopathol*, 121, 199–205.
- BUNDY, J.G., Keun, H.C., Sidhu, J.K., Spurgeon, D.J., Svendsen, C., Kille, P., Morgan, A.J., (2007), "Metabolic profile biomarkers of metal contamination in a sentinel terrestrial species are applicable across multiple sites.", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4458–4464.
- CARNEY, S.A., Chen, J., Burns, C.G., Xiong, K.M., Peterson, R.E., Heideman, W., (2006), "Aryl hydrocarbon receptor activation produces heart-specific transcriptional and toxic responses in developing zebrafish.", *Mol. Pharmacol.*, 70, 549–561.
- CARTHEW, R.W., Sontheimer, E.J., (2009), "Origins and Mechanisms of miRNAs and siRNAs.", *Cell*, 136, 642–655.
- CHOI, Y.S., Lee, M.Y. David, A.E., Park, Y.S., (2014), "Nanoparticles for gene delivery: Therapeutic and toxic effects.", *Mol. Cell. Toxicol.*, 10, 1–8.



- CHORA, S., McDonagh, B., Sheehan, D., Starita-Geribaldi, M., Roméo, M., Bebianno, M.J., (2010), "Ubiquitination and carbonylation of proteins in the clam *Ruditapes decussatus*, exposed to nonylphenol using redox proteomics.", *Chemosphere*, 81, 1212–1217.
- CHORA, S., Starita-Geribaldi, M., Guigonis, J.M., Samson, M., Roméo, M., Bebianno, M.J., (2009), "Effect of cadmium in the clam *Ruditapes decussatus* assessed by proteomic analysis.", *Aquat Toxicol*, 94, 300–308.
- COHEN, A., Shmoish, M., Levi, L., Cheruti, U., Levavi-Sivan, B., Lubzens, E., (2008), "Alterations in micro-ribonucleic acid expression profiles reveal a novel pathway for estrogen regulation.", *Endocrinology*, 149(4), 1687–1696.
- COHEN, A., Smith, Y., (2014), "Estrogen regulation of microRNAs, target genes, and microRNA expression associated with vitellogenesis in the zebrafish.", *Zebrafish*, 11(5), 462–478.
- COHEN, A., Burgos-Aceves, M.A., Kahan, T., Smith, Y., (2017a), "Estrogen repression of microRNAs is associated with high guanine content in the terminal loop sequences of their precursors.", *Biomedicines*, 5, 47.
- COHEN, A., Burgos-Aceves, M.A., Smith, Y., (2017b), "Global microRNA downregulation: all roads lead to estrogen.", *J. Xiangya Med.*, 2, 59.
- COLBOURNE, J.K., Hebert, P.D.N., Taylor, D.J., (1997), "Evolutionary origins of phenotypic diversity in daphnia. In *Molecular Evolution and Adaptive Radiation*; Givnish, T.J., Sytsma, K.J., Eds.," *Cambridge University Press: Cambridge, UK*,; pp. 163–188.
- CONNOR, R., Hooper, H.L., Sibly, R.M., Lim, F.L., Heckmann, L.H., Moore, D.J., Watanabe, H., Soetaert, A., Cook, K., Maund, S.J., (2008), "Linking molecular and population stress responses in *Daphnia magna* exposed to cadmium.", *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2181–2188.
- CRAIG, P.M., Wood, C.M., McClelland, G.B., (2007), "Oxidative stress response and gene expression with acute copper exposure in zebrafish (*Danio rerio*).", *Am. J. Physiol.*, 293, R1882–R1892.
- DAWIDOWICZ, P., Loose, C.J., (1992), "Metabolic costs during predator-induced diel vertical migration of *Daphnia*.", *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1589–1595.
- DE LEVE, L.D., Kaplowitz, N., (1991), "Glutathione metabolism and its role in hepatotoxicity.", *Pharmacol. Ther.*, 52, 287–305.
- DENEKE, S.M., (2000), "Thiol-based antioxidants.", *Curr. Top. Cell Regul.*, 36, 151–180.
- DENSLOW, N.D., Kocerha, J., Sepúlveda, M.S., Gross, T., Holm, S.E., (2004), "Gene expression fingerprints of largemouth bass (*Micropterus salmoides*) exposed to pulp and paper mill effluents.", *Mutat. Res.*, 552, 19–34.
- DONG, Y., Zhai, L., Zhang, L., Jia, L., Wang, X., (2013), "Bisphenol A impairs mitochondrial function in spleens of mice via oxidative stress." *Mol. Cell. Toxicol.*, 9, 401–406.

- DORE, L.C., Amigo, J.D., Dos Santos, C.O., Zhang, Z., Gai, X., Tobias, J.W., Yu, D., Klein, A.M., Dorman, C., Wu, W., Hardison, R.C., Paw, B.H., Weiss, M.J., (2008), "A GATA-1- regulated microRNA locus essential for erythropoiesis." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 3333–3338.
- DRYSDALE, G.R., Cohn, M., (1958), "Mode of action of 2,4-dinitrophenol in uncoupling oxidative phosphorylation." *J. Biol. Chem.*, 233, 1574–1577.
- EADS, B.D., Colbourne, J.K., Bohuski, E., Andrews, J., (2007), "Profiling sex-biased gene expression during arthenogenetic reproduction in *Daphnia pulex*." *BMC Genomics*, 8, 464.
- FAGGIO, C., Pagano, M., Alampi, R., Vazzana, I., Felice, M.R., (2016), "Cytotoxicity, hemolymphatic parameters, and oxidative stress following exposure to sub-lethal concentrations of quaternium-15 in *Mytilus galloprovincialis*." *Aquat. Toxicol.*, 180, 258–265.
- FANG, Y., Gao, X., Zha, J., Ning, B., Li, X., Gao, Z., (2010), "Identification of differential hepatic proteins in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) exposed to pentachlorophenol (PCP) by proteomic analysis." *Toxicol Lett*, 199, 69–79.
- FAZIO, F., Piccione, G., Tribulato, K., Ferrantelli, V., Giangrosso, G., Arfuso, F., Faggio, C., (2014), "Bioaccumulation of heavy metals in blood and tissue of striped mullet in two Italian lakes." *J. Aquat. Anim. Health*, 26, 278–284.
- FUKS, F., (2005), "DNA methylation and histone modifications: Teaming up to silence genes." *Curr. Opin. Genet. Dev.*, 15, 490–495.
- GARCIA-REYERO, N., Griffitt, R.J., Liu, L., (2008), "Construction of a robust microarray from a non-model species (largemouth bass) using pyrosequencing technology." *J. Fish. Biol.*, 72, 2354–2376.
- GERHARDT, A., de Bisthoven, B.L., Soares, A.M.V., (2005), "Evidence for the stepwise stress model: *Gambusia holbrooki* and *Daphnia magna* under acid mine drainage and acidified reference water stress." *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4150–4158.
- GOLAN, M., Levavi-Sivan, B., (2014), "Artificial masculinization in tilapia involves androgen receptor activation." *Gen. Comp. Endocrinol.*, 207, 50–55.
- HAMILTON, P.B., Rolshausen, G., Uren Webster, T.M., Tyler, C.R., (2017), "Adaptive capabilities and fitness consequences associated with pollution exposure in fish." *Philos. Trans. R. Soc.*, B 372, 20160042.
- HANO T., Ohkubo N., Mochida K. A., (2017), "Hepatic metabolomics-based diagnostic approach to assess lethal toxicity of dithiocarbamate fungicide polycarbamate in three marine fish species" *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138 64–70
- HARDY, S., Legagneux, V., Audic, Y., Paillard, L., (2010), "Reverse genetics in eukaryotes." *Biol. Cell*, 102, 561–580.
- HAWKINS, A.J.S., Rusia, J., Bayne, B.L., Day, A.J., (1989), "The metabolic/physiological basis of genotype-dependent mortality during copper exposure in *Mytilus edulis*." *Mar. Environ. Res.*, 28, 139–144.

- HEBERT, P.D.N., Crease T., (1983), "Clonal diversity in populations of *Daphnia pulex* reproducing by obligate parthenogenesis.", *Heredity*, 51, 353–369.
- HECKMANN, L.H., Connon, R., Hutchinson, T.H., Maund, S.J., Sibly, R.M., Callaghan, A., (2006), "Expression of target and reference genes in *Daphnia magna* exposed to ibuprofen.", *BMC Genomics*, 7, 175.
- HO, D.H., Burggren, W.W., (2010), "Epigenetics and transgenerational transfer: A physiological perspective.", *J. Exp. Biol.*, 213, 3–16.
- HOGSTRAND, C., Balesaria, S., Glover, C.N., (2002), "Application of genomics and proteomics for study of the integrated response to zinc exposure in a non-model fish species, the rainbow trout.", *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.*, 133, 523–535.
- HUGGETT, D.B., Brooks, B.W., Peterson, B., Foran, C.M., Schlenk, D., (2002), "Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (b-blockers) on aquatic organisms.", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 43, 229–235.
- IGUCHI, T., Watanabe, H., Katsu, Y., (2006), "Application of ecotoxicogenomics for studying endocrine disruption in vertebrates and invertebrates.", *Environ. Health. Perspect.*, 114, 101–105.
- JAENISCH, R., Bird, A., (2003), "Epigenetic regulation of gene expression: How the genome integrates intrinsic and environmental signals.", *Nat. Genet.*, 33, 245–254.
- JAYAKANTHAN, M., Jubendradass, R., D'Cruz, S.C., Mathur, P.P., (2015), "A use of homology modeling and molecular docking methods: to explore binding mechanisms of nonylphenol and bisphenol A with antioxidant enzymes.", *Methods Mol. Biol.*, 1268, 273–289.
- JEONG, S.W., Lee, S.M., Yum, S.S., Iguchi, T., Seo, Y.R., (2013), "Genomic expression responses toward bisphenol-A toxicity in *Daphnia magna* in terms of reproductive activity.", *Mol. Cell. Toxicol.*, 9, 149–158.
- JIANG, H., Li, F., Xie, Y., Huang, B., Zhang, J., Zhang, C., (2009) "Comparative proteomic profiles of the hepatopancreas in *Fenneropenaeus chinensis* response to hypoxic stress.", *Proteomics*, 9, 3353–3367.
- JIN, Y., Zhang, X., Shu, L., Chen, L., Sun, L., Qian, H., Liu, W., Fu, Z., (2010), "Oxidative stress response and gene expression with atrazine exposure in adult female zebrafish (*Danio rerio*).", *Chemosphere*, 78 (7), 846–848.
- JONSSON, H., Schiedek, D., Grøsvik, B.E., Goksøyr, A., (2006), "Proteome responses in blue mussels (*Mytilus edulis*) exposed to organic pollutants: A combined CYP-antibody/proteomic approach.", *Aquat Toxicol*, 78, 49–56.
- KARACA, M., Varışlı, L., Korkmaz, K., Özaydın, O., Perçin, F., Orhan, H., (2014), "Organochlorine pesticides and antioxidant enzymes are inversely correlated with liver enzyme gene expression in *Cyprinus carpio*.", *Toxicol. Lett.*, 230, 198–207.

- KARLSEN, O.A., Bjorneklett, S., Berg, K., Brattas, M., Bohne-Kjersem, A., Grosvik, B.E., “Integrative environmental genomics of Cod (*Gadus morhua*): the proteomics approach.”, *J Toxicol Environ Health*, 74, 494–507.
- KATO, Y., Kobayashi, K., Watanabe, H., Iguchi, T., (2011), “Environmental sex determination in the branchiopod crustacean *Daphnia magna*: Deep conservation of a double-sex gene in the sex-determining pathway.”, *PLoS Genet.*, 7, e1001345.
- KAUSHIK, S., Kaur, J., (2003), “Chronic cold exposure affects the antioxidant defense system in various rat tissues.”, *Clin. Chim. Acta*, 333, 69–77.
- KIM, B.M., Rhee, J.S., Jeong, C.B., Lee, S.J., Lee, Y.S., Choi, I.Y., Lee, J.S., (2014), “Effects of benzo[a]pyrene on whole cytochrome P450-involved molecular responses in the marine medaka *Oryzias melastigma*.”, *Aquat. Toxicol.* 152, 232–243.
- KNIGGEĪ, T., Monsinjon, T., Andersen, O.K., (2004), “Surface-enhanced laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry approach to biomarker discovery in blue mussels *Mytilus edulis* exposed to polyaromatic hydrocarbons and heavy metals under field conditions.”, *Proteomics*, 4, 2722–2727.
- KOEDRITH, P., Boonprasert, R., Kwon, J.Y., Kim, I.S., Seo, Y.R., (2014), “Recent toxicological investigations of metal or metal oxide nanoparticles in mammalian models in vitro and in vivo: DNA damaging potential, and relevant physicochemical characteristics.”, *Mol. Cell. Toxicol.*, 10, 107–126.
- KRIEG, A.J., Rankin, E.B., Chan, D., Razorenova, O., Fernandez, S., Giaccia, A.J., (2010), “Regulation of the histone demethylase JMJD1A by hypoxia-inducible factor 1 alpha enhances hypoxic gene expression and tumor growth.”, *Mol. Cell. Biol.*, 30, 344–353.
- KURE, E.H., Sæbø, M., Stangeland, A.M., Hamfjord, J., Hytterød, S., Heggnes, J., Lydersen, E., (2013), “Molecular responses to toxicological stressors: profiling microRNAs in wild Atlantic salmon (*Salmo salar*) exposed to acidic aluminum-rich water.”, *Aquat. Toxicol.*, 138–139, 98–104.
- KURELEC, B., (1993), “The genotoxic disease syndrome.”, *Mar. Environ. Res.*, 35, 341–348.
- LAM, S.H., Winata, C.L., Tong, Y., Korzh, S., Lim, W.S., Jan Spitsbergen, V.K., Mathavan, S., Miller, L.D., Liu, E.T., (2006), “Transcriptome kinetics of arsenic-induced adaptive response in zebrafish liver.”, *Physiol. Genomics*, 27, 351–361.
- LARKIN, P., Villeneuve, D.L., Knoebl, I., Miracle, A.L., Carter, B.J., Liu, L., Denslow, N.D., Ankley, G.T., (2007), “Development and validation of a 2000-gene microarray for the fathead minnow (*Pimephales promelas*).”  
*Environ. Toxicol. Chem.*, 26, 1497–1506.
- LARSEN, B.K., Bjørnstad, A., Sundt, R.C., Taban, I.C., Pampanin, D.M., Andersen, O.K., (2006), “Comparison of protein expression in plasma from nonylphenol and bisphenol A-exposed Atlantic cod (*Gadhus morhua*) turbot (*Scophthalmus maximus*) by use of SELDI-TOF”  
*Aquat Toxicol*, 78, S25–33.

- LE, T.H., Lim, E.S., Hong, N.H., Lee, S.K., Shim, Y.S., Hwang, J.R., Kim, Y.H., Min, J., (2013), "Proteomic analysis in *Daphnia magna* exposed to As(III), As(V) and Cd heavy metals and their binary mixtures for screening potential biomarkers.", *Chemosphere*, 93, 2341–2348.
- LENNARTSSON, A., Ekwall, K., (2009), "Histone modification patterns and epigenetic codes.", *Biochim. Biophys. Acta*, 1790, 863–868.
- LIPPMAN, Z., Martienssen, R., (2004), "The role of RNA interference in heterochromatic silencing.", *Nature*, 431, 364–370.
- LÓPEZ-LÓPEZ, E., Sedeño-Díaz, J.E., (2011), "Responses of antioxidant enzymes, lipid peroxidation, and Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-ATPase in liver of the fish *Goodea atripinnis* exposed to Lake Yuriria water.", *Fish Physiol. Biochem.*, 37, 511–522.
- LUSHCKAK, V.I., (2011), "Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals.", *Aquat. Toxicol.*, 101, 13–30
- MANDUZIO, H., Cosette, P., Gricourt, L., Jouenne, T., Lenz, C., Andersen, O.K., (2005), "Proteome modifications of blue mussel (*Mytilus edulis* L.) gills as an effect of water pollution.", *Proteomics*, 5, 4958–63.
- MARIA, V.L., Ahmad, I., Santos, M.A., (2008), "Juvenile sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) DNA strand breaks and lipid peroxidation response following 17 $\beta$ -estradiol two mode of exposures.", *Environ. Int.*, 34, 23–29.
- MARTINEZ-ÁLVAREZ, R.M., Morales, A.M., Sanz, A., (2005), "Antioxidant defenses in fish: biotic and abiotic factors.", *Rev. Fish Biol. Fish.*, 15, 75–88.
- MARTYNIUK, C.J., Trudeau, V.L., (2009), "Fish endocrinology meets functional genomics: What exactly is the message?", *Gen. Comp. Endocrinol.*, 164, 132–134.
- MIAO, L., St. Clair, D.K., (2009), "Regulation of superoxide dismutase genes: implications in disease.", *Free Radic. Biol. Med.*, 47 (4), 344–356.
- MIRACLE, A.L., Ankley, G.T., (2005), "Ecotoxicogenomics: Linkages between exposure and effects in assessing risks of aquatic contaminants to fish.", *Reprod. Toxicol.*, 19, 321–326.
- MIYAKAWA, H., Imai, M., Sugimoto, N., Ishikawa, Y., Ishikawa, A., Ishigaki, H., Okada, Y., Miyazaki, S., Koshikawa, S., Cornette, R., (2010), "Gene up-regulation in response to predator kairomones in the water flea, *Daphnia pulex*.", *BMC Dev. Biol.*, 10, 45.
- MOENS, L.N., Smolders, R., van der Ven, K., van Remortel, P., del-Favero, J., de Coen, W.M., (2007), "Effluent impact assessment using microarray-based analysis in common carp: A systems toxicology approach.", *Chemosphere*, 67, 2293–2304.
- MOENS, L.N., van der Ven, K., van Remortel, P., del-Favero, J., de Coen, W.M., (2006), "Expression profiling of endocrine-disrupting compounds using a customized *Cyprinus carpio* cDNA microarray.", *Toxicol. Sci.*, 93, 298–310.

- MORGAN, M.B., Edge, S.E., Snell, T.W., (2005), "Profiling differential gene expression of corals along a transect of waters adjacent to the Bermuda municipal dump.", *Mar. Pollut. Bull.*, 51, 524–533.
- NAGATO, E.G., D'eon, J.C., Lankadurai, B.P., Poirier, D.G., Reiner, E.J., Simpson, A.J., Simpson, M.J., (2013), "1H NMR-based metabolomics investigation of *Daphnia magna* responses to sub-lethal exposure to arsenic, copper and lithium.", *Chemosphere*, 93, 331–337.
- NAHRGANG, J., Camus, L., Gonzalez, P., Jönsson, M., Christiansen, J.S., Hop, H., (2010), "Biomarker responses in polar cod (*Boreogadus saida*) exposed to dietary crude oil.", *Aquat. Toxicol.*, 96 (1), 77–83.
- NAKANO, T., Sato, M., Takeuchi, M., (1995), "Unique molecular properties of superoxide dismutase from teleost fish skin.", *FEBS Lett.*, 360, 197–201
- NØSTBAKKEN, O.L., Martin, S.A., Cash, P., Torstensen, B.E., Amlund, H., Olsvik, P.A., (2012), "Dietary methylmercury alters the proteome in Atlantic salmon (*Salmo salar*) kidney.", *Aquat Toxicol.*, 108: 70–7.
- NUWAYSİR, E.F., Bittner, M., Trent, J., Barrett, J.C., Afshari, C.A., (1999), "Microarrays and toxicology: The advent of toxicogenomics.", *Mol. Carcinog.*, 24, 153–159.
- OAKSHOTT, J.G., (1976), "Selection at the *Adh* locus in *Drosophila melanogaster* imposed by environmental ethanol.", *Genet. Res.*, 26, 265–274.
- OLIVA, M., González de Canales, M.L., Gravato, C., Guilhermino, L., Perales, J.A., (2010), "Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (*Solea senegalensis*) from a Huelva estuary (SW Spain).", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 73, 1842–1851.
- OLSSON, B.R., Bradley, B.P., Gilek, M., Reimer, O., Shepard, J.L., Tedengren, M., (2004), "Physiological and proteomic responses in *Mytilus edulis* exposed to PCBs and PAHs extracted from Baltic Sea sediments.", *Hydrobiologia*, 514, 15–27.
- PAGANO, M., Porcino, C., Briglia, M., Fiorino, E., Vazzana, M., Silvestro, S., Faggio, C., (2017), "The influence of exposure of cadmium chloride and zinc chloride on haemolymph and digestive gland cells from *Mytilus galloprovincialis*.", *Int. J. Environ. Res.*, 11 (2), 207–216.
- PARK, H.R., Yang, H., Kim, G.D., Son, G.W., Park, Y.S., (2014), "Microarray analysis of gene expression in 3-methylcholanthrene-treated human endothelial cells.", *Mol. Cell. Toxicol.*, 10, 19–27.
- PARK, K.H., (2015), "Alteration of hepatic anti-oxidant systems by 4-nonylphenol, a metabolite of alkylphenol polyethoxylate detergents, in Far Eastern catfish *Silurus asotus*.", *Environ. Health Toxicol.*, 30, e2015006.
- PARK, Y.H., Bae, H.C., Jang, Y., Jeong, S.H., Lee, H.N., Ryu, W.I., Yoo, M.G., Kim, Y.R., Kim, M.K., Lee, J.K., (2013), "Effect of the size and surface charge of silica nanoparticles on cutaneous toxicity.", *Mol. Cell. Toxicol.*, 9, 67–74.

- POYNTON, H.C., Lazorchak, J.M., Impellitteri, C.A., Blalock, B.J., Rogers, K., Allen, H.J., Loguinov, A., Heckman, J.L., Govindasmaw, S., (2012), "Toxicogenomic responses of nanotoxicity in *Daphnia magna* exposed to silver nitrate and coated silver nanoparticles.", *Environ. Sci. Technol.*, 46, 6288–6296.
- POYNTON, H.C., Taylor, N.S., Hicks, J., Colson, K., Chan, S., Clark, C., Scanlan, L.; Loguinov, A.V., Vulpe, C., Viant, M.R., (2011), "Metabolomics of microliter hemolymph samples enables an improved understanding of the combined metabolic and transcriptional responses of *Daphnia magna* to cadmium.", *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3710–3717.
- POYNTON, H.C., Varshavsky, J.R., Chang, B., Cavigliolo, G., Chan, S., Holman, P.S., Loguinov, A.V., Bauer, D.J., Komachi, K., Theil, E.C., (2007), "Daphnia magna ecotoxicogenomics provides mechanistic insights into metal toxicity.", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1044–1050.
- PUERTO, M., Campos, A., Prieto, A., Cameán, A., de Almeida, A.M., Coelho, A.V., (2011), "Differential protein expression in two bivalve species; *Mytilus galloprovincialis* and *Corbicula fluminea*; exposed to *Cylindrospermopsis raciborskii* cells.", *Aquat Toxicol*, 101:109–16.
- RAINVILLE, L.C., Carolan, D., Varela, A.C., Doyle, H., Sheehan, D., (2014), "Proteomic evaluation of citrate-coated silver nanoparticles toxicity in *Daphnia magna*.", *Analyst*, 7, 1678–1686.
- RALSTON-HOOPER, K., Hopf, A., Oh, C., Zhang, X., Adamec, J., Sepúlveda, M.S., (2008), "Development of GCxGC/TOF-MS metabolomics for use in ecotoxicological studies with invertebrates.", *Aquat. Toxicol.*, 2, 48–52.
- RAY, D.E., Fry, J.R., (2006), "A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides.", *Pharmacol. Ther.*, 111, 174–193.
- REAMON-BUETTNER, S.M., Mutschler, V., Borlak, J., (2008), "The next innovation cycle in toxicogenomics: Environmental epigenetics.", *Mutat. Res.*, 659, 158–165.
- REMPEL, M.A., Wang, Y., Armstrong, J., Schlenk, D., (2008), "Uptake of estradiol from sediment by hornyhead turbot (*Pleuronichthys verticalis*) and effects on oxidative DNA damage in male gonads.", *Mar. Environ. Res.*, 66, 111–112.
- REMPEL-HESTER, M.A., Hong, H., Wang, Y., Deng, X., Armstrong, J., Gully, J., Schlenk, D., (2009), "Site-specific effects of 17beta-estradiol in hornyhead turbot (*Pleuronichthys verticalis*) collected from a wastewater outfall and reference location.", *Environ. Res.*, 109 (5), 552–558.
- RIVA, C., Binelli, A., Rusconi, F., Colombo, G., Pedriali, A., Zippel, R., (2011), "A proteomic study using zebra mussels (*D. polymorpha*) exposed to benzo(a) pyrene: The role of gender and exposure concentrations.", *Aquat Toxicol*, 104, 14–22.
- RODRÍGUEZ-ORTEGA, M.J., Grøsvik, B.E., Rodríguez-Ariza, A., Goksøyr, A., López-Barea, J., (2003), "Changes in protein expression profiles in bivalve molluscs (*Chamaelea gallina*) exposed to four model environmental pollutants.", *Proteomics*, 3, 1535–1543.

- SANTOS, E.M., Paull, G.C., van Look, K.J., Workman, V.L., Holt, W.V., van Aerle, R., Kille, P., Tyler, C.R., (2007), "Gonadal transcriptome responses and physiological consequences of exposure to estrogen in breeding zebrafish (*Danio rerio*).", *Aquat. Toxicol.*, 83, 134–142.
- SANTOS, K.F., Mazzola, T.N., Carvalho, H.F., (2005), "The prima donna of epigenetics: The regulation of gene expression by DNA methylation.", *Braz. J. Med. Biol. Res.*, 38, 1531–1541.
- SARKAR, S., Mukhopadhyay, D., Chattopadhyay, A., Bhattacharya, S., (2016), "Zebra fish as a model for assessing environmental toxicology: expression of antioxidant biomarker genes.", *Ann. Aquac. Res.*, 3 (1), 1012.
- SCHAT, H., Ten Bookum, W.M., (1992), "Genetic control of copper tolerance in *Silene vulgaris*.", *Heredity*, 68, 219–229.
- SEACAT, A.M., Kuppusamy, P., Zweier, J.L., Yager, J.D., (1997), "ESR identification of free radicals formed from the oxidation of catechol estrogens by Cu<sup>2+</sup> +.", *Arch. Biochem. Biophys.*, 347, 45–52.
- SEHONOVA, P., Plhalova, L., Blahova, J., Doubkova, V., Marsalek, P., Prokes, M., Tichy, F., Skladana, M., Fiorino, E., Mikula, P., Vecerek, V., Faggio, C., Svobodova, Z., (2017), "Effects of selected tricyclic antidepressants on early-life stages of common carp (*Cyprinus carpio*).", *Chemosphere*, 185, 1072–1080.
- SHEN, Z.G., Fan, Q.X., Yang, W., Zhang, Y.L., Wang, H.P., (2015), "Effects of 17 $\alpha$ -methyltestosterone and aromatase inhibitor letrozole on sex reversal, gonadal structure, and growth in yellow catfish *Pelteobagrus fulvidraco*.", *Biol. Bull.*, 228 (2), 108–117.
- SHEPARD, J.L., Olsson, B., Tedengren, M., Bradley, B.P., (2000), "Protein expression signatures identified in *Mytilus edulis* exposed to PCBs, copper and salinity stress.", *Mar. Environ. Res.*, 50, 337–340.
- SHRADER, E.A., Henry, T.R., Greeley, M.S. Jr., Bradley, B.P., (2003), "Proteomics in zebrafish exposed to endocrine disrupting chemicals.", *Ecotoxicology*, 12, 485–458.
- SHUGART, L.R., Theodorakis, C., (1996), "Genetic ecotoxicology: The genotypic diversity approach.", *Comp. Biochem. Physiol.*, 113, 273–276.
- SILVESTRE, F., Huynh, T.T., Bernard, A., Dorts, J., Dieu, M., Raes, M., (2010), "A differential proteomic approach to assess the effects of chemotherapeutics and production management strategy on giant tiger shrimp *Penaeus monodon*.", *Comp Biochem Physiol Part D Genomics Proteomics*, 5:227–33.
- SNAPE, J.R., Maund, S.J., Pickford, D.B., Hutchinson, T.H., (2004), "Ecotoxicogenomics: The challenge of integrating genomics into aquatic and terrestrial ecotoxicology.", *Aquat. Toxicol.*, 67, 143–154.
- SOETAERT, A., Moens, L.N., van der Ven, K., van Leemput, K., Naudts, B., Blust, R., de Coen, W.M., (2006), "Molecular impact of propiconazole on *Daphnia magna* using a reproduction-related cDNA array.", *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, 142, 66–76.



- SOETAERT, A., van der Ven, K., Moens, L.N., Vandenbrouck, T., van Remortel, P., de Coen, W.M., (2007), “*Daphnia magna* and ecotoxicogenomics: Gene expression profiles of the anti-ecdysteroidal fungicide fenarimol using energy-, molting- and life stage-related cDNA libraries.”, *Chemosphere*, 67, 60–71.
- SOOD, P., Krek, A., Zavolan, M., Macino, G., Rajewsky, N., (2006), “Cell-type-specific signatures of microRNAs on target mRNA expression.”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103 (8), 2746–2751.
- STICH, H.B., Lampert, W., (1984), “Growth and reproduction of migrating and non-migrating *Daphnia* species under simulated food and temperature conditions of diurnal vertical migration.”, *Oecologia*, 61, 192–196.
- STOHS, S.J., Bagchi, D., (1995), “Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. Free Radic.”, *Biol. Med.*, 1995, 18, 321–336.
- SUN, S., Ge, X., Zhu, J., Xuan, F., Jiang, X., (2014), “Identification and mRNA expression of antioxidant enzyme genes associated with the oxidative stress response in the Wuchang bream (*Megalobrama amblycephala* Yih) in response to acute nitrite exposure.”, *Comp. Biochem. Physiol. C.*, 159, 69–77.
- SVEINSDÓTTIR, H., Steinarsson, A., Gudmundsdóttir, A., (2009), “Differential protein expression in early Atlantic cod larvae (*Gadus morhua*) in response to treatment with probiotic bacteria.”, *Comp Biochem Physiol Part D Genomics Proteomics*, 4:249–54.
- TAYLOR, N.S., Weber, R.J., White, T.A., Viant, M.R., (2010), “Discriminating between different acute chemical toxicities via changes in the daphnid metabolome.”, *Toxicol. Sci.*, 118, 307–317.
- TAYLOR, N.S., Weber, R.J.M., Southam, A.D., Payne, T.G., Hrydziusko, O., Arvanitis, T.N., Viant, M.R., (2009), “A new approach to toxicity testing in *Daphnia magna*: Application of high throughput FT-ICR mass spectrometry metabolomics.”, *Metabolomics*, 5, 44–58.
- THILAGAM, H., Gopalakrishnan, S., Qu, H.D., Bo, J., Wang, K.J., (2010), “17 $\beta$  estradiol induced ROS generation, DNA damage and enzymatic responses in the hepatic tissue of Japanese sea bass.”, *Ecotoxicology*, 19, 1258–1267.
- TILTON, F., Tilton, S.C., Bammler, T.K., Beyer, R., Farin, F., Stapleton, P.L., Gallagher, E.P., (2008), “Transcriptional biomarkers and mechanisms of copper-induced olfactory injury in zebrafish.”, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (24), 9404–9411.
- TOGNOLINI, M., Barocelli, E., Ballabeni, V., Bruni, R., Bianchi, A., Chiavarini, M., (2006), “Comparative screening of plant essential oils: phenylpropanoid moiety as basic core for antiplatelet activity.”, *Life Sci.*, 78:1419–32.
- TOLLRIAN, R., (1993), “Neckteeth formation in *Daphnia pulex* as an example of continuous phenotypic plasticity: Morphological effects of *Chaoborus* kairomone concentration and their quantification.”, *J. Plankton Res.*, 15, 1309–1318.

- VALAVANIDIS, A., Vlahogianni, T., Dassenakis, M., Scoullou, M., (2006), "Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants.", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 64(2), 178–189.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Kyndt, T., Vanholme, B., Haegeman, A., Gheysen, G., Janssen, C.R., (2009a), "Occurrence of DNA methylation in *Daphnia magna* and influence of multigeneration Cd exposure.", *Environ. Int.*, 35, 700–706.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Lemièrre, F., Janssen, C.R., (2009b), "Quantitative DNA-methylation in *Daphnia magna* and effects of multigeneration Zn exposure.", *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, 150, 343–348.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Vandenbrouck, T., Coninck, D.D., de Coen, W.M., Janssen, C.R., (2010a), "Can metal stress induce transferable changes in gene transcription in *Daphnia magna*?", *Aquat. Toxicol.*, 97, 188–195.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Lemièrre, F., Vanhaecke, L., Vanden Berghe, W., Janssen, C.R., (2010b), "Direct and transgenerational impact on *Daphnia magna* of chemicals with a known effect on DNA methylation.", *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.*, 151, 278–285.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Vandenbrouck, T., de Coninck, D., de Coen, W.M., Janssen, C.R., (2010c), "Gene transcription and higher-level effects of multigenerational Zn exposure in *Daphnia magna*.", *Chemosphere*, 80, 1014–1020.
- VANDEGEHUCHTE, M.B., Janssen, C.R., (2011), "Epigenetics and its implications for ecotoxicology.", *Ecotoxicology*, 20, 607–624.
- VELKOVA-JORDANOSKA, L., Kostoski, G., Jordanoska, B., (2008), "Antioxidative enzymes in fish as biochemical indicators of aquatic pollution.", *Bulg. J. Agric. Sci.*, 14 (2), 235–237.
- VILLENEUVE, D.L., Knoebl, I., Larkin, P., Miracle, A.L., Carter, B.J., Denslow, N.D., Ankley, G.T., (2008), "Altered gene expression in the brain and liver of female fathead minnows *Pimephales promelas* Rafinesque exposed to fadrozole.", *J. Fish. Biol.*, 72, 2281–2340.
- VILLENEUVE, D.L., Larkin, V.P., Knoebl, I., Miracle, A.L., Kahl, M.D., Jensen, K.M., Makynen, E.A., Durhan, E.J., Carter, B.J., Denslow, N.D., (2007), "A graphical systems model to facilitate hypothesis-driven ecotoxicogenomics research on the teleost brain-pituitary-gonadal axis.", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 321–330.
- VOLZ, D.C., Hinton, D.E., Law, J.M., Kullman, S.W., (2006), "Dynamic gene expression changes precede dioxin-induced liver pathogenesis in medaka fish.", *Toxicol. Sci.*, 89, 524–534.
- WANG, L., Bammler, T.K., Beyer, R.P., Gallagher, E.P., (2013), "Copper-induced deregulation of microRNA expression in the zebrafish olfactory system.", *Environ. Sci. Technol.*, 47 (13), 7466–7474.

- WANG, R.L., Bencic, D., Biales, A., Lattier, D., Kostich, M., Villeneuve, D., Ankley, G.T., Lazorchak, J., Toth, G., (2008), "DNA microarray-based ecotoxicological biomarker discovery in a small fish model species.", *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 664–675.
- WATANABE, H., Iguchi, T., (2006), "Using ecotoxicogenomics to evaluate the impact of chemicals on aquatic organisms.", *Mar. Biol.*, 149, 107–115.
- WATANABE, H., Takahashi, E., Nakamura, Y., Oda, S.; Tatarazako, N., Iguchi, T., (2007), "Development of a *Daphnia magna* DNA microarray for evaluating the toxicity of environmental chemicals.", *Environ. Toxicol. Chem.*, 26, 669–676.
- WEI, Y., Chan, L.L., Wang, D., Zhang, H., Wang, J., Dai, J., (2008) "Proteomic analysis of hepatic protein profiles in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) exposed to perfluorooctanoic acid.", *J Proteome Res*;7.
- WETMORE, B.A., Merrick, B.A., (2004), "Toxicoproteomics: Proteomics applied to toxicology and pathology.", *Toxicol. Pathol.*, 32, 619–642.
- WILLIAMS, T.D., Diab, A.M., George, S.G., Godfrey, R.E., Sabine, V., Conesa, A., Minchin, S.D., Watts, P.C., Chipman, J.K., (2006), "Development of the GENIPOL European flounder (*Platichthys flesus*) microarray and determination of temporal transcriptional responses to cadmium at low dose.", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6479–6488.
- WU, G., Fang, Y.Z., Yang, S., Lupton, J.R., Turner, N.D., (2004), "Glutathione metabolism and its implications for health.", *J. Nutr.*, 134, 489–492.
- Xu H.D, Wng J.S, Li M. H, Liu Y, Ting C, Jia A.Q. 1H NMR based metabolomics approach to study the toxic effects of herbicide butachlor on goldfish (*Carassius auratus*). *Aquatic Toxicology* 159 (2015) 69–80
- XU, C., Li, Y.C., Kong, A.T., (2005), "Induction of phase I, II and III drug metabolism/ transport by xenobiotics.", *Arch. Pharm. Res.*, 28, 249–268.
- YEUNG, L.W.Y., Guruge, K.S., Yamanaka, N., Miyazaki, S., Lam, P.K.S., (2007), "Differential expression of chicken hepatic genes responsive to PFOA and PFOS.", *Toxicology*, 237, 111–125.
- YOO, G., Jeong, S.H., Ryu, W.I., Lee, H., Kim, J.H., Bae, H.C., Son, S.W., (2014), "Gene expression analysis reveals a functional role for the Ag-NPs-induced Egr-1 transcriptional factor in human keratinocytes.", *Mol. Cell. Toxicol.*, 10, 149–156.
- YOUNGSON, N.A., Whitelaw, E., (2008), "Transgenerational epigenetic effects.", *Annu. Rev. Genomics Hum. Genet.*, 9, 233–257.
- YU, D., dos Santos, C.O., Zhao, G., Jiang, J., Amigo, J.D., Khandros, E., Dore, L.C., Yao, Y., D'Souza, J., Zhang, Z., Ghaffari, S., Choi, J., Friend, S., Tong, W., Orange, J.S., Paw, B.H., Weiss, M.J., (2010), "miR-451 protects against erythroid oxidant stress by repressing 14-3-3zeta.", *Genes Dev.*, 24 (15), 1620–1633.

- ZELKO, I.N., Folz, R.J., (2004), Sp1 and Sp3 transcription factors mediate trichostatin A induced and basal expression of extracellular superoxide dismutase. *Free Radic. Biol. Med.*, 37, 1256–1271.
- ZELKO, I.N., Mariani, T.J., Folz, R.J., (2002), Superoxide dismutase multigene family: a comparison of the CuZn-SOD (SOD1), Mn-SOD (SOD2), and EC-SOD (SOD3) gene structures, evolution, and expression. *Free Rad. Biol. Med.*, 33 (3), 337–349.
- ZHANG, J., Shen, H., Wang, X., Wu, J., Xue, Y., (2004), Effects of chronic exposure of 2,4- dichlorophenol on the antioxidant system in liver of freshwater fish *Carassius auratus*. *Chemosphere*, 55, 167–174.
- ZHONG, X., Xu, Y., Liang, Y., Liao, T., Wang, J., (2005), The Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*) as an in vivo model for endocrine disruption in freshwater teleosts: a full life-cycle test with diethylstilbestrol. *Aquat Toxicol*, 71, 85–95.



## **LATHYRUS TÜRLERİNİN TARIMSAL POTANSİYELİ ve BİYOLOJİK AKTİVİTESİ: DERLEME**

### **AGRICULTURAL POTENTIAL AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF *LATHYRUS* SPECIES: A REVIEW**

Sercan ÖZBEK YAZICI<sup>1</sup>

#### **ÖZET**

Baklagil bitkileri Fabaceae/Leguminosae familyasına aittir ve önemli enerji ve protein kaynaklarıdır. Dünya nüfusunun büyük bir kesimi, özellikle de düşük gelirli kesim için elzem yiyeceklerdir. Baklagil ailesine dahil olan *Lathyrus* genusunun üyeleri; böcekler ve zararlılar, kuraklık, tuz oranı yüksekliği ve düşük toprak verimliliği gibi biyotik ve abiyotik strese karşı dirençlidirler. Bu özellikler *Lathyrus* türlerini yeni protein kaynağı olarak güçlü adaylar yapmaktadır. Bununla birlikte, nörotoksik nonprotein amino asit  $\beta$ -N-oksali-L- $\alpha$ ,  $\beta$ -diaminopropiyonik asit ( $\beta$ -ODAP) varlığı nedeniyle kullanımı sınırlıdır. *Lathyrus* ve  $\beta$ -ODAP'ın uzun süreli tüketimi, dejeneratif motor nöron sendromu olan "Lathyrism" rahatsızlığına neden olmaktadır. Fakat bugün, *Lathyrus* ürünlerinin dengeli bir diyetin parçası olarak tüketildiğinde,  $\beta$ -ODAP'ın sağlık sorununa neden olmadığı bilinmektedir.

Türkiye florasında 18 tanesi endemik olmak üzere tür, alt tür ve varyete düzeyinde 75 *Lathyrus* taksonu doğal olarak yayılış göstermesine rağmen bunlardan sadece 4 tanesinin kültürü yapılmakta, insan yiyeceği ve hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle *Lathyrus* türlerinin üzerinde araştırılma yapılması yeni besin kaynaklarının ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin belirlenmesi için önemlidir.

Baklagiller, fenolik bileşiklerin iyi bir kaynağı olarak kabul edilirler. Fenolik maddeler, bitkilerde bulunan ve onların antioksidan, antimikrobiyal ve sitotoksik etkileri üzerinde belirleyici rol oynayan bileşiklerdir. Baklagillerin kolon ve bazı kanserlere karşı antikanser aktivitesi bildirilmektedir. Benzer şekilde *Lathyrus* türlerinden elde edilen ekstraktların antibakteriyel, antioksidan ve sitotoksik aktiviteleri bildirilmiştir.

Literatürde *Lathyrus* türlerinin biyolojik aktivitelerini değerlendiren fazla çalışma bulunmamaktadır. Daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi baklagiller ailesine ait farklı türlerin ve *Lathyrus* türlerinin biyolojik aktivitelerinin önemi göz önüne alarak, bu derleme ile *Lathyrus* türlerinin tarımsal potansiyelinin değerlendirilmesi ve biyolojik aktiviteleri hakkındaki bilginin artırılması hedeflenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyolojik aktivite, *Lathyrus* türleri,  $\beta$ -ODAP

<sup>1</sup> Öğretim Üyesi Dr. Sercan ÖZBEK YAZICI, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, sozbekeyazici@hotmail.com

## ABSTRACT

Legume plants belong to the Fabaceae/Leguminosae family and are important sources of energy and protein. A large proportion of the world population, particularly low-income populations are also an essential food. Members of the *Lathyrus* genus belonging to Leguminous family are resistant to biotic and abiotic stresses such as insects and pests, drought, high salt content and low soil fertility. These properties make *Lathyrus* species strong candidates as a new protein source. However, its use is limited because of the presence of an endogenous neurotoxic nonprotein amino acid  $\beta$ -N-oxalyl-L- $\alpha,\beta$ -diaminopropionic acid ( $\beta$ -ODAP). Long-term consumption of *Lathyrus* and  $\beta$ -ODAP is linked to lathyrism, which is a degenerative motor neuron syndrome. There is also agreement today that  $\beta$ -ODAP content in itself does not seem to be a problem when *Lathyrus* products are consumed as part of a balanced diet.

Genus *Lathyrus* contains 75 taxa at the species, subspecies, and variety level in Turkey and 18 of which are endemic. Only 4 of these taxa are cultured and are considered human food and animal feed. Therefore, research on *Lathyrus* species is important for the identification of new nutrient sources.

Legumes are considered a good source of phenolic compounds. Phenols are compounds that found in plants and play a important role on their antioxidant, antimicrobial and cytotoxic effects of plant. Among the major biological activities reported for legumes are anticancer activity, mostly against colon and some cancers. Similarly extracts from *Lathyrus* species have been reported to have antibacterial, antioxidant and cytotoxic activities.

There are not many studies evaluating the biological activities of *Lathyrus* species. Taking into account biological activities of importance of different Leguminous species and *Lathyrus* species, as mentioned in previous studies, this review aims to increase the knowledge of the agricultural potential of *Lathyrus* species and their biological activities.

**Keywords:** Biological activity, *Lathyrus* species,  $\beta$ -ODAP

## GİRİŞ

Kuraklık gibi zor koşullarda yetişebilen ve oldukça dayanıklı olan bazı *Lathyrus* türleri (Fabaceae) özellikle tarımsal zorlukların yaşandığı bölgelerde ihtiyacın karşılanmasında önemli rol oynayabilir (Vaz Patto and Rubiales, 2014: 895). Artan talep geleneksel baklagillerin dışında diğer baklagil türlerini de alternatif protein kaynakları olarak önemli adaylar yapmaktadır (Ogunbusola et al., 2010: 456).

Türkiye doğal bitki örtüsü bakımından oldukça zengin ülkelerinden biridir. Yeryüzündeki sayılı fitocoğrafik bölgelerden Mediterranean, Irano-Turanian ve Euro-Siberian'ın Anadolu'da bulunması bu zenginliğin ana

faktördür (Yılmaz&Yılmaz 2009: 102). Bu nedenle, yüzyıllardan beri pek çok medeniyete ev sahipliği yapmış Anadolu'da, tarım hep ön planda olmuştur. Özellikle baklagiller ve bakliyat çeşitleri Türk mutfağının içerisinde her zaman yer bulan vazgeçilmez gıda maddeleri arasındadır. Tahıllar ve baklagiller, sağlıklı ve dengeli bir diyetin kilit bileşenleridir. Bugün, bilimsel kanıtların büyük bir kısmı, tahıl ve tahıl ürünlerinden zengin diyetlerin kanser, kardiyovasküler hastalık, obezite ve diyabet gibi kronik hastalıkların azalmasıyla ilişkili olduğunu göstermektedir. Özellikle, dünyanın birçok bölgesinde eski zamanlardan beri yetiştirilen tahıllar ve baklagiller, Akdeniz ve Asya diyetlerinin ana bileşenleri olup günlük protein gereksinimine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Günümüzde, hastalığı önleme/sağlığı geliştirme potansiyeli olan terapötik kullanıma sahip biyoaktif maddeler içeren besinlere yönelik artan bir ilgi vardır (Malaguti et al., 2014: 21121).

Dünya genelinde en çok tüketilen baklagiller; fasulye, nohut, mercimek, bezelye, bakla ve soya fasulyesidir (Sánchez-Chino et al., 2015: 401). Baklagiller, Leguminosae ailesine aittir ve beslenmede önemli yeri olan ucuz enerji ve protein kaynaklarıdır (~%18-25). Ayrıca önemli kompleks karbonhidratlar (diyet lifleri), C vitamini, riboflavin ve niasin içermekle birlikte tohumları özellikle bakır, önemli miktarlarda demir, çinko ve kalsiyum minerallerinin ve omega-3 yağ asitlerinin de önemli bir kaynağıdır (Tharanathan&Mahadevamma 2003: 507; Sánchez-Chino et al., 2015: 402). Baklagiller, besin değerine ek olarak, antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşikler ve taninler, oligosakaridler gibi prebiyotikler, ayrıca toklukta rol oynadığı düşünülen fitat, lektinler ve enzim inhibitörleri gibi birtakım biyoaktif bileşenler de ihtiva eder (Clark&Duncan 2017: 613).

Baklagiller familyasında (Fabaceae/Leguminosae) yer alan *Lathyrus*, yüksek protein değeri olan birçok türe sahiptir. Ayrıca literatürde bu türlerin farklı biyolojik aktiviteleri olduğunu bildiren çalışmalar vardır (Khan et al., 2009: 165; Pastor-Cavada et al., 2009: 705). Fakat bu türlerin sadece birkaçı besin kaynağı olarak ekimi yapılmaktadır (Heydari et al., 2015: 2). Kuraklık toleransı, yüksek tane verimi ve yüksek besleyici değeri onu ideal bir ürün haline getirmekle birlikte hala çok az ilgi görmekte ve ekimi az yapılmaktadır (Başaran et al., 2016: 876). *Lathyrus* ekimi ve tüketimini azalmasına neden olan faktör, bu türlerde toksik bir non-protein aminoasit olan  $\beta$ -ODAP varlığıdır ve nörolojik problemlerin görüldüğü "Lathyrism" hastalığına neden olmaktadır. Fakat bugün *Lathyrus* ürünlerinin dengeli bir diyetin parçası olarak tüketildiğinde  $\beta$ -ODAP sağlık sorununa neden olmadığı bilinmektedir (Vaz-Patto&Rubialles 2014: 896).

Türkiyede *L. sativus* türüne ait Gürbüz-2001, Karadağ, Eren, İptaş olmak üzere 4 tescilli çeşit vardır. Bu bitkiden daha fazla yararlanabilmek amacıyla çeşit geliştirme çalışmaları, yüksek verim, yüksek protein içeriği ve düşük  $\beta$ -ODAP içeriğini esas alacak şekilde yürütülmektedir (Arslan,



2016: 20). Daha önce ülkemizde *Lathyrus* ekimi ve tüketiminin olduğu bildirilmektedir. İlginç olarak, bilimsel makaleler, Türkiye'de insan ya da hayvanda lathyrism hastalığı ve *Lathyrus*'un yasaklanması ile ilgili herhangi bir bilgiyi içermemektedir. Bu durumun düşük  $\beta$ -ODAP içeriğine sahip yerel çeşitlerle açıklanabileceği ileri sürülmüştür (Başaran et al., 2011: 4073). Türkiye'deki endemik türlerin fitokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve biyolojik aktivitelerinin değerlendirilmesi kaliteli protein içeren ve sağlığa yararlı yeni kaynakların bulunmasına katkı sağlayacaktır.

## **LATHYRUS TÜRLERİNİN TARIMSAL POTANSİYELİ VE GELENEKSEL KULLANIMI**

*Lathyrus* türleri, zor koşullara dayanıklılık, yüksek protein içeriği ve hastalıklara ciddi direnç göstermesi nedeniyle özellikle kurak bölgelerde, tarım sistemleri için önemli potansiyele sahip baklagil bitkisidir. Gelişmekte olan birçok ülkede, olumsuz koşullar altında ekonomik getiri sağlamalarından dolayı tarımda popüler ürün olmuştur (Almeida et al., 2014: 269).

Son yıllarda, organik tarım yüksek kalitede gıdalar elde etmek için sürdürülebilir bir tarım biçimi olarak artan bir ilgi görmektedir. İklim ve toprak farklılıklarından dolayı tarımsal üretimde kullanılmak üzere farklı bitki çeşitlerinin adaptasyonu önemlidir (Karadağ et al., 2012: 11). *Lathyrus* türlerinin de ekim rotasyonu, toprak fiziksel koşullarının iyileştirilmesi, hastalık ve yabancı ot miktarının azaltılması ve genel olarak üretim maliyetlerinin düşürülmesinde önemli bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir (Grela et al., 2012: 1688).

*Lathyrus* türlerinin geçmişte hem yem hem de gıda olarak kullanımının yaygın olmasına rağmen, verim tahminleri ile ilgili sorunlar ve anti-besleyici maddelerin varlığı nedeniyle günümüzde Avrupa'da nadiren yetiştirilmektedirler. Bununla birlikte, yüksek agronomik potansiyeli nedeniyle Güney Avustralya ve Kuzey Amerika'daki tarım sistemlerinde önem kazanmaya başlamıştır. Son zamanlarda, Avrupa'da bu türlerin ekimi, verimsiz toprakları iyileştirmek, tahıl yetiştiriciliği ile aşırı tüketilen alanlara verimi artırmak için bir alternatif olarak görülmektedir (Almeida et al., 2014: 270).

Yeryüzünde geniş bir yayılış gösteren ve 200'den fazla takson içeren *Lathyrus* L. cinsi taksonomik açıdan bitkiler aleminin Fabaceae (Leguminosae) familyasının Viciae tribusunda yer almaktadır. Avrupa florasında 54, Türkiye florasında ise 18'i endemik olmak üzere tür, alt tür ve varyete düzeyinde 75 takson bulunmaktadır (Genç, 2009: 402). Çoğu Fabaceae (Leguminosae) üyesi gibi, *Lathyrus* cinsi de gıda, tarım ve süs bitkisi gibi farklı kullanımları vardır (Vaz-Patto&Rubiales, 2014: 896). Ülkemizde "Mürdümük" veya "Mürdümek" adıyla bilinen *Lathyrus* cinsi (Genç&Şahin, 2001), "culban, coluk, fasıl feslek" gibi pek çok yerel isimlerle de bilinir. Genel olarak *L. sativus* yüksek rakımlarda (600-1600 m) yetiştirilmektedir

(Başaran et al. 2011: 4074). Fabaceae (=Leguminosae, Baklagiller) üyelerinin gen merkezi olarak kabul edilen Ülkemizin Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde geniş bir yayılış göstermekle birlikte, yurdumuzun hemen hemen tüm bölgelerinde yetişmektedir (Arslan, 2016: 20).

Arkeobotanik ve fitocoğrafik kanıtlar, *Lathyrus sativus* L. kültürünün kökeninin Balkan Yarımadası'na ve milattan 6000 yıl öncesine dayandığı sonucuna ulaştırmaktadır. Bu tarihlerde Yakın Doğu'dan tanınan tahıllar ile bezelye ve mercimek gibi baklagillerin tarım uygulamaları *L. sativus*'un bu bölgede kültüre alınmasını sağlamıştır. Bu tür, batıda Kanarya Adaları'ndan kuzeyde Almanya'ya, güneyde Etiyopya'ya, Hindistan, Bangladeş, Çin, Nepal, Pakistan, Afganistan, İran, Irak, Suriye, Lübnan, Etiyopya, Mısır, Libya, Cezayir, Fas, Fransa ve İspanya'da yayılış göstermektedir (Vaz-patto&Rubiales, 2014: 895, Arslan, 2016: 18). Hindistan ve Bangladeş'te "khesari" Etiyopya'da "guaya" olarak bilinen *L. sativus* bu bölgelerde 2500 yıldan uzun süredir yetiştirilmekte olup insan besini ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Urga et al., 2005: 2). Ayrıca *L. sativus* L., *L. hirsutus* L., *L. cicera* L., *L. odoratus* L., *L. ochrus* (L.) DC., *L. sylvestris* L., gibi türlerin de çeşitli ülkelerde yetiştirildiği ve yüksek besin içeriğinden dolayı, hem insanlar hem de hayvanlar için besin maddesi olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Llorent-Martínez et al., 2017a: 2)

*Lathyrus* dünya genelinde insan yiyeceği olarak farklı tüketim şekillerine (**nifro**, **kollo**, **kitta**, **shiro** ve **dhal**) sahiptir. Etiyopya'da *Lathyrus sativus* tohumlarının tozu (shiro) kullanılarak geleneksel bir sos (shiro wott) üretilir (Urga et al., 2005: 3). Hindistan'ın Madhya Pradesh, Maharashtra, West Bengal and Bihar Eyaletlerinde geniş ölçüde yetiştirilmekte, Himachal Pradesh eyaletinde ise bazı çiftçiler tarafından kısmen yetiştirilmektedir (Kumari, 2001: 82). *Lathyrus* türlerinin yetiştiriciliği gerileme göstermesine rağmen, başta Güney Asya ve Sahra altı Afrika'da 1.5 Mha yetiştirilmektedir (Vaz Patto & Rubiales 2014: 895). *L. sativus*, Asya ve Afrika'daki kuraklığa yatkın ve marjinal bölgelerdeki umut vadeden atıl durumda olan kalori ve proteinin kaynağı olarak kabul edilmektedir (Hillocks & Maruthi, 2012: 648). Ülkemizde *L. cicera* L., *L. hirsutus* L., *L. aphaca* L., *L. tuberosus* L., *L. inconspicuus* L., *L. hierosolymitanus* Boiss., ekin tarlaları içinde yabani olarak yetişmektedir. *L. sativus*'un Burdur, Antalya ve Afyonkarahisar'da, *L. cicera*'nın Denizli Kale civarında kültürleri yapılmakta olup insan ve hayvan besini olarak tüketilmektedir (Karadeniz, 2010: 1122.).

*L. sativus* ülkemizde ve dünyada kültürü en çok yapılan *Lathyrus* türüdür (Başaran et al., 2007: 139). Türkiye'de ki *Lathyrus* yetiştiriciliği yeterince belgelenmemiştir. *L. sativus*, geçmişte ülkemizde yaygın şekilde yetiştirilmiştir. Ayrıca, *L. hirsutus* 1960'lara kadar Türkiye'nin doğusunda ve iç kesimlerinde yetiştirilmiştir. 1960'dan sonra, *Lathyrus* yetiştiriciliği çarpıcı bir biçimde azalmıştır. (Başaran et al., 2011: 4073).

Tüm bunlara ek olarak son on yılda yüksek verim ve genetik uniformiteye sahip ticari türler lokal varyete ve türlerin yerini aldığı için dünya bitki çeşitliliğinin büyük miktarı kaybolmuştur, çünkü, Biyolojik çeşitliliğin iyileştirilmesi ve sürdürülmesi için, bitki türlerinin korunması ve çeşitlendirilmesi gereklidir ve bu da lokal türler hakkındaki bilgimizi arttırarak elde edilebilir (Pastor-Cavada et al., 2014: 98).

## **LATHYRUS TÜRLERİNDEKİ PROTEİN MİKTARI VE $\beta$ -ODAP SEVİYELERİ**

Bitki proteinlerinin yeni gıda ürünlerinin formülasyonunda veya konvansiyonel gıdalardaki kullanımını, son yıllarda yapılan birçok araştırmanın odak noktası olmuştur. Baklagiller ucuz ve yüksek kaliteli bitkisel protein kaynağıdır. Tahıl tanelerinden yaklaşık iki kat fazla olmakla birlikte, tohumlarında ortalama olarak %20-25 oranında protein içerirler ve kolesterol seviyeleri çok düşüktür (Pekşen & Artık, 2005: 111).

*Lathyrus* türleri ile yapılan çalışmalarda protein içeriğinin genel olarak diğer baklagillerle benzer aralıkta olduğu gösterilmiştir. *L. sativus* yüksek protein içeriği açısından dikkat çekicidir ve tohumları oldukça besleyicidir. Tohumu yaklaşık %28 protein, %48 nişasta ve %1'den az yağ içerir. Amino asit kompozisyonuna bakıldığında ise *L. sativus* tohumu az miktarda kükürt içeren amino asitler (sistein ve metiyonin) içerir, ancak nispeten yüksek miktarda lizin ve treonin içerir (Xu et al., 2017: 2). Bir çalışmada ise protein içeriği *L. sativus*'un % 17.7, *L. tingitanus*'un % 25.6 olarak bulunmuştur (Pastor-Cavada et al., 2011: 1061). Benzer şekilde *L. maritimus* 'un *L. sativus*'tan daha fazla ham protein ve amino asit içeriği bildirilmiştir (Chavan et al., 1999: 43). Başka bir çalışmada ise *Lathyrus cicera*; Lupin (*Lupinus angustifolius*) ile karşılaştırıldığında daha az yağ (% 0.7), ham protein (% 28), ve daha fazla nişasta (% 42) ve anti nutrisyonel bileşikler (ODAP, Taninler ve Tripsin İnhibitörü) içerdiği bulundu (White et al., 2002: 46). Emre et al., SDS-PAGE kullanarak *L. lycicus*'un (79.906  $\mu\text{g/ml}$ ) toplam protein içeriğinin en yüksek olduğunu, *L. cilicicus* (65.860  $\mu\text{g /ml}$ ) en düşük toplam protein içeriğine sahip olduğunu gösterdi. Aynı çalışmada *L. phaselitanus*'un protein içeriği 73.395  $\mu\text{g/ml}$  olarak bildirdi (Emre et al., 2010: 3160).

Farklı bir çalışmada, *L. annuus* ve *L. clymenum* protein izolatlarının sırasıyla % 81.07 ve %82.4 protein içerdiği ve sülfür amino asitler dışında esansiyel amino asitlerin dengeli bir içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. *Lathyrus* protein izolatları, dengeli beslenme gıdaları ve yüksek proteinli diyet ürünleri gibi uygulamalarda ekstra bir protein sağlayabileceği ileri sürülmüştür (Pastor-Cavada et al., 2010: 533).

Baklagiller proteinleri lizin bakımından zengindir ve bu amino asitte yetersiz olan hububat proteinlerini tamamlarlar. 15 *Lathyrus* türü ile yapılan bir çalışmada; türlerin en fazla Leu, Lys, Phe, Thr ve Val esansiyel amino

asitleri içerdiği bulunmuştur. Ayrıca, tüm türler FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından önerilerinin üzerinde Lys içerirken yine tüm türlerin önerilenden oldukça az Trp içerdiği bulunmuştur. Aynı çalışmada, *L. latifolius* FAO tarafından önerilerine yakın sülfür amino asit içeriğine sahipken *L. ochrus* ise en düşük sülfür amino asit içeriği göstermiştir (Pastor-Cavada et al., 2011: 1061).

Önemli miktarda protein ve amino asit içeriğine karşın bugüne kadar, *Lathyrus* türleri ile ilgili çalışmalar yeterli değildir. Bu araştırma eksikliğinin altında yatan temel sebep, bazı *Lathyrus* türlerinde uzun süre tüketilmesinin insanlarda ve hayvanlarda nörolojik bozukluğa neden olan lathyrism'e yol açan bir nörotoksinin [ $\beta$ -N-oksalil-L- $\alpha$ ,  $\beta$ -diaminopropionik asit ( $\beta$ -ODAP)] varlığıdır. Özellikle besin olarak tüketilen *L. sativus*'da, diyetin baskın bileşenini oluşturduğu ve en az üç veya dört aylık bir süre boyunca kalori alımının en az %30'unu oluşturduğu zaman lathyrism görülmektedir (Dixit et al. 2016: 408). Lathyrism, kıtlık ve kuraklık gibi koşullarda görülmüştür. Oldukça geniş bir popülasyon *Lathyrus* tüketmesine karşın hastalık nüfusun yalnızca çok küçük bir yüzdesini etkilemiştir. Vitamin yetersizliği, geleneksel pişirme yöntemleri ve çeşitli metabolitlerin değişmiş fizyolojik durumu gibi çeşitli varsayımlarla lathyrizmin düşük insidansı açıklanmaya çalışılmıştır (Pratap Rudra et al. 2004: 321). Hastalık son olarak, 1995-1997 kıtlıkları sırasında Etiyopya'da görülmüştür. Hindistan'da devam eden ekimi ve tüketimine rağmen son otuz yıldır neredeyse kaybolmuştur. Özellikle Hindistan'da son otuz yılda, çoğu baklagil gibi normal bir diyetin bir parçası *Lathyrus sativus*'un iyi tolere edildiği ve Lathyrism'in artık görülmediği bildirilmektedir (Singh&Rao, 2013: 32).

$\beta$ -ODAP yalnızca *L. sativus*'da değil, aynı zamanda diğer *Lathyrus* türleri ve diğer baklagil bitkilerde de tespit edilmiştir. Ayrıca,  $\beta$ -ODAP'ın 21 *Lathyrus* türünden (çoğunlukla *L. sativus*, *L. cicera* ve *L. clymenum*) tohumlarda bulunurken 17 tür *Acacia* ve 13 tür *Crotalaria* dahil olmak üzere farklı baklagil türleri ve ayrıca baklagil olmayan bitkilerde de (*P. ginseng*, *P. notoginseng* ve *P. quinquefolius*) tespit edilmiştir (Yan et al., 2006: 111). *L. sativus* tohumunda  $\beta$ -ODAP içeriği; genotip ve çevreye bağlı olarak %0.04 ile % 1.6 arasında değişim göstermektedir (Hanbury et al., 1999: 14) ve % 0.2 (2 mg/g) sağlık açısından kritik değer olarak bildirilmektedir (Başaran et al. 2016: 876)

*L. sativus* günümüzde Irak, İran, Suriye, Pakistan gibi Dünya'nın birçok ülkede yetiştirilmekte ve yöresel isimlerle tanınmaktadır ve içerdiği bu zehirli maddelerden dolayı geçmiş yıllarda geri plana atılmıştır (Arslan, 2016: 18). Abd El Moneim et al., Hindistan ve Endonezya'da yetişen türlerde yüksek  $\beta$ -ODAP seviyesi saptarken, Kuzey Afrika, Suriye, Kıbrıs ve Türkiye'de bitkilerde düşük olduğu bildirilmiştir (Abd El Moneim et al., 2001: 56). *Lathyrus*'un toksik etkilerinden korunmak için öncelikle  $\beta$ -ODAP içeriği

düşük olan çeşitlerin yetiştirilmesi gerekmektedir (Başaran et al., 2007: 145). Avusturalya'da yapılan bir çalışmada, ortalama olarak, *L. ochrus*'un  $\beta$ -ODAP konsantrasyonu (6.58 mg/g), *L. sativus*'un yaklaşık iki katıydı ve *L. cicera* en düşük  $\beta$ -ODAP konsantrasyonuna (1.31 mg/g) sahip olduğunu bulunmuştur (Siddique et al., 1996: 209).

Ülkemizden toplanan *Lathyrus* türleri ile yapılan çalışmalarda farklı türlerin protein ve  $\beta$ -ODAP içerikleri belirlenmiştir. Karadeniz et al., yaptıkları çalışmada *L. aphaca* var. *pseudoaphaca*, *L. sphaericus* ve *L. aureus*,  $\beta$ -ODAP içermediği, bununla birlikte, *L. cicera*'nın yaprak ve tohumları sırasıyla 0.182  $\mu$ g/mg (dw) (% 0.018) ve 0.536  $\mu$ g/mg (dw) (% 0.053)  $\beta$ -ODAP içerdiğini bulmuştur (Karadeniz et al., 2010: 1123). Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden toplanan *L. sativus* ve *L. clymenum* türlerinin 52 farklı örneğinin değerlendirildi çalışmada, tohumların protein oranlarını %26.77 ve %30.20 arasında bulunurken ve örneklerin ODAP seviyeleri 2.62 mg/g ile 5.59 mg/g arasında tespit etmiştir (Başaran et al., 2016: 876)

Bitkide  $\beta$ -ODAP'ın birikimi çevre ve büyüme koşullarından etkilenmektedir. Genellikle, bitkilerdeki  $\beta$ -ODAP'ın, çinko iyonları için bir taşıyıcı molekül, hidroksil iyonları için bir süpürücü ve yüksek ışık yoğunluğunda fotosentezin koruyucusu olarak işlev gördüğü varsayılmaktadır. Bazı çalışmalar,  $\beta$ -ODAP'ın kuraklık toleransında ve oksidatif strese dirençte rol oynadığını ileri sürmektedir. Bununla birlikte şimdilik bu önemli metabolitin bitkideki biyolojik rolü tam olarak aydınlatılamamıştır (Xu et al., 2017: 3).

Dayanıklı gıda ürünlerine olan artan ihtiyaç göz önüne alındığında, *Lathyrus* yetiştiriciliği, ulusal ve uluslararası araştırma merkezleri tarafından bir öncelik olarak kabul edilmektedir. Son 50 yıldaki *Lathyrus* yetiştiriciliğindeki başlıca çabalar ODAP içeriğini azaltmayı amaçlamıştır. Bunun yanında dengeli bir diyetin parçası olarak tüketildiğinde insanlara ve hayvanlara zararsız olduğu için kendi başına  $\beta$ -ODAP içeriğinin bir problem teşkil etmediği görüşü kabul görmektedir (Vaz Patto & Rubiales 2014: 896). Ayrıca tohumların fermantasyonu veya alkali çözeltilerde önceden ıslatma ve pişirme gibi çeşitli işlemler ile kısmen detoksifiye edilebildiği gösterilmiştir (Kumar et al., 2011: 596). *Lathyrus* tohumlarının pişirilmeden önce 24 saat suda ıslatıldığında toksik bir etkinin oluşmayacağı bildirilmektedir. İki saat kaynatıldığında toksik amino asidin yaklaşık % 85'inin etkisinin ortadan kalktığı gösterilmiştir (Jha, 1987: 101).

Tanımlanmış nörotoksik özelliğine ek olarak non-protein amino asit  $\beta$ -ODAP aynı zamanda dencichine olarak adlandırılmaktadır ve potansiyel farmakolojik yararları bilinmektedir (Vaz Patto & Rubiales, 2014: 902). Yapılan bir çalışmada dencichine'in trombosit sayısını arttırarak kanamanın durdurmasına katkıda bulunduğu ve böylece kanama süresini azalttığını ortaya koyulmuştur. Ayrıca hemostazı indüklemek için gerekli dozu, nörotoksite ortaya çıkarmak için olan dozdan çok daha az olduğu bulun-

muştur (Huang et al., 2014: 848). Jie et al., dencichine 'nin renal dokularda ekstraselüler matriks birikimi azaltarak nefropatide potansiyel bir terapötik etkisi olduğunu buldular (Jie et al., 2017: 204). Böylece, dencichine, diyabetik nefropati tedavisinde potansiyel bir ilaç olarak kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Dencichine için hemostatik bir ajan olarak kullanımına yönelik ABD ve Çin tarafından patent alınmıştır (Singh&Rao 2013: 34).

## **LATHYRUS TÜRLERİNİN BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ**

Bitki kökenli, besleyici olmayan bileşikler olan fitokimyasallar, canlı vücudunun çeşitli işlevlerinde önemli bir rol oynayan diyet faktörlerinin pek çok farklı türünden biridir. Düşük toksisite, bol miktarda malzeme ve düşük maliyet gibi diyet bileşenlerini kullanmanın avantajı göz önüne alındığında; beslenme tedavisi birçok hastalığın engellenmesi ve/veya tedavisi için önemli bir stratejidir. Diyet alışkanlıklarını değiştirmenin potansiyel yararlarının keşfi, bitkilerde doğal olarak oluşan bileşiklere ilgiyi artırmıştır. Bu yüzden son yıllarda nutrasötikler, fonksiyonel gıdalar ve doğal sağlık ürünleri, önemli araştırma konularından biri olmuştur (Lee et al., 2017: 300).

Meyveler, sebzeler, tahıllar ve diğer bitkilerde çoğunlukla fenolik, karotenoid, vitaminler, alkaloidler, azot içeren bileşikler ve organosülfür bileşikleri olarak sınıflandırılan 5,000'den fazla fitokimyasalın varlığı tahmin edilmektedir. Fitokimyasalların büyük yapısal çeşitliliği arasında fenolik bileşikler, geniş çeşitlilikteki biyoaktivitelerinden dolayı ilgi çekmiştir. Bitkisel fenollerin sağlık üzerine olumlu etkilerini gösteren çalışmalar yapılmış ve bu bileşiklerin güçlü bir antioksidan oldukları, kardiyovasküler hastalıklar, kanser, diyabet, enfeksiyonlar, yaşlanma, astım vb. çeşitli kronik hastalıkların gelişimine karşı önemli bir koruma sağladığını ortaya koymuştur (Pandey&Rizvi 2009: 270).

Baklagiller insan beslenmesinde önemli bir diyet bileşenidir ve içerdiği fitokimyasallarla sağlık açısından yararlı etkileri vardır. Flavonol bakımından zengin mercimek çeşitlerinin, kilo vermek ve diyabetin önlenmesi için fonksiyonel gıda ve besleyici katkı maddeleri olarak kullanılabilmesi bildirilmektedir (Zhang et al., 2015: 863). Yiyeceklerin sağlık üzerine etkisinin, içerdikleri fenolik bileşenlerin antioksidan aktiviteleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Gıda olarak tüketilen baklagillerden elde edilen fenolik bileşikler antioksidan aktiviteye sahiptir. Baklagiller, fenolik bileşiklerin iyi bir kaynağı olarak kabul edilirler (Spanou et al., 2010: 149). Çalışmalar, fenotiplerin çeşitliliğinden dolayı, baklagillerin fitokimyasal profillerinin ve sağlık yararlarının farklı olabileceğini göstermektedir (Xu&Chang 2012: 1287). Baklagil ailesine ait olan *Lathyrus* türlerinin besin olarak tüketiminin yanında hastalıkların tedavisi için halk arasında analjezik (*L. sativus* tohumu), anti-inflamatuar (*L. cicera*'nın üst kısımları) ve anti-romatizma (*L. rotundifolius* Willd. subsp. *miniatus* (Bieb. ex Stev.)

Davis yaprakları) etkileri için kullanılmaktadır (Altundag&Öztürk 2011: 766). Ayrıca, *L. sativus*'un sağlıklı bir kalp için fonksiyonel bir gıda olarak potansiyele sahip olduğunu ileri sürülmüştür (Singh&Rao 2013: 35).

Literatürde *Lathyrus* türlerinin ODAP ve protein içeriği ile ilgili çok çalışma bulunmakta iken biyolojik aktivitelerini değerlendiren fazla çalışma bulunmamaktadır. Özellikle Ülkemizde yetişen ve endemik olan *Lathyrus* türlerinin kimyasal bileşenleri ve biyolojik aktivitelerini belirleyen çok çalışma yoktur. *Lathyrus* türlerinin farklı biyolojik aktiviteleri ile ilgili çalışmalara bakıldığında; *L. czechottianus*'un *L. nissolia*'ya kıyasla daha güçlü antioksidan özellik sergilediği ve *L. nissolia*'ın kolinesteraz, amilaz ve glukosidaz inhibe yeteneğinin kayda değer olduğu gösterilmiştir (Llorent-Martínez et al., 2017a: 1). *Lathyrus cicera* ve *Lathyrus digitatus*'un antioksidan potansiyel ve enzim inhibisyon aktivitesinin değerlendirildiği bir çalışmada; genellikle *L. digitatus*, yüksek fenolik seviyesi ile bağlantılı olarak daha güçlü bir antioksidan ve enzim (asetilkolinesteraz, bütirikolinesteraz,  $\alpha$ -amilaz ve  $\alpha$ -glukosidaz) inhibisyon aktivitesi sergilediği bulunmuştur (Llorent-Martínez et al., 2017b: 609). Sivas ilinden toplanan *Lathyrus* türlerinin (*L. armenus* (Endemik), *L. aureus*, *L. cilicicus* (Endemik), *L. laxiflorus* subsp. *laxiflorus*, *L. pratensis*) toprak üstü kısımlarının antioksidan aktivitesi (DPPH) ve fenolik madde miktarları değerlendirildiği başka bir çalışmada; *L. aureus*'un en yüksek toplam fenolik madde içeriğine ve en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlendi. Çalışmada ekstraktların toplam polifenol içeriği ile antioksidan aktiviteleri arasında güçlü bir ilişki olduğunu ileri sürmüştür (Heydari et al., 2015: 1). Polatoğlu et al., bazı *Lathyrus* türlerinden elde edilen ekstraktların antioksidan aktivitelerini değerlendirmiş; *L. cicera*'nın metanol ve *L. blepharicarpos* var. *cyprius*'un kloroform ekstresinin diğer ekstraktlara göre en yüksek DPPH süpürme ve PRAP aktivitesi gösterdiğini bulmuştur (Polatoğlu et al., 2015: 184).

Benzer şekilde farklı çalışmalar da *Lathyrus* türlerinin antioksidan kapasitesi değerlendirilmiştir. Bir çalışmada 9 Fabaceae türü değerlendirilmiş, tüm çalışılan bitkilerin güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğu, özellikle *Lathyrus binatus* Pančić'un da içinde olduğu 3 bitkinin en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Godevac et al., 2008: 185). Başka bir çalışmada Güney İspanya'da yetişen 15 farklı *Lathyrus* türünün, fenolik miktarı ve antioksidan aktivitelerinin bazı ticari baklagiller ve fenolik içerikler karşılaştırılmıştır. *L. annuus*, en yüksek spesifik antioksidan aktiviteye sahip fenoliklere sahip olduğu gösterilmiştir. *Lathyrus* türlerinin soya, nohut veya lupin gibi yaygın olarak tüketilen baklagiller ile karşılaştırıldığında yüksek antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşikler içerdiği ileri sürülmüştür. Sonuç olarak çalışmada, *Lathyrus* türlerinin insan veya hayvan beslenmesi için yüksek kaliteli proteinlerin yanı sıra doğal fenolik antioksidanların yeni kaynağı olabileceği ileri sürülmüştür (Pastor-Cavada et al., 2009: 709).

*Lathyrus* türlerinin antioksidan aktivitesi bazı türlerde çalışılmıştır. Fakat türlerin fenolik profili üzerine çalışmalar azdır. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada Ferreres et al., antioksidan aktivitesi bilinen *L. cicera* tohumlarının fenolik profilini analizinde; otuzyedili glikolize edilmiş flavonoidleri ilk kez tanımlanmıştır (Ferreres et al., 2017: 678). Fratianni et al., *L. sativus* tohumlarında, kateşin, epikateşin, kersetin-3-O-rutinosid ve kersetin-3-O-galaktozid yanı sıra gallik, klorojenik, kafeik, kumarik ve ferulik asitler gibi fenolik asitleri tespit etmiştir (Fratianni et al., 2014: 555). Başka bir çalışmada, *L. cicera* ve *L. digitatus*'un fenolik profillerinin analiz sonucu, flavonoidlerin *Lathyrus* ekstraktlarında bulunan biyoaktif bileşiklerin en yüksek yüzdesini temsil ettiğini göstermiştir. Dolayısıyla, *L. cicera* ve *L. digitatus*, yeni gıda takviyelerinde veya mevcut gıda ürünlerindeki katkı maddelerinde biyolojik olarak aktif bileşiklerin (özellikle flavonoidlerin) önemli kaynakları olabileceği ileri sürülmüştür (Llorent-Martínez et al. 2017b: 609).

Bitki ekstrelerinin ve uçucu yağlarının bakterilere ve mantarlara karşı aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Polatoğlu et al., *L. sativus*, *L. aphaca*, *L. cicera*, *L. gorgoni*, *L. saxatalis*, *L. blepharicarpus* var. *cyprius* ve *L. ochrus* türlerinin antimikrobiyal aktivitesi değerlendirilmiş ve tüm ekstrelerin (*C. albicans* üzerinde hiçbir etkisi olmayan metanol ekstreleri haricinde), test edilen mikroorganizmalara karşı inhibisyon aktivitesi gösterdiğini bulmuşlardır (Polatoğlu et al., 2015: 184). Khan et al., iki farklı *Lathyrus* türünün (*Lathyrus ratan*; ticari varyete ve *Lathyrus aphaca* var. *aphaca*; yabancı varyete) tohumlarının butanolik ekstrelerinin in vitro antibakteriyal aktiviteleri değerlendirilmiş; maksimum inhibisyon *L. ratan*'ın gram pozitif bakteri olan-*Staphylococcus aureus* da gözlemlenmiştir. *L. aphaca* tohumları da inhibisyon göstermişlerdir, fakat *Klebsiella pneumoniae* bakterisine karşı aktiflik göstermemiştir. *L. ratan* ekstresinin *L. aphaca*'dan daha aktif olduğu bildirilmiştir (Khan et al., 2009: 167).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla bitkilerin anti-kanser terapisinin önemli bir doğal kaynağı olduğu kanıtlanmıştır. Yaklaşık 30 bitki türü bileşik şimdiye kadar izole edilmiştir ve bu anti-kanser bileşiklerinin çeşitli kanser hücrelerine karşı klinik olarak etkili olduğu gösterilmiştir (Nirmala et al., 2011: 1). Kanser dünyada giderek büyümekte olan bir sağlık sorunudur. Kolorektal kanser (CRC) en yaygın kanserlerden biridir ve dünya çapında kanser nedeniyle olan ölümlerin dördüncü nedenidir. Hastaların büyük çoğunluğu gelişmiş toplumlarda yaşayan insanlar olduğu ve beslenme alışkanlıkları bu kanser türünün gelişiminde önemli bir faktörü bilinmektedir (Aykan, 2015: 38). Literatür incelendiğinde baklagillerin daha fazla tüketilmesinin, kolorektal adenom riskini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür (Wang et al., 2013: 1).



Baklagiller antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşiklerin yanında, fitik asit ve saponinler gibi biyoaktif bileşenler de ihtiva eder (Clark&Duncan 2017: 613). Diyetle alınan saponinler için en önemli kaynaklardan biride baklagillerdir. Son zamanlarda, saponinler farklı özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Klinik çalışmalar, saponinlerin insan vücudunu kanserlere karşı koruyacak şekilde bağışıklık sistemini etkilediği ve ayrıca kolesterol düzeylerini düşürdüğü, kan lipidlerinde azalttığı ve kanser riskini azalttığı bildirilmektedir (Shi et al., 2004: 67).

*Lathyrus* türlerinin sitotoksik etkisini değerlendiren çok fazla çalışma yoktur. Spanou et al., yaptıkları çalışmada ise *Lathyrus laxiflorus*'un toprak üstü kısmından elde edilen ekstreler, güçlü antioksidan özellik gösterdiği konsantrasyonlarda (400 ve 800 µg/mL) Hep2 kanser hücre hattı üzerinde sırasıyla % 57 ve %74 oranında hücre büyümesini inhibe yeteneği sergilemiştir (Spanou et al., 2010: 149). Bazı baklagil türlerinin sitotoksik aktivitelerini değerlendiren bir çalışmada *Lathyrus annuus*'dan elde edilen metanol ekstresi, sitotoksik özellik sergilemezken *Lathyrus sativus var. stenophyllus*'dan elde edilen ekstresinin orta derecede sitotoksik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Khalighi-Sigaroodi et al., 2011: 299). Polatoğlu et al., (2015: 1) araştırmalarında, çalışmadaki diğer *Lathyrus* türleri ile kıyaslandığında; *L. ochrus*'dan etil asetat ekstresi, NIH/3T3 hücreleri üzerinde en fazla sitotoksik aktivite göstermiştir.

Bu doğal ürünlerden elde edilen aktif bileşiklerin bazıları anti-neoplastik ve anti-inflamatuvar ajanlar gibi biyomedikal kullanımlara sahiptir ve bu bileşiklerin toksisitesi biyolojik sistemlerde sitotoksikite analizleri ile açıklığa kavuşturulmalıdır. Toksikite, doğal ürün türevlerinden ilaç geliştirilmesinde dikkate alınması gereken bir konudur. Bu amaçla yapılan bir çalışmada iki farklı *Lathyrus* türü olan *L. czechottianus* ve *L. nissolia* sitotoksisitesi insan embriyonik böbrek hücreleri olan HEK-293 üzerinde test edilmiş ve sitotoksik aktivite göstermediği bulunmuştur (Llorent-Martínez et al., 2017a: 17).

## SONUÇ

Baklagillerin ekonomik önemi büyüktür. İnsan gıdası, hayvan yemi ve diğer ticari uygulamalar için kullanılırlar. Bu nedenle baklagiller özellikle gelişmekte olan ülkelerde beslenme önemli bir rol oynamaktadır. *Lathyrus* türlerinin özellikle kuraklık ve marjinal alanlar da yetişebilmesi bu baklagil türünü tarımsal sürdürülebilirlik için önemli bir ürün yapmaktadır.

Son zamanlarda besinlerin sağlık üzerine etkilerinin önemi üzerinde çalışmalar artmıştır. Temel olarak baklagillerin kimyasal özellikleri protein, yağ ve nişastanın yanında fenolikler gibi küçük bileşenlere bağlıdır. Düzenli olarak tüketildiklerinde, metabolik hastalıklara karşı yararlı etkileri

olan farklı biyoaktif bileşikler içerdiği bilinmektedir. Literatürde baklagil ailesine ait olan *Lathyrus* türlerinin biyolojik aktivitelerini değerlendiren fazla çalışma bulunmamaktadır. Daha önceki çalışmalarda gösterildiği gibi baklagiller ailesine ait farklı türlerin ve *Lathyrus* türlerinin biyolojik aktivitelerinin önemi göz önüne alındığında yeni besin ve biyoaktif bileşen kaynakları olarak *Lathyrus* türleri konusunda araştırmalar yapılmasının önemli olduğu görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- ABD EL MONEIM, Ali M., DORRESTEIN, B.Van, BAUM, Michael., RYAN, J., BEJIGA, G., (2001), "Role of ICARDA in improving the nutritional quality and yield potential of grasspea (*Lathyrus sativus* L.) for subsistence farmers in dry areas", *Lathyrus Lathyrism Newslett*, 2, pp.55-58.
- ALMEIDA, F Nuno , LEITÃO, T. Susana , CAMINERO, Constantino, TORRES, Ana Maria, RUBIALES, Diego, VAZ PATTO, C. Maria, (2014), "Transferability of molecular markers from major legumes to *Lathyrus* spp. for their application in mapping and diversity studies", *Molecular Biology Reports*, 41(1), pp.269-283.
- ARSLAN, Mehmet, (2016), "Türkiye'de Yem Bitkileri Üretiminde Yaygın Mürdümügün (*Lathyrus sativus* L) Önemi ve Mevcut Durumu", *Turkish Journal of Agricultural and Natural Science*, 3(1), pp.17-23.
- ALTUNDAÇ, Emaz, & OZTURK, Munir, (2011) "Ethnomedicinal studies on the plant resources of east Anatolia, Turkey", *Procedia-Soc. Behav. Sci.*,19, pp. 756-777.
- AYKAN, Nuri Faruk, "Red meat and colorectal cancer", *Oncology Reviews*, 2015, 9(288), pp. 38-44.
- BAŞARAN, Uğur, ACAR, Zeki, ÖNAL AŞCI, Özlem, MUT, Hanife, & AYAN, İlknur, (2007) "Mürdümük (*Lathyrus* Sp) türlerinin önemi, tarımda kullanım olanakları ve zararlı madde içerikleri", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(1), pp.139-148.
- BAŞARAN, Uğur, ÖNAL AŞCI, Özlem, MUT, Hanife, ACAR, Zeki, & AYAN, İlknur, (2011) "Some quality traits and neurotoxin  $\beta$ -N-oxalyl-L- $\alpha$ ,  $\beta$ -diaminopropionic acid ( $\beta$ -ODAP) contents of *Lathyrus* sp cultivated in Turkey", *African Journal of Biotechnology*, 10(20), pp. 4072-4080.
- BAŞARAN, Uğur, MUT, Hanife, GULUMSER, Erdem, & DOGRUSOZ, Medine C., (2016), "Evaluation of Turkish grass pea (*Lathyrus sativus* L) collections for it agronomic characters with a special reference to ODAP content", *Legume Research-An International Journal*, 39 (6), pp. 876-882.

- CHAVAN, Udaykumar D, SHAHIDI, Fereidon, BAL, A.K, & MCKENZIE, D.B., (1999), "Physio-chemical properties and nutrient composition of beach pea (*Lathyrus maritimus* L)", Food Chemistry, 66, pp. 43-50.
- CLARK, Sandra, & DUNCA, Alison M, (2017), "The role of pulses in satiety, food intake and body weight manangement", Journal of Functional Foods, 38, pp. 612-623.
- EMRE, İrfan, TURGUT-BALIK, D, GENÇ, Hasan, & SAHIN, Ahmet, (2010) "Total seed storage protein patterns of some *Lathyrus* species growing in Turkey using SDS-PAGE", Pakistan Journal Botany, 42(5), pp. 3157-3163.
- DIXIT G. Prasad, PARIHAR, A. Kumar, BOHRA, Abhishek, & SINGH, N. Pratap, (2016) "Achievements and prospects of grass pea (*Lathyrus sativus* L) improvement for sustainable food production", The Crop Journal, 4(5), pp. 407-416.
- FERRERES, Federico, MAGALHÃES, Sara, GIL-IZQUIERDO, Angel, VALENTÃO, Patricia, CABRITA, Ana R.J., FONSECA, Antonia J.M., & ANDRADE, Paul B, (2017), "HPLC-DAD-ESI/MSn profiling of phenolic compounds from *Lathyrus cicera* L. seeds", Food chemistry, 214, pp. 678-685.
- FRATIANNI, Florinde, CARDINALE, Federica, COZZOLINO, Autilia, GRANESE, Tiziana, ALBANESE, Donatella, DI MATTEO, Marisa, & NAZZARO, Filomena, (2014), "Polyphenol composition and antioxidant activity of different grass pea (*Lathyrus sativus*), lentils (*Lens culinaris*), and chickpea (*Cicer arietinum*) ecotypes of the Campania region (Southern Italy)", Journal of Functional Foods, 7, pp. 551-557.
- GENÇ, Hasan, & ŞAHIN, Ahmet, (2001), "Batı Akdeniz ve Güney Ege bölgesinde yetişen bazı *Lathyrus* L türleri üzerinde sitotaksonomik araştırmalar III", Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1), pp. 98-12.
- Genç, Hasan, (2009), "*Lathyrus nivalis* subsp. *sahinii* subsp. nov. (sect. *Platystylis*, Leguminosae) from Turkey", Nordic Journal Botany, 27, 402-404.
- GODEVAC, Dejan, ZDUNIC, Gordana, SAVIKIN, Katarina, VAJS, Vlatka, & MENKOVIC, Nebojsa, (2008), "Antioxidant activity of nine Fabaceae species growing in Serbia and Montenegro", Fitoterapia, 79, pp. 185-187.
- GRELA, Eugeniusz R, RYBIŃSK, Wojciech, MATRAS, Jan, & SOBOLEWSKA Sandra, (2012), "Variability of phenotypic and morphological characteristics of some *Lathyrus sativus* L and *Lathyrus cicera* L accessions and nutritional traits of their seeds", Genetic Resources and Crop Evolution, 59(8), pp. 1687-1703.
- HEYDARİ, Hajar, SALTAN, Gülçin, BAHADIR ACIKARA, Özlem , YILMAZ, Sezen, ÇOBAN, Tülay, &TEKIN, Mehmet,(2015), "Antioxidant Activity of Five *Lathyrus* L Species Growing in Turkey", Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences, 12(3), pp. 1-20.

- HILLOCKS, Rory J., & MARUTHI, Mulaka, (2012), "Grass pea (*Lathyrus sativus*): is there a case for further crop improvement?", *Euphytica*, 186, pp. 647-654.
- HUANG, Ling-Fang, SHI, Hailian, L., GAO, Bo, WU, Hui, YANG, Li, WU, Xiao Jun, & WANG, Zhen Tao (2014). Decichine enhances hemostasis of activated platelets via AMPA receptors. *Thrombosis Research*, 133(5), 848-854.
- JHA, Krishna, (1987), "Effect of the boiling and decanting method of khesari (*Lathyrus sativus*) detoxification on changes in selected nutrients", *Archivos Latinoamericanos De Nutricion*, 37 (1), pp. 101-107.
- JIE, Lie, PENGCHENG, Qiu, QIAOYAN, He, LINLIN, Bi, MENG, Zhan, FANG, Wang, & SIWANG, Wang, (2017), "Dencichine ameliorates kidney injury in induced type II diabetic nephropathy via the Tgf- $\beta$ /smad signalling pathway", *European Journal of Pharmacology*, 812, pp.196-205.
- KARADAĞ, Yaşar, ÖZKUR, Mahir, AKBAY, Seda, & KIR, Hakan, (2012), "Tokat-Kazova ekolojik koşullarında bazı mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) hatlarının verim ve verim özelliklerinin belirlenmesi", *Journal of Agricultural Sciences*, 5(2), pp.11-13.
- KARADENİZ, Asuman, ERDOĞAN, Neslihan, GENÇ, Hasan, & EMRE, İrfan, (2010), "β-ODAP levels in some *Lathyrus* species distributed on Burdur-Isparta provinces in Turkey", *Genetic Resources and Crop Evolution*, 57(8), pp.1121-1126.
- KHAN, Noor Afshan, QUERESHI, Sadaf, PANDEY, Akhilesh, & SRIVASTAVA, Ashutosh, (2009), "Antibacterial Activity of Seed Extracts of Commercial and Wild *Lathyrus* Species", *Turkish Journal of Biology*, 33, pp.165-169.
- KHALIGHI-SIGAROODI, Farahnaz., AHVAZI, Maryam, HADJIAKHOONDI, Abbas, TAGHIZADEH, Mitra, YAZDANI, Darab, KHALIGHI-SIGAROODI, Shahram, & BIDEH, Siamak, (2012), "Cytotoxicity and antioxidant activity of 23 plant species of Leguminosae family", *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11(1), pp. 29-37.
- KUMARI, Vedna, (2001), "Field evaluation of grasspea (*Lathyrus sativus* L) germplasm for its toxicity in the northwestern hills of India", *Lathyrus Lathyrism Newsletter*, 2, pp.82-84.
- KUMAR, Shiv, BEJIGA, G., AHMED, S., NAKKOUL, H., & SARKER, A., (2011), "Genetic improvement of grass pea for low neurotoxin (β-ODAP) content", *Food and Chemical Toxicology*, 49, pp. 589-600.
- LEE, Min Ting, LIN, W.C., YU, B., & LEE, T.T. 2017. "Antioxidant capacity of phytochemicals and their potential effects on oxidative status in animals—A review", *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 30(3), pp. 299-308.
- LORENT-MARTINEZ, J. Eulogio., ZENGİN, Gökhan, FERNÁNDEZ-DE CORDAVA L. María, BENDER, Onur, ATALAY, Arzu, CEYLAN, Ramazan, & AKTUMSEK, Abdurrahman, (2017), "Traditionally Used *Lathyrus* Species: Phytochemical Composition, Antioxidant Activity, Enzyme Inhibitory Properties, Cytotoxic Effects, and in silico Studies of *L. czeczottianus* and *L. nissolia*", *Frontiers in Pharmacology*, 8 (83), pp. 1-20.

- LLORENT-MARTÍNEZ, J. Eulogio, ORTEGA-BARRALES, Pilar, ZENGİN, Gökhan, MOCAN, Aanderei, SIMIRGIOTIS, MJ, CEYLAN, Ramazan, UYSAL, S, & AKTUMSEK, Abdurrahman, (2017b), "Evaluation of antioxidant potential, enzyme inhibition activity and phenolic profile of *Lathyrus cicera* and *Lathyrus digitatus*: Potential sources of bioactive compounds for the food industry", *Food and Chemical Toxicology*, 107, 609-619.
- MALAGUTI, Marco, DINELLI, Giovanni, LEONCINI, Emanuela, BREGOLA, Valeria, BOSI, Sara, CICERO, Arrigo F G, & HRELIA, Silvana, (2014) "Bioactive peptides in cereals and legumes: agronomical, biochemical and clinical aspects", *International journal of molecular sciences*, 15(11), pp. 21120-21135.
- OGUNBUSOLA, M. Eunice, FAGBEMI, Tayo N., & OSUNDAHUNSI, Oluwatooyin, (2010) "Amino acid composition of *Lagenaria siceraria* seed flour and protein fractions", *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), pp. 656-661.
- NIRMALA, M. Joyce, SAMUNDEESWARI, A., & DEEPA SANKAR, P., 2011. "Natural plant resources in anti-cancer therapy-A review", *Research in Plant Biology*, 1(3), pp. 1-14.
- PANDEY, K. Bhooshan, & RIZVI, S. Ibrahim, (2009), "Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease" *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2 (5), pp. 270-278.
- PASTOR-CAVADA, Elena, JUAN, Rocio, PASTOR, E. Julio, ALAIZ, Manuel, & VIOQUE, Javiel, (2009), "Antioxidant activity of seed polyphenols in fifteen wild *Lathyrus* species from South Spain", *LWT-Food Science and Technology*, 42(3), pp. 705-709.
- PASTOR-CAVADA, Elena, JUAN, Rocio, PASTOR, E. Julio, ALAIZ, Manuel, & VIOQUE, Javiel, (2010), "Protein isolates from two Mediterranean legumes: *Lathyrus clymenum* and *Lathyrus annuus* Chemical composition, functional properties and protein characterization", *Food Chemistry*, 122(3), pp. 533-538.
- PASTOR-CAVADA, Elena, JUAN, Rocio, PASTOR, E. Julio, ALAIZ, Manuel, & VIOQUE, Javiel, (2011), "Nutritional characteristics of seed proteins in 15 *Lathyrus* species (Fabaceae) from southern Spain *LWT - Food Science and Technology*, 44, pp. 1059-1064.
- PASTOR-CAVADA, Elena, JUAN, Rocio, PASTOR, E. Julio, ALAIZ, Manuel, & VIOQUE, Javiel, (2014), "Protein and amino acid composition of select wild legume species of tribe Fabeae", *Food Chemistry*, 163, pp. 97-102
- PEKŞEN, Erkut, & ARTIK, Cengiz, (2005), "Antibesinsel maddeler ve yemelik tane baklagillerin besleyici değerleri", *Ondokuzmayıs Üniversitesi Ziraat Fakülte Dergisi*, 20 (2), pp. 110-120.

- POLATOĞLU, Kaan, GÖGER, Gamze, TEMEL, H. Edip, & DEMIRCI, Fatih, (2015), "In vitro biological and toxicological evaluation of *Lathyrus* sp. Extracts", *Planta Medica*, 81(16), PM\_184.
- PRATAP RUDRA, M. Padigya, SINGH, R. Mali, JUNAID, M.A., JYOTHI, P., & RAO, Saligame, (2004), "Metabolism of dietary B-ODAP in humans may be responsible for the low incidence of neurolathyrism", *Clinical biochemistry*, 37(4), pp. 318-322.
- SÁNCHEZ-CHINO, Xariss, JIMÉNEZ-MARTÍNEZ, Cristian, DÁVILA-ORTIZ, Gloria, ÁLVAREZ-GONZÁLEZ, Isela, & MADRIGAL-BUJAJIDAR, Eduardu, (2015), "Nutrient and nonnutrient components of legumes, and its chemopreventive activity: A review", *Nutrition and Cancer*, 67, pp. 401-410.
- SHI, John., ARUNASALAM, Konesh, YEUNG, David, KAKUDA, Yukio, MITTAL, Gauri, & JIANG, Yueming, (2004), "Saponins from edible legumes: Chemistry, processing and health benefits", *Journal of Medicinal Food*, 7, pp. 67-78.
- SIDDIQUE, Kadambot H.M., LOSS, Stephen P., HERWIG, S.P., & WILSON, J.M., (1996), "Growth, yield and neurotoxin (ODAP) concentration of three *Lathyrus* species in Mediterranean-type environments of Western Australia", *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 36(2), pp. 209-218.
- SINGH, S. Surya, & RAO, Saligame, (2013), "Lessons from neurolathyrism: A disease of the past & the future of *Lathyrus sativus* (Khesari dal)", *The Indian Journal of Medical Research*, 138(1), pp.32-37.
- SPANOU, Chrysoula., STAGOS, Dimitrios, ALIGIANNIS, Nektarios, & KOURETAS, Demetrios, (2010), "Influence of potent antioxidant leguminosae family plant extracts on growth and antioxidant defense system of Hep2 cancer cell line", *Journal of Medicinal Food*, 13 (1), pp. 149-155.
- THARANATHAN, Rutrapatnam N., & MAHADEVAMMA, Siddaiah, (2003), "Grain legumes a boon to human nutrition", *Trends in Food Science & Technology*, 14(12), pp. 507-518.
- URGA, Kelbessa, FUFA, H., BIRATU, E., HUSAIN, A., (2005), "Evaluation of *Lathyrus sativus* cultivated in Ethiopia for proximate composition, minerals,  $\beta$ -ODAP and anti-nutritional components", *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 5(1), pp. 1-16.
- VAZ PATTO, Maria Carlota, & RUBIALES, Diego, (2014), "*Lathyrus* diversity: available resources with relevance to crop improvement—*L. sativus* and *L. cicera* as case studies", *Annals of Botany*, 113(6), pp. 895-908.
- WANG, Yunqian., WANG, Zhenhua, FU, Linna, CHEN, Yingxuan, & FANG, Jingyuan, (2013), "Legume consumption and colorectal adenoma risk: a meta-analysis of observational studies", *PLoS One*, 8(6), e67335, pp. 1-7.

- XU, Baojun, & CHANG, K. Sam, (2012), "Comparative study on antiproliferation properties and cellular antioxidant activities of commonly consumed food legumes against nine human cancer cell lines", *Food Chemistry*, 134(3), pp.1287-1296.
- XU, Quanle, LIU, Fengjuan, CHEN, Peng, JEZ, M. Jez, & KRISHNAN, B. Hari, (2017)  $\beta$ -N-Oxalyl-L- $\alpha$ ,  $\beta$ -diaminopropionic acid ( $\beta$ -ODAP) content in *Lathyrus sativus*: the integration of nitrogen and sulfur metabolism through  $\beta$ -cyanoalanine synthase", *International Journal of Molecular Sciences*, 18 (526), pp.1-14.
- YAN, Ze-Yi, SPENCER, S. Peter, LI, Zhi-Xiaoli, LIANG, Yong-Min, WANG, Ya-Fu, WANG, Chun-Ying, & LI, Fen-Min, (2006), "*Lathyrus sativus* (Grass pea) and its neurotoxin B-ODAP", *Phytochemistry*, 67, pp. 107-121.
- YILMAZ, Hilal, & YILMAZ, Hasan, (2009), "Karayolu Şevlerinde Doğal Olarak Yetişen Odunsu Bitkilerin Kullanım Alanlarının İrdelenmesi; Erzurum-Uzundere Örneği" *Turkish Journal of Forestry*, 1, pp. 101-111.
- ZHANG, Bing, DENG, Zeyuan, RAMDATH, D. Dan, TANG, Yao, CHEN, X. Peter, LIU, Ronghua, QIANG, Liu, & TSAO, Rong (2015), "Phenolic profiles of 20 Canadian lentil cultivars and their contribution to antioxidant activity and inhibitory effects on  $\alpha$ -glucosidase and pancreatic lipase", *Food Chemistry*, 172, pp. 862-872.

# BTEA İLE MODİFİYE EDİLEN KULA VOLKANİTİ ÜZERİNE AĞIR METAL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

## INVESTIGATION OF HEAVY METALS ADSORPTION ON KULA VOLCANICS MODIFIED WITH BTEA

Ümit H. KAYNAR<sup>1</sup>

### ÖZET

Bu çalışmada, benzene halkalı organik katyon olan kuaterner amin tuzu olan BTEA-Br ile Kula volkaniti modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi artırılmış ve ağır metal ( $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$ ) giderimi için kullanılması amaçlanmıştır. Hazırlanan adsorban yapının XRF, SEM, FTIR ve BET yüzey alanı gibi yapısal özellikleri incelenmiştir. Sulu çözeltilerden bu ağır metallerin adsorpsiyonunu etkileyen; organik katyon konsantrasyonu, çalkalama süresi, pH, V/m oranı ve çözeltideki ağır metal konsantrasyonu parametreleri incelenmiş, optimum alım koşulları belirlenmiştir.

Elde edilen adsorpsiyon verimleri sırasıyla; BTEA-volkanitlerle; Cu için 1,59 mg/g (% 80), Cd için 0,207 mg/g (% 14), Zn için 2,34 mg/g (%97) ve Pb için ise 1,19 mg/g (%52) olarak bulunmuştur.  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, BTEA-volkanitin Freundlich- adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Ağır metal, BTEA-Volkanit, İzoterm

### ABSTRACT

In this study, the adsorption capacity of Kula volcanic modified with BTEA-Br (the quaternary amine salt), including benzene ring, was increased and the use of it was aimed for Heavy Metals ( $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$ ) removal. Structural characteristics such as XRF, FT-IR, SEM and BET surface area of prepared adsorbent structure volcanic were investigated. The parameters effected metal ions adsorption in aqueous solutions, such as organic cation concentration, contact times, pH, V/m ratio and concentration of metal ions were investigated and optimum conditions for adsorption process were determined.

The adsorption yield for BTEA-volcanic for  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  were shown 2,34 mg/g (97%); 1,19 mg/g (52%); 1,59 mg/g (80%) and 0,207 mg/g (14%),

<sup>1</sup> Ünvan: Dr ; C. Bayar Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Demirci/Manisa, E-mail: u.h.kaynar@gmail.com



respectively. Langmuir and Freundlich models were applied to experimental data. Adsorption of  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  were better described by Freundlich isotherm model to BTEA-volcanic.

**Keywords:** Adsorption, Heavy metals, BTEA-Volcanics, Isotherms.

## GİRİŞ

Doğal kaynaklar ya da kirlenme yoluyla ortaya çıkan yüksek konsantrasyonlu bazı ağır metaller, bitkileri ve bitkilerle beslenen insan ve hayvanları olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Krom, nikel ve kurşun topraklarda 10-100 ppm arasında, kadmiyum ise 1 ppm' in altında bulunuyorsa bu miktarlar normal seviyeler olarak kabul edilmektedir (Mattigod & Page, 1983). Ağır metal ve organik kirliliklerin giderilmesinde en etkin yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda, inorganik adsorban malzeme olarak killerin kullanılması, ülkemizde bol miktarda bulunmaları ve ucuz olmaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Ağır metaller, doğal ve atık sularından oksit tipi mineraller ve benzeri karma adsorbanlar (kil, kırmızı çamur, uçucu kül vb.) ile adsorplanarak giderilebilir (Apak ve ark., 1998).

Aritma ve ayrıştırma için; kimyasal çöktürme, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon vb. işlemler, kullanılan en etkin yöntemlerdir. Ekolojik çevre için büyük sıkıntıya neden olan sıvı atıkların daha az hacim kaplaması için, katı hale getirilmesinde ve atığın güvenli olarak saklanmasında en sık başvurulan yöntem adsorpsiyondur. Killerin adsorpsiyonunu artırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Farklı asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, inorganik katyonların etkisi ve kalsinasyonun yanı sıra organik katyonlarla da modifiye edilerek oluşturulan organokiller ile adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır (Upson ve ark., 2016; Ryu ve Yeo, 2010; Majdan ve ark., 2010).

Organik katyonlardan kuaterner amin katyonik tuzları, killere yüklendiğinde, metal iyonlarının adsorpsiyonu için daha hirofobik hale gelir. Bununla birlikte, yapı hidrofilik silika yüzeyden organofilik yüzeye dönüşür. Organik katyon, bu tür uzun zincirli organik katyonların pozitif yükleri ile, adsorban yüzeyindeki negatif yükler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri vasıtası ile adsorban yüzeyine kolaylıkla tutulur (Barrer, 1989).

Organik katyonlardan, Hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilen montmorillonite, zeolit, bentonit ve bazaltik kil, volkanik bir taş olan pumice yüzeyine, bazı ağır metallerin ve organik kirliliklerin adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve adsorbsiyon verimlerinin arttığı saptanmıştır

(Krishna ve ark. 2000; Richards & Bouazza, 2007; Guzman ve ark. 2006; Akbak ve ark. 2000). Bentonit ve bazaltik kil üzerine feniltrimetilamonyum (TMPA) modifiye edildiğinde, oluşturulan organo-modifiye kilin fenol adsorpsiyonunda adsorpsiyon izoterminin Langmuir'e uyduğu saptanmıştır [5]. Feniltrimetilamonyum (TMPA) ile modifiye edilen montmorillonite yüzeyine ağır metallere Pb<sup>+2</sup> ve Hg<sup>+2</sup> adsorpsiyonu çalışılmıştır [6]. Kuaterner amonyum bileşiklerinden heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ve benzyltriethylammonium (BTEA) ile modifiye edilen bentonit kili kullanılarak, ağır metal ve benzen adsorpsiyonu incelenmiştir. Her iki organo-kil yapısı karşılaştırıldığında HDTMA-bentonit yapısının daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır (Oyanedel & Smith, 2006).

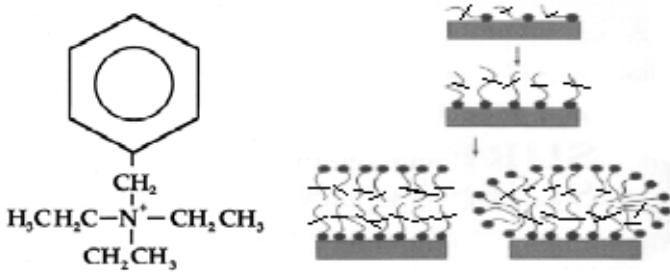
Bu çalışmada, ağır metal adsorpsiyonu için, ekonomik ve bol miktarda bulunan, alkali bazaltik yapıdaki Kula volkaniti, organik katyonlarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. Sulu çözeltilerden ağır metal giderilmesi ve ayrılmasında organik yüklü volkanitlerin kullanılabilirliği incelenerek, adsorpsiyon prosesi üzerinde rol oynayan deneysel parametreler ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan Kula volkaniti, alkali bazalt yapısında olup Demirköprü barajı (Manisa) civarındaki volkanik bölgeden toplanmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler analitik saflıktadır. Katyonik yüzey aktif maddeler yapı olarak değiştirilmiş kuaterner amonyum (alkil aril amonyum) bileşiği olarak, benzene halkalı Benziltriethyl-amonyum bromür (BTEA-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl, MA 227,78 (Sigma-Aldrich, saflığı: >%99)'den hazırlanmıştır. Adsorpsiyon kesikli (Batch) yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve çalışmalarda GFL-1083 Model termostatlı su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır (Kaynar, 2011).

### Adsorbanın Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Organik katyonla modifiye işlemleri öncesinde volkanitler, Demirköprü barajı çevresindeki sönmüş yanardağ bölgesinin üç farklı noktasından alınarak saf su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra 110 °C' de 24 saat kurutularak çeneli kırıcılarda öğütülmüştür. Hazırlanan volkanitler organik madde olarak BTEA tuzundan hazırlanan 5, 10, 15 ve 20 mM'lık çözeltiler volkanitler ile muamele edilerek hazırlanmış ve kurutulmuştur (organo volkanit). En uygun 10 mM'lık modifiye organo volkanit seçilmiştir. Şekil 1'de organik katyon olan BTEA'nın molekül yapısı ile yüzeye bağlanma türleri gösterilmiştir. Organik modifiyeli volkanitin yapısal karakterizasyonu XRF, FT-IR ve SEM /EDS ile yapılmıştır.



Şekil 1. BTEA molekülü ve yüzeye bağlanma türleri (a-b)

### Metal iyonu Alım Denemeleri

Adsorpsiyon denemeleri kesikli (batch) sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belirlenen derişimde 50 mL hacimde 1 gr adsorban üzerine standart Zn(II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) karışım çözeltisi Organik katyonlarla modifiye Kula Volkaniti ile kesikli (batch) yöntemi kullanıldı. Adsorpsiyona etki eden süre, karıştırma hızı, adsorban miktarı, partikül büyüklüğü, tekli iyon halinde adsorpsiyon, pH, sıcaklık, Zn(II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) karışım çözeltisi derişimi gibi parametreler denenmiştir. Belirlenen süre sonunda adsorbandan 4500 rpm hızında 10 dk santrifüjlenmiş ve çözeltide adsorplanmadan kalan Zn(II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) iyonları derişimi ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry, Perkin Elmer Optima-2000 DV model) ile ölçülmüştür.

## BULGULAR

### 1. Adsorbanın Karakterizasyonu

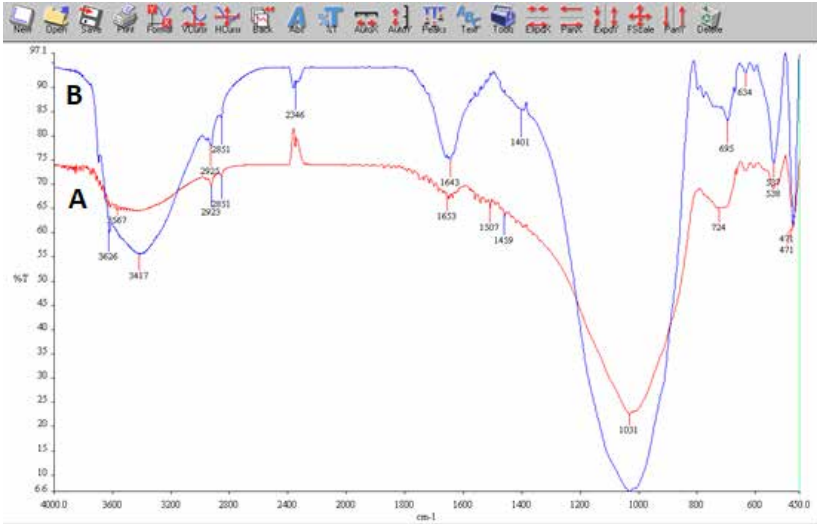
Kula volkanitinin XRF sonuçları Tablo 1' de verilmiştir. Volkanitler, SiO<sub>2</sub> miktarına göre sınıflandırmada Bazalt grubuna girmektedir (Helvacı ve Erkül, 2001).

Tablo 1. Kula volkanitinin XRF sonuçları

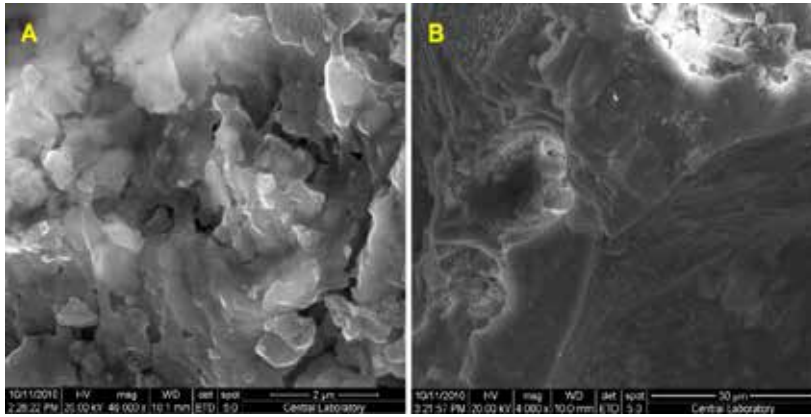
Bileşen	Ölçüm (%)	Bileşen	Ölçüm (%)
SiO <sub>2</sub>	48,40	Cr	126 ppm
TiO <sub>2</sub>	1,85	Nb	80 ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,66	Sr	878 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,65	V	148 ppm

MnO	0,09	Y	24 ppm
MgO	8,54	Zn	68 ppm
CaO	6,23	Zr	246 ppm
Na <sub>2</sub> O	3,99	FeO	0,00
K <sub>2</sub> O	2,88	CO <sub>2</sub>	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,63	H <sub>2</sub> O	0,22
Ba	865 ppm	<b>Toplam</b>	99,398

Adsorban malzeme olarak kullanılan ham ve HDTMA ile modifiye volkanitlerin FT-IR (4000-400 cm<sup>-1</sup>) (Perkin Elmer/Spectrum BX model) ile belirlenmiştir. Kula volkanitine ait FT-IR spektrumunda gözlenen pikler Şekil 2' de verilmiştir. BTEA-volkanit FTIR spektrumu incelendiğinde, 1031 cm<sup>-1</sup> Si-O titreşim piki, 1390-1396 cm<sup>-1</sup> civarı C -N gerilme titreşimi, 1643 cm<sup>-1</sup> C=C aromatik halka titreşimi, 3417-3626 cm<sup>-1</sup> civarı OH gerilme titreşimi 2925 ve 2851 cm<sup>-1</sup> -NH<sub>2</sub><sup>+</sup> NH<sup>+</sup> ve N-H karakteristik amonyum titreşim piki bulunmaktadır (Sprynskyy ve ark. 2010; Kaynar, 2011).



Şekil 2. Ham- Kula volkaniti (A) ve BTEA-Kula volkaniti (B)'nin FT-IR spektrumları



**Şekil 3.** Ham (A) ve BTEA-volkanitin (B) SEM görüntüleri.

Adsorban olarak kullanılan organik katyonla modifiye volkanitlerin SEM görüntüleri (QUANTA 400 F Field Emission- SEM) ile alınmış olup Şekil 3'de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, krisal boyutları mikro metre ölçeğinde olduğu görülmektedir (Kaynar, 2011). Ayrıca, yüzeye modifiye edilen organik katyonun, volkanit yüzeyini tamamen kapladığı görülmektedir. Tablo 2' de ham ve BTEA modifiyeli volkanit örneklerinin yüzey alanı değişimleri verilmiştir. Kula volkaniti BTEA organik katyon ile modifiye edilerek çok noktalı BET yüzey alanı ( $m^2/g$ ) değeri 3,265 ten 5.329'a yükselmiştir. Ayrıca mikrogözenek alanı ( $m^2/g$ ) ise DR metodu'na göre 4.06'dan 4.5'e arttığı gözlenmiştir.

**Tablo 2.** Ham ve BTEA modifiyeli Kula volkaniti örneklerinin gözenek büyüklüğü değişimleri.

Yüzey alanı verileri	Ham volkanit	BTEA-volkanit
Çok noktalı BET	3.265	5.329
Mikro gözenek alanı	4.06	4.5

## 2. Optimum Ağır Metal Alım Koşullarının İncelenmesi

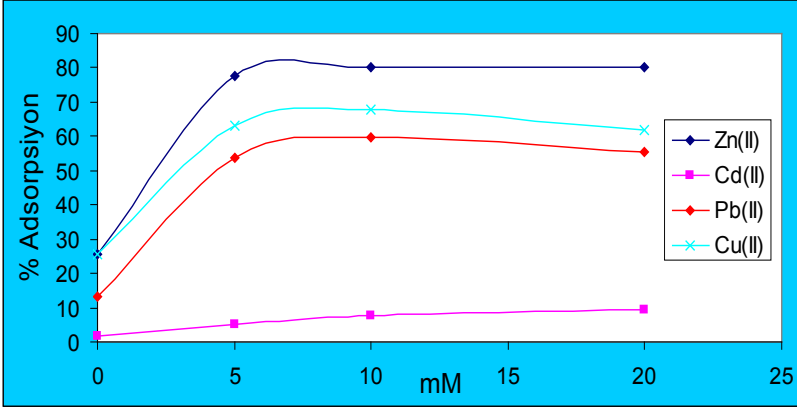
### 2.1 Farklı konsantrasyonda organik katyon yüklemeleri

Organik modifiyeli volkanite ağır metal adsorpsiyonuna organik katyon konsantrasyon etkisi incelenirken, 50 ppm Zn (II), Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) için aşağıda belirtilen her bir adsorbana ait koşullarda denemeler yapılmıştır. Konsantrasyon değişmesiyle adsorbanlar üzerine çözüldüğü ağır metal adsorpsiyonunun ve dağılma katsayısının değişimi BTEA-volkanit için Tablo 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.** Farklı konsantrasyonda BTEA-Kula volkaniti üzerine Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu

BTEA Derişimi	% Adsorpsiyon			
	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
İşlemsiz Kula volkaniti	25.8	1.6	13.4	25.6
5 mM BTEA-Kula	77.8	5.0	53.6	63.0
10 mM BTEA-Kula	80.0	7.6	59.8	68.0
20 mM BTEA-Kula	80.0	9.2	55.6	62.0

(50 ppm,30 ml çözelti, 1 gr adsorban, 4 saat )

**Şekil 4.** Ağır metallerin organik katyonlu volkanite adsorpsiyonunda BTEA'un konsantrasyon etkisi

Elde edilen veriler incelendiğinde adsorban için 10 mM organik katyon konsantrasyonu uygun olarak bulunmuştur.

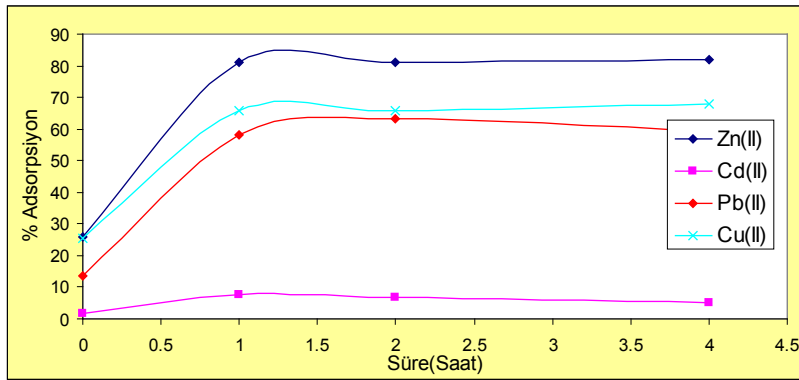
## 2.2. Çalkalama süresinin etkisi

Adsorpsiyonda etkili parametrelerden biri olan çalkalama süresinin etkisi, 50 ppm'lik ağır metal karışım çözeltisi ile 30 mL ve bir gr adsorban ile 1-4 saat'lik zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Çalkalama süresinin değişmesiyle organik modifiyeli volkanit üzerine çözeliden ağır metal adsorpsiyon %'leri değişimi Tablo 4.3 ve Şekil 4.20, 4.21'te gösterilmektedir.

**Tablo 4.** BTEA modifiye edilmiş Kula volkaniti üzerine Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) iyonlarının adsorpsiyon süresinin etkisi

Süre	% Adsorpsiyon			
	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
1 saat	81.0	7.8	58.0	65.6
2 saat	81.0	6.9	63.2	66.0
4 saat	82.0	5.2	59.4	68.0

(50 ppm, 30 ml çözelti)

**Şekil 5.** Ağır metallerin BTEA-Kula volkanitine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

Elde edilen alım verimi değerleri incelendiğinde, BTEA-volkanit'in 2 saat çalkalama süresi uygun süre olarak alınmıştır.

### 2.3. pH Etkisi

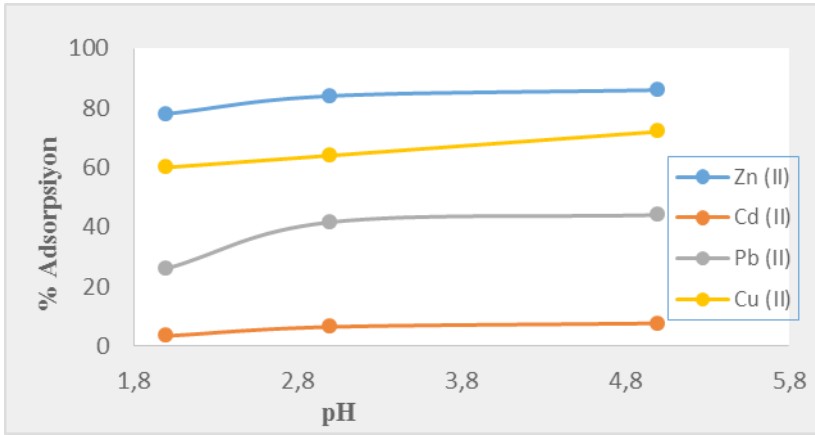
Ağır metallerin adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin başlangıç pH değeri, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametredir. Adsorpsiyon prosesinde pH; çözeltideki metal iyonlarının türleşmesinde, metal iyonlarının çökmesinde ve adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların iyonizasyonunda etkindir.

Çözelti pH'nın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkilerini incelemek üzere, pH 2-5 aralığında olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. bir gram organik modifiyeli adsorban 30 mL ağır metal çözeltileri 20 °C sıcaklık ve adsorbanlara ait farklı zaman dilimlerinde temas ettirilerek optimum pH değerleri saptanmıştır.

**Tablo 5.** BTEA modifiye edilmiş Kula volkaniti üzerine Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

pH	% Adsorpsiyon			
	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
2	78,0	3,4	26,0	60,0
3	84,0	6,4	41,6	64,0
5	86,0	7,6	44,0	72,0

(v: 30 mL, 50 ppm, BTEA-vol. İçin 2 saat)

**Şekil 6.** Ağır metallerin BTEA-Kula volkanitine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi

#### 2.4. V/m Oranının Etkisi

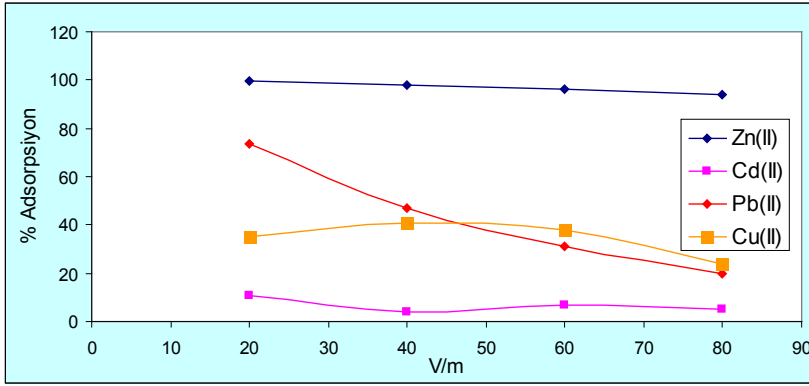
V/m oranının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisinin görülmesi amacıyla farklı sıvı/katı oranlarında (20-40-60-80 mL/g) denemeler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde hacim sabit tutulup kütle miktarı değiştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 6 ve Şekil 7'de verilmektedir.

**Tablo 6.** BTEA modifiye edilmiş Kula volkaniti üzerine Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonuna v/m etkisi

V/m (ml/g) Oranı	% Adsorpsiyon			
	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
20	99.8	11	73.8	35.0
40	97.8	4.2	47.2	41.0
60	96.0	6.8	31.4	38.0
80	94.0	4.9	20.0	24.0

(v: 30 mL, BTEA-vol. İçin 2 saat)





Şekil 7. Ağır metallerin BTEA-volkanite adsorpsiyonunda V/m etkisi

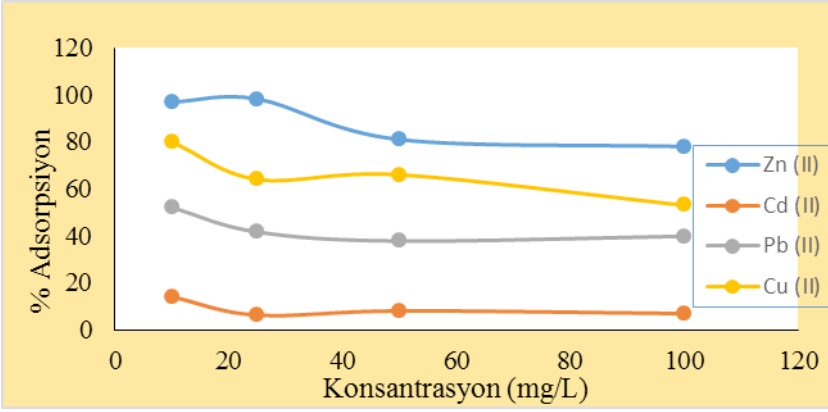
Elde edilen veriler incelendiğinde BTEA-volk. adsorban için V/m oranı 20 seçilmiştir.

## 2.5. Ağır Metal konsantrasyonunun etkisi

Uygun V/m değerlerinin belirlenmesinden sonra her bir adsorbana ait optimum süre ve V/m'de 10, 25, 50 ve 100 ppm'lik ağır metal karışımı konsantrasyonuna sahip çözeltiler adsorban ile karıştırılarak, ağır metallerin konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Bu konsantrasyonlar da HDTMA-volkanit ve BTEA-volkanit tarafından alınan ağır metal miktarları Tablo 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir.

Tablo 7. BTEA modifiye edilmiş Kula volkaniti üzerine farklı derişimdeki Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu

Konsantrasyon (mg/L)	% Adsorpsiyon			
	Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)
10	97	14	52	80
25	94.28	6.2	41.6	64
50	81	8	37.76	66
100	78	6.9	39.78	53



Şekil 8. Ağır metallerin BTEA-volkanite adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi

Şekil 7’de görüldüğü gibi BTEA-volkanit için en yüksek alım verimi Zn ( %97 ) , Pb (%52), Cu(% 80 ) ve Cd ( % 14 ) görülmüş olup, konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon %’inde az bir azalma gözlenmiştir. En iyi adsorpsiyon çinkoda gözlenmiştir.

### 3. Adsorpsiyonu İzotermlerinin Oluşturulması

Organik katyonlu volkanite adsorbantı kullanarak 10-100 mg/L konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda ve sabit sıcaklıkta (20 °C) sulu çözeltilerden adsorplanan ağır metallerden elde edilen deneysel verilerinin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

#### *Langmuir modeli*

Langmuir modeli, belirli bir sayıda özdeş noktaları içeren bir yüzeydeki ek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. İzoterm adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğunu ve yüzey düzleminde adsorplanan moleküllerin hareketsiz olduğunu kabul eder. Bunun yanında Langmuir tipi adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda katı faz ile çözünen arasındaki kuvvetli adsorpsiyon ekinliğini gösterir.

Langmuir denklemi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

$C_e$  : dengedeki çözelti konsantrasyonu (mol/L)

$Q_e$  : 1 g adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mol/g)

$Q_0$  : tek tabaka kapasitesi (mol/g)

$b$  : Adsorpsiyon sabiti (L/mol)

### Freundlich izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirten Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden gerçekçi bir modeldir.

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği aşağıdaki bağıntıyla açıklanır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Burada  $q_e$ , adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $C_e$ , denge metal konsantrasyonu (mg/l) ve  $K_F$  Freundlich izoterm sabitidir.

**Tablo 8.** Ağır metal adsorpsiyonu için izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

Langmuir İzotermi				
Metal İyonu	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
Zn(II)	129,87	0,21	0,8613	
Cd(II)	99,12	0,002	0,3564	
Pb(II)	172,41	0,008	0,4505	
Cu(II)	121,95	0,038	0,8711	
Freundlich İzotermi				
	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	1/n	n(g L <sup>-1</sup> )	$R^2$
Zn(II)	4,14	0,45	2,22	0,9734
Cd(II)	1,01	0,82	1,12	0,9511
Pb(II)	1,37	0,79	1,27	0,9811
Cu(II)	2,39	0,62	1,62	0,9718

Çalışmada, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> adsorpsiyonunda BTEA-volkanitin Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir (Tablo.8). Volkanit yüzeyi halkalı bir yapı olan BTEA ile modifiye edildiğinde yüzeyi kaplayan halkalı ve zincirli dallanmış katyon öncelikle gözeneklere girmekte ve gözenek dışına ise daha az bir yayılma göstermektedir. BTEA-volkanit'te yüzeye farklı noktalardan bağlanan ve benzer halkalarının yer yer gözenek içlerine de bağlandığından yüzeyde halkalı veya düz zincirli

yapılar olarak heterojen karakterde bir bağlanma söz konusu olabilir. Bu ise Freundlich izotermine uygunluğunu açıklamaktadır.

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak; endüstrinin gelişmesi sonucunda ağır metal atıklarının giderilmesi zor ve masraflı olduğu kadar yaşamsal önem taşımaktadır. Doğal ve endüstriyel atıklardaki ağır element iyonlarının ayrılması ve arıtılması konularında teknolojik açıdan uygulanabilir ekonomik metotlara ve gelişmiş tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada organik katyonla modifiye edilen doğal adsorban Kula volkanitinin iyi derecede bir ağır metallere Çinko, Bakır ve kurşun için uzaklaştırıcı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Çalışmamızda kullanılan adsorban, yerli kaynak, temini kolay ve büyük miktarlarda bulunan Kula volkanitleri ekolojik açıdan zararsız olan organik katyonla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, atık olarak giderilmesi büyük maliyetlerle gerçekleşen radyonüklidlerin uzaklaştırılmasında uygulanabilir bir metot olarak birçok avantaj sağlayabilecektir. Organik katyonlarla modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi geliştirilen Kula volkaniti ile çevreden tehlikeli metal iyon atıklarının uzaklaştırılması, hem ülke ekonomisi açısından hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunlar ve tehlikelerin giderilmesi bakımından önem taşıyacaktır.

## KAYNAKLAR

- Akbal, Ö.A., Akdemir, N., Onar, A.N. (2000). "FT-IR Spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice", *Talanta*, 53:131-135.
- Apak R., Tütem, E., Hugül, M., Hizal, J. (1998), "Heavy Metal Cation Retention by Unconventional Sorbents (Red muds and fly ashes)". *Wat. Res.*, 32, 2, 430-440.
- Barrer, R.M. (1989), "Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review", *Clays Clay miner*, 37: 385-395.
- Guzman, M.C., Celis, R., Hermosin, M., Koskinen, W., Nater, E., Cornejo, J. (2006), "Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations", *Soil Sci Soc Am J.*, 70: 215-221.
- Helvacı, C., Erkül, F. (2001), "Volcaniclastic rocks. Formation, general characteristics and classification", DEÜ, Engineering Faculty Publications, No: 285, Izmir (in Turkey), 93-98.

- Kaynar, Ü.H. (2011). "İnorganik ve Organik Katyonlarla Modifiye Edilen Kula Volkanitlerinin Uranyum Adsorpsiyonlarının İncelenmesi", İzmir Ege Üniversitesi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Krishna, B.S., Murty, D.S.R., Prakash, B.S.J. (2000), "Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay", *J. Colloid. Interf. Sci.* 229: 230-236.
- Majdan, M., Pikus, S., Gajowiak, A., Gladysz-Plaska, A., Krzyzanowska, H., Zuk, J., Bujacka, M. (2010). Characterization of uranium(VI) sorption by organobentonite" *Appl. Surf. Sci.* 256-17, 5416-5421.
- Mattigod, S.V., Page, A.L. (1983), "Assesment of metal pollution in soils", I. Thornton, *Appl. Environ. Geochem.* 355 -394, Acedemic Press. London.
- Oyanedel, C., Smith, J.A. (2006), "Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites", *J. Hazard. Mater.* B137: 1102-1114.
- Richards, S., Bouazza, A. (2007), "Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite", *Appl Clay Sci*, 37: 133-142.
- Ryu, C.H., Yeo, S.D. (2010), "Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite", *J. Ind. Eng. Chem.* 377, 441-449.
- Sprynskyy, M., Kovalchuk, I., Buszewski, B. (2010). The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.* 181, 700-707.
- Upson, R.T., Burns, S.E. (2006), Sorption of nitroaromatic compounds to synthesized organoclays. *J. Colloid Interface Sci*, 297, 70-76.

---

## Fizik Çalışmaları

---



**2-(2-(3-NİTROFENİL)HİDRAZONO)-5,5-DİMİTİLSİKLOHEKSAN-1,3-DİON MOLEKÜLÜNÜN  
SPEKTRAL VE MOLEKÜLER YAPI ÇALIŞMALARI**

**SPECTRAL AND MOLECULAR STRUCTURE STUDIES OF  
2-(2-(3-NITROPHENYL)HYDRAZONO)-5,5-DIMETHYL  
CYCLOHEXANE-1,3-DIONE MOLECULE**

Hacer GÜMÜŞ<sup>1</sup>

**ÖZET**

2-(2-(3-Nitrofenil)hidrazono)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion (6 molekülünün geometrik parametreleri, IR ve NMR spektroskopisi, elektrik (HOMO-LUMO) ve elektronik parametreleri (NLO), mulliken, APT ve NBO atom yükleri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri Gaussian programı kullanılarak hesaplandı. Gaussian programında hesaplanan teorik hesaplamaların tümü DFT/B3LYP ve DFT/HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) seti ile hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** IR, NMR, DFT, NLO ve MEP.

**ABSTRACT**

Geometric parameters, IR and NMR spectroscopy, electric (HOMO-LUMO) and electronic (NLO) parameters, mulliken, APT and NBO atomic charges and molecular electrostatic potential (MEP) surfaces were calculated for 2-(2-(3-nitrophenyl)hydrazono)-5,5-dimethyl cyclohexane-1,3-dione (6) molecule by using the Gaussian program. All of the theoretical calculations calculated in the Gaussian program were calculated using DFT/B3LYP and DFT/HSEH1PBE methods at 6-311 ++G(d,p) set.

**Keywords:** IR, NMR, DFT, NLO and MEP.

---

1 Kocaeli Üniversitesi, Yrd. Doç. Dr. Hacer GÜMÜŞ (hacerpir@gmail.com)

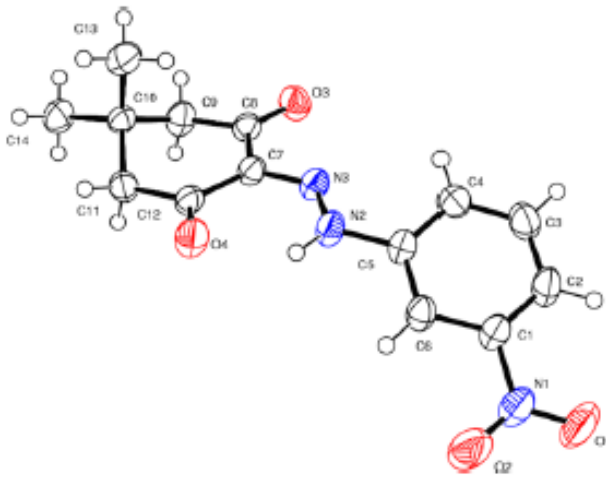


## GİRİŞ

Mono, di ve triketonların arilhidrazonlarının yanı sıra siklik 1,3-dion viz., sikloheksan-1,3-dionlarda literatürde rapor edilmiştir (F. Kaberia, 1980:2; M.G.B. Drew, 1981:37; M.G.B. Drew, 1981:2; M.G.B. Drew, 1982: 38; B. Vickery, 1981:2; M.G.B. Drew, 1982: 2; A. Elassar, 2007). Bu gibi bileşikler potansiyel antidiyabetik ilaçların öncüllerinde yaygın olarak kullanılmıştır (H.G. Grag, 1971:60; M.K. Jani, 1990:67; S. G. Kucukguzel, 1999:34).  $\beta$ -diketonların arilhidrazon türevleri, poli fonksiyonel heteroaromatikler gibi molekülleri farklı bir diziye dönüştürülebildikleri için önemli ara maddelerdir. Son günlerde, asetilasetonun fenilhidrazon türevlerinin yerine geçebilen tek kristal X-ışını yapısal çalışmaları rapor edilmiştir (R. Prajapati, 2008:879). Bu çalışmaları baz alarak sentezlenen 2-(2-(3-Nitrofenil)hidrazono)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion (6) nın deneysel verileri Sethukumar ve arkadaşları tarafından (Sethukumar 2010: 963) literatüre kazandırılmıştır.

## KRİSTAL YAPISI

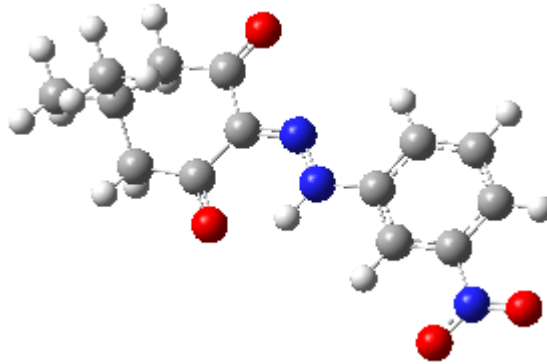
2-(2-(3-Nitrofenil)hidrazono)-5,5-dimetilsikloheksan-1,3-dion (6)  $[C_{14}H_{15}N_3O_4]$  molekülün kristal yapısı Sethukumar ve arkadaşları tarafından sentezlendi (Sethukumar 2010: 963). Sentezlenen bu molekülün X-ışını tek kristal yapısı CCDC 720911 kodu ile Cambridge kristallografik yapı veri tabanında (CSD) bulunmaktadır. Molekül 6 nın moleküler ağırlığı  $289.29 \text{ g mol}^{-1}$ , birim hücresi triklinik yapıda ve  $P1$  uzay grubundandır.



Şekil 1. Molekül 6 nın atom numaraları

## GEOMETRİK OPTİMİZASYONU

Molekülün geometrisinden, moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve molekülün uzay yapısı anlaşılmaktadır. Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini bulmaya denir. Optimizasyon işlemi molekülü tanımlayan kartezyen ya da iç koordinatlarla verilmiş yaklaşık bir geometri ile başlar. Bu geometri bilgilerinden başlanarak molekülün geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bölgesel bir minimuma indirilerek optimize edilir. Elde edilen en düşük enerjili minimum global minimum olarak adlandırılır. Optimizasyon işlemi sırasında geometri, enerji değeri verilen kritere göre sabit kalıncaya kadar belli kurallar çerçevesinde değiştirilir. Enerjinin sabit kalmasının dolayısıyla minimize edilmesinin ölçüsü de gradient norm değerlerinin sıfır olmasıdır. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak molekül sistem enerjisinin değişim hızıdır. Bu şekilde bulunan sıfır gradient değeri değişim hızının sıfırlandığını dolayısıyla geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. Optimizasyon işlemi bittikten sonra program kendiliğinden bazı molekül nicelikleri hesaplar ve çıktı dosyasında verir. Programın kendiliğinden hesapladığı bu niceliklere ek olarak kullanıcının istediği diğer nicelikleri de gerekli anahtar kelimeler yazılmasına bağlı olarak hesaplayabilir (Hinchliffe A., 2000; Leach A.R., 2002:19). Molekül 6'nın teorik olarak geometrik yapısını incelemek ve deneysel veriler ile karşılaştırmak için CSD den alınan kristal yapı verileriyle GAUSSIAN 09 (Frisch, 2009) programında Yoğunluk Fonksiyonu teorisinin (DFT), B3LYP (Lee vd., 1988:37; Becke, 1993:98) ve HSE1PBE (Heyd vd., 2004:121, 2004:120, 2005:123, 2006:124) metodunda hesaplandı ve optimize geometrinin yapısı Şekil 2 de verildi.



**Şekil 2.** B3LYP/6-311++G(d,p) metodu kullanılarak molekül 6'nın optimize geometrisi

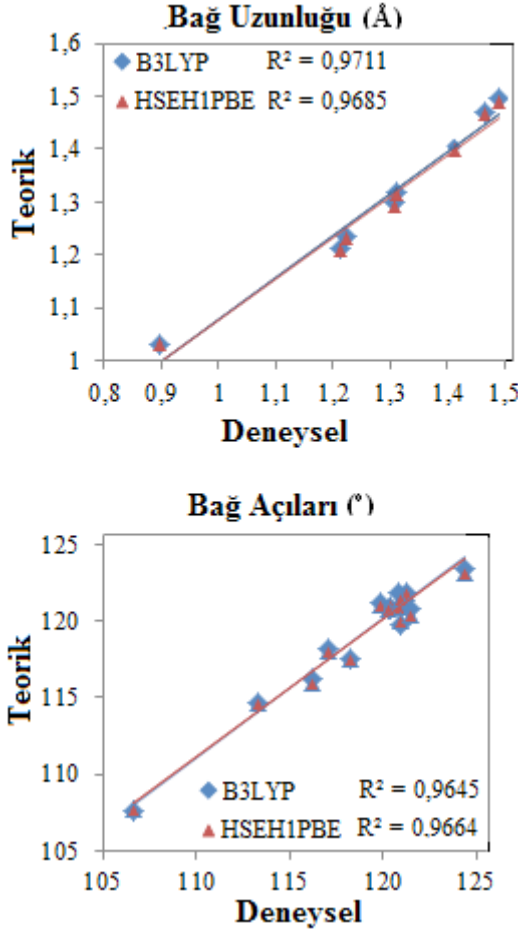
Yoğunluk Fonksiyonu teorisinin (DFT) metodu kullanılarak, kutuplanma etkisini gidermek için eklenen polarize fonksiyonları ve uyarılmış, iyonik moleküllerde elektron yoğunluğunun molekülün temel durumuna

göre daha dağınık olma durumunu modellemek için eklenen difüze fonksiyonları içeren 6-311++G(d,p) taban seti ile her elektron çiftinin tek bir yörüngede yer almaya zorlandığı sınırlandırılmış (restricted) kapalı kabuk hesaplamaları ile geometri optimizasyonu yapılarak moleküldeki atomların uzay yerleşimleri ve uzay yapısı belirlendi. Böylece, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve dihedral açıları (°) teorik olarak hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler deneysel değerler ile birlikte Tablo 1 de karşılaştırıldı.

**Tablo 1.** Molekül 6 nın seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.

	Deneyssel		
	X-Işını	B3LYP	HSEH1PBE
<b><u>Bağ Uzunluğu(Å)</u></b>			
C5-N2	1.4114	1.40554	1.39755
C7-N3	1.3096	1.31897	1.31553
C7-C12	1.4665	1.47093	1.46424
C7-C8	1.4894	1.49827	1.49057
C8-O3	1.2143	1.21397	1.21036
C12-O4	1.2248	1.23544	1.23207
N2-N3	1.3066	1.29963	1.29036
N2-H2A	0.896	1.02914	1.03065
<b><u>Bağ Açıları(°)</u></b>			
C6-C5-N2	118.79	117.88647	117.96369
C4-C5-N2	120.45	121.62694	121.47159
N3-C7-C12	124.97	123.75895	123.56841
N3-C7-C8	113.90	115.02864	115.01347
C12-C7-C8	120.97	121.20662	121.41229
O3-C8-C7	121.81	122.25373	122.22312
O3-C8-C9	121.43	122.25373	121.37923
C7-C8-C9	116.71	116.56879	116.38850
C9-C10-C11	107.12	108.03624	108.05285
O4-C12-C7	120.89	121.19377	121.22839
O4-C12-C11	121.49	120.17726	120.33904
C7-C12-C11	117.58	118.61682	118.42367
N3-N2-C5	116.64	120.58777	120.45373
N3-N2-H2A	121.10	117.95702	117.72485
C5-N2-H2A	121.50	121.45484	121.82127
N2-N3-C7	122.01	121.21663	120.80899

Molekül 6'nın Tablo 1'den alınan deneysel ve teorik verileri karşılaştırmak amacıyla, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) için lineer regresyon analizinden lineer korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) Şekil 3'deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 3. Molekül 6'nın korelasyon grafikleri.

Korelasyon sonuçlarımıza göre; deneysel değerlerin B3LYP metodu ile bağ uzunluğu için 0.9711 bağ açısı için ise 0.9645 uyumlu olduğu görülmüştür.

## İNFRARED SPEKTRUMU

Molekül 6'nın titreşim spektrumu 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  orta IR bölgesinde incelenmiştir. Teorik hesaplamalarda moleküller gaz fazında olduğu için hesaplanan titreşim frekansları B3LYP/6-311++G(d,p) metodu için 0.9970 ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) için 0.9614 katsayıları ile çarpıldı. Bu çarpılan frekansların teorik sonuçları ile deneysel sonuçları Tablo 2'de listelendi.

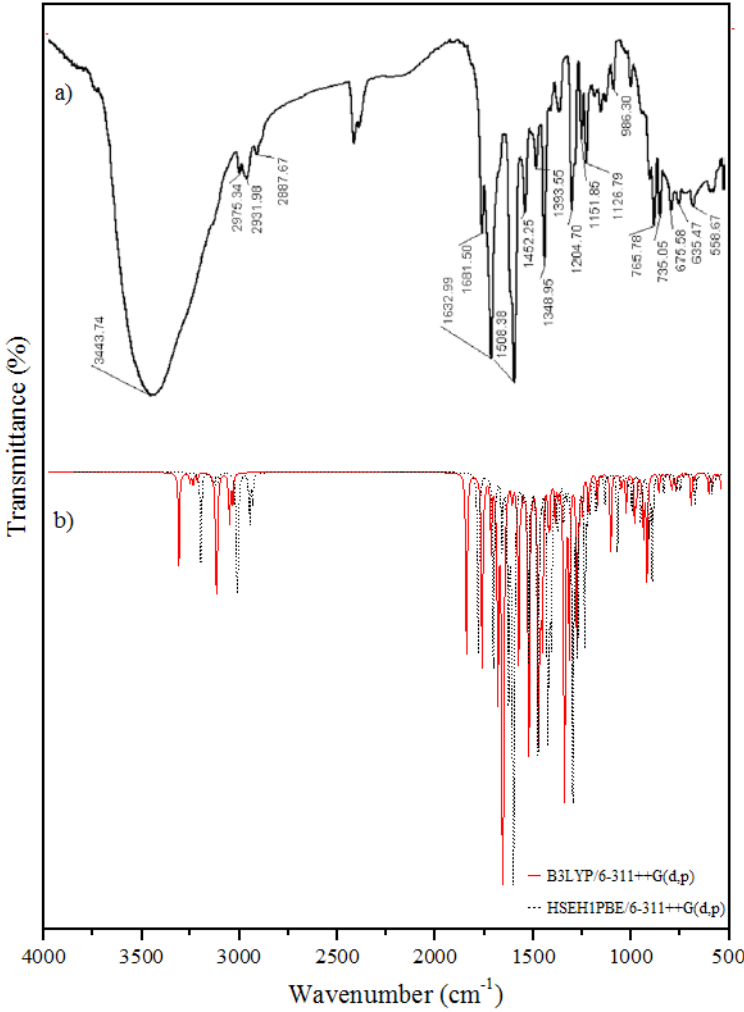
**Tablo 2.** Molekül 6'nın deneysel ve teorik titreşim (IR) dalgasayıları ve işaretlemeleri

	Deneysel		Teorik
	IR	B3LYP	HSEH1PBE
$\nu$ (N-H)	3444	3278	3153
$\nu_a$ (C-H <sub>3</sub> )	2975	3075	2992
$\nu_s$ (C-H <sub>3</sub> )	2932	3009	2919
$\nu_s$ (C-H <sub>2</sub> )	2888	2990	2906
$\nu$ (C=O)	1682	1667	1640
$\nu$ (C=N)	1633	1652	1632
$\nu$ (NO <sub>2</sub> )	1508	1510	1473
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1452	1483	1442
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1394	1421	1392
$\nu$ (NO <sub>2</sub> )	1349	1367	1373
$\nu$ (C-N)	1205	1230	1202
$\nu$ (C-N)	1152	1164	1135
$\nu$ (C-N)	1127	1151	1113
$\rho$ (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	986	984	957
$\gamma$ (CH)	766	810	785
$\tau$ (CCNN)	735	793	778
$\gamma$ (CH)	676	659	647
$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	635	638	618
$\tau$ (C <sub>Halka</sub> )	559	557	545

Kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme; a, simetrik olmayan; s, simetrik;  $\delta$ , bükme;  $\rho$ , sallanma;  $\gamma$ , düzlem dışı bükme;  $\tau$ , burulma.

C-H<sub>3</sub> asimetrik gerilme titreşim bandı deneysel olarak 2975 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenirken teorik olarak B3LYP metodunda 3075 cm<sup>-1</sup> HSEH1PBE metodunda 2992 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. C-H<sub>3</sub> simetrik gerilme titreşim bandı deneysel olarak 2932 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenirken teorik olarak B3LYP metodunda 3009 cm<sup>-1</sup> HSEH1PBE metodunda 2919 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. C=O ve C=N gerilme titreşim bantları deneysel olarak 1682, 1633 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenirken B3LYP metodunda 1667, 1652 cm<sup>-1</sup>, HSEH1PBE metodunda 1640 ve 1632 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Sonuç olarak, Tablo 2 den kolayca görülebildiği gibi, HSEH1PBE metoduyla hesaplanan değerler B3LYP metoduna göre deneysel değerlere daha yakındır. B3LYP ve HSEH1PBE ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında neredeyse tüm frekansların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Molekül 6'nın hesaplanan titreşim spektrumları Şekil 4'de gösterildi.



Şekil 4. Molekül 6'nın a) deneysel ve b) teorik IR spektrumları.

### <sup>13</sup>C VE <sup>1</sup>H NMR KİMYASAL KAYMALARI

NMR kimyasal kaymalar üzerine yapılan deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar moleküler yapı ilişkileri için önemli rol oynar. Bütün organik bileşiklerin analizinde <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopisi ile beraber organik yapı analizlerinde en önemli yöntemlerdir. Bu nedenle, molekül 6'nın <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR kimyasal kayma hesaplamaları için kararlı moleküler geometrik yapı elde edilmiştir. Bu yapıda, NMR kimyasal kayma hesaplamaları, üç farklı NMR yaklaşımı (GIAO, IGAIM ve CSGT) ile DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplandı ve bu hesaplamalar deneysel verilerle Tablo 3. de karşılaştırıldı.

**Tablo 3.** Molekül 6'nın deneysel ve teorik olarak hesaplanan  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  izotropik NMR kimyasal kaymaları (TMS ye göre, tüm değerler ppm olarak verildi).

	Deneysel	GIAO	CSGT	IGAIM
		B3LYP	B3LYP	B3LYP
<b><math>^1\text{H}</math></b>				
$\text{H}_{\text{N}2}$	15.24	14.07	13.53	13.52
$\text{H}_{\text{C}2}$	8.30	8.83	8.93	8.92
$\text{H}_{\text{C}3}$	8.30	8.37	8.20	8.19
$\text{H}_{\text{C}4}$	7.57	8.34	8.07	8.06
$\text{H}_{\text{C}6}$	7.57	7.86	8.05	8.05
$\text{H}_{\text{C}9}$	2.65	2.92	3.57	3.56
$\text{H}_{\text{C}9}$	2.65	2.90	3.48	3.47
$\text{H}_{11}$	2.64	2.76	3.37	3.37
$\text{H}_{11}$	2.64	2.75	3.35	3.34
$\text{H}_{\text{C}13}$	1.15	1.20	2.07	2.08
$\text{H}_{\text{C}13}$	1.15	1.13	1.83	1.82
$\text{H}_{\text{C}13}$	1.15	1.07	1.79	1.79
$\text{H}_{\text{C}14}$	1.15	0.97	1.76	1.75
$\text{H}_{\text{C}14}$	1.15	0.95	1.70	1.69
$\text{H}_{\text{C}14}$	1.15	0.85	1.66	1.66
<b><math>^{13}\text{C}</math></b>				
$\text{C}_{12}$	197.9	203.19	201.39	201.38
$\text{C}_8$	193.1	194.88	193.96	193.96
$\text{C}_1$	149.1	158.37	154.56	154.56
$\text{C}_2$	149.1	154.32	153.58	153.57
$\text{C}_3$	149.1	138.50	135.93	135.91
$\text{C}_7$	131.2	137.04	135.57	135.57
$\text{C}_4$	112.1	129.31	127.60	127.58
$\text{C}_5$	112.1	128.36	126.09	126.07
$\text{C}_6$	112.1	119.78	117.17	117.15
$\text{C}_{11}$	52.6	56.59	56.69	56.68
$\text{C}_9$	52.6	55.71	55.35	55.34
$\text{C}_{10}$	30.6	36.02	38.55	38.54
$\text{C}_{13}$	28.5	32.05	31.92	31.90
$\text{C}_{14}$	28.5	25.32	26.63	26.61

## ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Moleküler orbitaller en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) diye adlandırılır. Buradaki HOMO molekülün elektronu verme eğilimidir ve dolu olan en yüksek enerjili orbitaldir ve  $E_{HOMO}$  ile gösterilir. LUMO ise molekülün elektron alma eğilimidir ve boş olan en düşük enerjili orbitali olup  $E_{LUMO}$  ile gösterilir. Molekül 6'nın DFT/B3LYP ve DFT/HSEH1PBE metotları ile 6-311++G(d,p) seti ile  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerji değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu enerjilerin farkı ( $\Delta E$ ) büyük olduğunda elektron dağılımı daha az değişime uğrar ve kutuplanma düşük olur. Teorik olarak hesaplan  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerjilerinin elektron yoğunluğu dağılımına bakılarak, iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), kimyasal sertlik ( $\eta$ ), kimyasal yumuşaklık (S) ve elektronegatiflik ( $\chi$ ) parametreleri bulundu. Teorik olarak hesaplanan  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerji

$$\text{değerlerinden } I = -E_{HOMO}, \quad A = -E_{LUMO}, \quad \chi = \frac{I + A}{2}, \quad \eta = \frac{I - A}{2},$$

$S = \frac{1}{2\eta}$  formülleri kullanılarak belirlenen verilerimiz Tablo 4 de listelendi.

Tablo 4. Molekül 6'nın teorik olarak hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	B3LYP	HSEH1PBE
$E_{HOMO}$ (eV)	-6.92045	-6.70875
$E_{LUMO}$ (eV)	-3.23192	-3.37832
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (eV)	3.68853	3.33043
I (eV)	6.92045	6.70875
A (eV)	3.23192	3.37832
$\chi$ (eV)	5.076185	5.043535
$\eta$ (eV)	1.844265	1.665215
S (eV <sup>-1</sup> )	0.07225	0.07453
$E_{TOTAL}$ (a.u)	-1007.840664	-1006.787402

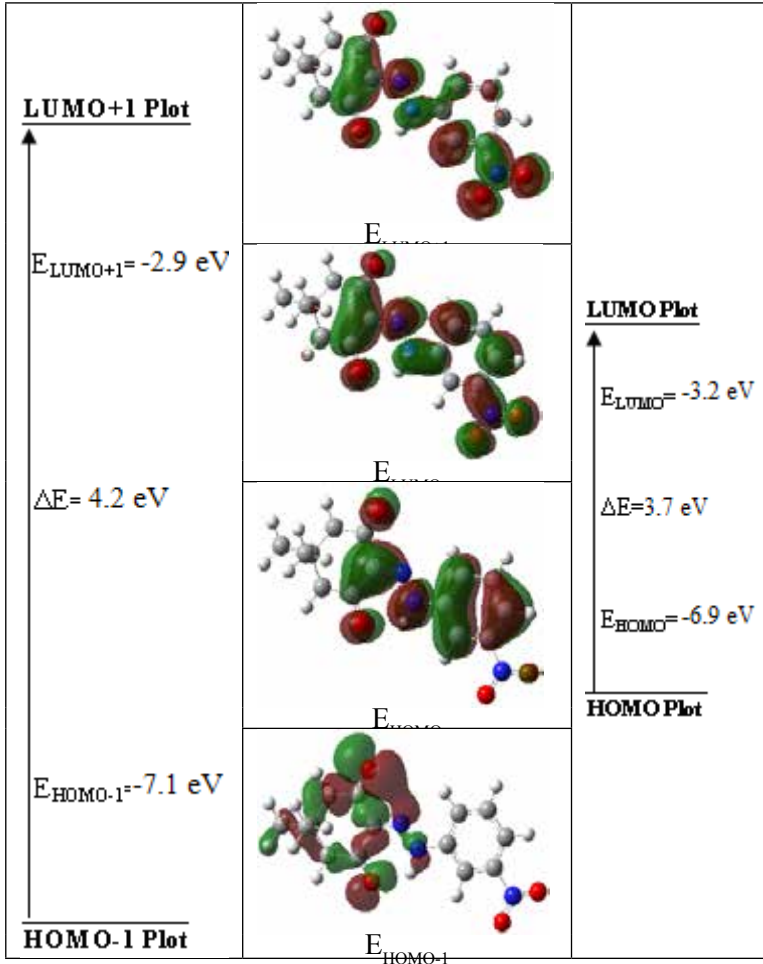
Molekül 6 için B3LYP/6-311G(d,p) temel seti kullanılarak  $\alpha$ -spin moleküler orbital katsayıları;



$$\varphi_{HOMO} \approx 0.17*2Pz^{C6} + 0.17*3Pz^{C6} - 0.10*2Pz^{C5} - 0.10*3Pz^{C5} - 0.9*3s^{C4} - 0.9*2Pz^{C4} - 0.9*3Pz^{C4} + 0.41*2Pz^{C3} + 0.41*3Pz^{C2} - 0.08*3Pz^{C1} - 0.08*2Pz^{N1} - 0.28*3Pz^{N1} + 0.08*2Pz^{O1}$$

$$\varphi_{LUMO} \approx -0.11*3s^{C6} - 0.12*2Px^{N3} + 0.14*2Pz^{N3} - 0.20*3Pz^{O2} - 0.25*2Py^{O3} - 0.783Py^{O4} + 0.21*3Pz^{C6} + 0.05*2Pz^{C5} - 0.03*3s^{C5} - 0.29*2Pz^{C4} + 0.12*3s^{C4} - 0.12*3Pz^{C4} + 0.6*2Px^{C3}$$

HOMO ve LUMO dağılımlarının gösterimi şekil 5 de verildi.



Şekil 5. Molekül 6'nın B3LYP/6-311G(d,p) metoduyla elde edilen HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1 gösterimleri.

## ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Bir molekülün kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana gösterdiği doğrusal tepki olarak tanımlanabilir. Kutuplanabilirlik, molekül sisteminin yük yoğunluğu ve elektronik dağılımı gibi özelliklerinin bir ölçüsü olduğundan moleküler optik ve spektroskopide kullanılan önemli bir niceliktir.

Toplam statik dipol moment;

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

Molekülün biçimsel bakımdan bozulması uygulanan alanın yönünden bağımsızsa bu kutuplanabilirlik izotropik, değilse anizotropik olarak bilinir. Kutuplanabilirlik ve yüksek mertebeli kutuplanabilirlik değerlerinin kartezyen bileşenleri (a.u.) biriminde hesaplanarak, bu kartezyen bileşen değerlerinden;

kutuplanabilirlik

$$\langle \alpha \rangle = \left( \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3} \right)$$

yönelime bağlı kutuplanabilirlik

$$\Delta\alpha = \left( \frac{(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2}{2} \right)^{1/2}$$

ile ifade edilir (Maroulis, 2000:113). Bir molekülün yüksek mertebe kutuplanabilirliği, molekülün dipol momentinin uygulanan bir dış elektrik alana karşı gösterdiği doğrusal olmayan tepkinin bir ölçüsüdür.

Temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik

$$\langle \beta \rangle = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

ile ifade edilir. Burada

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$$

olarak verilir (Maroulis, 2000:113). Molekül 6'nın B3LYP ve HSEH1PBE metodları kullanarak dipol moment ( $\mu$ ), kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) değerleri hesaplandı ve Tablo 5 de listelendi. (1 a.u. =  $0.14829 \times 10^{-24}$  esu ve 1 a.u. =  $8.63939 \times 10^{-33}$  esu).

**Tablo 5.** Molekül 6'nın teorik olarak hesaplanan indüklenmiş dipol moment ( $\mu$ ), kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ), yönelime bağlı kutuplanabilirlik ( $\Delta\alpha$ ) ve temel durumda yüksek mertebeli kutuplanabilirlik ( $\langle\beta\rangle$ ) değerleri.

	B3LYP	HSEH1PBE
$\mu_x$	-1.8069785 a.u.	-1.7808951 a.u.
$\mu_y$	0.2930199 a.u.	0.2526599 a.u.
$\mu_z$	-0.155644 a.u.	-0.1340488 a.u.
$\mu$	1.837187 a.u.	1.803717 a.u.
$\mu$	4.6694 Debye	4.5843 Debye
$\alpha_{xx}$	367.8390438 a.u.	361.5231158 a.u.
$\alpha_{yy}$	208.0467312 a.u.	204.7981117 a.u.
$\alpha_{zz}$	122.6736934 a.u.	121.2668507 a.u.
$\langle\alpha\rangle$	232.8531561 a.u.	229.1960261 a.u.
$\langle\alpha\rangle$	34.50884 esu.	33.96685 esu.
$\Delta\alpha$	215.5553 a.u.	211.262 a.u.
$\Delta\alpha$	$31.945 \times 10^{-24}$ esu.	$31.30903 \times 10^{-24}$ esu.
$\beta_{xxx}$	-1559.26051 a.u.	-1427.9462648 a.u.
$\beta_{xyy}$	-132.796531 a.u.	-142.5084772 a.u.
$\beta_{xzz}$	-66.9952258 a.u.	-66.1670467 a.u.
$\beta_{yyy}$	-240.912877 a.u.	-225.7299413 a.u.
$\beta_{xxy}$	-134.908839 a.u.	-93.7518748 a.u.
$\beta_{yzz}$	23.7706163 a.u.	20.5746819 a.u.
$\beta_{zzz}$	-56.7843262 a.u.	-55.9681507 a.u.
$\beta_{xxz}$	-49.0714964 a.u.	-51.5429024 a.u.
$\beta_{yyz}$	15.855773 a.u.	15.3754166 a.u.
$\langle\beta\rangle$	1796.192 a.u.	1666.243 a.u.
$\langle\beta\rangle$	$15517 \times 10^{-33}$ esu.	$14395.17 \times 10^{-33}$ esu.

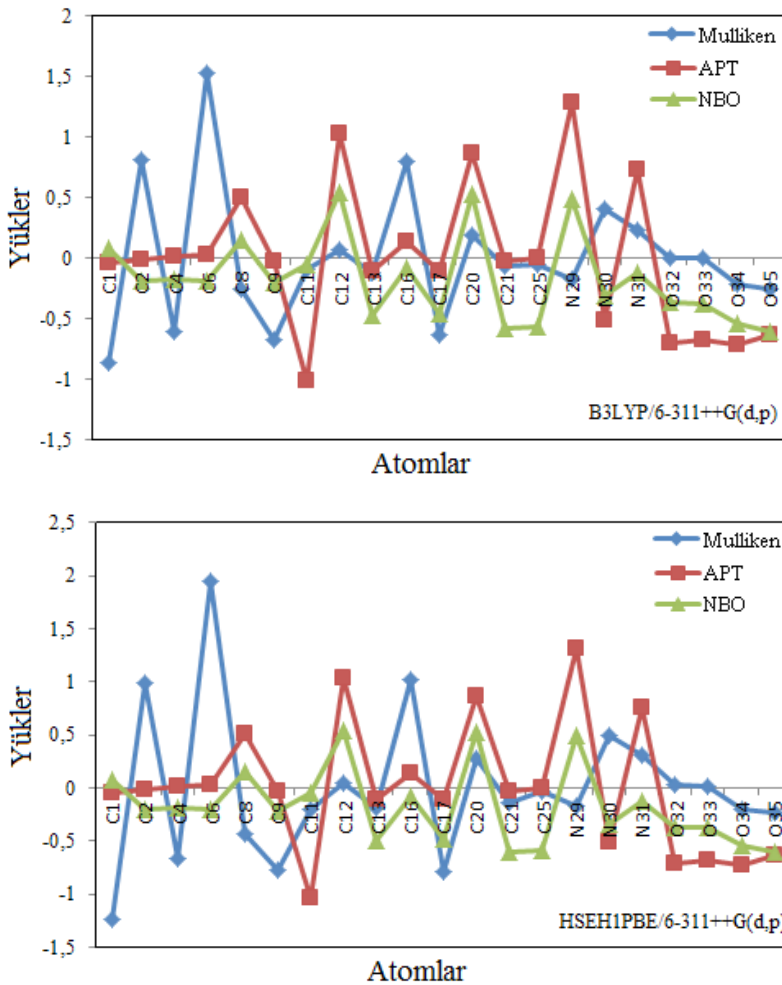
## MULLİKEN, APT VE NBO YÜK ANALİZLERİ

Mulliken yükleri, mulliken popülasyon analizleri yapılarak bulunan en eski ve en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Yaygın olarak kullanılmasında birçok programda bulunması etkin bir faktördür. Kısmi atom yüklerinin hesaplanmasıyla mulliken yükleri elde edilir. Bu metod atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır (Pearson, 1989:54). Molekül 6'nın moleküller arası etkileşimlerini daha iyi anlayabilmek için moleküllerin atomik yükleri hesaplanıp Tablo 4 de listelendi.

Tablo 6. Molekül 6'nın teorik olarak hesaplanan Mulliken, APT ve NBO yük dağılımları.

	Mulliken		APT		NBO	
	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE	B3LYP	HSEH1PBE
C <sub>1</sub>	-0.870	-1.244	-0.045	-0.044	0.084	0.077
C <sub>2</sub>	0.814	0.991	-0.009	-0.011	-0.194	-0.204
C <sub>3</sub>	-0.609	-0.672	0.015	0.018	-0.175	-0.186
C <sub>4</sub>	1.535	1.950	0.025	0.023	-0.184	-0.196
C <sub>5</sub>	-0.253	-0.442	0.507	0.508	0.148	0.151
C <sub>6</sub>	-0.677	-0.772	-0.026	-0.030	-0.207	-0.221
C <sub>7</sub>	-0.097	-0.202	-1.014	-1.034	-0.055	-0.047
C <sub>8</sub>	0.061	0.042	1.032	1.039	0.540	0.536
C <sub>9</sub>	-0.128	-0.184	-0.103	-0.105	-0.470	-0.491
C <sub>10</sub>	0.800	1.019	0.142	0.133	-0.079	-0.083
C <sub>11</sub>	-0.642	-0.793	-0.109	-0.113	-0.464	-0.488
C <sub>12</sub>	0.192	0.276	0.861	0.869	0.528	0.526
C <sub>13</sub>	-0.066	-0.146	-0.031	-0.030	-0.577	-0.602
C <sub>14</sub>	-0.052	-0.037	-0.002	0.003	-0.565	-0.588
N <sub>1</sub>	-0.170	-0.175	1.290	1.315	0.486	0.494
N <sub>2</sub>	0.405	0.489	-0.518	-0.515	-0.317	-0.339
N <sub>3</sub>	0.233	0.300	0.732	0.748	-0.128	-0.130
O <sub>1</sub>	0.006	0.025	-0.709	-0.721	-0.372	-0.370
O <sub>2</sub>	-0.003	0.017	-0.676	-0.687	-0.376	-0.375
O <sub>3</sub>	-0.222	-0.207	-0.723	-0.724	-0.546	-0.538
O <sub>4</sub>	-0.257	-0.234	-0.639	-0.641	-0.612	-0.601

Mulliken, APT ve NBO yüklerine bakacak olursak negatif yükler elektronegativitesi en yüksek olan O ve C atomları üzerinde toplanmıştır. Elektronegativitesi daha düşük olan H de pozitif yükler toplanmıştır. Hidrojen atomlarının elektronegatiflik değerleri C den daha azdır. Dolayısıyla negatif yüklerin C-H bağlarında negatif yükün C üzerinde toplanmasını bekleriz ki elde edilen değerler de bunu doğrulamaktadır. Tablo 6 da Mulliken yük dağılımlarından görüldüğü gibi N<sub>2</sub> atomunun negatif yükü yaklaşık olarak B3LYP metodu için -0.170 ve HSEH1PBE metodu için -0.175 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, diğer azot atomlarının negatif yüklerinden daha küçüktür ve molekül içi hidrojen bağında verici olarak bulunur. Mulliken, atomik polar tensör (APT) ve natural bağ orbital (NBO) yük analizleri daha iyi anlaşılın diye Şekil 6 da çizildi.

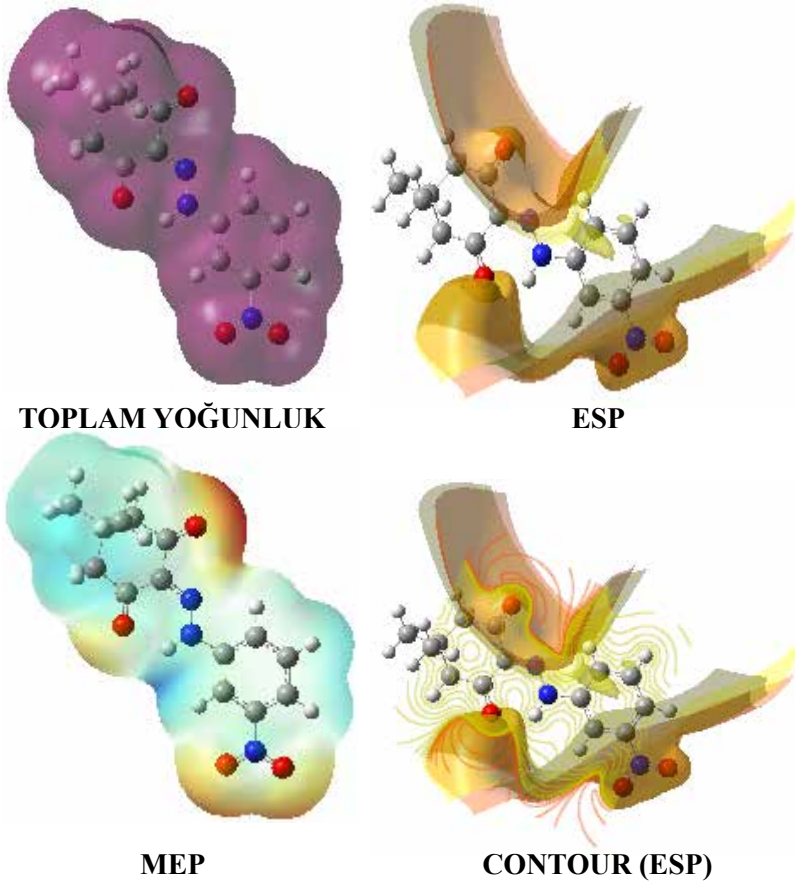


Şekil 6. Molekül 6'nın Mulliken, APT ve NBO yük dağılımlarının gösterimi.

## MOLEKÜLER ELEKTROSTATİK POTANSİYEL YÜZEYLER (MEPs)

Reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgiler elde etmek için moleküler elektrostatik potansiyel enerji yüzey (MEPs) hesaplaması gerekmektedir. Bu, atom koordinatlarına bağlı olan toplam enerji değişiminin hesaplanması demektir. MEPs hesaplaması sırasında en önemlisi kararlı noktaların bulunmasıdır. İki minimum nokta arasında bir geçiş noktası vardır. Bu kararlı noktalarda toplam enerjinin bütün bağımsız  $x_i$  koordinatlarına göre türevi sıfıra eşit olmalıdır  $\rho_i = \frac{\partial E}{\partial x_i} = 0$ . Toplam enerjinin

minimum noktasında ikinci türevin matrisi  $f_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}$  sadece pozitif özdeğerleri almaktadır. Toplam enerjinin birinci türevi bir minimumdan başka bir minimuma geçiş noktasında sadece bir negatif özdeğeri almaktadır. Toplam enerjinin minimumları sistemin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Geçiş noktalarında ise sistem geçiş halinde bulunmaktadır. Çok atomlu organik bileşiklerin reaksiyonlarının PES hesaplamalarında en zor taraf, toplam enerjinin hesaplanmasıdır. Bunun sebebi yüzeyi çok sayıda noktalarla taramanın gerekli olmasıdır. Moleküler elektrostatik potansiyel ayrıca yerel kutupluluk hakkında da bilgi verir (Cramer, 2002: 596). Bir elektrostatik potansiyeli, moleküler etkileşimler ve kimyasal reaksiyonlarda güçlü bir etkiye sahiptir. MEPs özellikle büyük moleküller için hesaplanabilir; ayrıca moleküler şeklin ve çoğunlukla biyo moleküllerin kutuplanmış bölgeleri arasındaki sterik etkileşimleri ifade etmek için de kullanılır (Lipkowitz, 1990: 45). Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyler (MEPs), moleküler davranışların reaktifliği, yapı aktifliği ve hidrojen bağlarını açıklamakta kullanılan faydalı bir methodur. Kırmızı bölgeler (-) yüklü elektrostatik potansiyel bölgelerdir ve moleküllerin elektron yoğunluğu derişikliği tarafından protonun çekimini (tek çiftlenim,  $\pi$  bağları ...) temsil eder. Mavi bölgeler (+) yüklü elektrostatik potansiyel bölgelerdir ve düşük elektron yoğunluğunun ve nükleer yükün tam olarak korunmamış olduğu bölgelerde atom çekirdekleri tarafından protonun itmesine karşılık gelir. Hesaplanan kısmi yükler ise sarı alanlar (-), kırmızı alanlar ise (+) olmak üzere protonlar ve (+) yüklere yaklaşımla molekülün nasıl bir etkileşim içinde olabileceğini gösterir. Molekül 6'nın B3LYP/6-311G++(d,p) metodu ile optimize olan yapılarının 3 boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları Şekil 7 de gösterildi.



**Şekil 7.** Molekül 6'nın B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde teorik olarak hesaplanan moleküler yüzey haritaları.

## TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

Termokimyasal özelliklerden ısı oluşumu en önemli parametrelerden biridir. Çoğu organik bileşiklerde ısı oluşumu değerleri bilinmemektedir. Isı etkilerinin incelenmesinin oldukça zor oluşu, kuantum kimyasal hesaplamaların önemini arttırmaktadır. Termodinamik açıdan ısı etkilerine bakılarak, kimyasal reaksiyonun olup olmayacağına karar verilebilir. Termodinamik kuantum kimyasal veriler organik bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Molekül 6 için termodinamik parametreler B3LYP /6-311++G(d,p) ve HSEH1PBE/6-311++G(d,p) metodları kullanılarak hesaplandı ve Tablo 7 de listelendi.

**Tablo 7.** Molekül 6'nın teorik olarak hesaplanan Termodinamik parametreleri.

Parametreler	B3LYP	HSEH1PBE
<b>Termal enerji: E (Kcal/mol)</b>		
Dönme	0.889	0.889
Ötelenme	0.889	0.889
Titreşim	185.32	186.70
Toplam	187.09	188.48
<b>Isı sığası: <math>C_v</math> (cal/molK)</b>		
Dönme	2.981	2.981
Ötelenme	2.981	2.981
Titreşim	66.40	65.88
Toplam	72.36	71.84
<b>Entropi: S (cal/molK)</b>		
Dönme	34.624	34.59
Ötelenme	42.883	42.88
Titreşim	66.862	66.24
Toplam	144.37	143.71
<b>Dönme sabitleri (GHz)</b>		
A	0.867	0.855
B	0.118	0.122
C	0.106	0.110
<b>Dönme sıcaklıkları (Kelvin)</b>		
A	0.040	0.041
B	0.005	0.005
C	0.005	0.005
<b>Termal özellikler (Hartree/parçacık)</b>		
Sıfır nokta düzeltmesi	0.279303	0.281630
Enerji için termal düzeltme	0.298154	0.300357
Entalpi için termal düzeltme	0.299099	0.301302
Gibbs serbest enerjisi için termal düzeltme	0.230504	0.233020
Elektronik ve sıfır nokta enerjiler toplamı	-1007.56	-1006.50
Elektronik ve termal enerjiler toplamı	-1007.54	-1006.48
Elektronik ve termal entalpiler toplamı	-1007.54	-1006.48
Elektronik ve termal serbest enerjiler toplamı	-1007.61	-1006.55
Sıfır nokta titreşim enerjisi (kcal/mol)	175.2654	176.7253



## SONUÇLAR

Bu çalışmada, molekül 6'nın yapısal, spektroskopik, elektrik ve elektronik özelliklerini açıklamak için Gaussian programı yardımı ile kuantum kimyasal hesaplamalar yapıldı. Hesaplanan tüm veri ve simülasyonlar, sadece molekülün karakterizasyon yolunu göstermekle kalmaz. Fizik, malzeme bilimi, kimya ve biyoloji alanlarındaki temel araştırmalara da yardımcı olur.

## KAYNAKLAR

- Becke, A. D., 1993. Density-Functional Thermochemistry. In. The Role Of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.
- Cramer, J.C., (2002), "Essentials of Computational Chemistry, Theory And Models", John Wiley And Sons, Usa, 596.
- Drew, M.G.B., Vickery, B., Willey, G.R., (1981), "Diethyl 2,4-Bis(O-Chlorophenylhydrazono)-3-Oxopentanedioate", *Acta Crystallogr. B* 37, 992.
- Drew, M.G.B., Willey, G.R., Vickery, B. J. (1981), *Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 155.
- Drew, M.G.B., Vickery, B., Willey, G.R., (1982) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1297.
- Drew, M.G.B., Vickery, B., Willey, G.R., (1982) "Hydrogen Bonding And Bond Order In Phenylhydrazones: Structures Of Diethyl 2-(O-Methylphenylhydrazono)-3-Oxopentanedioate (1) And Two Forms [One Monoclinic" *Acta Crystallogr. B* 38, 1530.
- Elassar, A., Dib, H.H., Al-Awadi, N.A., Elangdi, M.H., (2007), *Arkivoc*, 2007 272.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A, Jr, Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J. Ve Fox D.J., 2009. Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford Ct.

- Grag, H.G., Prakash, C., (1971), "Potential Antidiabetics Viii: 4-Arylhya-zo-no-*N'*-Guanylnitrate-3-Methyl-2-Pyrazolin-5-Ones, 4-Arylazo-*N'*-Guanylnitrate-3,5-Dimethylpyrazoles, And 4-Arylazo-*N'*-Guanylnitrate-3,5-Diphenylpyrazoles", *J. Pharm. Sci.* 60, 323.
- Guniz Kucukguzel, S., (1999), "Eur. Synthesis And Antimycobacterial Activity of Some Coupling Products From 4-Aminobenzoic Acid Hydrazones", *J. Med. Chem.* 34,1093.
- Heyd, J. Ve Scuseria G., 2004. Efficient Hybrid Density Functional Calculations İn Solids: Assessment Of The Heyd–Scuseria–Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.*, 121, 1187.
- Heyd J. And Scuseria G.E. 2004. Assessment And Validation Of A Screened Coulomb Hybrid Density Functional. *J. Chem. Phys.*, 120, 7274.
- Heyd J., Peralta J. E., Scuseria G. E., And Martin R. L. 2005. Energy Band Gaps And Lattice Parameters Evaluated With The Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.*, 123, 174101.
- Heyd J., Scuseria G. E., And Ernzerhof M. 2006. Hybrid Functionals Based On A Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.*, 124, 219906.
- Hinchliffe A., (2000), "Modelling Molecular Structures", Edition, Wiley, Chichester.
- Hinchliffe A., (2000); Leach A.R., 2002,19.
- Jani, M.K., Undavia, N.K., Trivedi, P.B., (1990), "Synthesis of 3-(P-Diazobenzoyl- $\beta$ -Arylidino)hydrazone) İndoles", *J. Indian Chem. Soc.* 67, 7, 601.
- Kaberia, F. Vickery, B. Willey, G.R., Drew, M.G.B., (1980), *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1622.
- Lee, C., Yang, W. Ve Parr R.G., 1988. Development Of The Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula İnto A Functional Of The Electron Density. *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- Leach A.R., (2002), "Molecular Modelling, Longman", England, 19.
- Lipkowitz, K.B., Boyd D.B., (1990), "Successes of Computer-Assisted Molecular Design Reviews İn Computational Chemistry", New York 45.
- Maroulis, G., (2000), *J. Chem. Phys.*, 113, 5.
- Pearson, R., *J.Org.Chem.*, (1989), 54, 1423-1430.
- Prajapati, R., Mishra, L., Grabowski, S.J., Govil, G., Dubey, S.K., (2008), "Supramolecular Architectures Constructed Through Self-Assembly of A Chalcone and Substituted Diazo-B-Diketones", *J. Mol. Struct.* 879, 1.
- Sethukumar, A., Arul Prakasam B.,(2010), "Spectral And Cyclic Voltammetric Studies On Some İntramolecularly Hydrogen Bonded Arylhya-zones: Crystal And Molecular Structure Of 2-(2-(3-Nitrophenyl)Hydrazone)-5,5-Dimethylcyclohexane-1,3-Dione", *Journal Of Molecular Structure*, 963, 250-257.
- Vickery, B., Willey, G.R., Drew, M.G.B., (1981) *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2, 1454.



# KARBON-KATKILI ELMAS-BENZERİ BOR NİTRÜR (P-BN) BİLEŞİKLERİNİN İLK-PRENSİPLERLE İNCELENMESİ

## FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF CARBON-INCORPORATED DIAMOND-LIKE BORON NITRIDE (P-BN) COMPOUNDS

Sezgin AYDIN<sup>1</sup>

### ÖZET

Elmas-benzeri  $sp^3$  hibritleşmelerine sahip P-BN bileşiğine karbon ilave edilerek tasarlanan 3-yeni hipotetik bileşiğin (P-BN-C1, P-BN-C2, ve P-BN-C3) kararlılıkları, yapısal ve dinamik özellikleri ilk-prensipier yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları ile incelendi. Termodinamik kararlılık için oluşum entalpisi, mekanik kararlılık için elastik sabitler ve dinamik kararlılık için fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı. Sadece P-BN-C3'ün kararlı kalabildiği görüldü. P-BN-C3'ün elastik sabitleri yardımıyla bulk modülü ve makaslama modülü gibi mekanik özellikleri belirlenerek, P-BN ile karşılaştırmalı bir analiz sunuldu. Özel olarak, P-BN ve P-BN-C3 için ayrıntılı bir sertlik tartışması yapıldı. Ayrıca, bileşiklerin elektronik yapıları, bağlanma karakteristikleri ve dinamik özellikleri incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Bor nitrür, kararlılık, sertlik,

### ABSTRACT

The stability, structural and dynamic properties of 3-new hypothetical compounds (P-BN-C1, P-BN-C2, and P-BN-C3) designed by carbon substituting to diamond-like P-BN with  $sp^3$  hybridizations have been investigated by first-principles density functional calculations. The formation enthalpy to discuss thermodynamic stability, single-crystal elastic constants to discuss mechanical stability, and phonon dispersion curves to check dynamic stability are calculated. It is seen that P-BN-C3 is the stable only, among the designed compounds. The mechanical properties of P-BN-C3 such as bulk and shear moduli are determined, and are compared with those of P-BN. As a special interest, a detailed hardness analysis for P-BN and P-BN-C3 are presented. And, the electronic structures, bonding characteristics and dynamic properties of the compounds are investigated.

**Keywords:** Boron nitride, stability, hardness

<sup>1</sup> Doç. Dr. Sezgin AYDIN, Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500 ANKARA/TÜRKİYE, E-mail: sezginaydin@gazi.edu.tr

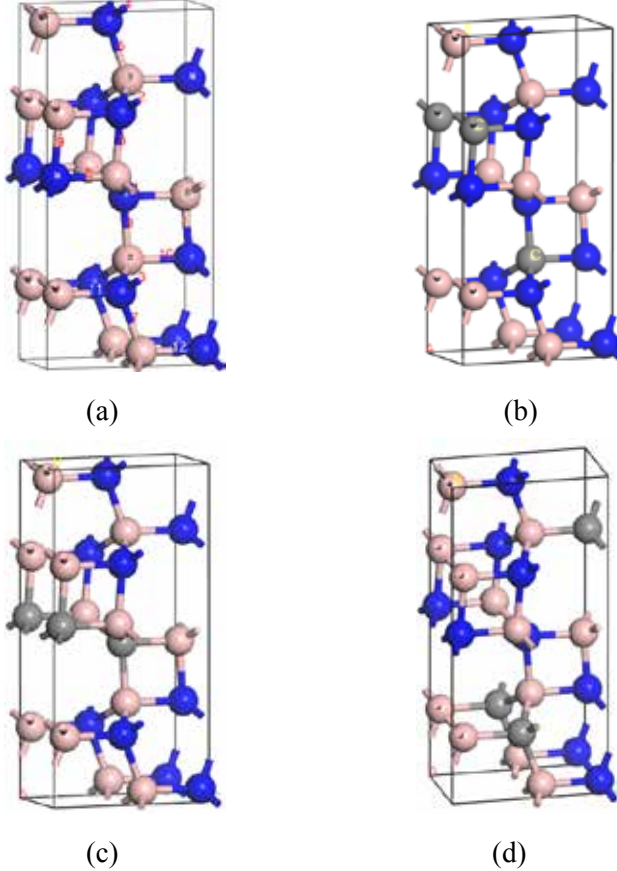
## GİRİŞ

Bor ve bor-içerikli materyaller dikkat çekici mekanik ve elektronik özelliklere sahiptirler ve bu sayede elektronik ve mühendislik alanlarında yaygın bir şekilde kullanılırlar [1, 2]. Bor bileşikleri genel olarak karmaşık bağ konfigürasyonlarına [3] ve bunun sonucu olarak 2-boyutta [4] ve 3-boyutta [5-8] oldukça zengin polimorfik yapılara sahiptirler. Bu yapısal çeşitlilik yüksek ısı dayanım, süpersertlik [9-11], süperiletkenlik [12, 13] gibi çeşitli özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Bu geniş malzeme ailesi içinde yüksek mekanik ve ısı özellikleri sayesinde oldukça zor ortamlara ve kimyasal şartlara dayanıklı olmalarından dolayı bor nitrürler (BN) oldukça ilgi çekmiştir [14-16]. Yukarıda bahsi geçen yapısal çeşitlilik BN için de geçerlidir ve grafit-tipi hekzagonal (h-BN) [17], wurtzite-tipi (w-BN) [18], kübik zinkblend (c-BN) [19], cisim-merkezli tetragonal BN [20], Z-BN [21], elmas-benzeri P-BN [22, 23] gibi çok sayıda allotropa sahiptir. Bu allotroplar farklı bağlanma karakteristiklerinden dolayı tabakalı ( $sp^2$ ) ve bulk ( $sp^3$ ) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler.  $sp^2$ -sınıfı kolaylıkla sıkıştırılabilirken,  $sp^3$ -sınıfı genelde süpersert bileşiklerdir [22].

Bu çalışmada, literatürde bilinenlerden farklı, mekanik özellikleri iyileştirilmiş  $sp^3$ -sınıfı süpersert bileşikler bulabilmek amacıyla, elmas-benzeri bor nitrür (P-BN) allotropunun farklı atomları karbon atomlarıyla değiştirilerek tasarlanan yeni bileşiklerin kararlılıkları, yapısal, elastik, elektronik ve dinamik özellikleri ilk-prensipier hesaplamaları ile incelendi. Tasarlanan yeni yapıların termodinamik kararlılığı için oluşum entalpileri ve dinamik kararlılığı için fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı. Mekanik kararlılık için elastik sabitlerin kristal sistemine ait şartları sağlayıp sağlamadıkları araştırıldı. Ayrıca, elastik sabitler yardımıyla bulk modülü, makaslama modülü ve Young modülü gibi mekanik özellikler belirlendi. Bileşiklerin elektriksel davranışını ortaya çıkarmak için band yapıları ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı. Mulliken bağ popülasyonu analizi yardımıyla yapı içindeki bağlanma karakteristikleri ortaya çıkarıldı. Bu bağlanma bilgileri geometrik parametrelerle birleştirilerek bileşiklerin sertlikleri hesaplandı. Bundan başka, bileşiklerin titreşim modları incelendi. Hesaplanan bütün nicelikler orijinal bileşiğin (P-BN) nicelikleri ve mevcut literatür ile kıyaslandı.

Çalışma kapsamındaki bütün ilk-prensipier yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları CASTEP paket programı ile yapıldı [24]. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini tanımlamak için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımının PBE formu [25], iyonik kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri modellemek için norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanıldı [26, 27]. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack [28] şemasıyla üretilen  $13 \times 4 \times 6$ 'lık  $k$ -noktalar kullanılarak örneklendi (bu indislere karşılık gelen  $k$ -nokta aralığı  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Ayrıca band yapısı hesaplanırken daha hassas sonuçlar için  $k$ -nokta aralığı  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  alındı). Geometri optimizasyonları yapılırken, atomik koordinatlar ve örgü vektörlerini kapsayan bütün hücre parametreleri

Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shanno (BFGS) metodu ile gevşetildi [29] ve yakınsaklık için şu kriterler kullanıldı: enerji için  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, kuvvet için  $0.01$  eV/Å, maksimum stres için  $0.02$  GPa ve maksimum atomik yerdeğiştirme için  $5 \times 10^{-4}$  Å.



**Şekil 1.** (a) Elmas-benzeri P-BN ( $B_8N_8$ )'in kristal yapısı. Farklı konumlardaki azot ve bor atomlarının karbon ile yerdeğiştirmesi ile elde edilen hipotetik (b) P-BN-C1 ( $B_8N_8C_2$ ), (c) P-BN-C2 ( $B_8N_6C_2$ ), (d) P-BN-C3 ( $B_8N_6C_2$ ) bileşikleri. Mavi, pembe ve gri küreler sırasıyla azot, bor ve karbon atomlarını temsil ediyor.

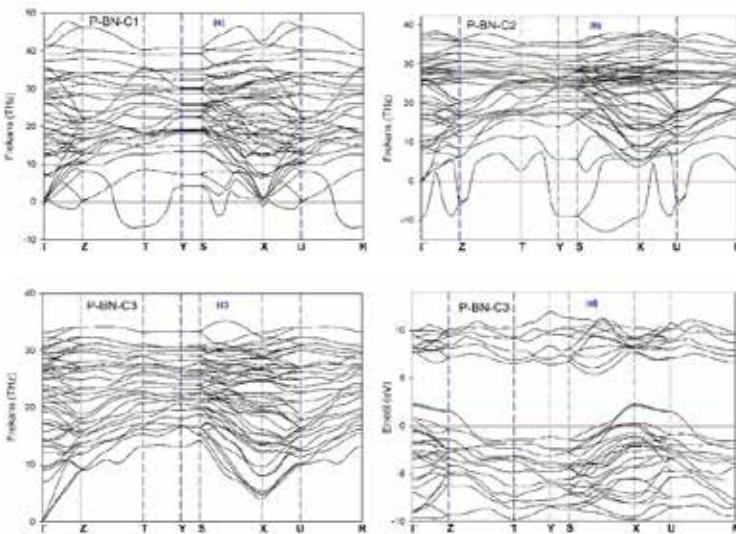
Çalışmaya konu olan elmas-benzeri P-BN allotropunun ve karbon atomu yerleştirilerek elde edilen yeni bileşiklerin birim hücreleri Şekil 1'de gösterildi. Bu bileşikler P-BN-C1, P-BN-C2 ve P-BN-C3 şeklinde isimlendirildi. Orijinal bileşik olan P-BN ortorombik kristal sistemine sahiptir ve uzay grubu  $Pmn2_1$  dir [22]. Birim hücresinde 8 bor ve 8 azot atomu bulunur.  $sp^3$  hibritleşmesine sahip B-N bağları içerir ve P-karbon [30]'daki çift-üyeliler halkaları oluşturan karbon atomları bor ve azot atomları ile değiştirilerek elde edilmiştir [22]. Bunun sebebi, tek-üyeliler halkalara sahip allotropların B-B veya N-N çiftleri içermesi ve enerjistik açıdan uygun olmamalarıdır [31].

Bileşiklerin birim hücreleri için hem atomik konumlar hem örgü parametreleri optimize edildi. Hesaplanan yapısal parametreler Tablo 1'de listelendi. P-BN'in karbon'lu bileşiklerden daha küçük hacme sahip olduğu, karbon ilavesiyle birlikte hacmin arttığı gözlemlendi. P-BN-C1'in en yüksek hacme sahip olduğu, üç-boyutlu bağ geometrilerinin bozularak, iki-boyutlu sistemlerin ortaya çıktığı ve mevcut geometrinin önemli derecede değişim geçirdiği görüldü. Bütün bileşiklerin negatif oluşum entalpileri sayesinde termodinamik kararlı oldukları, karbon ilavesiyle birlikte artan oluşum entalpisinden dolayı termodinamik kararlılığın kötüleştiği tespit edildi.

**Tablo 1.** Bileşikler için örgü parametreleri ( $a$ ,  $b$  ve  $c$ , Å), hacim ( $V$ , Å<sup>3</sup>) ve oluşum entalpisi ( $\Delta H$ , eV/atom)

	p-BN	p-BN-C1	p-BN-C2	p-BN-C3
$a$	2.556	2.517	2.608	2.537
$b$	8.892	13.186	9.034	9.072
$c$	4.305	4.220	4.273	4.418
$V$	97.868	140.043	100.679	101.666
$\Delta H$	-1.168	-0.590	-0.750	-0.707

Bileşiklerin dinamik kararlılıklarını incelemek için fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı ve Şekil 2'de gösterildi. P-BN-C1 ve P-BN-C2 bileşiklerinin negatif fonon frekanslarından dolayı, termodinamik kararlı olmalarına rağmen dinamik kararlı olmadıkları, p-BN-C3 bileşiğinin ise pozitif frekanslar sayesinde dinamik kararlı olduğu görüldü.



**Şekil 2.** (a) P-BN-C1, (b) P-BN-C2, (c) P-BN-C3 için fonon dispersiyon eğrileri ve (d) P-BN-C3 için band yapısı.

P-BN ve P-BN-C3 bileşiklerinin elastik ve mekanik özellikleri Tablo 2’de listelendi. Kararsız olduklarından dolayı P-BN-C1 ve P-BN-C2 bileşiklerinin elastik özellikleri araştırılmadı. Ortorombik bir kristal için 9-adet bağımsız elastik sabit vardır ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ , ve  $C_{23}$ ) ve bu elastik sabitler mekanik kararlılık için aşağıda verilen Born kararlılık şartlarının tamamını sağlamalıdır [32]

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0,$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0.$$

Tablo 2’den, P-BN ve P-BN-C3 bileşiklerinin mekanik kararlılık şartlarını sağladıkları, böylece mekanik kararlı oldukları tespit edildi. Ayrıca, P-BN için hesaplanan değerlerin mevcut literatür ile uyumlu oldukları görüldü [22, 23]. Diğer taraftan, bu elastik sabitler yardımıyla bulk modülü ve makaslama modülü gibi mekanik özellikler Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı [33] dahilinde aşağıdaki bağıntılar kullanılarak hesaplandı [34, 35].

$$B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$B_R = \Delta [C_{11} (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22} (C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33} C_{12} + C_{12} (2C_{23} - C_{12}) + C_{13} (2C_{12} - C_{13}) + C_{23} (2C_{13} - C_{23})]^{-1},$$

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$G_R = 15 \{ 4[C_{11} (C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22} (C_{33} + C_{13}) + C_{33} C_{12} - C_{12} (C_{23} + C_{12}) - C_{13} (C_{12} + C_{13}) - C_{23} (C_{13} + C_{23})] / \Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})] \}^{-1},$$

$$\Delta = C_{13} (C_{12} C_{23} - C_{13} C_{22}) + C_{23} (C_{12} C_{13} - C_{23} C_{11}) + C_{33} (C_{11} C_{22} - C_{12}^2),$$

$$G_H = (G_V + G_R) / 2 \text{ and } B_H = (B_V + B_R) / 2.$$

V alt indisi ile verilen Voigt değeri modülün üst limitini tanımlarken, R alt indisi ile verilen Reuss değeri modülün alt limitini tanımlar. H alt indisi ile verilen Hill değeri bu iki değerlerin ortalamasıdır.



**Tablo 2.** P-BN ve P-BN-C3 bileşikleri için elastik sabitler, bulk modülü, makaslama modülü (GPa biriminde) ve B/G oranı.

	p-BN	p-BN-C3		p-BN	p-BN-C3
$C_{11}$	922.7	750.9	B	346.0	318.5
$C_{22}$	822.4	711.2	G	343.9	282.0
$C_{33}$	820.7	744.4	B/G	1.01	1.13
$C_{44}$	276.1	220.5			
$C_{55}$	329.1	276.5			
$C_{66}$	365.6	300.7			
$C_{12}$	115.2	141.0			
$C_{13}$	68.8	103.0			
$C_{23}$	92.4	86.7			

Tablo 2'den, orijinal bileşik P-BN'in elastik ve mekanik özelliklerinin P-BN-C3'ten daha yüksek olduğu, karbon ilavesiyle birlikte değişen geometrik yapı ve bağlanma karakteristiklerinden dolayı elastik sabitlerin ve modüllerin azaldığı, mekanik davranışın kötüleştiği gözlemlendi. Bununla birlikte, her iki bileşiğin mekanik özellikleri literatürdeki  $\beta$ -SiC [36],  $B_6O$  [37],  $SiO_2$  [38],  $B_4C$  [39], VC [40], WC [41], ZrC [42], TiC [43],  $RuO_2$  [44],  $AlO_2$  [45] ve AlN [46] gibi malzemelerle kıyaslandı ve mekanik açıdan daha iyi oldukları görüldü. Bundan başka, bulk modülü bir kristalin hacim değişimine karşı gösterdiği direnci tanımlarken, makaslama modülü kristal içindeki atomik düzlemlerin birbiri üzerinde kayması şeklinde ortaya çıkan harekete karşı gösterilen direnci tanımlar [47]. P-BN'den daha düşük bulk ve makaslama modülü değerlerinden dolayı, karbon ilavesinin bir sonucu olarak P-BN-C3 bileşiğinin sıkışma direncinin ve kayma direncinin azaldığı tespit edildi. Ayrıca, B/G oranı (Pugh kriteri) yardımıyla bileşiklerin/kristallerin sünek veya kırılğan karakterleri belirlenebilir. B/G oranı 1.75'ten büyük ise kristaller sünek, küçük ise kırılğan karakter sergilerler [48]. Tablo 2'de verilen B/G değerlerinden, her iki bileşiğin kırılğan karakterde olduğu görüldü. Başka bir deyişle, P-BN bileşiğinin mevcut kırılğan karakterinin karbon ilavesiyle değişmediği sonucuna varıldı.

Daha kapsamlı bir mekanik analiz sunmak amacıyla, P-BN ve P-BN-C3 bileşiklerinin sertlikleri yarı-deneysel, bağ popülasyonunu baz alan ve karmaşık kristal yapılar dahil çok sayıda bileşiğe başarıyla uygulanmış [8, 49, 50] olan Gao metodu ile hesaplandı [41, 51]. Bu metotta, X-Y atomlarından oluşan bir  $\mu$ -bağının bireysel sertliği,

$$H_v^\mu = 350(N_e^\mu)^{2/3} e^{-1.191f_i^\mu} / (d^\mu)^{2.5},$$

ile hesaplanır. Burada  $N_e^\mu$  değerlik elektron yoğunluğu,  $f_i^\mu$  bağın iyonikliği ve  $d^\mu$  bağın uzunluğudur. Değerlik elektron yoğunluğu,

$$N_e^\mu = \left( \frac{Z_X}{N_X} + \frac{Z_Y}{N_Y} \right) [\sum_\mu (d^\mu)^3 n^\mu] / [V(d^\mu)^3]$$

ifadesiyle verilir. Burada  $Z_X$  ve  $Z_Y$  sırasıyla baği oluşturan X ve Y atomlarının değerlik elektron sayılarıdır.  $N_X$  ve  $N_Y$  sırasıyla X ve Y atomlarının en yakın koordinasyon sayılarıdır.  $n^\mu$  birim hücre içerisinde  $\mu$ -bağının sayıdır ve V birim hücrenin hacmidir.

Bir  $\mu$ -bağının iyonikliği ( $f_i$ ) mulliken popülasyonu (P) yardımıyla

$$f_i = [1 - e^{-|P_C - P|/P}]^{0.735},$$

ifadesiyle hesaplanır, burada  $P_C$  tamamen kovalent bileşikten hesaplanan popülasyon değeridir. Bir kristal yapının sertliği hesaplanırken şu adımlar izlenir: Öncelikle ikili bağ sistemlerine ait Mulliken bağ popülasyonları çıkarılır ve pozitif olanlar tespit edilir, popülasyon değerleri yardımıyla bu  $\mu$ -adet farklı bağın iyonikliği ( $f_i$ ) hesaplanır. Kaç adet ( $n^\mu$ ) oldukları belirlenir, bağ uzunlukları ile birlikte o bağın değerlik elektron yoğunluğu ( $N_e^\mu$ ) hesaplanır.  $f_i$  ve  $N_e^\mu$  değerleri kullanılarak her bir bağ için bireysel bağ sertlikleri ( $H_v^\mu$ ) belirlenir ve bunların geometrik ortalaması alınarak yapının toplam sertliği bulunur:

$$H_v = \left[ \prod_\mu (H_v^\mu)^{n^\mu} \right]^{1/\sum n^\mu}$$

Görüleceği üzere, sertlik hesabına/tartışmasına başlamadan önce, Mulliken popülasyon analizi yardımıyla kristal yapıdaki bağlanma karakterinin aydınlatılması, bağlanma ve anti-bağlanma durumlarının belirlenmesi gerekir. Yapı içindeki herhangi bir bağa ait Mulliken bağ popülasyonunun pozitif olması bağlanma durumuna, negatif olması ise anti-bağlanma durumuna işaret eder. Bununla birlikte, sifıra yakın değerler iyonik bağlanma karakterini, artan pozitif değerler ise kovalent karakteri ortaya koyar [52].

**Tablo 3.** P-BN için Mulliken bağ popülasyonları, sertlik ile ilişkili parametreler ve bireysel bağ sertlikleri.

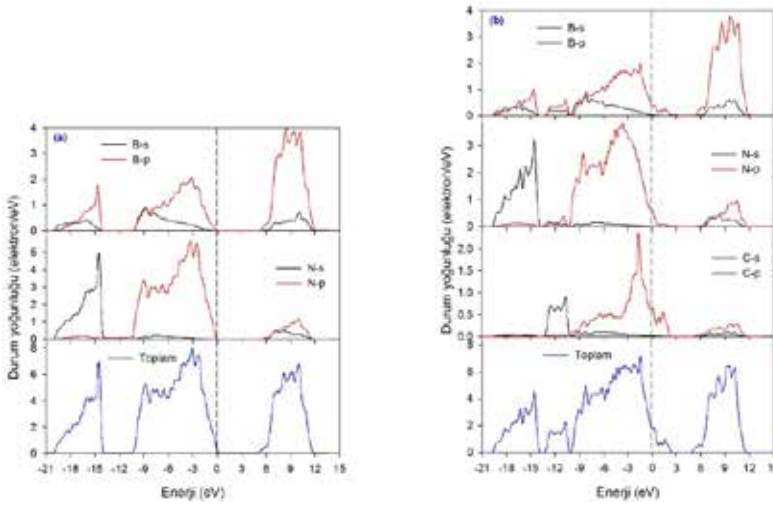
		X	Y	P	$d^{\mu}$	$n^{\mu}$	$N_e^{\mu}$	$P_c$	$f_i$	$H_v^{\mu}$
$\mu^-$	1	B	N	1.57	1.539	4	0.746	1.78	0.217	75.67
	2	B	N	1.57	1.552	4	0.727	1.76	0.203	74.06
	3	B	N	1.54	1.556	4	0.721	1.74	0.213	72.35
	4	B	N	1.54	1.567	4	0.706	1.73	0.205	70.73
	5	B	N	0.43	1.582	2	0.686	0.52	0.294	60.96
	6	B	N	0.61	1.584	2	0.683	0.72	0.266	62.60
	7	B	N	0.60	1.587	2	0.679	0.71	0.269	61.87
	8	B	N	0.54	1.588	2	0.678	0.62	0.233	64.36
	9	B	N	0.52	1.589	2	0.677	0.61	0.259	62.25
	10	B	N	0.47	1.590	2	0.675	0.56	0.277	60.75
	11	B	N	0.47	1.602	2	0.660	0.57	0.297	57.33
	12	B	N	0.51	1.616	2	0.643	0.60	0.262	57.48

**Tablo 4.** P-BN-C3 için Mulliken bağ popülasyonları, sertlik ile ilişkili parametreler ve bireysel bağ sertlikleri.

		X	Y	P	$d^{\mu}$	$n^{\mu}$	$N_e^{\mu}$	$P_c$	$f_i$	$H_v^{\mu}$
$\mu^-$	1	B	N	1.57	1.534	4	0.752	1.78	0.217	76.66
	2	B	N	1.49	1.561	4	0.714	1.76	0.267	66.82
	3	B	C	1.57	1.670	4	0.638	1.74	0.187	57.51
	4	B	N	1.52	1.567	4	0.706	1.73	0.222	69.32
	5	B	N	0.45	1.602	2	0.661	0.52	0.241	61.43
	6	B	N	0.58	1.616	2	0.644	0.72	0.322	53.61
	7	B	C	0.71	1.631	2	0.685	0.71	0.000	80.04
	8	B	N	0.53	1.588	2	0.678	0.62	0.255	62.67
	9	B	N	0.49	1.586	2	0.681	0.61	0.325	58.00
	10	B	N	0.50	1.540	2	0.744	0.56	0.201	76.90
	11	B	C	0.63	1.604	2	0.720	0.57	0.171	70.30
	12	B	N	0.54	1.643	2	0.613	0.60	0.191	58.20

Hesaplanan Mulliken bağ popülasyonu değerleri P-BN için Tablo 3'te, P-BN-C3 için Tablo 4'te sertlik parametreleri ve bireysel bağ sertlikleri ile birlikte listelendi. Yapı içinde 12-tip (32-adet) bağın pozitif popülasyon değerine sahip olduğu gözlemlendi (bağ numaraları için Şekil 1.a'ya bakınız). Orta ve yüksek popülasyon değerlerinden dolayı, yapı içindeki bağlanmanın kovalent ve iyonik bileşenlerden oluştuğu sonucuna varıldı. Yüksek popülasyon değerlerinden dolayı 1-4 numaralı bağların kovalentlikleri

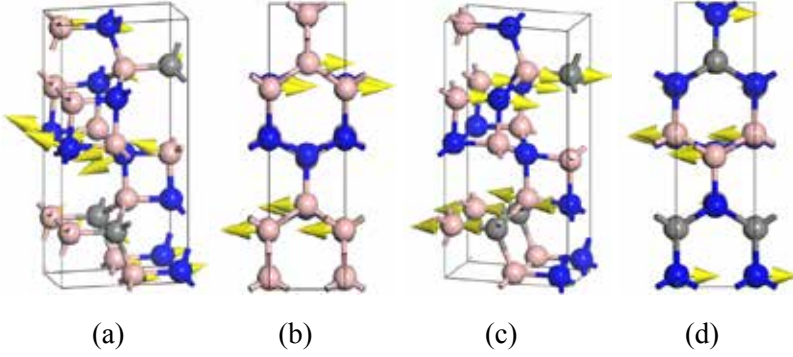
diğer bağlardan daha yüksektir. Karbon ilavesinden etkilenen bağlar 3-, 7-, ve 11-numaralı bağlardır (8-adet). Artan bağ uzunluğu ve azalan değerlik elektron yoğunluğundan dolayı 3-numaralı bağın bireysel sertliğinin azaldığı, yüksek popülasyon değeri (artan kovalentlik) ve azalan iyoniklikten dolayı 7- ve 11-numaralı bağların sertliklerinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca, yüksek popülasyon ve daha kısa bağ uzunluğu sayesinde 10-numaralı B-N bağının P-BN'den daha sert olduğu tespit edildi. Tablo 3'ten bireysel sertliklerin geometrik ortalaması alınarak P-BN'in sertliği 66.76 GPa ve Tablo 4'ten P-BN-C3'ün sertliği 65.87 GPa olarak hesaplandı. P-BN içerisine karbon ilavesinin sertlik üzerinde çok fazla etkisinin olmadığı sonucuna varıldı.



**Şekil 3.** (a)P-BN ve (b)P-BN-C3 için kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

P-BN-C3 bileşiğinin elektronik karakterini ortaya çıkarmak için band yapısı hesaplandı (Şekil 1.d). Bağlanma/hibritleşme doğasıyla ilgili tartışmalar için kısmi durum yoğunlukları hesaplandı ve karşılaştırma amacıyla P-BN'in durum yoğunlukları ile birlikte Şekil 3'te gösterildi. P-BN 5.72eV'luk band aralığına sahip bir yalıtkan iken, P-BN-C3'ün Fermi seviyesini kesen bandlardan dolayı metalik karakterde olduğu görüldü. Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden, P-BN için Fermi seviyesinin hemen altında B-p durumları ve N-p durumları arasında, biraz daha düşük enerjilerde N-s durumları ve B-p durumları arasında yapı içindeki güçlü B-N bağlarının varlığını destekleyen hibritleşmeler gözlemlendi. P-BN-C3 durumunda, Fermi seviyesinin hemen altında B-p durumları ile N-p ve C-p durumları arasında hibritleşme meydana geldiği, metalik karakterinin B-p ve C-p durumlarından yani karbon ilavesinin doğal sonucu olarak ortaya çıkan B-C bağlarından kaynaklandığı sonucuna varıldı.

Daha kapsamlı bir dinamik analiz sunmak amacıyla, P-BN ve P-BN-C3'ün fonon titreşim modları Şekil 4'te gösterildi.  $\Gamma$ -noktasında fonon frekans değerleri kıyaslandığında P-BN-C3'ün daha düşük frekanslara sahip olduğu, A1, B1 ve B2 modları IR ve Raman aktifken, A2 modunun sadece Raman aktif olduğu görüldü.



Şekil 4. P-BN-C3 için fonon modları: (a) A1, (b) A2, (c) B1 ve (d) B2. Sarı oklar titreşim yönlerini gösteriyor ve boyutları titreşim genliği ile orantılıdır.

Sonuç olarak, elmas-benzeri P-BN bileşiğine karbon ilave edilmesiyle oluşturulan yeni bileşiklerin fiziksel özellikleri araştırıldı. Karbon ilavesinin P-BN'in mevcut özelliklerinde meydana getirdiği değişimler tartışıldı. Karbon ilavesiyle birlikte yapısal parametrelerin büyüdüğü, elastik ve mekanik özelliklerin, fonon mod frekanslarının azaldığı, bağlanma doğasının değişerek bazı bağlardaki kovalentliğin arttığı ve iyonikliğin azaldığı gözlemlendi. Kritik bulgu olarak, karbon ilavesiyle yapının yalıtkan karakterden metalik karaktere geçtiği ancak sertliğinin hemen hemen değişmeden kaldığı tespit edildi. Böylece, yeni, kararlı,  $sp^3$ -sınıfı metalik bir süpersert malzeme (P-BN-C3) geliştirilmiş oldu.

## KAYNAKLAR

- [1] R. Riedel, Novel Ultrahard Materials, *Adv Mater* 6 (1994) 549-560.
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature* 410 (2001) 63-64.
- [3] B. Albert, H. Hillebrecht, Boron: Elementary Challenge for Experimenters and Theoreticians, *Angew Chem Int Edit* 48 (2009) 8640-8668.
- [4] A.J. Mannix, X.F. Zhou, B. Kiraly, J.D. Wood, D. Alducin, B.D. Myers, X.L. Liu, B.L. Fisher, U. Santiago, J.R. Guest, M.J. Yacaman, A. Ponce, A.R. Oganov, M.C. Hersam, N.P. Guisinger, Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, *Science* 350 (2015) 1513-1516.

- [5] H. Werheit, U. Kuhlmann, M. Laux, T. Lundstrom, Structural and Electronic-Properties of Carbon-Doped Beta-Rhombohedral Boron, *Phys Status Solidi B* 179 (1993) 489-511.
- [6] H. Werheit, U. Kuhlmann, T. Lundstrom, Carbon in beta-rhombohedral boron, *Mat Sci Eng B-Solid* 36 (1996) 204-208.
- [7] B. Siberchicot, Ab initio equation of state of alpha- and beta-boron: Possible amorphization of beta-boron under high pressure, *Phys Rev B* 79 (2009) 224101.
- [8] J.L. He, L.C. Guo, X.J. Guo, R.P. Liu, Y.J. Tian, H.T. Wang, C.X. Gao, Predicting hardness of dense  $C_3N_4$  polymorphs, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 101906.
- [9] V.L. Solozhenko, V. Bushlya, Mechanical properties of superhard boron subnitride  $B_{13}N_2$ , *J Superhard Mater+* 39 (2017) 422-426.
- [10] M.D. Ma, B.C. Yang, Z.H. Li, M. Hu, Q.Q. Wang, L. Cui, D.L. Yu, J.L. He, A metallic superhard boron carbide: first-principles calculations, *Phys Chem Chem Phys* 17 (2015) 9748-9751.
- [11] Y.H. Xu, H.Y. Liu, X.F. Hao, R.N. Chen, F.M. Gao, First Principles Study on Mechanical Properties of Superhard alpha-Ga Boron, *Chinese Phys Lett* 32 (2015) 026101.
- [12] V.A. Sidorov, E.A. Ekimov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, V. Fritsch, J.D. Thompson, S.M. Stishov, A.E. Alexenko, B.V. Spitsyn, Superconductivity in boron-doped diamond, *Diam Relat Mater* 14 (2005) 335-339.
- [13] Y.C. Zhao, S.M. Zeng, J. Ni, Superconductivity in two-dimensional boron allotropes, *Phys Rev B* 93 (2016) 014502.
- [14] M. Topsakal, E. Akturk, S. Ciraci, First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride, *Phys Rev B* 79 (2009) 115442.
- [15] N. Berseneva, A. Gulans, A.V. Krasheninnikov, R.M. Nieminen, Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations, *Phys Rev B* 87 (2013) 035404.
- [16] E. Germaneau, G. Su, Q.R. Zheng, New boron nitride structures  $B_4N_4$ : a first-principles random searching application, *J Phys-Condens Mat* 25 (2013) 125504.
- [17] S. Bhowmick, J. Ruzs, O. Eriksson, X-ray absorption spectra: Graphene, h-BN, and their alloy, *Phys Rev B* 87 (2013) 155108.
- [18] F.P. Bundy, R.H.W. Jr., Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms, *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963) 1144-1149.
- [19] D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, M.J. Mills, K.F. Mccarty, Evidence for Rhombohedral Boron-Nitride in Cubic Boron-Nitride Films Grown by Ion-Assisted Deposition, *Phys Rev B* 50 (1994) 7884-7887.

- [20] B. Wen, J.J. Zhao, R. Melnik, Y.J. Tian, Body-centered tetragonal  $B_2N_2$ : a novel sp(3) bonding boron nitride polymorph, *Phys Chem Chem Phys* 13 (2011) 14565-14570.
- [21] C.Y. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang, X.Y. Peng, K.W. Zhang, J.X. Zhong, Z-BN: a novel superhard boron nitride phase, *Phys Chem Chem Phys* 14 (2012) 10967-10971.
- [22] X. Jiang, J.J. Zhao, R. Ahuja, A novel superhard BN allotrope under cold compression of h-BN, *J Phys-Condens Mat* 25 (2013) 122204.
- [23] J.P. Long, C.Z. Shu, L.J. Yang, M. Yang, Predicting crystal structures and physical properties of novel superhard p-BN under pressure via first-principles investigation, *J Alloy Compd* 644 (2015) 638-644.
- [24] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Fur Kristallographie* 220 (2005) 567-570.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865-3868.
- [26] M. Schluter, D.R. Hamann, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Bulletin of the American Physical Society* 25 (1980) 394-394.
- [27] D.R. Hamann, Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys Rev B* 40 (1989) 2980-2987.
- [28] J.M. Hendrik, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B* 13 (1976) 5188.
- [29] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of crystals with the quasi-Newton method, *J Comput Phys* 131 (1997) 233-240.
- [30] H.Y. Niu, X.Q. Chen, S.B. Wang, D.Z. Li, W.D.L. Mao, Y.Y. Li, Families of Superhard Crystalline Carbon Allotropes Constructed via Cold Compression of Graphite and Nanotubes, *Phys Rev Lett* 108 (2012) 135501.
- [31] H. Sun, S.H. Jhi, D. Roundy, M.L. Cohen, S.G. Louie, Structural forms of cubic  $BC_2N$ , *Phys Rev B* 64 (2001) 094108.
- [32] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [33] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 349.
- [34] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard  $IrN_2$  and  $IrN_3$  from first principles, *Phys Rev B* 76 (2007) 054115.
- [35] J.P. Watt, Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry, *Journal of Applied Physics* 50 (1979) 6290-6295.

- [36] H.Z. Yao, L.Z. Ouyang, W.Y. Ching, Ab initio calculation of elastic constants of ceramic crystals, *J Am Ceram Soc* 90 (2007) 3194-3204.
- [37] D.W. He, Y.S. Zhao, L. Daemen, J. Qian, T.D. Shen, T.W. Zerda, Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride, *Appl Phys Lett* 81 (2002) 643-645.
- [38] D.M. Teter, Computational alchemy: The search for new superhard materials, *Mrs Bull* 23 (1998) 22-27.
- [39] K.J. McClellan, F. Chu, J.M. Roper, I. Shindo, Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide, *J Mater Sci* 36 (2001) 3403-3407.
- [40] A. Simunek, J. Vackar, Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations, *Phys Rev Lett* 96 (2006) 085501.
- [41] F.M. Gao, J.L. He, E.D. Wu, S.M. Liu, D.L. Yu, D.C. Li, S.Y. Zhang, Y.J. Tian, Hardness of covalent crystals, *Phys Rev Lett* 91 (2003) 015502.
- [42] H.Z. Fu, W.M. Peng, T. Gao, Structural and elastic properties of ZrC under high pressure, *Mater Chem Phys* 115 (2009) 789-794.
- [43] K. Chen, L. Zhao, Elastic properties, thermal expansion coefficients and electronic structures of  $Ti_{0.75}X_{0.25}C$  carbides, *J Phys Chem Solids* 68 (2007) 1805-1811.
- [44] J.S. Tse, D.D. Klug, K. Uehara, Z.Q. Li, J. Haines, J.M. Leger, Elastic properties of potential superhard phases of  $RuO_2$ , *Phys Rev B* 61 (2000) 10029-10034.
- [45] T. Goto, O.L. Anderson, I. Ohno, S. Yamamoto, Elastic-Constants of Corundum up to 1825-K, *J Geophys Res-Solid* 94 (1989) 7588-7602.
- [46] L.E. Mcneil, M. Grimsditch, R.H. French, Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride, *J Am Ceram Soc* 76 (1993) 1132-1136.
- [47] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure, *J Phys-Condens Mat* 14 (2002) 6989-7005.
- [48] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 (1954) 823-843.
- [49] X.Q. Chen, H.Y. Niu, C. Franchini, D.A.Z. Li, Y.Y. Li, Hardness of T-carbon: Density functional theory calculations, *Phys Rev B* 84 (2011) 121405.
- [50] Z.Y. Liu, J.L. He, J. Yang, X.J. Guo, H. Sun, H.T. Wang, E. Wu, Y.J. Tian, Prediction of a sandwichlike conducting superhard boron carbide: First-principles calculations, *Phys Rev B* 73 (2006) 172101.
- [51] X.J. Guo, J.L. He, Z.Y. Liu, Y.J. Tian, J. Sun, H.T. Wang, Bond ionicities and hardness of  $B_{13}C_2$ -like structured  $B_yX$  crystals ( $X=C,N,O,P,As$ ), *Phys Rev B* 73 (2006) 104115.
- [52] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys Rev B* 54 (1996) 16317-16320.





---

## Matematik Çalışmaları

---



# KANTOROVİCH TIPLİ BAZI LİNEER POZİTİF OPERATÖRLERİN YAKLAŞIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## A RESEARCH ON APPROXIMATION PROPERTIES OF KANTOROVICH TYPE OF SOME LINEAR POSITIVE OPERATORS

Müzeyyen ÖZHAVZALI<sup>1</sup>

### ÖZET

Yaklaşımlar teorisi özellikle son kırk yıldır çalışılan ve halen aktif çalışmaların yoğun olarak devam ettiği bir alan olup, matematik, mühendislik, istatistik, ekonomi, işletme gibi uygulamalı birçok alanda kullanılmaktadır. Bu bölümde, Yaklaşım teorisi kapsamında daha iyi yaklaşım derecesi ve hızının elde edilmesi için bilinen bazı temel operatörlerin değişik şekilleri oluşturularak çeşitli fonksiyon uzaylarının yaklaşım özellikleri incelenmesi üzerinde duruldu. Önce çalışmaya temel olan konu ile ilgili yapılan çalışmalar hakkında bilgi verildi. Daha sonra bu bölümde kullanılacak temel tanımlar, teoremler ve ağırlıklı uzaylarda yaklaşım özellikleri ile ilgili ihtiyaç duyulan teoremler açıklandı. Sonra yeni modifiye Kantorovich tipli bir operatör tanımlandı ve bu operatörün ağırlıklı uzaydaki yakınsaklık özellikleri incelendi(Özhavzalı, 2014)[31]. Son olarak sonuçlar ve öneriler verildi. Bu bölüm lisans, lisansüstü düzeyde matematik, mühendislik, istatistik, ekonomi, işletme gibi birçok uygulamalı alanlarda çalışmalar yapan kişilere kaynak temel olacaktır.

**Anahtar kelimeler:** Yaklaşım, Yaklaşım Teorisi, Pozitif Lineer Operatörler, Korovkin Teoremi, Ağırlıklı Uzaylar, Süreklilik Modülü, Kantorovich Tipli Operatörler, Yaklaşım Özellikleri, Voronovskaya Teorem.

### ABSTRACT

Approximation Theory is a field that has been active for the last forty years and many areas such as mathematics, engineering, statistics, economics and business are still actively being used. In this chapter, it is emphasized that the approximation properties of various functional spaces are investigated by creating different forms of some basic operators which are known in order to obtain a better approximation degree and speed within the approximation theory. Firstly, information about the studies on the subject which is the basis of the study was given. Then the fundamental definitions and theorems required for approximation properties in

<sup>1</sup> Kırıkkale Üniversitesi, Fatma Şenses Sosyal Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İşletme Programı, Bahşılı/Kırıkkale, Türkiye, thavzalimuzeyyen@hotmail.com

weighted spaces are explained in this section. Then a new operator Kantorovich type was defined and the convergence properties of this operator were examined. Finally, the results and suggestions were given in 2014, by Özhavzalı[31]. This section will be the basis for those who study in many applied fields such as undergraduate, graduate level with mathematics, engineering, statistics, economy, business.

**Key Words:** Approximation, Approximation Theory, Linear Positive Operators, Korovkin Theorem, Weighted Spaces, Modulus of Continuity, Kantorovich-type operators, Approximation Properties, Voronovskaya Theorem.

## 1.GİRİŞ

Matematiksel olarak anlamlı iki ifadeden birinin diğerine hangi şartlar altında nasıl yaklaşığının belirlenmesi önemli problemlerden birisidir. Bu problem Yaklaşımlar teorisi olarak bilinen teoriye temel teşkil etmektedir. Bir fonksiyon dizisinin bir fonksiyona yakınsaması, fonksiyon dizisinin ve fonksiyonun tanım kümesine bağlı olduğu kadar, fonksiyon dizisinin ve fonksiyonun özelliklerine de bağlıdır. Bununla beraber yakınsamanın noktasal ya da düzgün olması da oldukça önemlidir.

Yaklaşımlar teorisi halen aktif çalışmaların yoğun olarak devam ettiği bir çalışma alanı olup, bu teorideki esas amaç verilen keyfi bir fonksiyonu bu fonksiyona göre daha basit ve daha kullanışlı olan bir başka fonksiyon cinsinden gösterimini elde ederek bu basit fonksiyonun özelliklerinden yararlanıp karmaşık fonksiyonun özelliklerini daha kolay elde etmektir. Burada amaç bir fonksiyon uzayının elemanlarını belirli bir noktada ya da normda, bu uzayın bir alt uzayının veya daha iyi özelliklere sahip bir uzayın elemanlarından oluşturulmuş dizilerin limiti şeklindeki bir gösterimi elde etmektir. Çünkü amaç, kötü özellikli elemanları iyi özellikli elemanlara yaklaştırmaktır. Bu tip kullanışlı özelliklere sahip elemanlar cebirsel ve trigonometrik polinomlar, tam fonksiyonlar vb. şeklinde sıralanabilirler. Burada basit fonksiyon olarak polinomlar dizisi kullanmak işleri hep kolaylaştırmıştır. Çünkü polinomlar matematikte en kullanışlı fonksiyonlardan biridir. Ayrıca Weierstrass, 1885'de kapalı bir  $[a, b]$  aralığında sürekli olan her  $f$  fonksiyonu için bu fonksiyona yakınsayan bir  $\{P_n(x)\}$  polinomlar dizisinin varlığını göstermiştir. Bu teoremin geliştirilmesi Lineer pozitif operatörler için Yaklaşımlar teorisinin temelini oluşturmuştur.

Bu amaçla ilk olarak 1912 yılında Bernstein,  $n \in \mathbb{N}$  olmak üzere

$$B_n(f; x) = \sum_{k=0}^n f\left(\frac{n}{k}\right) \binom{n}{k} x^k (1-x)^{n-k}, \quad 0 \leq x \leq 1$$

operatörünü tanımlamıştır ve bu operatörün  $[0,1]$  aralığında  $f(x)$

fonksiyonuna düzgün yakınsadığını göstermiştir.

Daha sonraları ise P.P. Korovkin sınırlı aralıklarda tanımlı lineer pozitif operatörlerin yaklaşım özellikleri ile ilgilenmiş ve Yaklaşımlar teorisinde temel teoremlerden biri olan Korovkin teoremini vermiş ve ispatını yapmıştır[24-26].

1930 yılında L.V. Kantorovich klasik Bernstein operatörlerinden yararlanarak  $n$  negatif olmayan bir tamsayı ve  $K_n = L_1[0,1] \rightarrow C[0,1]$ ,  $f \in L_1[0,1]$  olmak üzere

$$K_n(f; x) = (n+1) \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n}{k} x^k (1-x)^{n-k} \int_{\frac{k}{n+1}}^{\frac{k+1}{n+1}} f(s) ds$$

operatörünü inşa etti ve çeşitli çalışmalar yaptı [1]. Daha sonra bu operatörün modifiye şekilleri üzerine çeşitli çalışmalar yapıldı [2-6 40,42] .

Bu temel operatörler içerisinde en bilinenlerinden bir tanesi de Szász-Mirakyan operatörüdür. 1941 de G.M. Mirakyan ve 1950 de Otto Szász,  $x \in [0, \infty)$  ve  $n \in \mathbb{N} := \{1,2,3,\dots\}$  olmak üzere

$$S_n(f; x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right)$$

şeklinde operatörü tanımladılar ve çalışmalar yaptılar[7,8, 29,30,34].

Daha sonra Szász-Mirakyan Kantorovich operatörü  $x \in R_0 := [0, \infty)$ ,

$n \in \mathbb{N}$  ve  $f \in C\left[\frac{k+a}{n}, \frac{k+b}{n}\right]$  olmak üzere

$$T_n(f; x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n}{k} x^k \frac{x^k}{k!} \int_{\frac{k}{n}}^{\frac{k+1}{n}} f(t) dt$$

şeklinde tanımlanmıştır[9,16,19,21,28-30]. Daha sonra birçok araştırmacı Szász-Mirakyan operatörünün Kantorovich operatörünü kullanarak değişik şekillerini oluşturmuş ve bu tip operatörlerin çok çeşitli özellikleri incelemişlerdir [5,7,10-12, 32,33,38-40,42]. Halen de bu tip incelemeler ve modifiye operatörler çalışmaya devam etmektedir[12,31,34,35,41].

### 1.1. Çalışmanın Amacı

İntegrallenebilen fonksiyonlar için yaklaşım özelliklerinin incelenmesi teorideki ana çalışma konularından birisi olup bu bölümde daha önce 2014de Özhavzalı, [31] tarafından geniş biçimde çalışılan ve Walczak[14] 2003 tarafından ağırlıklı uzaylarda incelenmiş bir operatörü kullanarak, Kantorovich operatörüne benzeyen halini tanımlayıp böyle bir operatör için yakınsaklık özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmadaki temel kaynak Walczak tarafından 2003de [14] ve Özhavzalı tarafından [31] yapılan çalışmalardır.[14]deki temel operatör göz önüne alınıp, bu operatörün Kantorovich tipine benzer bir şekli oluşturulduktan sonra, bu konuda daha önceden yapılmış diğer çalışmalardan [12,14-16] faydalanarak çalışmayı orijinal olacak şekilde ortaya koymaya çalışıldı. Bu bölümdeki tüm kavram, teorem ve tanımlar 2014 de Özhavzalı [31] tarafından yapılan çalışma ve referans kaynaklardan alınmıştır.

## 2. BAZI KAVRAM VE TEOREMLER

### 2.1. Lineer Pozitif Operatörler ile ilgili temel kavramlar

Bu bölümde lineer pozitif operatörlerle ilgili bazı temel kavramlar verilip daha sonra yaklaşım özelliklerine bakıldı.

#### 2.1.1.Sonlu Aralıkta Sürekli Fonksiyonlar Uzayı

**Tanım 2.1.2.(Noktasal süreklilik)**  $A \subset R$  ve  $f: A \rightarrow R$  bir fonksiyon ve  $a \in A$  olsun.  $f$  fonksiyonu  $a$  noktasında süreklidir  $\Leftrightarrow \forall \varepsilon > 0$  için en az bir  $\delta > 0$  vardır öyle ki  $|x - a| < \delta \Rightarrow |f(x) - f(a)| < \varepsilon$  dir.

**Tanım 2.1.3.(Düzgün süreklilik)**  $A \subset R$  ve  $f: A \rightarrow R$  bir fonksiyon olsun.  $f$  fonksiyonu  $A$  üzerinde düzgün süreklidir  $\Leftrightarrow \forall \varepsilon > 0$  için  $\exists \delta > 0$  öyle ki  $|x - t| < \delta$  eşitsizliğini sağlayan  $\forall x, t \in A$  için  $|f(x) - f(t)| < \varepsilon$  dir.

**Tanım 2.1.4.**  $[a, b]$  aralığı üzerinde tanımlı ve aralığın tüm noktalarında sürekli olan fonksiyonlar uzayı  $C[a, b]$  ile gösterilmektedir.

**Teorem 2.1.1(Weierstrass):**  $\forall \varepsilon > 0$  ve  $f(x) \in C[a, b]$  için öyle bir  $P(x)$  polinomu vardır ki,  $\forall x \in [a, b]$  için  $|P(x) - f(x)| < \varepsilon$  eşitsizliği sağlanır.

### 2.2. Lineer Pozitif Operatör

$X$  ve  $Y$  boş olmayan iki fonksiyon uzayı olsun. Eğer  $X$  den alınan herhangi bir  $f$  fonksiyonuna  $Y$  de bir  $g$  fonksiyonuna

karşılık getiren bir  $f = g$  şeklinde  $L$  kuralı varsa bu durumda  $L$  ye  $X$  den  $Y$  ye bir operatör denir.  $g(x) = L(f;x)$  biçiminde gösterilir.  $X$  uzayı  $L$  operatörünün tanım bölgesidir ve  $X = D(L)$  ile gösterilir. Bu duruma  $L(f;x) = g(x)$   $Y$  uzayının bir elemanı olur ve bu şekildeki  $g$  fonksiyonları kümesine  $L$  operatörünün *değer kümesi* denir. Bu küme de  $R(L)$  ile gösterilir. Yani operatörler fonksiyonu fonksiyona dönüşümlerdir.

**Tanım 2.2.1.**  $f_1$  ve  $f_2$ ,  $X$  uzayında herhangi iki fonksiyon,  $\alpha$  ve  $\beta$  keyfi iki reel sayı olmak üzere  $L$  operatörü;

$L(\alpha f_1 + \beta f_2; x) = \alpha L(f_1; x) + \beta L(f_2; x)$  koşulunu gerçekliyorsaa  $L$  operatörüne lineer operatör denir.

**Tanım 2.2.2.** Negatif olmayan bir  $f$  fonksiyonu için  $X^+ = \{f \in X : f \geq 0\}$ ,  $Y^+ = \{g \in Y : g \geq 0\}$  fonksiyon sınıflarını göz önüne alalım. Eğer  $X$  uzayında tanımlanan  $L$  lineer operatörü  $X^+$  kümesindeki herhangi bir  $f$  fonksiyonunu  $Y^+$  kümesindeki bir pozitif fonksiyona dönüştürüyorsa o taktirde bu lineer operatöre *Lineer Pozitif Operatör* denir.  $f \geq 0$  olması durumunda  $L(f;x) \geq 0$  dır.

**Lemma 2.2.1:** Lineer pozitif operatörler monotondur.

**Lemma 2.2.2:** Eğer  $L$  lineer pozitif operatör ise  $|L(f;x)| \leq L(|f|;x)$  dir.

**2.3. Korovkin Teoremi**

Yaklaşımlar teorisinde önemli bir yer tutan aşağıdaki teorem 1953 yılında P.P. Korovkin tarafından ispatlanmıştır.

**Teorem 2.3.1 (P. P. Korovkin):** Eğer  $L_n$  lineer pozitif operatörler dizisi  $[a, b]$  aralığında;

- i)  $L_n(1;x) \xrightarrow{\rightarrow} 1$ ,
- ii)  $L_n(t;x) \xrightarrow{\rightarrow} x$ ,
- iii)  $L_n(t^2;x) \xrightarrow{\rightarrow} x^2$  ..... (2.1)

koşullarını gerçekliyorsaa o taktirde  $C[a, b]$  uzayında olan ve tüm reel ekseninde sınırlı herhangi bir  $f$  fonksiyonu için  $n \rightarrow \infty$  iken

$$L_n(f;x) \xrightarrow{\rightarrow} f(x), \quad a \leq x \leq b \quad \dots \dots \dots (2.2)$$

olur.



## 2.4. Ağırlıklı Uzaylarda Yaklaşım

Çoğu çalışmada Korovkin Teoremi reel eksenin sonlu ve kapalı aralıklarında verilmiştir. Reel eksenin tamamında veya sınırsız alt aralıklarında yaklaşım koşullarını Gadjev [4,25] araştırmıştır. Bu uzaylar için Korovkin teoremi yeterli olmadığından Korovkin teoreminin karşılığı olarak Baskakov teoremi verilmiştir.

**Tanım 2.4.1.**  $\varphi(x)$  reel ekseninde sürekli monoton artan bir fonksiyon olmak üzere

$$\rho(x) = 1 + [\varphi(x)]^2 \quad (2.3)$$

şeklinde  $\rho$  fonksiyonu tanımlansın:

$$|f(x)| \leq M_f \rho(x), \quad M_f > 0 \quad (2.4)$$

eşitsizliğini sağlayan reel değişkenli ve reel değerli fonksiyonların kümesi  $B_\rho(R)$  ile bu uzaydaki sürekli fonksiyonların kümesi ise  $C_\rho(R)$  ile gösterilmektedir.  $B_\rho(R)$  tanımlanan toplama ve skalerle çarpma işlemlerine göre bir lineer uzaydır( bakınız [31]). Bu uzayda norm

$$\|f\|_\rho = \sup_{x \in R} \frac{|f(x)|}{\rho(x)} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Bu norm ile  $B_\rho(R)$  ve  $C_\rho(R)$  lineer normlu uzaylardır. Burada  $\rho$  fonksiyonuna *Ağırlık fonksiyonu*,  $B_\rho(R)$  ve  $C_\rho(R)$  uzaylarına ise *Ağırlıklı uzaylar* denir.

$C_\rho(R)$  uzayında

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{\rho(x)} = k_f < \infty \quad (2.6)$$

koşulunu sağlayan fonksiyonların kümesi  $C_\rho^k(R)$  ile gösterilir.  $C_\rho^k(R)$  ve  $C_\rho(R)$ ,  $B_\rho(R)$  nin alt uzayıdır.

**Lemma 2.4.1:**  $C_\rho(R)$  de tanımlı bir lineer pozitif operatörün  $C_\rho(R)$  den  $B_\rho(R)$  ye dönüşüm yapması için gerek ve yeter koşul

$$\|L(\rho; x)\|_\rho \leq M \quad (2.7)$$

olacak şekilde  $M > 0$  sayısının bulunmasıdır.

**Lemma 2.4.2:**  $L : C_\rho(R) \rightarrow B_\rho(R)$  lineer pozitif operatörü tanımlansın. Bu durumda

$$\|L\|_{C_\rho \rightarrow B_\rho} = \|L(\rho; x)\|_\rho \quad (2.8)$$

dir.

**Teorem 2.4.2:**  $\varphi(x)$  reel ekseninde sürekli monoton artan bir fonksiyon olmak üzere

$$\rho(x) = 1 + [\varphi(x)]^2 \text{ ağırlık fonksiyonu olsun. Bu durumda } C_\rho(R)$$

uzayından  $B_\rho(R)$  uzayına öyle bir  $\{A_n\}$  lineer pozitif operatörler dizisi tanımlanabilir ki, bu operatörler dizisi için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|A_n(\varphi^\nu; x) - \varphi^\nu(x)\|_\rho = 0 \quad \nu = 0, 1, 2$$

şeklindeki üç şart sağlanmasına rağmen öyle bir  $f^* \in C_\rho(R)$  fonksiyonu bulunabilir ki;

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|A_n(f^*; x) - f^*(x)\|_\rho \geq 1$$

olur. Bu Teorem Korovkin Teoreminin sonsuz bölgelerde geçerli olmadığını gösterir. Bu bölüme örnek için M. Özhavzalı [31] ve referanslarındaki çalışmalarda bulunabilir.

### 2.5. Baskakov Teoremi

1962de Baskakov, Korovkin teoremindeki  $f$  nin tüm reel ekseninde sınırlı olması koşulu yerine  $1 + x^2$  fonksiyonuyla sınırlı olması halinde de yine düzgün yakınsamasının olduğunu ispatlamıştır.

**Teorem 2.5.1 (Baskakov):**  $f \in C[a, b]$  ve tüm reel ekseninde

$|f(x)| \leq M_f(1 + x^2)$  olsun.  $L_n(f; x)$  lineer pozitif operatörler dizisi olmak üzere  $x \in [a, b]$  için

$$\begin{aligned} i) \quad & L_n(1; x) \xrightarrow{\rightarrow} 1, \\ ii) \quad & L_n(t; x) \xrightarrow{\rightarrow} x, \\ iii) \quad & L_n(t^2; x) \xrightarrow{\rightarrow} x^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

koşullarının sağlanması için gerek ve yeter koşul

$$L_n(f; x) \xrightarrow{\rho} f(x) \quad (2.10)$$

olmasıdır.

**Lemma 2.5.1:** Eğer  $A_n : C_\rho \rightarrow B_\rho$  lineer pozitif operatörler dizisi için  $n \rightarrow \infty$  olduğunda

$$\|A_n(\varphi^\nu; x) - \varphi^\nu(x)\|_\rho \rightarrow 0 \quad \nu = 0, 1, 2$$

şeklinde üç şart geçerli ise, her bir  $f \in C_\rho$  fonksiyonu için herhangi bir  $[a, b]$  sonlu aralığında

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sup_{x \in [a, b]} |A_n(f, x) - f(x)| = 0 \quad (2.11)$$

olur.

**Teorem 2.5.2 :**  $\{A_n\}$  lineer pozitif operatörler dizisi

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|A_n(\varphi^\nu; x) - \varphi^\nu(x)\|_\rho = 0 \quad \nu = 0, 1, 2$$

şeklindeki üç şartı sağlıyorsa, her  $f \in C_\rho^k$  için  $n \rightarrow \infty$  iken,

$$\|A_n f - f\|_\rho \rightarrow 0$$

olur.

## 2.6. Süreklilik Modülü

**Tanım 2.6.1.(Süreklilik modülü)** Kabul edelim ki  $f$ ,  $[a, b]$  aralığında tanımlı sürekli bir fonksiyon olsun. Keyfi  $\delta > 0$  için

$$\omega(f; \delta) = \sup_{|x-t| \leq \delta, t, x \in [a, b]} |f(t) - f(x)|$$

şeklinde tanımlanan fonksiyona  $f$  nin *süreklilik modülü* denir. Süreklilik modülü  $\omega(\delta)$  veya  $\omega_f(\delta)$  gösterimi de kullanılmakta olup değişkenler farkının en fazla  $\delta$  olması durumunda iki fonksiyon değerinin en fazla ne kadar fark edeceğini belirler.  $\omega$ ,  $\delta$  nın bir fonksiyonu durumundadır ve  $\delta > 0$  için  $\omega(f; \delta)$  negatif olmayan bir fonksiyon olduğu açıktır.

**Lemma 2.6.1:**  $\omega(f; \delta)$  fonksiyonu monoton artandır.

**Lemma 2.6.2:** Kabul edelim ki  $f$ ,  $[a, b]$  aralığında tanımlı sürekli bir fonksiyon olsun. Bu durumda

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \omega(f; \delta) = 0$$

dir.

**Lemma 2.6.3:**  $m \in N$  için

$$\omega(f; m\delta) \leq m\omega(f; \delta)$$

dir.

**Lemma 2.6.4:**  $\lambda > 0$  reel sayısı için

$$\omega(f; \lambda\delta) \leq (\lambda + 1)\omega(f; \delta)$$

dir.

**Lemma 2.6.5:**  $\delta_n$  sifira yakınsayan bir dizi olmak üzere

$$\omega(f; \delta_n) \geq k_f \delta_n$$

eşitsizliği sağlanacak şekilde  $f(x)$  e bağlı bir  $k_f$  sabiti vardır.

**Lemma 2.6.6:**  $f$  fonksiyonu  $[a, b]$  aralığında tanımlı sınırlı bir fonksiyon ise her  $x, t \in [a, b]$  için

$$|f(t) - f(x)| \leq \omega(f; |t - x|)$$

dir.

**Lemma 2.6.7:**  $f$  fonksiyonu  $[a, b]$  aralığının tüm noktalarında türevi sınırlı ise

$$\omega(f; \delta) \leq c\delta$$

eşitsizliği gerçekleşir.

**Tanım 2.6.2.(Ağırlıklı Süreklilik Modülü)**  $\rho(x) = 1 + x^2$  olmak üzere, her  $f \in C_\rho^k[0, \infty)$  için

$$\Omega(f; \delta) = \sup_{x \geq 0, |h| \leq \delta} \frac{|f(x+h) - f(x)|}{1 + (x+h)^2}$$

ifadesine  $f$  fonksiyonunun  $C_\rho^k[0, \infty)$  uzayında *Ağırlıklı süreklilik modülü* denir.

$\Omega(f; \delta)$  ağırlıklı süreklilik modülünün özellikleri, tanım(2.6.1)de verilen süreklilik modülüne benzer ayrıntılı biçimde bulunmaktadır[31].

**Lemma 2.6.8.[10,17,23]:**  $f \in C_\rho^k[0, \infty)$  olmak üzere  $\Omega(f; \delta)$  fonksiyonu aşağıdaki özellikleri sağlar.

i)  $\Omega(f; \delta) \geq 0$ ,

ii) Her  $f \in C_\rho^k[0, \infty)$  için  $\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \Omega(f; \delta) = 0$  dir,

iii) Her  $m \in N$  için  $\Omega(f; m\delta) \leq m\Omega(f; \delta)$  eşitsizliği sağlanır,

iv) Her  $\lambda \in R^+$  için  $\Omega(f; \delta) \leq (\lambda + 1)\Omega(f; \delta)$  eşitsizliği sağlanır,

$$v) |f(t) - f(x)| \leq \left(1 + (2x+t)^2\right) \left(\frac{|x-t|}{\delta} + 1\right) \Omega(f; \delta) \text{ dir.}$$

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Operatörün Oluşturulması

Szász-Mirakyan operatörlerinin ağırlıklı uzaylardaki çalışmalarından biri de M. Becker tarafından 1978de yapılmıştır[12]. Becker  $x \in R_0 := [0, \infty)$ ,  $p \in N_0$  olmak üzere

$$\omega_0(x) := 1, \quad \omega_p(x) := (1 + x^p)^{-1}, \quad p \geq 1 \quad (3.1)$$

$C_p := \{f : f, R_0 \text{ d} \text{ sürekl}i\}$  olarak gösterdi ve  $\omega_p f$  ler  $R_0$  da sınırlı ve düzgün sürekli olmak üzere bu küme üzerinde

$$S_n(f; x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x)^k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (3.2)$$

operatörünün yaklaşım özelliklerini inceledi. Bu küme üzerinde normu:

$$\|f\|_p \equiv \|f(\cdot)\|_p := \sup_{x \in R_0} \omega_p(x) |f(x)| \quad (3.3)$$

olarak tanımladı. Becker yaptığı çalışmada  $x_2 > x_1 \geq 0$  olmak üzere,  $[x_1, x_2]$  aralığında  $f \in C_p$ ,  $p \in N_0$  ve  $x \in R_0$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n(f; x) = f(x)$$

ifadesinin düzgün yakınsak olduğunu gösterdi[12]. Bu operatörün modifiye şekilleri [9,10,16,25] çalışmalarda görülebilir.

Z.Walczak 2003 de, (3.2) ile tanımlanan operatörü modifiye ederek çeşitli çalışmalar yaptı. Bu çalışmalardan birisi olan [14]de,  $C_p$  uzayını alarak,  $C_p^1 := \{f \in C_p : f' \in C_p\}$  ile gösterdi.  $f \in C_p$  için  $\omega_1(f; \cdot)$  alışımlı süreklilik modülü olmak üzere,  $\Delta_h f(x) = f(x+h) - f(x)$ ,  $\forall h, x \in R_0$  için

$$\omega_1(f; C_p; t) := \sup_{0 \leq h \leq t} \|\Delta_h f(\cdot)\|_p, \quad t \in R_0 \quad (3.4)$$

olarak tanımladı. Her  $f \in C_p$ ,  $t \in R_0$  için  $\lim_{t \rightarrow 0^+} \omega_1(f; C_p; t) = 0$

eşitliğinin olduğunu ve  $f \in C_p^1$  için  $\omega_1(f; C_p; t) \leq M_1 t$  olacak şekilde ( $M_1 > 0$ );  $n, r \in N, p \in N_0, x \in R_0$  ve  $f \in C_p$  olmak üzere

$$A_n^*(f; r; x) := \frac{1}{g((n+1)^2; r)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(n+1)^{2k}}{(k+r)!} f\left(\frac{k+r}{n(n+1)}\right) \tag{3.5}$$

operatörünü tanımladı. Burada

$$g(t; r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{(k+r)!}, \quad t \in R_0 \tag{3.6}$$

$$g(0; r) = \frac{1}{r!}, \quad g(t; r) = \frac{1}{t^r} \left( e^t - \sum_{j=0}^{r-1} \frac{t^j}{j!} \right), \quad t > 0 \tag{3.7}$$

dır. Bu operatörün önce momentlerini elde ederek  $\alpha_{s,s} = \alpha_{s,1} = 1$ ,  $\beta_{s,s}(r) = r^{s-1}$  ler  $s-1$ . dereceden polinomlar,  $\alpha_{s,j}$  ler  $s, j$  lere bağlı ve  $\beta_{s,1}, \alpha_{s,j}$  ler ise sabitler olmak üzere  $A_n^*$  operatörü için

$$A_n^*(t^s; r; x) = \left( x + \frac{1}{n} \right)^s x \left\{ \sum_{j=1}^s \frac{1}{n(n+1)^{2(j-1)}} \left( \alpha_{s,j} + \frac{\beta_{s,j}(r)}{(n+1)^2 (r-1)! g((n+1)^2; r)} \right) \right\}$$

eşitliğinin sağlandığını ispatlamıştır.

Yine  $p \in N_0, n, r, i \in N, M_i = M_i(p, r)$  olmak üzere

$$\left\| A_n^* \left( \frac{1}{\omega_p(t)}; r; \cdot \right) \right\|_p \leq M_2 \text{ ve } \forall f \in C_p \text{ için } \|A_n^*(f; r; \cdot)\|_p \leq M_3 \|f\|_p$$

eşitsizliklerinin sağlandığını gösterdi. Ayrıca bu eşitsizlikler kullanılarak her  $p \in N_0$  ve  $n \in N$  için  $A_n^*$  lerin  $C_p$  den  $C_p$  ye pozitif lineer operatör olduğu göstermiştir[22].  $A_n^*$  operatörü için  $p \in N_0, r \in N$  olmak üzere

$$\left\| A_n^* \left( \frac{(t-\cdot)^2}{\omega_p(t)}; r; \cdot \right) \right\|_p \leq \frac{M_4}{n^2} \text{ eşitsizliğini gösterdi. Daha sonra, } A_n^* \text{ için } r \in N$$

ve  $p \in N_0$  olmak üzere,  $\forall f \in C_p^1$  için öyle ki;

$$\left\| A_n^*(f; r; \cdot) - f(\cdot) \right\|_p \leq \frac{M_5}{n} \|f'\|_p \text{ ve } \forall f \in C_p^1$$

olmak üzere  $\left\| A_n^*(f; r; \cdot) - f(\cdot) \right\|_p \leq M_8 \omega_1\left(f; C_p; \frac{1}{n}\right)$  olduğunu gösteren yakınsaklık teoremlerini verdi. Bu teoremlerden  $\forall r \in N$

ve  $f \in C_p^1$  ve  $p \in N_0$  olmak üzere  $\lim_{n \rightarrow \infty} \left\| A_n^*(f; r; \cdot) - f(\cdot) \right\|_p = 0$  ve

$\left\| A_n^*(f; r; \cdot) - f(\cdot) \right\|_p = o\left(\frac{1}{n}\right)$  olduğu sonuçlarını verdi. Son olarak da  $f \in C_p^1$  ve  $r \in N$  olmak üzere  $\forall x > 0$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} n \left\{ A_n^*(f; r; x) - f(x) \right\} = f'(x) \text{ olduğunu gösterdi.}$$

### $A_n$ Operatörün Özellikleri

Bu bölümde [14]de verilen operatör kullanarak  $C_p$  uzayında Kantorovich tipli modifiye bir operatörün yakınsaklık özellikleri incelenecektir.

$C_p$  (3.1) de tanımlan uzay ve  $f \in C_p$ ,  $p \in N_0$  ve  $x \in R_0$  olsun.

$(a_n)$  monoton artan pozitif bir dizi ve  $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = \infty$  olmak üzere

$$A_n(f; r; x) = \frac{a_n}{g((a_n x + 1)^2; r)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a_n x + 1)^{2k}}{(k+r)!} \int_{\frac{k+r}{a_n}}^{\frac{k+r+1}{a_n}} f\left(\frac{t}{(a_n x + 1)}\right) dt \quad (3.8)$$

operatörünü tanımlayalım.

Diğer taraftan  $g(t; r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{(k+r)!}$ ,  $t \in R_0$   $t > 0$  olmak üzere (3.6) verilen özellikleri sağlamaktadır.

$A_n$  operatörünün lineer ve pozitif olduğu ise açıktır. Bu operatörün  $\forall p \in N_0$  ve  $n \in N$  olmak üzere  $C_p$  den  $C_p$  ye pozitif lineer bir operatör olduğu [14,15] nolu çalışmalardaki gibi gösterilebilir.  $A_n$  operatörünün bu özelliğinin gösterilmesi için gerekli olan momentler ve ispatları aşağıdaki gibidir.

i)  $A_n(1; r; x) = 1$  (3.9)  
 dir.

ii)

$$A_n(t; r; x) = \left( x + \frac{1}{a_n} \right) x \left[ 1 + \frac{1}{2(a_n x + 1)^2} + \frac{1}{(a_n x + 1)^2 ((a_n x + 1)^2; r) (r-1)! g_{n,r}(x)} \right] \quad (3.10)$$

dir.

iii)

$$A_n(t^2; r; x) = \left( x + \frac{1}{a_n} \right)^2 \quad (3.11)$$

$$x \left[ 1 + \frac{2}{(a_n x + 1)^2} + \frac{1}{3(a_n x + 1)^4} + \frac{1}{(a_n x + 1)^2 (r-1)! g_{n,r}(x) \left( 1 + \frac{r+1}{(a_n x + 1)^2} \right)} \right]$$

dir.

iv)

$$A_n(t^3; r; x) = \left( x + \frac{1}{a_n} \right)^3 \left[ 1 + \frac{3}{(a_n x + 1)^2} + \frac{5}{(a_n x + 1)^4} + \frac{1}{4(a_n x + 1)^6} \right] + \frac{1}{(a_n x + 1)^2 (r-1)! g_{n,r}(x) \left( 1 + \frac{2r+7}{2(a_n x + 1)^2} + \frac{2r^2 + 3r + 2}{2(a_n x + 1)^4} \right)} \quad (3.12)$$

dir.

### 3.3. $A_n$ Operatörü için Bazı Lemmalar

**Lemma 3.3.1:**  $x, t \in R_0$  olmak üzere  $A_n(f; r; )$  operatörü için,



$$i) A_n(t-x; r; x) = \frac{1}{a_n} + \frac{1}{2a_n(a_nx+1)} + \frac{1}{a_n(a_nx+1)(r-1)!g_{n,r}(x)}, \quad (3.13)$$

$$ii) A_n((t-x)^2; r; x) = \frac{2}{a_n^2} + \frac{2(r-1)!g_{n,r}(x) + 6(r+1) + 6(a_nx+1)^2}{6a_n^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{-6x(a_nx+1)(r-1)!g_{n,r}(x) - 6x(a_nx+1)!}{6a_n^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{6(a_nx+1)^4(r-1)!g_{n,r}(x) + 6a_n^2x^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)}{6a_n^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)}, \quad (3.14)$$

$$iii) A_n((t-x)^3; r; x) = \frac{1}{a_n^3} + \frac{2(a_n^2 + a_n + 1)(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x) + 2r^2 + 3r + 2}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{4(a_nx+1)(r-1)!g_{n,r}(x) + (2r+7)(a_nx+1)^2}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{6(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x) + a_n^3(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{-2x(a_nx+1)(r-1)!g_{n,r}(x) - 6x(r+1)(a_nx+1)(r-1)!g_{n,r}(x)}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{-2a_n(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x) - 3a_n(a_nx+1)^3}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{-6a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x) + 6x^2a_n^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} + \frac{6x^2a_n^3(a_nx+1)^2 + 6x^2a_n^2(a_nx+1)^2(r-1)!g_{n,r}(x)}{2a_n^3(a_nx+1)^3(r-1)!g_{n,r}(x)} \quad (3.15)$$

dir.

**Lemma 3.3.2:** Burada  $\beta_{s,s}(r) = r^{s-1}$ ,  $s-1$ . dereceden polinomlar;  $\alpha_{s,j}$  ler  $s, j$  lere bağlı;  $\gamma_j$  ler ise sadece  $j$  lere bağlı sabitlerdir. Ayrıca  $\beta_{s,1}, \alpha_{s,j}$  de sabit olup  $\alpha_{s,s} = \alpha_{s,1} = \gamma_1 = 1$  olmak üzere

$$A_n(t^s; r; x) = \left(x + \frac{1}{a_n}\right)^s \left\{ \sum_{j=1}^s \frac{1}{(a_n x + 1)^{2(j-1)}} \left( \alpha_{s,j} + \frac{\gamma_j}{(a_n x + 1)^2} + \frac{\beta_{s,j}(r)}{(a_n x + 1)^2 (r-1)! g_{n,r}(x)} \right) \right\} \quad (3.16)$$

dir.

**Lemma 3.3.3:**  $p \in N_0, r, i \in N$  olmak üzere

$$\left\| A_n \left( \frac{1}{\omega_p(t)}; r; \cdot \right) \right\|_p \leq M_2, \quad n \in N \quad (3.17)$$

ve  $\forall f \in C_p$  için

$$\|A_n(f; r; \cdot)\|_p \leq M_3 \|f\|_p, \quad n \in N \quad (3.18)$$

eşitsizlikleri vardır.

**Lemma 3.3.4:**  $p \in N_0, r \in N$  olmak üzere

$$\left\| A_n \left( \frac{(t-\cdot)^2}{\omega_p(t)}; r; \cdot \right) \right\|_p \leq \frac{M_4}{a_n^2} \quad (3.19)$$

dir.

**Teorem 3.3.1:**  $r \in N$  ve  $p \in N_0$  olsun.  $\forall f \in C_p^1$  için

$$\|A_n(f; r; \cdot) - f(\cdot)\|_p \leq \frac{M_5}{a_n} \|f'\|_p \quad (3.20)$$

dir.

**Teorem 3.3.2:**  $r \in N$  ve  $p \in N_0$  olsun. Bu taktirde  $\forall f \in C_p^1$  için

$$\|A_n(f; r; \cdot) - f(\cdot)\|_p \leq M_8 \omega_1 \left( f; C_p; \frac{1}{a_n} \right) \quad (3.21)$$

dir.

**Sonuç 3.3.1.**  $\forall r \in N$  ve  $f \in C_p$  ve  $p \in N_0$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|A_n(f; r; \cdot) - f(\cdot)\|_p = 0 \quad (3.22)$$

dir.

**Sonuç 3.3.2.** Eğer  $f \in C_p^1$ ,  $p \in N_0$  ve  $r \in N$  ise

$$\|A_n(f; r; \cdot) - f(\cdot)\|_p = o(\sqrt[p]{a_n}) \quad (3.23)$$

dir.

**Teorem 3.3.3:**  $f \in C_p^1$  ve  $r \in N$  olsun.  $\forall x > 0$  için

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n \{A_n(f; r; x) - f(x)\} = f'(x) \quad (3.24)$$

dir.

**İspat:**  $x > 0$  için sabit bir sayı olsun. Böylece Taylor formülünden  $t \in R_0$ ,  $C_p$  ya ait olan  $\varepsilon(t) \equiv \varepsilon(t; x)$  ve  $\varepsilon(x) = 0$  şeklinde fonksiyonlar olmak üzere

$$f(t) = f(x) + f'(x)(t - x) + \varepsilon(t; x)(t - x) \quad (3.25)$$

eşitliği vardır. (3.25)un her iki tarafa önce  $A_n$  operatörünü uygulayıp sonra  $A_n$  in lineerliği ve (3.1) – (3.3) kullanılırsa;

$$\begin{aligned} A_n(f(t); r; x) &= A_n(f(x); r; x) + A_n(f'(x)(t - x); r; x) \\ &\quad + A_n(\varepsilon(t; x)(t - x); r; x) \\ A_n(f(t); r; x) &= f(x)A_n(1; r; x) + f'(x)A_n((t - x); r; x) \\ &\quad + A_n(\varepsilon(t; x)(t - x); r; x) \end{aligned} \quad (3.26)$$

elde edilir. (3.26) eşitliğinde en sağdaki terime Hölder eşitsizliği uygulanırsa;

$$|A_n(\varepsilon(t; x)(t - x); r; x)| \leq \{A_n(\varepsilon^2(t; x); r; x)\}^{1/2} \{A_n((t - x)^2; r; x)\}^{1/2} \quad (3.27)$$

bulunur. Bu eşitsizlikte sağdaki ilk terime  $\varepsilon^2(x)$  eklenip çıkarılıp,  $A_n$  nin lineerliği kullanılırsa

$$\begin{aligned} A_n(\varepsilon^2(t; x); r; x) &= A_n((\varepsilon^2(t); r; x) - \varepsilon^2(x) + \varepsilon^2(x)) \\ &= A_n(\varepsilon^2(t); r; x) - A_n(\varepsilon^2(x); r; x) + A_n(\varepsilon^2(x); r; x) \\ &= A_n(\varepsilon^2(t); r; x) - \varepsilon^2(x)A_n(1; r; x) + \varepsilon^2(x)A_n(1; r; x) \end{aligned} \quad (3.28)$$

elde edilir. Son eşitlikte her iki tarafın önce mutlak değeri alınıp, sonra üçgen eşitsizliği uygulanır ve  $n \rightarrow \infty$  için limit alınır, daha sonra Sonuç (3.3.1), (3.28)e uygulanırsa

$$\begin{aligned} |A_n(\varepsilon^2(t;x);r;x)| &= |A_n(\varepsilon^2(t);r;x) - \varepsilon^2(x) + \varepsilon^2(x)A_n(1;r;x)| \\ &\leq |A_n(\varepsilon^2(t);r;x) - \varepsilon^2(x)| + |\varepsilon^2(x)A_n(1;r;x)| \rightarrow 0 \quad (3.29) \end{aligned}$$

elde edilir. Burada  $\lim_{n \rightarrow \infty} A_n(\varepsilon^2(t);r;x) = \varepsilon^2(x) = 0$  olduğu Sonuç(3.3.1) den bilinmektedir. Ayrıca (3.27)deki  $\{A_n((t-x)^2;r;x)\}^{1/2}$  terimin  $n \rightarrow \infty$  için limitinin sıfır olduğu  $A_n((t-x)^2;r;x)$ in açılımından da bilinmektedir (Lemma 3.3.4),  $A_n$  in lineerliği ve (3.16-3.19) kullanılırsa

$$\begin{aligned} A_n(f(t);r;x) - f(x) &= f(x)A_n(1;r;x) + f'(x)A_n((t-x);r;x) \\ &\quad + A_n(\varepsilon(t;x)(t-x);r;x) \end{aligned}$$

elde edilir. Bu son ifadeyi  $a_n$  ile çarpılır, Lemma (3.3.1), (3.28), (3.29) kullanılarak  $n \rightarrow \infty$  için limit alınır,

$$\begin{aligned} a_n(A_n(f(t);r;x) - f(x)) &= a_n f'(x) \\ &\quad x \left( \frac{1}{a_n} + \frac{1}{2a_n(a_n x - 1)} + \frac{1}{2a_n(a_n x - 1)(r-1)g_{n,r}(x)} \right) \end{aligned}$$

Teorem (3.3.3)deki istenen sonuç elde edilir.

**Not:** Teorem (3.3.3)de  $n \in N, p \in N_0$  olmak üzere  $A_n$  operatörünün

$f \in C_p$  ve  $f \in C_p^1$  için noktasal yaklaşım hızını  $\frac{1}{n}$  olarak bulundu. Yeni tanımlanan ve üzerinde çalışılan bu operatörün  $a_n$  noktasal yaklaşım hızı

Klasik Szász-Kantorovich operatörünün  $\frac{1}{n}$  olan yaklaşım hızından daha hızlıdır(daha iyidir).

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu bölümde doğrudan Szász-Mirakjan Kantorovich operatörü olmayan ancak temelde bu operatörü baz alan Modifiye bir şeklini oluşturarak bu operatörün ağırlıklı uzaylarda sağladığı bazı eşitsizlikleri ve yaklaşım özellikleri M. Özhavzalı[31] ve bu çalışmada kullanılan tüm referanslarla birlikte asıl kaynak olarak kullanıldı.

Yaklaşım teorisinde yaygın olarak çalışılan Szász-Mirakjan Kantorovich operatörünün değişik formları çeşitli araştırmacılar tarafından halen çalışılmaktadır [11,22,27,28,30,32,33,35,36,40,42]. Bu bölümde tanımlanan

$A_n$  operatörünün değişik ve çok değişkenli formları oluşturulabilir ve bu operatörlerin yaklaşım özellikleri incelenebilir. Bu bölümde ağırlıklı uzayda yaklaşım özelliklerine bakılan  $A_n$  operatörü için yapılan işlemler başka çalışmalarda araştırmacılara bir kaynak olabileceğini düşünmekteyiz.

## KAYNAKLAR

1. KANTOROVICH, L.V., "Sur certain developements suivant les polynomes de la forme de S. Bernstein," I,II, C.R. Acad. URSS, 563-568,595-600, 1930.
2. ALTIN, A., DOĞRU, O., TAŞDELEN, F. "The generalization of Meyer-Konig and Zeller operators by generating functions", J.Math. anal. Appl. 312, 181-194, 2005.
3. ERENÇİN, A., TAŞDELEN, F., "On Certain Kantorovich Type Operators", Fasciculi Mathematici, Nr. 41, 2009.
4. GADJİEV, A.D., İSPİR, N., " On a Sequence of Linear Positive Operators in Weighted Spaces", Proc.Ins.Math. Mech., 11:45-46, 1999.
5. MORENO, A.J.L, DELGADO, F.J.M., "Asymtotic Expansion of Multivariate Kantorovich Type Operators", Numerical Algorithms, 39, 237-252, 2005.
6. OLGUN, A., ÖZHAVZALI, M., "Approximation Behaviour of Generalized Kantorovich-Type Operators by multiple Generating Functions", Advanced Studies in Contemporary Mathematics. Vol 21, No 2, 2011.
7. ÖZARSLAN, M.A., DUMAN, O., SRİVASTAVA, H.M., " Statistical Approximation Results for Kantorovich-Type Operators Involving Some Special Polynomials", Mathematical and Computer Modelling, 48(3), 388-401, 2008.
8. MİRAKJAN, G.M., "Approximation of continuous functions with the aid of polynomials"(Russian), Dokl. Akad. Nauk SSSR 31, 201-205, 1941.
9. SZÁZS, O., "Generalization of Bernstein's polynomials to infinite interval", J. Res. Nat. Bur. Stds. 45, 239-245, 1950.
10. TOTİK, V., "Approximation by Szász-Mirakyan-Kantorovich operators in  $L^p(p > 1)$ ", Analysis Math, 9,147-167, 1983.
11. ARAL, A. "A Generalization of Szász-Mirakyan Operators based on q-integers", Math.Comp. Modelleing, 47,1052-1062, 2008.
12. BECKER, M., "Global approximation theorems for Szász-Mirakyan and Baskakov in polynomial weighted spaces", Indian
13. İSPİR, N., "On Modified Baskakov Operators on Weighted Spaces", Turkish Journal of Math., 25(3):355-365, 2001.

14. WALCZAK, Z., "On Certain Positive Linear Operators in Polinomial Weighed Spaces", *Acta Math. Hungar*, 101(3), pp.179-191, 2003.
15. WALCZAK, Z., "Approximation of Functions of Two Variables by Some Linear Positive Operators", *Acta Math. Univ. Comenianae*, vol. LXXIV,1, pp.37-48, 2005.
16. ZHOU, D-X, "Weighted Approximation By Szász-Mirakyan Operators", *Journal of Approximation Theory*, 76, 393-402, 1994.
17. AYAR, K., "Ağırlıklı Uzaylarda İki Değişkenli Lineer Pozitif Operatörlerin Yaklaşım Özellikleri", Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011
18. BALCI, M., "Matematik Analiz 2", Balcı Yayınları, 6.Basım, Ankara, 2009.
19. ERENÇİN, A., İNCE H. G., OLGUN A., "A class of linear positive operators in weighted spaces", Vol 62, *Mathematica Slovaca*, 2012.
20. ERENÇİN, A., TUNCA G.B., TAŞDELEN F., "Kantorovich type q-Bernstein-Stancu operators", *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Math.* 57(2012), No. 1, 89-105
21. OLGUN, A., "Some Properties of The Multivariate Szász Operators", *Comptes-rendus de I. Academie Bulgare des Sciences*, Tome 65, No 2, (2012), 139-146.
22. OLGUN, A., INCE, H. G., TAŞDELEN, F., "Kantorovich Type Generalization of Meyer-König and Zeller Operators Via Generating Functions", *Analele Universitatii "Ovidius" Constanta-Seria Matematica*, Volume 21, Issue 3, 209-222, (2013)
23. ERKUŞ, E., "Klasik Ortogonal Polinomların Doğurucu Fonksiyonları", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1999.
24. GADJIEV, A.D., "On Korovkin Type Theorems", *Math.Notes*, 20,(5-6), 996-998, 1976.
25. GADJIEV, A.D., "The convergence problem for a sequence of positive linear operators on unbounded sets, and theorems analogues to that of P.P.Korovkin" *Dokl. Akad.Nauk.SSSR.*, 218, No.5, 1001-1004 (in Russian), *Sov. Math. Dokl.*, 15(5):1433-1436, 1974.
26. HACISALİHOĞLU, H., HACIYEV A., *Lineer Operatör Dizilerinin Yakınsaklığı*. 1-94, Ankara,1995.
27. TAŞDELEN, F.,AKTAŞ, R., ALTIN A., "A Kantorovich Type of Szasz Operators Including Brenke-Type Polynomials", *Abstract and Applied Analysis*, Volume 2012(2012), Article ID 867203, 13 pages.
28. OLGUN, A., "Some Properties of The Multivariate Szász Operators", *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, Volume 65, No 2, 139-146, 2012.
29. REMPULKA, L., WALCZAK, Z., "Modified Szász-Mirakyan Operators", *Mathematica Balkanica. New Series*, vol. 18, Fasc. 1-2, 2001.
30. ÖZHAVZALI, M., *On Properties For Some Kantorovich-Type Operators*", Lambert Publishing, Germany, 2016.

31. ÖZHAVZALI, M., "Approximations Properties for Some Linear Positive Operators of Kantorovich Type", Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri, Doktora Tezi, 2014.
32. ÖZHAVZALI, M., OLGUN, A., "On a modified Szász-Mirakjan-Kantorovich operators in polynomial weighted spaces", *Advances and Applications in Mathematical Sciences*, Vol 13, Issue:5, page:205-238, 2014.
33. ÖZHAVZALI, M., OLGUN, A., "On Kantorovich-Type operators Polinomial Weighted Spaces", International Conference, "Mathematics Days in Sofia", July 7-10, Sofia, Bulgaria, 2014.
34. ÖZHAVZALI, M., *Researches on Science and Art in 21st Century Turkey*, 1. Yüzyıl Türkiye'sinde Bilim ve Sanat Üzerine Araştırmalar, ISBN No: 978-605-18077-1-3, Ankara, 2017, bölüm 122, p:1261-1278
35. YILMAZ, B., TUNCA, G. B., ARAL, A., "Remark On Weighted Approximation Properties Of Generalized Picard Operators", *Miskolc Mathematical Notes HU ISSN 1787-2405 Vol. 14 (2013), No. 3, pp. 1091-1103.*
36. YILMAZ, B., TUNCA, G. B., ARAL, A., "Weighted Approximation properties og generalized Picard operators", *Jor. of Comp. Analy. and Appl.*, 2011.
37. ARI, D. A., "Approximation Properties of Sza'sz Type Operators Involving Charlier Polynomials", *Filomat* 31:2 (2017), 479-487.
38. AYDIN, D., ARAL, A., TUNCA, G. B., "A Generalization of Post-Widder Operators Based on q-Integers", *Annals of the Alexandru Ioan Cuza DOI: Tomul LXII*, 2016, f.
39. ÖZDEN, D. S., ARI, D. A., "Approximation by a complex q-Baskakov-Stancu operator in compact disks", *Journal of Inequalities and Applications*, 249(2014).
40. DOGRU ,O., ÖZALP, N. "Approximation by Kantorovich type generalization of Meyer-König and Zeller operators", *Glasnik Mat.* (2001), No 36, 311-317.
41. ULUSOY, G., ACAR, T., "q-Voronovskaya type theorems for q-Baskakov operators", *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 2015.
42. TASDELEN, F., OLGUN, A., TUNCA, G. B., "Approximation of functions of two variables by certain linear positive operators", *Proc. Indian Acad. Sci.* (2005), Vol.117 No.3, 387-399.

# ÇOKLU KESİRLİ MERTEBEDEN DİFERANSİYEL DENKLEM SİSTEMLERİNİN KALİTATİF ANALİZİ, ANALİZDEKİ BAZI ÖZEL DURUMLAR VE UYGULAMASI: AV-AVCI MODELİ

## QUALITATIVE ANALYSIS OF FRACTIONAL ORDER DIFFERENTIAL EQUATION'S SYSTEMS WITH MULTI-ORDERS, SOME SPECIAL CASES IN THIS ANALYSIS AND APPLICATION: PREY-PREDATOR MODEL

Bahatdin DAŞBAŞI<sup>1</sup>

### ÖZET

Çoklu kesirli mertebeden lineer olmayan diferansiyel denklemler ve sistemlerinin özellikle otonom sistemlerinin denge çözümünün kararlılık analizi vasıtasıyla, zaman sonsuza gittikçe sınırlı ya da sınırsız başlangıç koşullarıyla sistemin çözümlerinin davranışı ile ilgili bilgilere ulaşılır. Matematiksel olarak bu analiz; fark denklemleri ve sistemlerinde, kesirli mertebeden diferansiyel denklem ve adi diferansiyel denklem ve sistemlerinde benzer şekilde uygulanmaktadır. Bu çalışmada, çoklu kesirli mertebeden lineer olmayan otonom diferansiyel denklem sistemlerinin denge noktalarının kararlılıkları, sistemdeki türevin mertebelerinin farklı durumlarına göre ayrı ayrı irdelenmiştir. Bu bağlamda, özellikle iki boyutlu bu sistemlerin karakteristik denklemin köklerinin analiziyle ilgili kullanışlı sonuçlara ulaşılmıştır. Son olarak, çalışmanın uygulama kısmında bu sonuçlarla ilgili iki uygulamaya yer verilmiştir. İlk uygulamada Routh-Hurwitz kriteriyle ilgili önerilen sonuçlar yardımıyla verilen bir sistemin denge noktalarının kararlılığı araştırıldı. İkinci uygulamada ise Holling tip 1 yanıtıyla iki boyutlu lineer olmayan otonom çoklu kesirli mertebeli diferansiyel denklem sistemi şeklinde olan av-avcı modelinin kalitatif analizi önceki bölümlerde çıkarılan sonuçlara göre yapıldı. Ayrıca bu uygulamalar nümerik simülasyonlar ile desteklenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklem, Kalitatif Analiz, Kararlılık, Nümerik Simülasyon.

---

<sup>1</sup> Dr. Öğr. Üyesi , Erciyes Üniversitesi, İzzet Bayraktar Uygulamalı Bilimler Yüksek Okulu, 38039, Kayseri, bdasbasi@erciyes.edu.tr



## ABSTRACT

By stability analysis of the equilibrium solution of non-linear fractional-order differential equations with multi-orders and its systems and especially autonomous systems, it is reached information about the behavior of this system's solutions with limited or unlimited initial conditions as time increases infinitely. Mathematically, this analysis is applied similarly in the difference equation and its system, fractional order differential equation and ordinary differential equation and their system. In this study, The stability of equilibrium points of non-linear autonomous differential equations systems with multiple fractional orders are examined separately according to the different states of the derivatives in the system. Especially, the useful results have been reached regarding the analysis of the roots of the characteristic equation of especially such systems being two-dimensional. Finally, two applications related to these results were given in the application part of the study. In the first application, the stability of equilibrium points of the given a system was investigated with the help of the proposed results regarding the Routh-Hurwitz criterion. In the second application, the qualitative analysis of the prey-predator model in the form of a two-dimensional nonlinear autonomous fractional-order differential equation's system with multi-orders having the Holling type 1 response was made according to the results obtained in the previous sections. Also, these applications were supported by numerical simulations.

**Keywords:** Fractional-order differential equation, Qualitative analysis, Stability, Numerical simulation.

**Mathematics Subject Classification:** 92B05, 34D20, 26A33

**Computing Classification System:** I.4

## GİRİŞ

Matematiksel modelleme, bir durumun ya da olayın matematiksel semboller kullanılarak matematik diline aktarma sürecidir [1]. Matematiksel modellerde kesirli mertebeden diferansiyel ve integral operatörlerinin kullanımı son yıllarda gittikçe artmaya başlamıştır [2]. Bununla birlikte kesirli diferansiyel denklemlerin farklı biçimleri standart modellere önerilmektedir. Kesirsel mertebeden diferansiyel denklemler ve sistemleri özellikle çoklu türevli olanları için denge noktalarının kararlılıkları, model senaryoda fazladan durumlar dikkate alındığından dolayı en azından onların tam mertebeli olanları kadardır [3]. Kesirsel mertebeden hesaplamalar özellikle fizikte [4-9], termodinamikte [10,11], viskoelastisite de [12], elektriksel devre teoresinde [13-18], mekatronik

sistemlerde [19,20], sinyal işlemede [21,22], kimyasal karışımlarda [23-25], kaos teorisinde [26,27], mühendislikte, biyolojik sistemlerde [28-30], iktisatta ve diğer birçok alanda [7-9,12,20,24,25,31-40] yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolayısıyla matematiksel modellemeyle önerilen bir sistemin denge noktalarının kararlılıklarının analizi aracılığıyla sistemin davranışı tahmin edilebilmektedir [3]. Bu çalışmada kesirli mertebeden diferansiyel denklem sistemlerinin genel kalitatif analiz işlemleri irdelenerek çeşitli sonuçlara ulaşılmıştır.

## 2. TEMEL TANIM VE KAVRAMLAR

**Tanım 2.1. (Diferansiyel Denklem Sistemleri)** Otonom diferansiyel denklem sistemi,

$X = (x_1, \dots, x_n)^t$  ve  $F(X) = (f_1(x_1, \dots, x_n), \dots, f_n(x_1, \dots, x_n))^t$  olmak üzere,

$$\frac{dX}{dt} = F(X) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bir başlangıç değer problemi,  $X(t_0) = X_0$  başlangıç koşulunu sağlayan (2.1) diferansiyel denklem sistemidir [41,42].

Ayrıca (2.1) sisteminde tanımlanan  $\forall i (i = 1, 2, \dots, n)$  için  $F$  ve  $\frac{\partial F}{\partial x_i}$  fonksiyonlarının  $(x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$  için sürekli fonksiyonlar olduklarını varsayalım. O zaman herhangi bir  $X_0 \in \mathbb{R}^n$  başlangıç değeri için,

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= F(X) \\ X(t_0) &= X_0, \end{aligned} \quad (2.2)$$

başlangıç değer probleminin tek bir çözümü vardır ve çözümün var olduğu maksimal aralık olan  $[t_0, t)$  aralığı  $T < \infty$  olmak üzere  $[t_0, T)$  aralığına sınırlanabilir [43].

**Tanım 2.2. (Diferansiyel Denklem Sistemleri için Denge Çözümü)**

(2.1) diferansiyel denklem sistemi için  $F(\bar{X}) = 0$  denklemini sağlayan  $\bar{X}$  çözümüne sistemin denge noktası, sabit noktası veya kritik noktası adı verilir [44].

**Tanım 2.3. (Caputo Anlamında Kesirli Türev ve İntegral)**  $t > 0$  için  $f(t)$  fonksiyonun  $\beta \in R^+$  mertebeli kesirli integrali:

$$I^\beta f(t) = \int_0^t \frac{(t-s)^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} f(s) ds \quad (2.3)$$

ile ve  $\alpha \in (n-1, n]$  mertebeli kesirli türevi ise

$$D^\alpha f(t) = I^{n-\alpha} D^n f(t), \quad D = \frac{d}{dt}. \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır [35,45-48].

**Tanım 2.4. (Çoklu Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemi)**

$\alpha$ -çoklu kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sisteminin (Fractional-Order Differential Equation's system with multi-orders);

$$D_*^\alpha = f(t, x), x(0) = x_0 \quad (2.5)$$

olarak verildiğini varsayalım. Burada  $i = 1, 2, 3, \dots, n$  olmak üzere, sistemdeki türevin mertebeleri  $\alpha = [\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n]^T$  ile, değişkenler  $x = [x_{1_1}(t), x_{2_1}(t), x_{3_1}(t), \dots, x_{n_1}(t)]^T \in \mathbb{R}^n$  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 tanımlanmışlardır. Ayrıca  $D_*^\alpha = [D_*^{\alpha_1}, D_*^{\alpha_2}, D_*^{\alpha_3}, \dots, D_*^{\alpha_n}]^T$  olarak dikkate alındığında,  $D_*^{\alpha_i}$  ifadesi  $\alpha_i$ -inci mertebeden Caputo anlamında kesirli türevi ifade etmektedir.

Böylece  $D_*^\alpha x(t) = [D_*^{\alpha_1} x_{1_1}(t), D_*^{\alpha_2} x_{2_1}(t), D_*^{\alpha_3} x_{3_1}(t), \dots, D_*^{\alpha_n} x_{n_1}(t)]^T$  olarak gösterilir. Buradaki türevin çoklu mertebeleri herhangi bir reel ya da kompleks vektör olabilir. Bu çalışmada sadece reel sayı olma durumu dikkate alınmıştır. Böylece  $\alpha_i$  türev mertebeleri  $(0, 1]$  aralığında rasyonel sayılardır [49].

**Tanım 2.5. (Çoklu Kesirli Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemleri için Denge Çözümü)** (2.5) sisteminde  $f(t, x) = f(x)$  olacak şekilde

$$D_*^{\alpha} = f(t, x), x(0) = x_0 \quad (2.6)$$

otonom sistemi dikkate alınsın. Çoklu kesirli mertebeden bu otonom iferansiyel denklem sisteminin  $\bar{x}$  denge noktası  $f(\bar{x}) = 0$  denklemini sağlayan noktalar [3].

**Tanım 2.6. (Lotka-Volterra Av-Avcı Modeli)** En basit biçimiyle homojen bir çevredeki av ve avcı arasındaki etkileşim,  $r, k, e, f$  ve  $m$  pozitif reel sabitleri göstermek üzere, iki diferansiyel denklemden oluşan sistem vasıtasıyla şu şekilde modellenebilir:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= rx \left(1 - \frac{x}{K}\right) - \phi(x, y)y \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{e}{f} \phi(x, y)y - my. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Burada;  $t$  zamanındaki popülasyondaki av sayısı  $x$ ,  $t$  zamanındaki popülasyondaki avcı sayısı  $y$ , avın çoğalma oranı  $r$ , avın popülasyondaki taşıma kapasitesi  $K$ , avcı başına düşen maksimum çoğalma oranı  $e$ , avcı başına düşen maksimum avlanma oranı  $f$  ve avcının ölüm oranı  $m$  ile gösterilmektedir [43]. (2.7) sistemindeki  $\phi(x, y)$  fonksiyonu aşağıda gösterildiği gibi (Holling veya Ivlev tipleri) farklı şekillerde tanımlanarak ekolojik duruma matematiksel olarak farklı açılardan bakma olanağı kazandırılabilir [50].

**Tanım 2.7. (Avcının Holling Tipleri)** Lotka-Volterra av-avcı modeli;  $t$  zamanındaki av popülasyonu  $x$  ve avcı popülasyonu  $y$  olmak üzere;

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= ax - bxy \\ \frac{dy}{dt} &= -cy + dxy \end{aligned} \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanan diferansiyel denklem sistemi olsun. Burada,  $a, b, c$  ve  $d$  pozitif reel sabitleri göstermek üzere  $a$  parametresi avın bireysel gelişim oranını,  $c$  parametresi ise avcının ölüm oranını göstermektedir. Avın

yokluğunda avcı popülasyonu olan  $y$ ,  $\frac{dy}{dt}$  negatif olduğu için sifıra yaklaşır.

Ayrıca  $b$  parametresi her bir avcı için avlanma oranını,  $d$  parametresi ise her bir av için avcıdaki birey başına artış oranını temsil etmektedir [51,52].

(2.8) av-avcı diferansiyel denklem sisteminde nümerik ve fonksiyonel yanıt olarak adlandırılan iki yanıt vardır. Bu yanıtlar av diferansiyel denklemi

olan  $\frac{dx}{dt}$  ifadesindeki  $bxy$  terimi fonksiyonel yanıt olarak adlandırılırken,

avcı diferansiyel denklemi olan  $\frac{dy}{dt}$  ifadesindeki  $dxy$  terimi nümerik yanıt olarak adlandırılır. Fonksiyonel yanıtlar, avın sayısı çok büyüdüğünde, saldırı kapasitesinin sınırlandırılması gerçeği üzerine inşa edilmiştir [43]. Literatürde değişik nümerik ve fonksiyonel yanıtlar hem av-avcı hem de konakçı-parazit sistemleri için dikkate alınmıştır [53-56]. Bu yanıtlara en çok kullanılan örnekler Ivlev ve Holling tipi yanıtlardır.

**Ivlev yanıtı;** Bu yanıt (2.7) Lotka- Volterra Av-Avcı Modelindeki  $\phi(x, y)$  fonksiyonunun

$$\phi(x, y) = \alpha y(1 - \exp(-\beta x)), \quad \alpha, \beta > 0 \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanmasıyla elde edilmektedir [43,55].

**Holling yanıtı;** Holling tipi yanıtta ise, av miktarının bir fonksiyonu olarak her bir avcının avlanma oranını tanımlayan fonksiyonel yanıtın birçok tipini tarif etmiştir. Bu fonksiyonel yanıtlardan literatürde en sık kullanılanları; tip 1, tip 2 ve tip 3 türünden fonksiyonel yanıtlardır. Zengin özellikler barındıran bu fonksiyonlar; uygulama açısından tip 1 ve tip 2 türü türü yanıtlar omurgasız canlıların modellemesinde daha uygun iken tip 3 yanıtı, omurgalı canlılar için daha uygundur [57]. (2.7) denklem sistemindeki  $\phi(x, y)$  fonksiyonunu, tip I türü  $\phi_1(x)$ , tip II türü  $\phi_2(x)$  ve tip III türü  $\phi_3(x)$  ile gösterilmek üzere aşağıdaki Holling tiplerine göre tanımlanabilir.

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= \begin{cases} \frac{c}{2a}x, & x < 2a \\ c, & x \geq 2a \end{cases}, \\ \phi_2(x) &= \frac{cx}{a+x}, \\ \phi_3(x) &= \frac{cx^2}{a^2+x^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

olup burada  $a, c > 0$  olmak üzere,  $a$ ; yarım doyma sabitidir yani maksimum avlanma oranı olan  $c$  nin yarısındaki av sayısıdır [58,59].

### 3. ÇOKLU MERTEBEDEN TÜREVLERİYLE DİFERANSİYEL DENKLEM SİSTEMLERİNİN DENGE NOKTALARININ KARARLILIK ANALİZİ

**Lemma 3.1 (Birinci Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemlerinde Denge Noktasının Kararlılık Analizi)** Birinci mertebeden, iki değişkenli otonom diferansiyel denklem sistemi,

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y), \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y) \quad (3.1)$$

şeklinde ve bu sistemin  $f(x, y) = 0$  ve  $g(x, y) = 0$  denklemlerini sağlayan  $(\bar{x}, \bar{y})$  çözümü, sistemin dengesi olsun. Ayrıca,  $f$  ve  $g$  fonksiyonları  $(\bar{x}, \bar{y})$  noktasını içeren açık bir kümede sürekli ikinci mertebeden kısmi türevlere sahip olsunlar. Bu durumda,

$$u = x - \bar{x}, \quad v = y - \bar{y} \quad (3.2)$$

dönüşümüyle,

$$\frac{du}{dt} = f(\bar{x}, \bar{y}) + f_x(\bar{x}, \bar{y})u + f_y(\bar{x}, \bar{y})v + f_{xx}(\bar{x}, \bar{y})\frac{u^2}{2} + f_{xy}(\bar{x}, \bar{y})uv + f_{yy}(\bar{x}, \bar{y})\frac{v^2}{2} + \dots$$

$$\frac{dv}{dt} = g(\bar{x}, \bar{y}) + g_x(\bar{x}, \bar{y})u + g_y(\bar{x}, \bar{y})v + g_{xx}(\bar{x}, \bar{y})\frac{u^2}{2} + g_{xy}(\bar{x}, \bar{y})uv + g_{yy}(\bar{x}, \bar{y})\frac{v^2}{2} + \dots$$

sistemi elde edilir.  $Z = (u, v)^T$  ve dengede hesaplanan jakobiyen matris

$J = \begin{pmatrix} f_x(x, y) & f_y(x, y) \\ g_x(x, y) & g_y(x, y) \end{pmatrix} \Big|_{x=\bar{x}, y=\bar{y}}$  olmak üzere,  $(\bar{x}, \bar{y})$  dengesi civarındaki lineerleştirilmiş sistem,

$$\frac{dZ}{dt} = JZ \quad (3.3)$$

Şeklinde [60,61]. (3.3) lineer sistemi için çözümlerinin (3.2) dönüşümü ile sifra yaklaşması için gerek ve yeter şart jakobiyen matrizen elde edilen öz değerlerin ya negatif reel ya da negatif reel kısma sahip olmasıdır. Her reel sayı bir kompleks sayı olduğundan dolayı, yukarıdaki ifade, sadece negatif reel kısma sahip olarak söylenebilir. Dolayısıyla  $\lambda$  ile özdeğerler gösterilmek üzere, jakobiyen matrizen elde edilen karakteristik polinom;

$$\lambda^2 - Tr(J)\lambda + Det(J) = 0 \quad (3.4)$$

Şeklinde [62]. Böylece, benzer düşünce vasıtasıyla bir genelleme ile iki veya daha fazla diferansiyel denklem içeren lineer olmayan otonom bir sistemdeki denge noktasının lokal asimptotik kararlılığı için gerek ve yeter şart sistemin denge noktasında hesaplanan jakobiyen matrizen elde edilen reel katsayılı karakteristik polinomun genel hali

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1}\lambda + a_n, \quad (3.5)$$

$$a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{R}^+$$

olmak üzere tüm  $\lambda$  öz değerlerinin negatif reel kısma sahip olmasıdır.

Ayrıca yine (3.5) polinomunun tüm köklerinin negatif reel kısımlara sahip olması için gerek ve yeter şart Routh-Hurwitz kriterindeki tüm Hurwitz matrislerinin determinantlarının pozitif olmasıdır. Dolayısıyla Routh-Hurwitz kriteri denge noktasının lokal asimptotik kararlılığı için gerek ve yeter şartı verir [63]. Bu kriter aşağıdaki atımda açıklanmıştır.

**Tanım 3.1. (Routh-Hurwitz Kriteri)** Routh - Hurwitz Kriteri; bir polinom denkleminin pozitif gerçel kısmılı köklerin bulunup bulunmadığını denklemin çözmeden belirlemeye yarayan ve özellikle yüksek derecede polinomlarda köklerin incelenmesinde önemli kolaylık sağlayan çok kullanışlı bir kriterdir. Ayrıca, bu kriterin gereklilik şartı; polinom denkleminin köklerinin negatif reel kısımlara sahip olması dolayısıyla kararlı olabilmesi için denklemin tüm katsayılarının pozitif ve sıfırdan farklı olmasıdır. Dolayısıyla Routh - Hurwitz kararlılık kriteri aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.  $\forall i (i = 1, 2, \dots, n)$  için  $a_i$  katsayıları reel sabitleri göstermek üzere,

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1}\lambda + a_n \quad (3.6)$$

polinomundaki  $a_i$  katsayılarını kullanarak

$$H_1 = (a_1), H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ a_2 & a_2 \end{pmatrix}, H_3 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 \\ a_2 & a_2 & a_1 \\ a_3 & a_4 & a_3 \end{pmatrix}, \dots, H_n = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ a_2 & a_2 & a_1 & 1 & \dots & \dots & 0 \\ a_3 & a_4 & a_3 & a_2 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & a_n \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılan matrisler,  $n$ -Hurwitz matrislerini tanımlar. Burada  $j = 1, 2, \dots, n$  için  $j > n$  ise  $a_j = 0$  dir.  $P(\lambda)$  polinomunun tüm köklerinin negatif reel kısımlara sahip olması için gerek ve yeter şart tüm Hurwitz matrislerinin determinantlarının pozitif olmasıdır ( $j = 1, 2, \dots, n$  için  $\det H_j > 0$ ) [64].

### Lemma 3.2. (Birinci Mertebeden Diferansiyel Denklem Sistemlerinde

**Denge Noktasının Kararlılık Koşulu)**  $\bar{X}, \frac{dX}{dt} = F(X)$  şeklinde verilen  $n$  mertebeden lineer olmayan otonom diferansiyel denklem sisteminin denge noktası olsun. Ayrıca  $J(\bar{X})$  ise  $\bar{X}$  noktasında hesaplanan  $F$  fonksiyonunun jakobiyen matrisini gösterebilir. Eğer  $J(\bar{X})$  jakobiyen matrisinin karakteristik denklemini olan (3.6) denklemi, Routh-Hurwitz kriterinin koşullarını sağlarsa, yani tüm Hurwitz matrislerinin determinantları pozitifse, ( $j = 1, 2, \dots, n$  için  $\det(H_j) > 0$ ) o zaman  $\bar{X}$  dengesi lokal asimptotik kararlıdır. Ancak, eğer bazı  $j = 1, 2, \dots, n$  için  $\det(H_j) < 0$  ise o zaman  $\bar{X}$  dengesi kararsızdır [65].

Buna göre, en çok karşılaşılan  $n = 2, 3, 4$  ve  $5$  derecelerine sahip (3.6) daki  $P(\lambda)$  polinomu için, Routh-Hurwitz kriteri aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

**Sonuç 3.1.**  $n = 2, 3, 4$  ve  $5$  derecelerine sahip (3.6) daki  $P(\lambda)$  polinomu için;

$n = 2$  olsun. Bu durumda  $H_1$  ve  $H_2$  Hurwitz matrisleri;  $H_1 = (a_1)$

ve  $H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix}$  şeklinde olur. Dolayısıyla;



$$\det H_1 = a_1 > 0$$

$$\det H_2 = a_1 a_2 > 0$$

denklemlerinden  $a_1, a_2 > 0$  koşulu elde edilir.

$n = 3$  olsun. Bu durumda  $H_1, H_2$  ve  $H_3$  Hurwitz matrisleri;

$$H_1 = (a_1), H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ a_3 & a_2 \end{pmatrix} \text{ ve } H_3 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ 0 & 0 & a_3 \end{pmatrix} \text{ şeklinde olur.}$$

Buradan

$$\det H_1 = a_1 > 0$$

$$\det H_2 = a_1 a_2 - a_3 > 0$$

$$\det H_3 = a_3(a_1 a_2 - a_3) = a_3 \det H_2 > 0$$

denklemlerinden  $a_1, a_3 > 0$  ve  $a_1 a_2 > a_3$  koşulları elde edilir.

$n = 4$  olsun. Bu durumda  $H_1, H_2, H_3$  ve  $H_4$  Hurwitz matrisleri;

$$H_1 = (a_1), \quad H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ a_3 & a_2 \end{pmatrix}, \quad H_3 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ 0 & a_4 & a_3 \end{pmatrix} \quad \text{ve}$$

$$H_4 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & 1 \\ 0 & a_4 & a_3 & a_2 \end{pmatrix} \text{ olup buradan;}$$

$$\det H_1 = a_1 > 0$$

$$\det H_2 = a_1 a_2 - a_3 > 0$$

$$\det H_3 = a_1 a_2 a_3 - a_3^2 - a_4 a_1^2 = a_3 \det H_2 - a_4 a_1^2 > 0$$

$$\det H_4 = a_4 (a_1 a_2 a_3 - a_3^2 - a_4 a_1^2) = a_4 \det H_3 > 0$$

denklemleri vasıtası ile  $a_1, a_3, a_4 > 0$  ve  $a_1 a_2 a_3 > a_3^2 + a_1^2 a_4$  koşulları elde edilir.

$n = 5$  olsun. Bu durumda  $H_1, H_2, H_3, H_4$  ve  $H_5$  Hurwitz

$$\text{matrisleri; } H_1 = (a_1), \quad H_2 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 \\ a_3 & a_2 \end{pmatrix}, \quad H_3 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 \\ a_5 & a_4 & a_3 \end{pmatrix},$$

$$H_4 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & 1 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 \\ 0 & 0 & a_5 & a_4 \end{pmatrix} \text{ ve } H_5 = \begin{pmatrix} a_1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & 1 & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & a_1 \\ 0 & 0 & a_5 & a_4 & a_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_5 \end{pmatrix}$$

olup buradan;

$$\det H_1 = D_1 = a_1 > 0$$

$$\det H_2 = D_2 = a_1 a_2 - a_3 > 0$$

$$\det H_3 = D_3 = a_3(a_1 a_2 - a_3) - a_1(a_1 a_4 - a_5) > 0$$

$$\det H_4 = D_4 = (a_3 a_4 - a_2 a_5)(a_1 a_2 - a_3) - (a_1 a_4 - a_5)^2 > 0$$

$$\det H_5 = D_5 = a_5 H_4$$

denklemleri ile  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 > 0$ ,  $a_1 a_2 a_3 + a_1 a_5 > a_3^2 + a_1^2 a_4$  ve  $(a_1 a_4 - a_5)(a_1 a_2 a_3 - a_3^2 - a_1^2 a_4) > a_5(a_1 a_2 - a_3)^2 + a_1 a_5^2$  koşulları elde edilir.

Sonuç 3.1. de ifade edilen koşullar sırasıyla  $n = 2, 3, 4$  ve  $5$  derecelerine sahip  $P(\lambda)$  polinomu için denge noktasının lokal asimptotik kararlı olması için şartları göstermektedir. Aşağıda verilen Sonuç 3.2. de, bu durumun sağlanmadığı bazı özel durumlar ifade edilmiştir.

**Sonuç 3.2.**  $n = 2, 3, 4$  ve  $5$  derecelerine sahip (3.6) daki  $P(\lambda)$  polinomu için;

- $\forall i (i = 1, 2, \dots, n)$  için  $a_i < 0$  ise sistem bu noktada kararsızdır.
- $n \geq 3$  için eğer  $a_1 a_2 - a_3 < 0$  ise sistem bu noktada kararsızdır.
- $n \geq 4$  için eğer  $a_1 a_2 - a_3 < \frac{a_1^2 a_4}{a_5}$  ise sistem bu noktada kararsızdır.
- $n \geq 5$  için eğer  $a_3 a_4 - a_2 a_5 < 0$  ise sistem bu noktada kararsızdır.

**Lemma 3.3 (Çoklu Kesirli Mertebeli Diferansiyel Denklem Sisteminin Özdeğerleri)** (2.6) da ifade edilen otonom sistemini dikkate alalım. Bu sistemin denge noktası  $\bar{x}$  ve bu denge noktasında hesaplanan jakobiyen matris  $J^{\text{eq}}$  olarak gösterilsin. Bu bağlamda  $\lambda$  özdeğerleri,

$$\det(\text{diag}(\lambda^{M\alpha_1}, \lambda^{M\alpha_2}, \dots, \lambda^{M\alpha_n}) - J^{sq}) = 0 \quad (3.8)$$

denklemini sağlayan noktalar olup burada  $M$  sayısı,  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  rasyonel sayılarının paydalarının en küçük ortak çarpanıdır [66].

**Lemma 3.4. (Çoklu Kesirli Mertebeli Diferansiyel Denklem Sisteminin Denge Noktasının Kararlılık Analizi)** (2.6) da ifade edilen

otonom sisteminin her bir  $\bar{x}$  denge noktası göz önüne alınsın. Bu noktanın lokal asimptotik kararlı (LAS) olması için (3.8) denkleminde elde edilen tüm öz değerler ya Routh-Hurwitz kararlılık kriterini sağlamalı ya da

$|\arg(\lambda)| > \gamma \frac{\pi}{2}$  olmalıdır. Burada  $\frac{1}{\gamma}$  sayısı,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$  rasyonel sayılarının paydalarının en küçük ortak çarpanıdır [67]. Ek olarak, (3.8) de

ifade edilen  $M$  sayısı göz önüne alındığında  $M = \frac{1}{\gamma}$  olarak yazılabilir.

Aşağıdaki Lemma' da (2.6) daki otonom sistemde  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$  olmak üzere 2-boyutlu sistemlerin denge noktasının kararlılık analizi detaylı olarak açıklanmıştır.

**Lemma 3.5. (Aynı Kesirli Mertebeli 2-Boyutlu Diferansiyel Denklem Sisteminin Denge Noktasının Kararlılık Analizi)**  $\alpha \in (0,1]$  olmak üzere,

$$y_1(0) = y_{o1} \text{ and } y_2(0) = y_{o2} \quad (3.9)$$

başlangıç koşullarıyla verilen,

$$\begin{aligned} D^\alpha y_1(t) &= f_1(y_1, y_2) \\ D^\alpha y_2(t) &= f_2(y_1, y_2) \end{aligned} \quad (3.10)$$

2-boyutlu lineer olmayan otonom kesirli mertebeden diferansiyel denklem sistemi göz önüne alınsın. Ayrıca  $i = 1,2$  için  $D^\alpha y_i(t) = 0 \Rightarrow f_i(y_1^{sq}, y_2^{sq}) = 0$  denklem sisteminden elde edilen

denge noktası  $(y_1^{sq}, y_2^{sq})$  ile gösterildiği varsayılınsın.  $J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial y_1} & \frac{\partial f_2}{\partial y_2} \end{bmatrix}$  ile (3.10) sisteminin jakobiyen matrisini göstermek üzere,

$Det (J_{(y_1, y_2)} = (y_1^{s_q}, y_2^{s_q}) - \lambda I_2) = 0$  denkleminde elde edilen  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  öz değerleri;

$$(|arg(\lambda_1)| > \frac{\alpha\pi}{2}, |arg(\lambda_2)| > \frac{\alpha\pi}{2}), \quad (3.11)$$

koşullarını sağlar ise  $(y_1^{s_q}, y_2^{s_q})$  denge noktası (3.10) sistemi için lokal asimptotik kararlı denge noktasıdır. Kesirsel mertebeden diferansiyel denklem sistemleri için denge noktasının kararlılık bölgesi tam mertebeliye göre daha geniştir [68]. (3.11) de ifade edilen koşullar aşağıdaki gibi detaylandırılabilir.

$Det (J_{(y_1, y_2)} = (y_1^{s_q}, y_2^{s_q}) - \lambda I_2) = 0$  denkleminde elde edilen  $\lambda$  öz değerlere ait karakteristik polinom:

$$p(\lambda) = \lambda^2 + a_1\lambda + a_2 = 0. \quad (3.12)$$

şeklinde olsun. Hem (3.11) koşulları hem de (3.12) polinomu birlikte dikkate alındığında;  $(y_1^{s_q}, y_2^{s_q})$  denge noktasının LAS koşulları ya Routh-Hurwitz koşullarını ( $a_1, a_2 > 0$ ) sağlaması [43,69] ya da

$$a_1 < 0, 4a_2 > (a_1)^2, \left| \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{4a_2 - (a_1)^2}}{a_1} \right) \right| > \frac{\alpha\pi}{2}. \quad (3.13)$$

koşullarını sağlaması olarak verilebilir [70].

**Lemma 3.6. (Kesirli Mertebeli 2-Boyutlu Diferansiyel Denklem Sisteminin Denge Noktasının Kararlılık Analizi için Genel Durumlar)**

$\alpha_1, \alpha_2 \in (0,1]$  olmak üzere,

$$x(0) = x_0 \text{ and } y(0) = y_0 \quad (3.14)$$

başlangıç koşullarıyla verilen,

$$\begin{aligned} D^{\alpha_1}x(t) &= f_1(x, y) \\ D^{\alpha_2}y(t) &= f_2(x, y) \end{aligned} \quad (3.15)$$

2-boyutlu lineer olmayan otonom çoklu kesirli mertebeden diferansiyel denklem sisteminin  $f_1(x, y) = f_2(x, y) = 0$  denklem sisteminden elde edilen  $E = (\bar{e}_1, \bar{e}_2)$  denge noktasının kararlılık analizi;

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 1$$

a.

$$0 < \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$$

b.

$$0 < \alpha_1 \neq \alpha_2 < 1$$

c.

olarak verilen 3 farklı duruma göre incelenerek özetlenmiştir.

$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_x & f_y \\ g_x & g_y \end{bmatrix}$  ile (3.15) sisteminin jakobiyen matrisi gösterilmek üzere, bu denge noktasında hesaplanan Jakobiyen matris

$$J_{(x,y)=(\bar{x},\bar{y})} = \bar{J} = \begin{bmatrix} \bar{f}_x & \bar{f}_y \\ \bar{g}_x & \bar{g}_y \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde gösterilsin. (3.15) sisteminde;

**i.**  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$  olsun. Bu durumda denge noktasının lokal asimptotik kararlılık şartı Routh-Hurwitz kararlılık kriterine dolayısıyla Sonuç 3.1.

$n = 2$  koşuluna bağlıdır. Böylece (3.16) matrisinin determinanti ve izi (Trace) dikkate alındığında, bu denge noktasının kararlı olabilmesi için gerek ve yeter şart

$$Det(\bar{J}) = \bar{f}_x \bar{g}_y - \bar{f}_y \bar{g}_x > 0 \text{ ve } Tr(\bar{J}) = \bar{f}_x + \bar{g}_y < 0 \quad (3.17)$$

olarak verilir.

**ii.**  $0 < \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha < 1$  olsun. (3.12) göz önüne alındığında karakteristik denklem;

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

$$a_1 = -(\bar{f}_x + \bar{g}_y), a_2 = (\bar{f}_x \bar{g}_y - \bar{f}_y \bar{g}_x) \quad (3.18)$$

şeklinde olup bu noktanın kararlı olabilmesi için gerek ve yeter şart ya (3.17) şartları sağlanmalı yani

$$(\bar{f}_x + \bar{g}_y) < 0 \text{ ve } (\bar{f}_x \bar{g}_y - \bar{f}_y \bar{g}_x) > 0 \quad (3.19)$$

ya da

$$(\bar{f}_x + \bar{g}_y) > 0, (\bar{f}_x - \bar{g}_y)^2 + 4\bar{f}_y\bar{g}_x < 0 \text{ ve } \left| \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{-(4\bar{f}_y\bar{g}_x + (\bar{f}_x - \bar{g}_y)^2)}}{-(\bar{f}_x + \bar{g}_y)} \right) \right| > \frac{\alpha\pi}{2} \quad (3.20)$$

olmalıdır.

**iii.**  $0 < \alpha_1 \neq \alpha_2 < 1$  olsun. Bu durumda öyle  $k_1, k_2, m_1, m_2 \in \mathbb{Z}^+$  sayıları vardır ki

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{m_1}, \alpha_2 = \frac{k_2}{m_2}, \gamma = \frac{1}{m} \quad (3.21)$$

şeklinde olup burada  $m$  sayısı  $m_1$  ve  $m_2$  sayılarının ortak katlarının en küçüğüdür. Ayrıca Lemma 3.3. e göre  $\det(\text{diag}(\lambda^{m\alpha_1}, \lambda^{m\alpha_2}) - J^{sq}) = 0$  denkleminde elde edilen karakteristik denklem;

$$\lambda^{m(\alpha_1 + \alpha_2)} - (\lambda^{m\alpha_1}\bar{g}_y + \lambda^{m\alpha_2}\bar{f}_x) + (\bar{f}_x\bar{g}_y - \bar{f}_y\bar{g}_x) = 0 \quad (3.22)$$

biçiminde olup Lemma 3.4. e göre  $E = (\bar{e}_1, \bar{e}_2)$  denge noktasının kararlı olabilmesi için,

$$|\arg(\lambda)| > \gamma \frac{\pi}{2} \quad (3.23)$$

koşulu sağlanmalıdır.

Bu Lemma'nın bir sonucu olarak aşağıdaki tablo verilebilir.

**Tablo 3.1.** Kesirli Mertebeli 2-Boyutlu Diferansiyel Denklem Sisteminin Denge Noktasının Kararlılık Analizi için Genel Durumlar

	Durum	Denge Noktasının Kararlılık Kosulu	
i.	$\alpha_1 = \alpha_2 = 1$	$\bar{f}_x\bar{g}_y - \bar{f}_y\bar{g}_x > 0$ ve $\bar{f}_x + \bar{g}_y < 0$ (Routh-Hurwitz Kriteri)	
ii.	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ ve $0 < \alpha < 1$	i şartı sağlanmalı.	Ya da $\left  \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{-(4\bar{f}_y\bar{g}_x + (\bar{f}_x - \bar{g}_y)^2)}}{-(\bar{f}_x + \bar{g}_y)} \right) \right  > \frac{\alpha\pi}{2}$
iii.	$0 < \alpha_1 \neq \alpha_2 < 1$	$\lambda^{m(\alpha_1 + \alpha_2)} - (\lambda^{m\alpha_1}\bar{g}_y + \lambda^{m\alpha_2}\bar{f}_x) + (\bar{f}_x\bar{g}_y - \bar{f}_y\bar{g}_x) = 0$ denkleminde elde edilen $\lambda$ özdeğerleri $ \arg(\lambda)  > \gamma \frac{\pi}{2}$ şartını sağlamalıdır.	

**Tanım 3.2. (Descartes İşaret Kuralı)** (3.6) da verilen karakteristik denkleminin katsayıları olan  $a_1, \dots, a_n$  sıfırdan farklı gerçel sayılarını göz önüne alalım. Bu ifadenin pozitif köklerinin sayısı; ya denklemin katsayıları arasındaki işaret değişiminin sayısına eşit ya da işaret değişimi sayısının bir çift tamsayı eksiği kadardır. Bu kural çalışmanın 4. Kısımında ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Sonuç 3.3. (Lemma 3.6. iii. Durumunun Descartes İşaret Kuralına Göre Analizi)** Tanım 3.2. ve Lemma 3.6. da iii. durumu birlikte dikkate alınsın. Bu durum için verilen denge noktasının kararlılık koşulları (3.22) de verilen karakteristik denkleme göre aşağıdaki tablodaki gibi özetlenebilir.

**Tablo 3.2.** Lemma 3.6. iii. Durumunun Descartes İşaret Kuralına Göre Analizi

Durum	$\lambda^m(a_1, a_2)$ in işareti	$-\bar{g}_y$	$-\bar{f}_x$	$(\bar{f}_x \bar{g}_y - \bar{f}_y \bar{g}_x)$	İşaret değişim sayısı	Pozitif reel kök sayısı	Negatif reel dahil kompleks kök sayısı	Özdeğer Yorumu	$\bar{E} = (e_1, e_2)$ ' in kararlılığı
1	+	+	+	-	1	1	$m(a_1 + a_2) - 1$	En az biri pozitifdir.	Kararsızdır.
2	+	+	-	-	1	1	$m(a_1 + a_2) - 1$	En az biri pozitifdir.	Kararsızdır.
3	+	-	-	-	1	1	$m(a_1 + a_2) - 1$	En az biri pozitifdir.	Kararsızdır.
4	+	-	+	-	3	3 veya 1	$m(a_1 + a_2) - 3$ veya $m(a_1 + a_2) - 1$	En az biri pozitifdir.	Kararsızdır.
5	+	-	-	+	2	2 veya 0	$m(a_1 + a_2) - 2$ veya $m(a_1 + a_2)$	-	Kökleri incelemek gerekir.
6	+	-	+	+	2	2 veya 0	$m(a_1 + a_2) - 2$ veya $m(a_1 + a_2)$	-	Kökleri incelemek gerekir.
7	+	+	-	+	2	2 veya 0	$m(a_1 + a_2) - 2$ veya $m(a_1 + a_2)$	-	Kökleri incelemek gerekir.
8	+	+	+	+	0	0	$m(a_1 + a_2)$	-	Kökleri incelemek gerekir.

Bu tabloda  $ma_1 > ma_2$  olarak dikkate alınmıştır. Aksi durumda, karakteristik denklemin katsayıları arasında değişiklik yapılarak benzer sonuçlar elde edilir.

**Sonuç 3.4. (Tablo 3.2. den Elde Edilen Sonuç)**(3.14) başlangıç koşullarına göre (3.15) sistemini, bu sistemin  $E = (\bar{e}_1, \bar{e}_2)$  denge noktasını ve bu noktada hesaplanan (3.16) jakobiyen matrisi göz önüne alınsın. (3.22)

karakteristik denkleme göre, eğer  $(\bar{f}_x \bar{g}_y - \bar{f}_y \bar{g}_x) < 0$  ise bu durumda denge noktası kararsızdır. Diğer durumda ise karakteristik denklemin köklerinin incelenmesi gereklidir.

Genel olarak özdeğerlere ait karakteristik denklemin köklerinin analizi için farklı yöntemler gerekebilmekte olup bunlardan bazıları aşağıda ifade edilmiştir.

## KARAKTERİSTİK POLİNOMUN KÖKLERİNİN ANALİZİ İLE İLGİLİ BAZI FORMÜL VE KRİTERLER

**Tanım 4.1. (Vieta Formülleri)** Derecesi  $n \geq 1$  olacak şekilde,

$$P(X) = a_n X^n + a_{n-1} X^{n-1} + \dots + a_1 X + a_0 \quad (4.1)$$

bir polinom ve bu polinomun katsayıları karmaşık sayılardan oluşuyorsa (yani  $a_0, a_1, \dots, a_{n-1}, a_n$  sayıları kompleks, ve  $a_n$  sıfırdan farklı), Cebirin Temel Teoremi'ne göre  $P(X)$ ,  $n$  (farklı ya da çakışık) karmaşık köke sahiptir, bu kökler:  $x_1, x_2, \dots, x_n$  şeklindedir. Böylece, bu kökler ve katsayılar arasındaki Vieta Formülleri:

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1} + x_n &= -\frac{a_{n-1}}{a_n} \\ (x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_1 x_n) + (x_2 x_3 + x_2 x_4 + \dots + x_2 x_n) + \dots + x_{n-1} x_n &= \frac{a_{n-2}}{a_n} \\ &\vdots \\ x_1 x_2 \dots x_n &= (-1)^n \frac{a_0}{a_n} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Şeklindedir [71].

**Sonuç 4.1.** (4.1) formüllerinin anlamı şu şekilde özetlenebilir:  $P(X)$

'in  $k$  tane farklı köklerinin oluşturduğu tüm altkümelerinin çarpımı

$(-1)^k \frac{a_{n-k}}{a_n}$  ya eşittir, diğer bir deyişle (köklerin oluşturduğu her altkümenin bir defa kullanılmasının garantilemek için, çarpımlarını artan indise göre sıralayarak):

$$\sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_k \leq n} x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_k} = (-1)^k \frac{a_{n-k}}{a_n} \quad (4.3)$$

şeklinde her  $k = 1, 2, \dots, n$  için yazılabilir [71].

**Tanım 4.2. (Descartes İşaret Kuralı)**  $a_0, a_1, \dots, a_n$  sıfırdan farklı gerçel sayıları göstermek üzere (4.1) ifadesini göz önüne alalım. Bu ifadenin pozitif köklerinin sayısı; ya denklemin katsayıları arasındaki işaret değişiminin sayısına eşit ya da işaret değişimi sayısının bir çift tamsayı eksik kadardır.

Negatif kökler için şu gözlem yapılabilir: Eğer  $x$  kökü denklemin negatif



kökü ise,  $-x$  sayısının pozitif kökü olacağı açıktır. O halde denklemde  $x$  yerine  $-x$  yazarak yukarıda belirttiğimiz gerçeği negatif kökler için uygulamak yerinde bir davranış olacaktır. Descartes işaret kuralı bir bakıma, denklemin pozitif (ya da negatif) köklerinin sayısının maksimum değerini vermektedir.

Örneğin;  $2x^3 - 4x^2 + 1 = 0$  denklemini ele alalım. Katsayıların işareti sırasıyla,  $+ - +$  olup katsayılar arasındaki işaret değişimi iki defa gerçekleşmektedir. O halde pozitif köklerin sayısı ya 2 ya da 0 tanedir.

Ayrıca,  $-2x^3 - 4x^2 + 1 = 0$  denkleminin katsayıları arasındaki işaret değişimi 1 dir. O halde 1 tane negatif kök vardır.

(3.6) karakteristik polinomunun tüm katsayılarının pozitif olması bu polinomunun kökleri olan öz değerlerin kompleks düzlemin sol tarafında bulunması için gerekli koşuldur fakat yeterli koşul değildir. Dolayısıyla aşağıdaki sonuca ulaşılır [72,73].

**Sonuç 4.2.** Descartes işaret kuralına göre (3.6) da ifade edilen karakteristik polinom dikkate alınsın. Eğer öz değerler negatif reel kısımlara sahip ise  $a_1, \dots, a_n$  katsayıları pozitifdir. Ancak, eğer  $a_1, \dots, a_n$  katsayıları pozitif ise, bu durumda 0 pozitif kök vardır ve öz değerler ya negatif reel ya/ ya da kompleks (reel kısımlarının işareti belirsiz) köklerden oluşmaktadır.

**Lemma 4.3. (Bir Polinomun Gerçel Olmayan Köklerinin Varlığı için Yeterli Şart)** Aşağıda verilen,

$$x^n + a_1x^{n-1} + \dots + a_{n-1}x + a_n = 0 \quad (4.4)$$

genel denklemi göz önüne alınsın. (4.4) denkleminin  $x_1, x_2, \dots, x_n$  gibi  $n$  tane gerçel kökü olduğunu varsayalım. (tekrarlanan köklerde bunun içindedir). Negatif olmayan  $c_1, c_2, \dots, c_n$  sayıları için Aritmetik Geometrik

Ortalama eşitsizliği denilen,  $\frac{c_1+c_2+\dots+c_n}{n} \geq \sqrt[n]{c_1c_2 \dots c_n}$  eşitsizliği kullanılırsa,

$$\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n} \geq \sqrt[n]{x_1^2x_2^2 \dots x_n^2} \quad (4.5)$$

olur. Buna göre (4.4) denkleminin katsayıları için Vieta formüllerinden aşağıdakiler doğrudur:

$$\begin{aligned}
x_1 + x_2 + \dots + x_n &= -a_1 \\
x_1 x_2 x_n &= (-1)^n a_n \\
x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_n x_n &= a_2
\end{aligned} \tag{4.6}$$

O zaman,  $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)^2 -$

$2(x_1 x_2 + x_1 x_3 + \dots + x_n x_n) = a_1^2 - 2a_2$  olduğundan dolayı (4.5) eşitsizliği

$$\frac{a_1^2 - 2a_2}{n} \geq \sqrt[n]{a_n^2} \tag{4.7}$$

biçiminde yazılabilir. Demek ki (4.4) denkleminin bütün kökleri gerçel olduğunda (4.7) eşitsizliği doğrudur. Bir başka deyişle eğer (4.4) denklemi için

$$a_1^2 - 2a_2 < n \sqrt[n]{a_n^2} \tag{4.8}$$

ise o zaman bu denklemin bütün kökleri gerçel olamaz. Böylelikle (4.8) koşulu (4.4) denkleminin gerçel olmayan köklerinin olması için yeterli koşuldur [74].

**Sonuç 4.3.** (4.4) polinomunu dikkate alınsın. Eğer  $a_n \neq 0$  ve  $a_1^2 \leq 2a_2$  (özel halde  $a_1 = a_2 = 0$ ) ise, diğer katsayılardan bağımsız olarak her zaman gerçel olmayan kök vardır denilebilir.

## UYGULAMALAR

Bu kısımda (3.6) da verilen karakteristik denklemin köklerinin analizinden ortaya çıkarılan yukarıdaki sonuçlarla uyum içerisinde çeşitli örnekler verilmiştir. İlk uygulamada Adi diferansiyel denklem sisteminin denge noktasının kararlılığı ile ilgili karakteristik denklem incelenmiş. İkinci uygulamada ise Holling tip 1 yanıtıyla 2-boyutlu Lotka-Volterra av-avcı modelinin adi, aynı mertebeli kesirsel ve çoklu mertebeli kesirsel diferansiyel denklem sistemi olma durumlarına göre, bulunan denge noktalarının kararlılık koşulları modelde kullanılan parametrelere göre

irdelenmiştir. Ayrıca uygulamalarda incelenen sistemlerinin kalitatif analizi nümerik simülasyonlar vasıtası ile desteklenmişlerdir.

**Uygulama 5.1.**  $a, b > 0$  olmak üzere

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= ax_1^2 - x_5 \\ \frac{dx_2}{dt} &= x_1 - x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= bx_3^2 - a \quad (5.1) \\ \frac{dx_4}{dt} &= x_3 - x_4 \\ \frac{dx_5}{dt} &= -x_5 + b\end{aligned}$$

şeklinde verilen diferansiyel denklem sistemini göz önüne alalım.

$E = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4, \bar{x}_5)$  denge noktalarının genel halinin göstermek

üzere, bu sistemin denge çözümleri  $E_1 = \left(\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, b\right)$

,  $E_2 = \left(-\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, -\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, b\right)$ ,  $E_3 = \left(-\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, -\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, b\right)$  ve

$E_4 = \left(-\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, -\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a}}, -\frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, -\frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}, b\right)$  şeklindedir. Yine bu sistemden elde edilen ve denge noktasında hesaplanan jakobiyen matrisi;

$$J = \begin{pmatrix} 2a\bar{x}_1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2b\bar{x}_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ olur. } \lambda \text{ özdeğerleri ve } I \text{ birim}$$

matrisi göstermek üzere,

$\det(J - \lambda I) = 0$  denkleminde bulunan karakteristik denklem

$$\begin{aligned}\lambda^5 + \lambda^4(3 - 2(a\bar{x}_1 + b\bar{x}_2)) + \lambda^3(4ab\bar{x}_1\bar{x}_2 - 6(a\bar{x}_1 + b\bar{x}_2) + 3) + \lambda^2(12ab\bar{x}_1\bar{x}_2 - 6(a\bar{x}_1 + b\bar{x}_2) + 1) \\ + \lambda(12ab\bar{x}_1\bar{x}_2 - 2(a\bar{x}_1 + b\bar{x}_2)) + 4ab\bar{x}_1\bar{x}_2 = 0\end{aligned}$$

olup bu denklem (3.6) denklemiyle uyumlu olarak düşünüldüğünde katsayılar,

$$\begin{aligned}
a_1 &= (3 - 2(\overline{ax_1} + \overline{bx_3})) \\
a_2 &= (4ab\overline{x_1x_3} - 6(\overline{ax_1} + \overline{bx_3}) + 3) \\
a_3 &= (12ab\overline{x_1x_3} - 6(\overline{ax_1} + \overline{bx_3}) + 1) \\
a_4 &= (12ab\overline{x_1x_3} - 2(\overline{ax_1} + \overline{bx_3})) \\
a_5 &= 4ab\overline{x_1x_3}
\end{aligned}$$

biçimindedir. Sonuç 3.2. ye göre tüm katsayıların pozitif olması gerekmektedir. Dolayısıyla  $E_1, E_2$  ve  $E_3$  dengelerinde  $a_5 = 4ab\overline{x_1x_3} < 0$  olduğundan bu denge noktaları kararsızdırlar.  $E_4$  denge noktası için karakteristik denklem

$$\lambda^5 + 3\lambda^4 + (4ab + 3)\lambda^3 + (12ab + 1)\lambda^2 + 12ab\lambda + 4ab = 0$$

olup bu denklemin katsayıları,

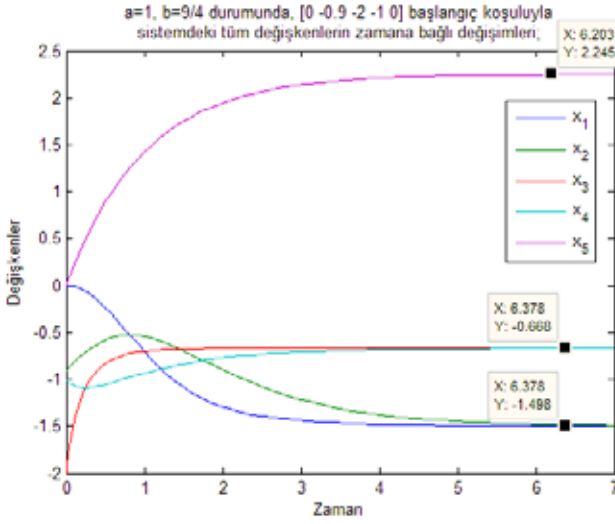
$$\begin{aligned}
a_1 &= 3 > 0 \\
a_2 &= (4ab + 3) > 0 \\
a_3 &= (12ab + 1) > 0 \\
a_4 &= 12ab > 0 \\
a_5 &= 4ab > 0
\end{aligned}$$

şeklindedir. Sonuç 3.1. şartları incelenirse;

$$a_1 a_2 a_3 - a_3^2 - a_1^2 a_4 + a_1 a_5 = 3(4ab + 3)(12ab + 1) - (12ab + 1)(12ab + 1) - 108ab = 8 > 0$$

$$\begin{aligned}
(a_1 a_4 - a_5)(a_1 a_2 a_3 - a_3^2 - a_1^2 a_4) - a_5(a_1 a_2 - a_3)^2 - a_1 a_5^2 &= 32ab(8 - 12ab) - 256ab - 48a^2 b^2 \\
&= 336a^2 b^2 > 0
\end{aligned}$$

elde edilir. Bu sonuçlar,  $E_4$  denge noktasının Şekil 5.1 de gösterilen nümerik simülasyondan da görüleceği üzere lokal asimptotik kararlı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 5.1.** (5.1) Sisteminin Belirli Koşullar Altında Çözüm Grafiği.

Burada  $a = 1, b = \frac{9}{4}$  olarak alındığında,  $E_4 = \left(-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{9}{4}\right)$  noktası lokal asimptotik kararlı denge noktası olmaktadır.

**Uygulama 5.2.** (2.7) Lotka\_Volterra av-avcı modelinde  $\phi(x, y)$  fonksiyonu yerine Tanım 2.7. de belirtilen Holling tip 1 yanıtı kullanıldığında elde edilen  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  kesirli mertebeli diferansiyel denklem sistemi;

$$\begin{aligned} D^{\alpha_1} x &= rx \left(1 - \frac{x}{K}\right) - \frac{c}{2a} xy \\ D^{\alpha_2} y &= \frac{e}{f} \frac{c}{2a} xy - my \end{aligned} \quad (5.2)$$

şekindedir. Burada fonksiyonlar;

$f(x) = rx \left(1 - \frac{x}{K}\right) - \frac{c}{2a} xy$  ve  $g(x) = \frac{e}{f} \frac{c}{2a} xy - my$  olarak belirlendiğinde bu sisteme karşılık gelen denge noktaları

$f(x) = g(x) = 0$  denkleminde;  $E_0 = (0,0), E_1 = (K, 0)$  ve

$$2af \left(m - \frac{e}{f} \frac{c}{2a} K\right) < 0 \text{ için } E_2 = \left(\frac{2afm}{ec}, \frac{2ar \left(\frac{2afm}{ec} + 1\right)}{c}\right)$$

olarak bulunurlar. Dolayısıyla jakobiyen matris

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{cy}{2a} - \frac{2rx}{K} + r & -\frac{cx}{2a} \\ \frac{scy}{2af} & -m + \frac{scx}{2af} \end{pmatrix} \text{ olmak üzere Tablo}$$

3.2 gözönüne alındığında bu noktalar için sistemdeki türev mertebelerinin farklı durumlarına göre kararlılık koşulları aşağıdaki tablodaki gibi özetlenebilir.

Tablo 5.1. (5.2) Sisteminin  $a_1$  ve  $a_2$  Türev Mertebelerinin Farklı Durumlarına Göre Denge Noktalarının Kararlılık Tablosu

Denge noktası ve dengedeki Jakobiyen matris	Denge noktasının varlık koşulu	Denge noktasının kararlılık koşulu	
		1	2
$E_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -m \end{pmatrix}$	Her zaman	$a_1 = a_2 = 1$	<b>1</b> $Det = -rm < 0$ ve $Tr = r - m < 0$ olduğundan Routh-Hurwitz Kriteri sağlanmaz. Bu nokta <b>KARARSIZDIR</b> .
		$a_1 = a_2 = 0 < a < 1$	<b>2</b> 1 Şartı SAĞLANMAZ. Ya da SAĞLANMAZ. <b>KARARSIZDIR</b> .
		$a_1 \neq a_2$ , $a_1, a_2 \in (0,1)$	<b>3</b> $\lambda^{m(a_1+a_2)} - (\lambda^{m_1}(-m) + \lambda^{m_2}r) + (-rm) = 0$ karakteristik denkleminin $(-rm) < 0$ olduğundan dolayı Tablo 3.2. ye göre bu nokta <b>KARARSIZDIR</b> .
$E_1 = \begin{pmatrix} cK & 0 \\ -r & -2a \\ 0 & -m + 2af \end{pmatrix}$	Her zaman	$a_1 = a_2 = 1$	<b>1</b> $Det = r \begin{pmatrix} cK & 0 \\ m - 2af \end{pmatrix} > 0$ ve $Tr = -r + \begin{pmatrix} cK & 0 \\ m - 2af \end{pmatrix} < 0$ Routh-Hurwitz Kriteri $\begin{pmatrix} m - 2af \\ m - 2af \end{pmatrix} > 0$ olduğunda sağlanır. Bu durumda bu nokta <b>KARARLIDIR</b> .
		$a_1 = a_2 = 0 < a < 1$	<b>2</b> 1 Şartı $\begin{pmatrix} m - 2af \\ m - 2af \end{pmatrix} > 0$ olduğunda sağlanır. Bu durumda <b>KARARLIDIR</b> . Ya da sağlanmaz. Delilyayla kararlık analizi için sadece 1 şartına bakılabilir.
		$a_1 \neq a_2$ , $a_1, a_2 \in (0,1)$	<b>3</b> $\lambda$ köşeböğütler $ arg(\lambda)  > \frac{\pi}{2}$ şartına sağlanabilir $\begin{pmatrix} m - 2af \\ m - 2af \end{pmatrix} < 0$ olduğunda en az bir köşeböğüt pozitif olup bu nokta kararlı olmaması rağmen $\begin{pmatrix} m - 2af \\ m - 2af \end{pmatrix} > 0$ olduğunda denklemin köklerinin incelenmesi gerekir.
$E_2 = \begin{pmatrix} 2afm & 4a^2rf \left( \frac{cK}{2af} - m \right) \\ ec & -c^2aK \\ -2rafm & -fm \\ \frac{ecK}{r} & -2afm \\ \frac{ecK}{r} & -2afm \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} m - cK \\ 2af \end{pmatrix} < 0$	$a_1 = a_2 = 1$	<b>1</b> $Det = \begin{pmatrix} m - 2af \\ m - 2af \end{pmatrix} > 0$ ve $Tr = \begin{pmatrix} -r - 2af \\ -r - 2af \end{pmatrix} < 0$ olup Routh-Hurwitz Kriteri her zaman sağlanır. Bu nokta <b>KARARLIDIR</b> .
		$a_1 = a_2 = 0 < a < 1$	<b>2</b> 1 Şartı her zaman sağlanabildiği için bu durumda <b>KARARLIDIR</b> . Ya da 1 şartı her zaman sağlanabildiği için bu durumda <b>KARARLIDIR</b> .
		$a_1 \neq a_2$ , $a_1, a_2 \in (0,1)$	<b>3</b> $\lambda^{m(a_1+a_2)} + \lambda^{m_1} \left( r \frac{2afm}{2af} + \lambda^{m_2} \left( \frac{2afm}{2af} - m \right) \right) = 0$ denkleminin elde edilen $\lambda$ köşeböğütler $ arg(\lambda)  > \frac{\pi}{2}$ şartına sağlanabilir.

Burada  $m, a_1$  ve  $a_2$  sayılarının pozitif olmalarını en küçük ortak paydası  $\gamma = \frac{1}{2af}$  dir.

**Tablo 5.2.** (5.2) Sistemi için Nümerik Simülasyonlarda Kullanılan Parametre Değerleri [43]

Parametreler	Değerleri
$r$	3.1
$K$	10
$\frac{c}{2a}$	0.21
$\frac{e}{f}$	0.5
$m$	0.6 ve 0.04
$\alpha_1$	$\frac{2}{3}$
$\alpha_2$	$\frac{1}{3}$

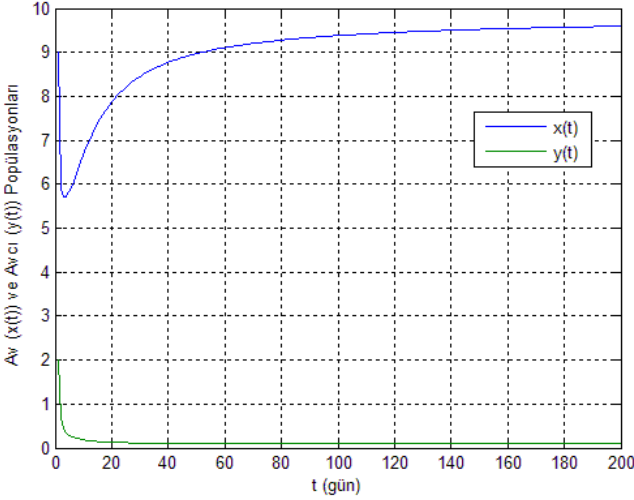
$m = 0.15$  için Tablo 5.2. den elde edilen denge noktaları  $E_0 = (0,0)$  ve  $E_1 = (10,0)$  olarak bulunur. Ayrıca  $\left(m - \frac{ceK}{2af}\right) = -0.9 > 0$  olduğu için  $E_2$  denge noktası biyolojik olarak anlamsız olduğu için yoktur. Çünkü av ve avcı popülasyonları hiçbir zaman negatif değerler alamazlar.  $E_0$  denge noktası her zaman kararsızdır. Ancak  $E_1$  denge noktasına ait karakteristik denklem;

$$\lambda^3 - 0.9\lambda^2 + 3.1\lambda + 2.79 = 0$$

şeklinde olup özdeğerler  $\lambda_1 \approx 0.785727 - 1.8809i$ ,  $\lambda_2 \approx 0.785727 + 1.8809i$  ve  $\lambda_3 \approx -0.671454$  ve bu özdeğerlerin kompleks düzlemde reel eksenle yaptıkları açılarının ölçüleri sırasıyla,  $\theta_1 \approx 67.33^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 292.8^\circ$  ve  $\theta_3 \approx 180^\circ$  olur. Tüm özdeğerler için  $|\arg(\lambda)| > \gamma \frac{\pi}{2} = 30^\circ$  olduğundan



dolay  $E_1 = (10,0)$  denge noktası lokal asimtotik kararlı olup bu durum Şekil 5.2. de görülmektedir.



Şekil 5.2.  $(x(0), y(0)) = (9,2)$  Başlangıç Koşullarıyla  $m = 0.6$  için Tablo 5.2. parametre değerleri ile (5.2) Sisteminin Çözüm Grafiği.

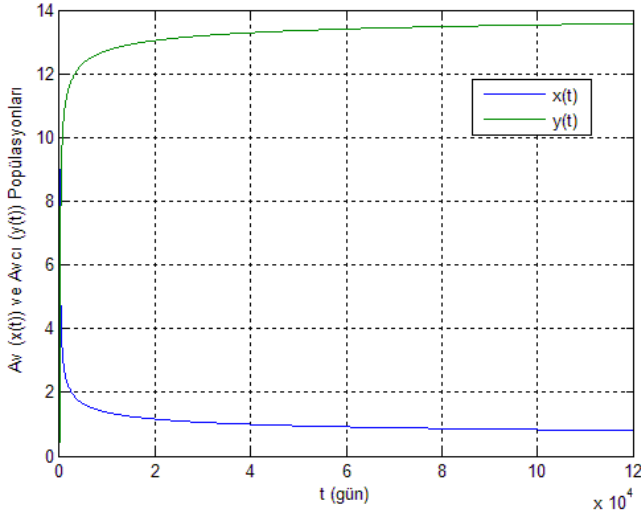
$m = 0.05$  için yukarıdaki tablodan  $E_0 = (0,0)$  ve  $E_1 = (10,0)$

denge noktaları olarak bulunurlar. Ayrıca  $\left(m - \frac{ceK}{2af}\right) = -1 < 0$  olduğu için  $E_1$  denge noktası kararsızdır ve  $E_2$  denge noktası biyolojik olarak anlamlı olup  $E_2 = (0.476, 14.058)$  şeklindedir.  $E_2$  denge noktasına ait karakteristik denklem;

$$\lambda^3 + \left(\frac{31}{210}\right)\lambda + \frac{31}{210} = 0$$

şeklinde olup özdeğerler  $\lambda_1 \approx 0.218261 - 0.539011i$ ,  $\lambda_2 \approx 0.218261 + 0.539011i$  ve  $\lambda_3 \approx -0.43652$  ve bu özdeğerlerin kompleks düzlemde reel eksenle yaptıkları açılar ölçüleri sırasıyla,  $\theta_1 \approx 67.8^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 292.2^\circ$  ve  $\theta_3 \approx 180^\circ$

olur. Tüm özdeğerler için  $|\arg(\lambda)| > \gamma \frac{\pi}{2} = 30^\circ$  olduğundan dolayı  $E_2 = (0.476, 14.058)$  denge noktası lokal asimtotik kararlı olup bu durum Şekil 5.3. de görülmektedir.



Şekil 5.2.  $(x(0), y(0)) = (9, 2)$  Başlangıç Koşullarıyla  $m = 0.04$  için Tablo 5.2. parametre değerleri ile (5.2) Sisteminin Çözüm Grafiği.

## KAYNAKLAR

- Bahatdin Daşbaşı, Derviş Boztosun, and Emre Baraz, “Matematiksel Modelleme ile Nüfus ve Yapay Sinir Ağları Yardımıyla Kişi Başına Düşen Milli Gelir Tahmini: Türkiye Örneği,” *Journal Of Social & Humanities Sciences Research*, vol. 4, no. 5, pp. 841-850, 2017.
- H. El-Saka and A. El-Sayed, *Fractional Order Equations and Dynamical Systems*. Germany: Lambert Academic Publishing, 2013.
- Bahatdin Daşbaşı, “The Fractional-Order mathematical modeling of bacterial resistance against multiple antibiotics in case of local bacterial infection,” *Sakarya University Journal of Science*, vol. 251, no. 3, pp. 1-13, 2017.
- F. J. V. Parada, J. A. O. Tapia, and J. A. Ramirez, “Effective medium equations for fractional Ficks law in porous media,” *Physica A*, vol. 373, pp. 339-353, 2007.

- J. A. O. Tapia, F. J. V. Parada, and J. A. Ramirez, "A fractional-order Darcys law," *Physica A*, vol. 374, pp. 1-14, 2007.
- P. J. Torvik and R. L. Bagley, "On the Appearance of the Fractional Derivative in the Behavior of Real Materials," *Transactions of the ASME*, vol. 51, pp. 294-298, 1984.
- L. Gaul, P. Klein, and S. Kempfle, "Damping description involving fractional operators," *Mech. Syst. Signal Process*, vol. 5, pp. 81-88, 1991.
- R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics*. Singapore, London: World Scientific Publishing Company, 2000.
- T. Matsuzaki and M. Nakagawa, "A chaos neuron model with fractional differential equation," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 72, pp. 2678-2684, 2003.
- I. S. Jesus and J. A. T. Machado, "Fractional control of heat diffusion systems," *Nonlinear Dynamics*, vol. 54, no. 3, 2008.
- B. M. Vinagre, I. Petras, P. Merchan, and L. Dorcak, "Two Digital Realizations of Fractional Controllers: Application to Temperature Control of a Solid," in *Proceedings of the European Control Conference 2001*, Porto, Portugal, 2001, pp. 1765-1767.
- R.L. Bagley and P.L. Torvik, "On the fractional calculus models of viscoelastic behaviour," *Journal of Rheology*, vol. 30, pp. 133-155, 1986.
- P. Arena, R. Caponetto, L. Fortuna, and D. Porto, *Nonlinear Noninteger Order Circuits and Systems - An Introduction*. Singapore: World Scientific, 2000.
- H. W. Bode, *Network Analysis and Feedback Amplifier Design.*: Tung Hwa Company, 1949.
- G. E. Carlson and C. A. Halijak, "Approximation of fractional capacitors  $(1/s)^{(1/n)}$  by a regular Newton process," *IEEE Trans. on Circuit Theory*, vol. 11, no. 2, pp. 210-213, 1964.
- A. Charef, "Modeling and Analog Realization of the Fundamental Linear Fractional Order Differential Equation," *Nonlinear Dynamics*, vol. 46, pp. 195-210, 2006.
- M. Nakagava and K. Sorimachi, "Basic characteristics of a fractance device," *IEICE Trans. fundamentals*, vol. E75-A, no. 12, pp. 1814-1818, 1992.
- S. Westerlund and L. Ekstam, "Capacitor theory," *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 1, no. 5, pp. 826-839, October 1994.
- M. F. Silva, J. A. T. Machado, and A. M. Lopes, "Fractional Order Control of a Hexapod Robot," *Nonlinear Dynamics*, vol. 38, pp. 417-433, 2004.
- Y. Rossikhin and M. Shitikova, "Applications of fractional calculus to dynamic problems of linear and nonlinear hereditary mechanics of solids," *Appl. Mech. Rev.*, vol. 50, pp. 15-67, 1997.
- B. M. Vinagre, Y. Q. Chen, and I. Pětrás, "Two direct Tustin discretization methods for fractional-order differentiator/integrator," *J. Franklin Institute*, vol. 340, pp. 349-362, 2003.

- Ch. Ch. Tseng, "Design of FIR and IIR fractional order Simpson digital integrators," *Signal Processing*, vol. 87, pp. 1045-1057, 2007.
- K. B. Oldham and J. Spanier, *The Fractional Calculus*. New York: Academic Press, 1974.
- R. Metzler and J. Klafter, "The random walks guide to anomalous diffusion: A fractional dynamic approach," *Phys. Rep.*, vol. 339, no. 1, pp. 1-77, 2000.
- F. Metzler, W. Schick, H. G. Kilian, and T. F. Nonnenmacher, "Relaxation in filled polymers: A fractional calculus approach," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 7180-7186, 1995.
- M. S. Tavazoei and M. Haeri, "A necessary condition for double scroll attractor existence in fractional - order systems," *Physics Letters A*, vol. 367, pp. 102-113, 2007.
- M. S. Tavazoei and M. Haeri, "Chaos control via a simple fractional-order controller," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 798-807, 2008.
- Y. Q. Chen, "Ubiquitous Fractional Order Controls?," in *The Second IFAC Symposium on Fractional Derivatives and Applications*, Porto, Portugal., 2006.
- O. Diekmann and H. Heesterbeek, *Mathematical Epidemiology of Infectious Diseases*.: John Wiley and Sons, 2000.
- T Kostova, "Persistence of viral infections on the population level explained by an immunoepidemiological model," *Math. Biosci.*, vol. 206, no. 2, pp. 309-319, 2007.
- K. S. Miller and B. Ross, *An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations*. New York: Wiley, 1993.
- G. Samko, A. Kilbas, and O. Marichev, *Fractional Integrals and Derivatives: Theory and Applications*. Amsterdam: Gordon and Breach, 1993.
- F. Mainardi, Singapore: World Scientific Publishing Company, 1994, pp. 246-251.
- F. Mainardi, Wien: Springer-Verlag, 1997, pp. 291-348.
- I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*. New York: Academic Press, 1999.
- M. Axtell and E. M. Bise, "Fractional calculus applications in control systems," in *Proc. of the IEEE*, New York, 1990, pp. 563-566.
- R. L. Magin, "Fractional calculus in bioengineering," *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 32, pp. 1-104, 2004.
- G. M. Zaslavsky, *Hamiltonian Chaos and Fractional Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- A. A. Kilbas, H. M. Srivastava, and J. J. Trujillo, *Theory and Applications of Fractional Differential Equations*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- B. Bonilla, M. Rivero, L. Rodríguez-Germá, and J. J. Trujillo, "Fractional differential equations as alternative models to nonlinear differential equations," *Appl. Math. Comput.*, vol. 187, no. 1, pp. 79-88, 2007.

- F. Brauer and J. A. Nohel, *Qualitative Theory of Ordinary Differential Equations*, 1989th ed. Inc, Newyork, 1969.
- E A Coddington and N Levinson, *Theory of Ordinary Differential Equations*. New York: McGraw-Hill, 1955.
- L J S Allen, *An Introduction to Mathematical Biology.*, 2007, ISBN 10: 0-13-035216-0.
- J Hale and H Koçak, *Dynamics and Bifurcations*. New York: Springer-Verlag, 1991.
- R. Gorenflo and F. Mainardi, *Fractional calculus: Integral and differential equations of fractional order*, in: A. Carpinteri, F. Mainardi (Eds.), *Fractals and Fractional Calculus in Continuum Mechanics.*: Springer, Wien, 1997.
- E.M. El-Mesiry, A.M.A. El-Sayed, and H.A.A. El-Saka, "Numerical methods for multi-term fractional (arbitrary) orders differential equations," *Appl. Math. Comput.*, vol. 160, no. 3, pp. 683–699, 2005.
- A.M.A. El-Sayed and F.M. Gaafar, "Fractional order differential equations with memory and fractional-order relaxation oscillation model," (*P.U.M.A*) *Pure Math. Appl.*, vol. 12, 2001.
- D. Matignon, "Stability results for fractional differential equations with applications to control processing," *Comput. Eng. Sys. Appl.* 2, vol. 963, 1996.
- I. Podlubny, *Fractional Differential Equations.*: Academic Press, 1999.
- A Pugliese and A Gandolfi, "A simple model of pathogen-immune dynamics including specific and non-specific immunity," *Math. Biosci.*, vol. 214, pp. 73–80, 2008.
- A J Lotka, *Elements of physical biology*. Baltimore: Williams and Wilkins, 1925.
- V Volterra, "Fluctuations in the abundance of a species considered mathematically," *Nature*, vol. 118, pp. 558–560, 1926.
- L Edelstein-Keshet, *Mathematical models in biology*. New York: The Random House/Birkhäuser, 1988.
- R M May, "Models for two interacting populations," *Theoretical ecology: principles and applications*, pp. 49-70, 1976.
- R. E. Kooij and A. Zegeling, "A Predator-Prey Model with Ivlev's Functional Response," *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, vol. 198, no. 93, pp. 473-489, 1996.
- R M May, "Limit cycles in predator-prey communities," *Science*, vol. 177, pp. 900-902, 1972.
- M P Hassell, *The Dynamics of Arthropod Predator-Prey systems*. Princeton: Princeton University Press, 1978.
- A. Pugliese and A. Gandolfi, "A simple model of pathogen-immune dynamics including specific and non-specific immunity," *Math. Biosci.*, vol. 214, pp. 73–80, 2008.
- Bahatdin Daşbaşı, Bazı Bakteriyel Patojenlerin Matematiksel Modelleri ve Uygulamaları, Ocak 2016.

- J E Marsden and M McCracken, "The Hopf Bifurcation and Its Applications," *Applied Math. Sciences*, vol. 19, 1976.
- T C Gard and T G Hallam, "Persistence in food webs: I Lotka-Volterra food chains," *Bull. Math. Biol.*, vol. 41, pp. 877-891, 1979.
- J D Murray, *Mathematical Biology. I. An introduction*, 3rd ed. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 2002, vol. Vol. 17 of Interdisciplinary Applied Mathematics, Vol. 17 of Interdisciplinary Applied Mathematics.
- J D Murray, *Mathematical Biology. II: Spatial Models and Biomedical Applications*, 3rd ed. US: Springer-Verlag, 2003, vol. Vol. 18 of Interdisciplinary Applied Mathematics.
- F. R. Gantmacher, *The Theory of Matrices*. New York: Chelsea Pub. Co., 1954.
- Bahatdin Daşbaşı, İlhan Öztürk, and Fatma Özköse, "Mathematical Modelling of Bacterial Competition with Multiple Antibiotics and its Stability Analysis," *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol. 6, no. 2, pp. 299-306, 2016.
- Zaid M. Odibat, "Analytic study on linear systems of fractional differential equations," *Computers and Mathematics with Applications*, vol. 59, pp. 1171-1183, 2010.
- Weihua Deng, "Analysis of Fractional Differential Equations with Multi-Orders," *Fractals*, vol. 15, no. 173, pp. 173-182, 2007.
- Bahatdin Daşbaşı and Teslima Daşbaşı, "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*, vol. 6, no. 70, pp. 78-83, 2017.
- Bahatdin Daşbaşı and İlhan Öztürk, "Mathematical modelling of bacterial resistance to multiple antibiotics and immune system response," *SpringerPlus*, vol. 5, no. 408, pp. 1-17, 2016.
- A. M. A. El-Sayed, E. M. El-Mesiry, and H. A. A. El-Saka, "On the fractional-order logistic equation," *AML*, vol. 20, pp. 817-823, 2007.
- E. B. Vinberg, *A course in algebra*. Providence, R.I.: American Mathematical Society, 2003.
- D. E. Simith and M. L. Latham, *The Geometry of Rene Descartes with a facsimile of the first edition*. Dover, New York, 1954.
- Ömer R. Erzen, "Cebirsel Bir Denklemin Kökleriyle Katsayıları Arasındaki İlişkinin İncelenmesi," *Çukurova Üniversitesi Adana*, 2008.
- A. B. Kujel, *Irticalen Matematik*.: Vişa Şkola, 1983.



---

# İstatistik Çalışmaları

---





# SONRADAN TABAKALAMA VE TARAMA YÖNTEMİ: 2008 TÜRKİYE NÜFUS VE SAĞLIK ARAŞTIRMASI VERİSİNE UYGULAMASI

## POST-STRATIFICATION AND RAKING: APPLICATION TO THE TURKISH DEMOGRAPHIC AND HEALTH SURVEY 2008

Aylin ALKAYA<sup>1</sup>

### ÖZET

Örnekleme araştırmalarında tahminlerin kalitesini arttırmak için veriye ağırlıklandırma uygulanır. Ağırlıklandırma, örnekleme ve örnekleme dışı hataları düzeltmek, tahminlerin etkinliğini arttırmak için araştırma verisine uygulanır. Sonradan tabakalama ve tarama iyi bilinen ve çokça kullanılan ağırlıklandırma yöntemleridir. Bu yöntemlerin amacı kapsanmamayı ve yanıtlamamadan kaynaklanan yanı gidermek ve araştırma tahminlerinin doğruluğunu güçlendirmektir. Sonradan tabakalama ve tarama yöntemlerinde ağırlıklar, yardımcı değişkenlere dayalı oluşturulan sınıflamalardaki kitle ve örnek çaplarına dayalı belirlenir. Sonradan tabakalama (örnek seçiminden sonra yapılan tabakalama) amacı örnekten derlenen bilgilere göre kitleyi homojen tabakalara ayırmaktır. Tabakalar ilgili değişkene göre homojen olduğunda tahminlerin doğruluğunda artış sağlar. Tarama, örnekleme araştırmalarında iki veya daha fazla sayıda yardımcı değişkene dayalı oluşturulan çapraz sınıflamalar yapılması durumunda yaygın kullanılan bir ağırlıklandırma yöntemidir. Çapraz sınıflamalardaki göze kitle çapları bilinmiyor ve yalnızca marjinal kitle çapları biliniyorken sonradan tabakalama yerine kullanılabilir alternatif bir yöntem tarama olarak adlandırılır. Bu çalışmada sonradan tabakalama ve tarama yöntemlerine yer verilmiştir. Sonradan tabakalama ve tarama yöntemleri Horvitz Thompson ve Hájek yapısında incelenmiştir. Çalışmada 2008 Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırması verileri kullanılarak sonradan tabakalama ve tarama yöntemiyle elde edilen parametre tahminlerinin duyarlılıkları araştırılmıştır. Araştırma sonuçlarına bakıldığında sonradan tabakalama ve tarama yönteminde Hájek yapısındaki tahmin edicilerin varyansının Horvitz Thompson yapısındaki tahmin edicilerin varyansından daha küçük çıktığı görülmüştür. Yöntemlerle ağırlıkların kullanılmasının etkisi varyans şişme faktörüne dayalı araştırılmıştır. Tarama ağırlıklarının varyans şişme faktörü değeri sonradan tabaka ağırlıklarınınkinden daha düşük değerli olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Ağırlıklandırma, sonradan tabakalama, tarama, Horvitz Thompson tahmin edicisi, Hájek tahmin edicisi

1 Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi İşletme bölümü Sayısal Yöntemler Anabilim Dalı 50300 Nevşehir, Türkiye, aylin@nevsehir.edu.tr

## ABSTRACT

In sample surveys to improve the quality of the estimates weighting is applied to the data. Weighting is applied to the survey data to adjust sampling and non-sampling errors, to increase the efficiency of estimators. Poststratification and raking are well known and frequently used weighting methods. Poststratification and raking are often used to reduce the variance of the estimates and to reduce bias due to coverage errors or nonresponse. Poststratification and raking are used to improve the precision of survey estimators when categorical auxiliary information is available from sources outside the survey. The aim of the poststratification (stratification after selection of the sample) is to classify the population into homogenous strata depending on the information gathered from the sample. When the strata are homogenous depending on the interest variable poststratification improves the precision of the estimators. In sample surveys raking is a widespread used weighting method in the constitution of cross classifications depending on two or more auxiliary variables. When cell population totals are not known and only marginal population totals are known an alternative method instead of poststratification is called raking. The aim of this study is to examine the precision of parameter estimations depending on the poststratification and raking methods with the Turkish Demographic and Health Survey 2008. According to the survey results, it is observed that the variance of the Hájek type estimators is less than Horvitz Thompson type estimators and the variance of raking estimator is less than variance of poststratification estimator. The effect of using weights by methods examined with variance inflation factor. The variance inflation factor of raking weights is found to be smaller than poststratification weights.

Keywords: Weighting, poststratification, raking, Horvitz Thompson estimator, Hájek estimator

## GİRİŞ

Örneklem araştırmalarında tahminlerin kalitesini arttırmak için bazı ağırlıklandırma türleri yürütülür. Veriye ağırlıklar uygulamanın amacı seçim olasılıklarındaki farklılıkları denkleştirmek, birim yanıtlanmayı telafi etmek, kitlenin kapsanmaması durumunda ortaya çıkabilecek yanı, incelenmekte olan kitle ile örneklem arasındaki farklılıkların etkilerini azaltmak ve araştırma tahminlerinin kitlenin tamamını temsil edecek nitelikte olmasını sağlamaktır.

Yanıtlanmama ve kapsanmama sorununu gidermek için çeşitli ağırlıklandırma yöntemleri kullanılır. Geniş çapta yardımcı bilgiyi kullanan yöntemlerin kullanımında artış ve teorik gelişmeler vardır. Yardımcı değişken(ler) e ilişkin kitle hakkında yeterli bilgi varsa ağırlıklandırma yöntemleriyle gözlemlere ağırlıklar uygulanarak parametre tahminlerinin etkinliği artırılabilir. Araştırmalarda ağırlıkların tespit edilmesi ilgilenilen değişken  $y_i$ 'ye bağlı değildir, yalnızca yardımcı değişken(ler)e bağlıdır (Betlehem ve Keller, 1987).

Ağırlıklandırma yardımcı bilgi kullanıma dayalıdır. Yardımcı değişken bilgisi olmadığında kapsanmama sorununu veya yanıtlanmamayı gidermek için ağırlıklandırma yapılamaz. Yardımcı değişkenlerin seçimi yardımcı değişkenlerin yanıt oranlarıyla ve araştırma değişkenleriyle olan ilişkilerine dayalı yapılabilir.

Kitle dağılımı bilinen yardımcı bilgi araştırmada ölçülen değişkenler kümesidir. Yardımcı değişkenin kitle dağılımını örnek dağılımıyla kıyaslayarak örneğin kitlenin iyi bir temsili sağlanmaya çalışılır. Yardımcı bilgi düzeltme ağırlıklarını hesaplamak için kullanılır. Ağırlıklar yanıtlayan birimler verisine uygulanır. Eğer farklı yardımcı değişkenlere dayalı olarak örneğin temsili sağlanırsa ve bu değişkenlerin araştırma konusuyla güçlü bir ilişkisi varsa (ağırlıklandırılmış) örnek de araştırma konularına dayalı olarak (yaklaşık) temsili olur ve böylece kitle karakteristiklerinin tahmini daha doğru yapılır.

Sonradan tabakalama, tarama ağırlıklandırma yöntemleri olarak kullanılmaktadır. Sonradan tabakalama ve tarama kitlenin kapsanmaması durumunda ortaya çıkabilecek yanı ve örnek ile kitle arasındaki diğer ayrılıkları gidermek amacıyla araştırma verisine uygulanır. Kitle parametreleri gerçeğe daha yakın tahmin edilmeye çalışılır (Verma, 2007).

Araştırmaların tümünde soru düzeyinde, birim düzeyinde veya her iki düzeyde yanıtlanamayla karşılaşılır. Yanıtlamamadan kaynaklanabilecek potansiyel yanı gidermek için uygulanan genel bir yaklaşım örnekleme (veya tasarım) ağırlıklarını düzeltmektir, dolayısıyla yanıtlan birimler yanıt vermemiş birimleri de temsil etmiş olur. Yanıtlamama yanını azaltmada sıkça kullanılan yöntemler sonradan tabakalama ve taramadır. Gözlenen tüm birimlere bir ağırlık atanır ve kitle karakteristiklerinin tahmin edicileri yalnızca gözlemlerin kullanılması yerine ağırlıklandırılmış gözlemlerin uygulanmasıyla elde edilir (Bethlehem ve Kersten 1985). Sonradan tabakalama ağırlıkları tahminlerin çok daha doğru kitle toplamalarına izin verir, yanıtlamama yanını azaltır ve duyarlılığı artırır. Sonradan tabakalama kitle ağırlıkları biliniyorsa yanıtlamama yanında düzeltme sağlarken, çerçeve kapsanmama sorununun çözülmesinde de düzeltmeler sağlar.

Sonradan tabakalama ve tarama ağırlıkları veriye yürütülen diğer ağırlıklandırma türlerinden sonra uygulanır. Ağırlıkları hesaplayabilmek için örnek verisinin kıyaslanabileceği yardımcı veri kümesine ihtiyaç vardır. Sonradan tabakalama ve tarama yöntemleriyle kitlenin bilinen çeşitli tabakaları (demografik özellikler yaş grupları veya cinsiyet dağılımı gibi) oluşturularak örnek verisi kitlenin parametrelerine daha uygun hale getirilmeye çalışılır. Bu ağırlıklar tahminlerin çok daha doğru kitle toplamalarına izin verir, yanıtlamama yanını azaltır ve duyarlılığı artırır.

Horvitz Thompson (HT) ve Hájek (HA) tahmin edicisinin her ikisi de kolay uygulanabilir ve istenilen istatistiksel özellikleri taşıyor olmaları nedeniyle araştırma tahminlerindeki kullanımları uzun geçmişe dayanmaktadır (Opsomer, 2008). Ancak uygulamalı araştırmalarda Hájek tahmin edicilerinin yaygın, Horvitz-Thompson tahmin edicilerin nadir kullanılıyor olduğu görülmektedir (Hulliger, 1999). Kalton (1983), Kish (1992), Hulliger (1999), Gelman (2007), daha başka yazarlar, ORC Macro (1996), DHS (2005), TMSD (2006) gibi çalışmalar ve SPSS yazılım programı uygulamalı araştırmalar için Hájek tahmin edicilerinin kullanımını önermişlerdir. Hájek (ağırlıklandırılmış) tahmin edici kullanılması hesaplama kolaylığı açısından daha avantajlıdır. Mesela, ağırlıklandırılmış veriler için standart yazılım programlarına başvurulabilmektedir (Kalton, 1983). Smith (1991) karmaşık örnekleme tasarımlarında sonradan tabakalama için HA tahmin edici kullanımını önermiştir.

Bu çalışmada ağırlıklandırma yöntemleri olarak da kabul edilen sonradan tabakalama ve tarama yöntemleri incelenmektedir. Yöntemler Horvitz Thompson ve Hájek tahmin edicileri yapısında ele alınmaktadır. Ampirik bir uygulama ile yöntemler ile belirlenen kitle ortalamasının tahminleri yapılmaya çalışılarak elde edilen tahmin edicilerin varyans tahminleri kıyaslanarak duyarlılıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Yöntemlerle ağırlıkların kullanılmasının etkisi varyans şişme faktörü ( $VIF$ ) ile belirlenmeye çalışılmıştır.

## Sonradan Tabakalama

Tabakalı örnekleme yöntemi yapılabilmesi için her bir tabakadaki kitle çaplarının ve hangi birimin hangi tabakaya ait olduğunun tabakalama öncesinde biliniyor olması gerekir. Tabakaların kendi içinde homojen, kendi aralarında ise heterojen yapıda olması istenir. Bir birimin hangi tabakaya ait olduğu örnekleme yapıldıktan sonra ancak belirlenebiliyorsa tabaka sonradan tabaka olarak adlandırılır (Guy, 1979).

Toplumsal araştırmalarda uygun nüfus sayım bilgisi oldukça büyük alt gruplarda mevcuttur ama birey düzeyinde çok nadir bilgi mevcut olur dolayısıyla tabakalama genellikle bireylerin coğrafik kümelerine uygulanır ve duyarlılıkta kayıp oluşur. Kişilerin yanıtlarının tabakalama için örnekleme öncesinde birim düzeyinde hiç biri mevcut olmayan yaş, cinsiyet, meslek, eğitim ve benzer faktörlere göre değişmesi beklenebilir. Eğer örnekleme seçiminden sonra birimler bu faktörlere göre sınıflandırılırsa, bu tahminler bir araya getirildiğinde bir toplam kitle tahminini sağlar ve bu basit işlem sonradan tabakalama veya seçim yapıldıktan sonra tabakalamadır.

Tabaka oluşturulurken ilgilenilen değişkenle (araştırılacak özellik) güçlü ilişkili olan yardımcı değişkenlerin kullanılması tercih edilir. İlişki yeteri kadar güçlü ise, araştırılacak özelliğin ağırlıklandırılmış örneklem dağılımı kitle dağılımına uyacaktır.

Göze oranlarını kullanarak bir örnekleme sekiz yaş grubu, altı gelir grubu ve dört coğrafi bölge düzeyinde tabakalamak 192 (8 x 6 x 4) farklı göze ağırlıklarını hesaplamayı gerektirir. Göze sayısı çok fazla, örnekleme yer alan gözelerdeki birim sayısı çok az veya göze çapları değişken olduğunda göze kitle toplamları bilinmesine karşın sonradan tabakalama ağırlıkları çok değişken hal alabilir. Bununla birlikte, bazı gözeler boş olabilir, bu durumda sonradan tabakalama yapılamazken, bu gibi durumlarda sonradan tabakalamaya alternatif olacak yöntemleri tercih etmek daha iyi olacaktır. Çok boyutlu bir tabloyla temsil edilmekte olan ayrıntılı bir ilişki farklı ağırlıklandırma yöntemlerine başvurularak ele alınabilir. Önerilen yöntemlerden biri de tarama yöntemidir.

Basit tesadüfi örnekleme ve t abakalı örnekleme tasarımlarında sonradan tabakalama yöntemi ele alınacaktır. Kitle ortalaması ve kitle toplamı parametrelerinin HT ve HA tahmin edicisi yapıları verilecektir. Sonradan tabakalama ağırlıklarının nasıl hesaplandığı ve ağırlıkların gözlem değerlerine atanması incelenecektir.

$U$ , kitleyi  $N$  sayıda  $u_1, u_2, \dots, u_N$  birimlerinden oluşuyor olsun.  $y$  ilgilenilen değişken ve  $x$  yardımcı değişken olsun.  $N$  çaplı sonlu bir kitleden belirlenen bir örnekleme yöntemiyle yerine koymaksızın alınan  $n$  çaplı örneklem,  $x$  yardımcı değişkenine göre sonradan tabakalara ayrılıyor olsun.

$N_1, N_2, \dots, N_K$  sonradan tabaka çapları dışsal kaynaklardan biliniyordur ve  $n_1, n_2, \dots, n_K$  sonradan tabaka örneklem çapları ise örneklem seçimi yapıldıktan sonra belirlenebilmektedir. Sonradan tabakalamada yerine koymaksızın basit tesadüfi örnekleme tasarımında  $f_k = n_k / N_k$ ,  $k$  inci sonradan tabaka örnekleme kesridir ve sonradan tabakalama ağırlığı  $W_k = 1 / f_k = N_k / n_k$  ile tanımlanabilir.

$N$  birimlerinin sonlu kitleyi bilinen  $N_K$ , çapları ile bilinmeyen sonradan

tabaka toplamlarının  $Y_K = \sum_{k=1}^{N_K} y_k$  ve ortalamalarının  $\bar{Y}_K = Y_K / N_K$ ,  $K$  sonradan tabakalarını içerir,  $k = 1, \dots, K$ .

Kitle ortalaması  $\bar{Y} = \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{N_k} y_k / N$  iken kitle ortalamasının sonradan tabakalama tahmin edicisi

$$\bar{y}_s = \sum_{k=1}^K \frac{N_k}{N} \bar{y}_k = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} W_k y_k \quad (1)$$

bir Horvitz Thompson (1952) (HT) yapısındadır.

Yerine koymaksızın basit rasgele tasarımda tüm  $k$  için  $n_k$  tabaka örneklem çapları sıfır olmadığında ve yardımcı değişken ilgilenilen değişkenle ilişkili olması koşulu altında sonradan tabakalama tahmin edicisi yansızdır.

Eğer  $n$  yeteri kadar büyükse,  $\bar{y}_{post}$ 'un yaklaşık varyansı, yerine koymaksızın basit tasarım için (Ardilly ve Tille, 2006):

$$V(\bar{y}_s) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \left\{ \frac{N_k}{N} S_{\#}^2 \right\} + \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^K \left\{ \left(1 - \frac{N_k}{N}\right) S_{\#}^2 \right\} \quad (2)$$

ve tahmini

$$\hat{V}(\bar{y}_s) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{1}{n} \sum_{k=1}^K \left\{ \frac{N_k}{N} s_{\#}^2 \right\} + \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{1}{n^2} \sum_{k=1}^K \left\{ \left(1 - \frac{N_k}{N}\right) s_{\#}^2 \right\} \quad (3)$$

Burada

$$S_{\#}^2 = \frac{1}{N_k - 1} \sum_{i=1}^{N_k} (y_k - \bar{Y}_k)^2$$

ve

$$s_{\#}^2 = \frac{1}{n_k - 1} \sum_{i=1}^{n_k} (y_k - \bar{y}_k)^2 .$$

Hájek (1971) kitle ortalaması için ağırlıklandırılmış bir tahmin edici önermiştir.

$$\bar{y}_H = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\pi_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{\pi_i}}$$

$$\bar{y}_H = \frac{\sum_{i=1}^n W_i y_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (4)$$

Hájek tahmin edicisi iki HT tahmin edicisi oranı olarak tanımlanmıştır.

Burada  $\pi_i$   $i$  inci birim seçim olasılığı,  $W_i = 1/\pi_i$  örnekleme ağırlığıdır.  $\bar{y}_H$  yansız bir tahmin edici değildir ancak Särndal (1980) asimptotik olarak yansız bir tahmin edici olduğunu göstermiştir.  $\bar{y}_H$  doğrusal değildir ve asimptotik yansızdır dolayısıyla kesin bir varyans eşitliği verilememektedir.

Yerine koymaksızın basit rastgele tasarımla sonradan tabakalama tahmin edicisi için Hájek (HA) yapısındaki tahmin edici,

$$\bar{y}_{H,s} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} W_k y_k}{\sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^{n_k} W_k} \quad (5)$$

### Tabakalı Tesadüfi Örneklemede Sonradan Tabakalama

Tabakalı örnekleme yöntemiyle  $N$  çaplı kitle kendi içinde homojen  $N_1, N_2, \dots, N_H$  çaplı tabakalara ayrılmış ve her bir tabakadan sırasıyla  $n_1, n_2, \dots, n_H$  çaplı örneklemeler basit tesadüfi örneklemeyle seçilmiş olsun.

Cervantes ve Brick (2009) sonradan tabakalama tahmin edicisini

$$\bar{y}_{b,s} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^K \sum_{h=1}^H \frac{N_h N_k}{n_h \hat{N}_k} \hat{Y}_k \quad (6)$$



olarak önermiştir. Burada  $d_i$ , seçim olasılığının tersi;  $N_k = (N_1, \dots, N_k, \dots, N_K)$ ,  $K$  sonradan tabaka için bilinen kitle toplamlarıdır;  $\hat{N}_k = \sum_{i \in S_k} d_i$ ,  $N_k$  toplamının örneklem tahmini;  $N$ , kitle toplamı öyle ki  $N = \sum_k N_k$  ve

$\hat{Y}_{b,s} = \sum_{i=1}^{n_{b,s}} y_{hki}$ . Tabakala tasarımında regresyon tahmin edicisinin genel varyans denklemini kullanarak  $\bar{y}_{b,s}$ 'nin yaklaşık varyansı

$$V(\bar{y}_{b,s}) \approx \frac{1}{N^2} \sum_{k=1}^K \sum_{h=1}^H \frac{N_h^2}{n_h} \frac{N_k}{N_h} \{S_k^2 + (\bar{Y}_k - \bar{Y}_k)^2\} \quad (7)$$

olarak tanımlanabilir. Burada  $N_k / N_h$  h'nci tabaka k'nci sonradan tabaka kitle oranı ve  $S_k^2 = \sum_{i \in k} (y_i - \bar{Y}_k)^2 (N_k - 1)^{-1}$  h'nci tabaka k'nci sonradan tabaka gözeleri için kitle varyansıdır. Kitle ortalamasının sonradan tabakalama tahmin edicisi varyans tahmini

$$\hat{V}(\bar{y}_{b,s}) \approx \frac{1}{N^2} \sum_{k=1}^K \sum_{h=1}^H \frac{N_h^2}{n_h} \frac{N_k}{N_h} \{s_k^2 + (\bar{y}_k - \bar{y}_k)^2\} \quad (8)$$

$s_k^2 = \sum_{i \in k} (y_i - \bar{y}_k)^2 (n_k - 1)^{-1}$  h'nci tabaka k'nci sonradan tabaka gözeleri için örneklem varyansıdır.

Tabakalı örneklemede kitle ortalamasının Hájek yapısında sonradan tabakalama tahmin edicisi

$$\bar{y}_{b,s,H} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} W_k W_h y_{hki}}{\sum_{k=1}^K \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} W_k W_h} \quad (9)$$

## Tarama

Tarama, sonradan tabakalama için birden çok sayıda tabakalama değişkeni varken ve yalnızca marjinal kitle toplamları biliniyorken kullanılabilen bir ağırlıklandırma yöntemidir. Sonradan tabakalama gibi örneği hedef kitle hakkında bilinene uydurmaya çalışır. Tarama örneklem verisini bilinen marjinal kitle çaplarına yinelemeli olarak orantılama işlemidir (Oh ve Scheuren 1978). Yineleme orantılı uyum, tarama işleminin basit yinelemesidir (Deming ve Stephan, 1940; Little, 1993). Yineleme orantılı uyum (iterative proportional fitting) yöntemi ilk olarak Deming ve Stephan tarafından 1940 U.S. Nüfus Sayımından kitle ile örnek verisi arasındaki tutarlılığı sağlamanın bir yolu olarak önerilmiştir (Little, 1993).

İki sınıflandırma değişkeni üzerinden eğer yanıtlayıcıların  $n_{ij}$  tabaka örneklem çaplarının hiç biri boş değil ve tabaka kitle çaplarının  $N_{ij}$  tümü biliniyorsa,  $y$  ilgilenilen değişken toplamını tahmin etmede sonradan tabakalama tekniği kullanılabilir. Bu koşullardan en az birinin sağlanmamış olması halinde, sonradan tabakalama yöntemi kullanılamaz. Eğer yalnızca  $N_i$  ve  $N_j$  marjinal kitle toplamları biliniyorsa yineleme yöntemi olan tarama yöntemi kullanılması önerilir (Oh ve Scheuren, 1983). Bu yöntemle marjinal ağırlıklar başarılı bir şekilde kullanılarak göze ağırlıkları için değişmez tahminler elde edilmeye çalışılır (Holt ve Eliot 1991).

Tarama bir tekrarlı orantılı uyum işlemi olup ilk olarak, örneklem satır toplamları kitle satır toplamlarına uymaya zorlanır; sonra örneklem düzeltilmiş sütun toplamları kitle sütun toplamlarına uymaya zorlanır; daha sonra örneklem satır toplamları uydurulabilmek için yeniden düzeltilir ve yakınsama sağlanana kadar devam edilir (Ireland ve Kullback 1968).

Araştırma örneklem verisi  $x_1$  ve  $x_2$  gibi iki yardımcı değişkene göre çapraz sınıflandırılıyor olsun.  $x_1$  değişkeninin  $K$  sayıda kategorisi ve  $x_2$  değişkeninin  $S$  sayıda kategorisi varken  $x_1$  ve  $x_2$  'ye göre çapraz sınıflama  $K \times S$  sayıda gözeden oluşur. Çapraz sınıflamaya ilişkin kitle ve örneklem çaplarının gösterimleri aşağıda Tablo 1'de verilmiştir.

Örneklem verisinde  $n_k$  göze çapları tüm  $k = 1, \dots, K$  ve  $s = 1, \dots, S$  gözeleri için biliniyordur. Kitle marjinal toplamlarından  $N_k$ , satır marjinal toplamları tüm  $k = 1, \dots, K$  için ve  $N_s$ , sütun marjinal toplamları tüm  $s = 1, \dots, S$  için bilinmektedir.

Tablo 1

$x_1$  ve  $x_2$  değişkenlerine dayalı çapraz tablo göze kitle ve örneklem çaplarının gösterimi

KİTLE ÇAPLARI								
		$x_2$						
		1	2	...	$s$	...	$S$	Toplam
$x_1$	1	$N_{11}$	$N_{12}$	...	$N_{1s}$	...	$N_{1S}$	$N_{1.}$
	2	$N_{21}$	$N_{22}$	...	$N_{2s}$	...	$N_{2S}$	$N_{2.}$
	...	.	.	.	.	.	.	.
	...	.	.	.	.	.	.	.
	$k$	$N_{k1}$	$N_{k2}$	.	$N_{ks}$	.	$N_{kS}$	$N_{k.}$
	...	.	.	.	.	.	.	.
	$K$	$N_{K1}$	$N_{K2}$	...	$N_{Ks}$	...	$N_{KS}$	$N_{K.}$
Toplam	$N_{.1}$	$N_{.2}$	...	$N_{.s}$	...	$N_{.S}$	$N$	

ÖRNEKLEM ÇAPLARI								
		$x_2$						
		1	2	...	$s$	...	$S$	Toplam
$x_1$	1	$n_{11}$	$n_{12}$	...	$n_{1s}$	...	$n_{1S}$	$n_{1.}$
	2	$n_{21}$	$n_{22}$	...	$n_{2s}$	...	$n_{2S}$	$n_{2.}$
	...	.	.	.	.	.	.	.
	...	.	.	.	.	.	.	.
	$k$	$n_{k1}$	$n_{k2}$	.	$n_{ks}$	.	$n_{kS}$	$n_{k.}$
	...	.	.	.	.	.	.	.
	$K$	$n_{K1}$	$n_{K2}$	...	$n_{Ks}$	...	$n_{KS}$	$n_{K.}$
Toplam	$n_{.1}$	$n_{.2}$	...	$n_{.s}$	...	$n_{.S}$	$n$	

Tarama yöntemi  $N_k$  kitle göze toplamalarının örneklem üzerinden tahminini,  $N_k$  satır ve  $N_s$  sütun marjinal kitle dağılımlarını birbirini izleyen adımlarla ardı ardına sağlamak için  $n_k$  örneklem çaplarının yinleme orantılı uyumudur. Tarama yöntemiyle belirlenen nihai son  $k$  ıncı satır ve  $s$  inci sütun göze toplamı tahmini değerleri  $\tilde{N}_k$  ile gösterilebilir.

Yöntemin uygulanmasına öncelikli olarak, tüm gözeler için,

$$N_k^{(0)} = \hat{N}_k = n_k$$

tanımlaması yapılmasıyla başlanır. Daha sonra, birbiri ardınca satırlar ve sütunlar  $t = 1, 2, 3, \dots$  adımlarında,  $k = 1, \dots, K$  ve  $s = 1, \dots, S$  gözeleri için,

$$N_k^{(2t-1)} = N_k^{(2t-2)} \frac{N_{.k}}{\sum_{s=1}^S N_k^{(2t-2)}}$$

$$N_k^{(2t)} = N_k^{(2t-1)} \frac{N_{.s}}{\sum_{k=1}^K N_k^{(2t-1)}}$$

düzeltilir. Düzeltilmiş satır ve sütun marjinal toplamları kitle satır ve sütun marjinal toplamlarına yakınsayana kadar yineleme sürdürülür (Ardilly ve Tillé, 2006).

Her bir adım bir önceki adımın sonuçlarıyla başlar, tüm denklemler eş zamanlı olarak istenilene yakın olduğunda yani,  $\tilde{N}_k$  'ler için,

$$\sum_{s=1}^S \tilde{N}_k = N_{.k}$$

$$\sum_{k=1}^K \tilde{N}_k = N_{.s}$$

sağlandığında işlem sonlandırılır.  $\tilde{N}_k$  'ler,  $k$  ıncı satır  $s$  inci sütun için son adımda elde edilen göze toplamı değeridir.  $n_k$  'ler sıfır değerlerinden oluşmamışsa algoritma hızla yakınsama gösterecektir.

Tarama ile elde edilen  $\tilde{N}_k$  tahmin edicisinin asimptotik olarak yansız, normal dağılımlı ve minimum varyanslı olduğu belirlenmiştir.  $\tilde{N}_k$  , en iyi asimptotik yansız normal (Best Unbiased Normal) tahmin edicilerdir (Oh ve Scheuren, 1983).

Kitle ortalamasının tahmin edicisi,

$$\bar{y}_t = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{n_k} W_k^t y_{ksi} \quad W_k^t = \frac{\tilde{N}_k}{n_k} \quad (10)$$

şeklinde belirlenir.  $W_k^t$ ,  $k$  inci satır  $s$  inci sütun tarama ağırlığıdır,  $k = 1, \dots, K$ ,  $s = 1, \dots, S$ .

ve  $\bar{y}_t$  Horvitz Thompson yapısında tahmin edicidir. BTÖ de kitle ortalamasının Hájek tahmin edicisi,

$$\bar{y}_{t,H} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{n_k} W_k^t y_{ksi}}{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{n_k} W_k^t} \quad (11)$$

olarak elde edilir.

Tarama oran tahmin edicisinin varyansı için Oh ve Scheuren (1987) yineleme tekniklerini uygulamış ve koşullu yaklaşımda verilen  $\underline{n}$  altında  $\hat{Y}_t$ 'nin koşullu varyansı,

$$V(\hat{Y}_t | \underline{n}) = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S n_k \left( \frac{\tilde{N}_k}{n_k} \right)^2 \left( 1 - \frac{n_k}{N_k} \right) V_k \quad (12)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada  $V_k$ ,  $ks$ -inci alt grubun kitle varyansıdır.

Tabakalı örneklemede kitle ortalamasının tahmin edicisi Hájek yapısına dayalı belirlenir ve (13) denkleminle aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{y}_{t,H} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhks} W_k^t W_h y_{hkisi}}{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhks} W_k^t W_h} \quad (13)$$

## Kitle Ortalaması Tahmin Edicileri için Genel Varyans Tahmini

$\theta = \bar{Y} = \sum_{i=1}^N y_i / N$  parametresi tahmin edilmek istenmektedir. Ancak, Horvitz Thompson tahmin edicisi (ters-olasılık ağırlıklandırması), Hájek tahmin edicisi, ağırlıklandırma yöntemleri uygulamada kullanılıyor olmalarına karşın, bu yöntemlerle belirlenen tahmin edicilerin varyans tahminlerinin formülasyonlarını vermek oldukça zordur.

Lu ve Gelman (2003), ağırlıklandırmanın çeşitli düzeylerinin yürütüldüğü araştırmalar için kitle ortalaması tahmin edicilerinin varyanslarının tahmini için genel bir varyans eşitliği tanımlamışlardır. Amaç farklı yapıdaki ağırlıklandırma düzeltmelerinin tümünü aynı genel bir gösterimle vermektir.

Ters olasılık ağırlıklandırmasının varyansını uygun bir şekilde hesaplayabilmek için ağırlıklandırılmış ortalamanın oran yapısı kabul edilmelidir:

$$\hat{\theta} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i y_i}{\sum_{i=1}^n W_i}. \quad (14)$$

Ağırlıklar normalleştirildiği durumda bu eşitliğin paydası 1 olur, ağırlıklar toplamı 1 olduğunda payda gereksiz olacaktır, ama genel oran isteğe bağlı belirlenen normalleştirilmemiş ağırlıklar ele alındığında faydalıdır (Lu ve Gelman, 2003). Ağırlıklar toplamı 1 olduğunda payda gereksiz olacaktır, ama genel oran isteğe bağlı belirlenen normalleştirilmemiş ağırlıklar ele alındığında faydalıdır.  $\hat{\theta}$  tahmin edicisi Hájek yapısında bir tahmin edici olup ağırlıklar normalleştirildiği durumda bu eşitliğin paydası 1 olur ve tahmin edici HT yapısında tahmin edici olarak ele alınır.

$\hat{\theta}$ 'nın varyansı,

$$\hat{V}(\hat{\theta}) = \sum_{i=1}^n W_i^2 (y_i - \hat{\theta})^2 \quad (15)$$

şeklinde tahmin edilebilir, varyans formülü belirlenirken  $\sum_{i=1}^n W_i = 1$  olacak şekilde ağırlıklar yeniden düzenlenir (Lu ve Gelman, 2003).

## Ağırlıklandırma Yöntemlerini Kıyaslamada Varyans Şişme Faktörü

Ağırlıklandırma yöntemleriyle veride düzeltmeler yapılırken ağırlıkların değişkenliğinde artışlar olmakta, dolayısıyla da araştırma tahminlerinin doğruluğunda azalma olmaktadır. Ağırlıklandırma yöntemlerini

kıyaslamada hesaplanan ağırlıkların değişkenlik ölçüsü olan  $VIF$ , varyans şişme faktörü (variance inflation factor) kullanılabilir (Kish, 1992; Kalton ve Flores-Cervantes, 2003).

$$VIF = n \frac{\sum_{j=1}^n W_j^2}{\left( \sum_{j=1}^n W_j \right)^2} \quad (16)$$

Burada,  $n$  örnek çapı ve  $W_j$  tahminde kullanılan  $j$  inci örnekleme birimi ağırlığıdır (toplam atanan ağırlıktır).  $VIF$ , ağırlıkların değişim katsayısı olarak da aşağıdaki gibi yazılabilir (DHS, 2005):

$$VIF = n \frac{\sum_{j=1}^n W_j^2}{\left( \sum_{j=1}^n W_j \right)^2} = 1 + \mathcal{C}^2(W_j) \quad (17)$$

$$\mathcal{C}^2(W_j) = \frac{n}{\sum_{j=1}^n W_j^2} \left\{ \sum_{j=1}^n W_j^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{j=1}^n W_j \right)^2 \right\} = \frac{\text{Ağırlıkların varyansı}}{(\text{Ağırlıkların ortalaması})^2}$$

### Ampirik Uygulama

Çalışmada Hacettepe Üniversitesi Nüfus Etütleri Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen 2008 Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırmasının (TNSA-2008) doğurgan yaşlardaki 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar verisi kullanılmıştır. TNSA-2008 ile doğurganlık, bebek ve çocuk ölümlülüğü ve gebeliği önleyici yöntem kullanımı gibi önemli demografik karakteristikler ile çeşitli sağlık göstergeleri için kabul edilebilir duyarlılık derecelerine sahip tahminlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

TNSA-2008 ülkemizi kır-kent yerleşim yeri ve coğrafi bölgelere göre temsil eden 81 ilde, 700 yerleşim yerinde, 10836 hanede gerçekleştirilmiş olup bu hanelerde 8447 evlenmiş kadınla görüşülmüştür. Kitle düzeyinde bilgi Türkiye İstatistik Kurumunun 2007 yılı kitle istatistiklerinden elde edilmiştir. Araştırmada belirlenen  $N= 18997617$  sayıdaki 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar hedef kitleden,  $n=8447$  sayıda seçilen örnek

birimlerinden  $n_R=7405$  sayıdaki kadından yanıt alınabilmiştir. Bu çalışmada amaç doğurgan yaşlardaki 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar için ortalama kadın başına düşen toplam doğan çocuk sayısı ( $\bar{Y}$ 'nin) tahminin yapılmasıdır.  $\bar{Y}$ 'nin tahmini için sonradan tabakalama ve tarama ağırlıklandırması yöntemleri uygulanmış ve yöntemlerden elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

**Tablo 2**

*Bölge, NUTS 1 bölgesi, yerleşim yeri ve illere göre tabaka listesi, Türkiye 2008*

Strata (h)	Region	NUTS 1 Region	Type	Provinces
1	Batı	İstanbul	Kent/Metropol	İstanbul
2	Batı	İstanbul	Kır	İstanbul
3	Batı	Batı Marmara	Kent	Edirne, Kırklareli, Tekirdağ, Balıkesir, Çanakkale
4	Batı	Batı Marmara	Kır	Edirne, Kırklareli, Tekirdağ, Balıkesir, Çanakkale
5	Batı	Ege	Kent/Metropol	İzmir
6	Batı	Ege	Kent	İzmir, Aydın, Denizli, Muğla, Manisa
7	Batı	Ege	Kır	İzmir, Aydın, Denizli, Muğla, Manisa
8	Orta	Ege	Kent	Afyon, Kütahya, Uşak
9	Orta	Ege	Kır	Afyon, Kütahya, Uşak
10	Batı	Doğu Marmara	Kent/Metropol	Bursa
11	Batı	Doğu Marmara	Kent	Bursa, Kocaeli, Sakarya, Yalova
12	Batı	Doğu Marmara	Kır	Bursa, Kocaeli, Sakarya, Yalova
13	Orta	Doğu Marmara	Kent	Bilecik, Eskişehir, Bolu, Düzce
14	Orta	Doğu Marmara	Kır	Bilecik, Eskişehir, Bolu, Düzce
15	Orta	Batı Anadolu	Kent	Ankara
16	Orta	Batı Anadolu	Kır	Konya
17	Orta	Batı Anadolu	Kır	Ankara, Konya, Karaman
18	Orta	Batı Anadolu	Kent	Ankara, Konya, Karaman
19	Güney	Akdeniz	Kır	Adana
20	Güney	Akdeniz	Kır	Antalya, Burdur, Isparta, Adana, İçel, Hatay, K. Maraş, Osmaniye
21	Güney	Akdeniz	Kent	Antalya, Burdur, Isparta, Adana, İçel, Hatay, K. Maraş, Osmaniye İçel, Hatay, K. Maraş, Osmaniye
22	Orta	Orta Anadolu	Kır	Kırşehir, Nevşehir, Niğde, Aksaray, Kırıkkale, Kayseri, Sivas, Yozgat
23	Orta	Orta Anadolu	Kent	Kırşehir, Nevşehir, Niğde, Aksaray, Kırıkkale, Kayseri, Sivas, Yozgat
24	Kuzey	Batı Karadeniz	Kır	Zonguldak, Bartın, Karabük, Kastamonu, Sinop, Samsun
25	Kuzey	Batı Karadeniz	Kır	Zonguldak, Bartın, Karabük, Kastamonu, Sinop, Samsun



26	Orta	Batı Karadeniz	Kent	Çankırı, Amasya, Çorum, Tokat
27	Orta	Batı Karadeniz	Kır	Çankırı, Amasya, Çorum, Tokat
28	Kuzey	Doğu Karadeniz	Kır	Artvin, Giresun, Gümüşhane, Ordu, Rize, Trabzon
29	Kuzey	Doğu Karadeniz	Kent	Artvin, Giresun, Gümüşhane, Ordu, Rize, Trabzon
30	Doğu	Güneydoğu Anadolu	Kır	Erzincan, Erzurum, Bayburt, Ağrı, Kars, Ardahan, Iğdır
31	Doğu	Güneydoğu Anadolu	Kent	Erzincan, Erzurum, Bayburt, Ağrı, Kars, Ardahan, Iğdır
32	Doğu	Ortadoğu Anadolu	Kır	Bingöl, Elazığ, Malatya, Tunceli, Bitlis, Hakkâri, Muş, Van
33	Doğu	Ortadoğu Anadolu	Kır	Bingöl, Elazığ, Malatya, Tunceli, Bitlis, Hakkâri, Muş, Van
34	Doğu	Güneydoğu Anadolu	Kent/Metropol	Gaziantep
35	Doğu	Güneydoğu Anadolu	Kır	Adıyaman, Gaziantep, Kilis, Diyarbakır, Şanlıurfa, Mardin, Siirt, Batman, Şırnak
36	Doğu	Güneydoğu Anadolu	Kır	Adıyaman, Gaziantep, Kilis, Diyarbakır, Şanlıurfa, Mardin, Siirt, Batman, Şırnak

(Kaynak: TNSA-2008)

Örnekleme tasarımı tabakalı örneklemeyle dayalı yürütülmüştür. TNSA-2008 kapsamında Türkiye örnekleme seçimi yapılması amacıyla beş bölge tanımlanmıştır. Tabakalı örneklemeyle tahmin ediciler belirlenmiştir. TNSA-2008 kapsamında Türkiye örnekleme seçimi yapılması amacıyla beş bölge tanımlanmıştır. Bu bölgesel ayırım, ülkenin değişik yöreleri arasındaki demografik, toplumsal, kültürel ve ekonomik farklılıkların incelenmesinde sıklıkla kullanılan bir değişken haline gelmiştir. Söz konusu Batı, Güney, Orta, Kuzey ve Doğu bölgeleri, birbirine komşu olan değişik sayılardaki illerden oluşmaktadır. Çalışmada bu bölgeler tabakalar olarak alınmıştır. Bu bölgeleri oluşturan illere ait bilgiler Tablo 2'de sunulmaktadır.

TNSA-2008 verisinde  $y$ , 15-49 yaşında evlenmiş kadınların toplam doğan çocuk sayısı değişkeniyle ilişkili  $x_1$ : Yaş grubu ve  $x_2$ : Eğitim durumu kategorik yapıdaki yardımcı değişkenleriyle sonradan tabakalama ve tarama yöntemi uygulanmıştır. Burada,  $x_1$ ,  $K=7$  düzeyli;  $x_2$ ,  $S=4$  düzeylidir,  $k = 1, \dots, 7$   $s = 1, \dots, 4$ . TÜİK 2007 verilerinden 15-49 yaşında evlenmiş kadınların  $x_1$  ve  $x_2$ 'ye göre örnekleme dağılımı Tablo 3'de ve kitledeki dağılımları Tablo 4'de verilmektedir.

Tablo 3  
Yaş grupları ve eğitim durumu yanıt alınan örneklem dağılımı ( $n_k$  'ler)

		$x_2$ : Eğitim durumu				
		Okuma yazma bilmeyen- fakat bir okul bitirmemiş (0)	İlkokul Mezunu (1)	İlköğretim Mezunu (2)	Lise ve üzeri Mezun (3)	Toplam
$x_1$ : Yaş grubu	(1) 15-19	54	40	90	24	208
	(2) 20-24	191	383	155	169	898
	(3) 25-29	235	672	120	355	1382
	(4) 30-34	237	725	87	323	1372
	(5) 35-39	342	704	90	201	1337
	(6) 40-44	338	617	51	164	1170
	(7) 45-49	351	504	40	143	1038
Toplam		1748	3645	633	1379	7405

Tablo 4

Yaş grupları ve eğitim durumuna göre kitle dağılımı ( $N_k$  'ler)

		$x_2$ : Eğitim durumu				
		Okuma yazma bilmeyen- fakat bir okul bitirmemiş (0)	İlkokul Mezunu (1)	İlköğretim Mezunu (2)	Lise ve üzeri Mezun (3)	Toplam
$x_1$ : Yaş grubu	(1) 15-19	63955	264843	53821	36947	419566
	(2) 20-24	186478	964386	130905	316303	1598072
	(3) 25-29	285742	1298394	169274	447214	2200624
	(4) 30-34	341069	1188901	158213	388217	2076400
	(5) 35-39	438933	1193511	134249	345385	2112078
	(6) 40-44	483174	946003	92970	256318	1778465
	(7) 45-49	549407	717207	68300	165004	1499918
Toplam		2348758	6573245	807732	1955388	11685123

Sonradan tabaka ağırlıkları hesaplama sonuçları Tablo 5'tedir.

Tablo 5

Sonradan tabaka ağırlıkları ( $W_k = N_k / n_k$ )

		$x_2$ : Eğitim durumu			
		Okuma yazma bilmeyen- fakat bir okul bitirmemiş (0)	İlkokul Mezunu (1)	İlköğretim Mezunu (2)	Lise ve üzeri Mezun (3)
$x_1$ : Yaş grubu	(1) 15-19	1184,352	6621,075	598,0111	1539,458
	(2) 20-24	976,3246	2517,979	844,5484	1871,615
	(3) 25-29	1215,923	1932,134	1410,617	1259,758
	(4) 30-34	1439,11	1639,863	1818,54	1201,91
	(5) 35-39	1283,43	1695,328	1491,656	1718,333
	(6) 40-44	1429,509	1533,23	1822,941	1562,915
	(7) 45-49	1565,262	1423,03	1707,5	1153,874

Tarama yönteminin uygulamasında Tablo 3 ve Tablo 4'deki  $x_1$  : Yaş grubu ve  $x_2$  : Eğitim durumu değişkenleri çapraz sınıflama verisinin tarama yinlemeleri Tablo 5'de aşağıdaki gibi verilmektedir. Tarama yöntemiyle kitle satır ve sütun toplamlarına yakınsama sağlandığında, belirlenen nihai son  $k$  inci satır  $s$  inci sütun göze toplamı tahmini değerleri  $\tilde{N}_k$  ile gösterilir.

Düzeltilmenin 1. Turu satır düzeltmesiyle başlar. 1. Tur satır düzeltmesinde, her bir satırda  $n_k$  'ler  $N_k$  kitle satır toplamlarına uydurulur.  $x_1$ 'in birinci satırındaki  $n_{1s}$  'ler  $419566/208$ , ikinci satırındaki  $n_{2s}$  'ler  $1598072/898$  ile çarpılarak ve böyle devam ettirilerek satır düzeltmeleri yapılır. Mesela,  $x_1$ 'nin  $k=1$  ve  $x_2$ 'ün  $s=1$  gözesi için 1. Tur satır düzeltmesi değeri  $54(419566/208)=108925,78$  olarak belirlenir.

Tablo 5  
Tablo 3 ve Tablo 4 verisi için birinci tur satır tarama yinelemesi

1. TUR: Satır Düzeltmesi						
		$x_3$				
		1	2	3	4	TOPLAM
$x_2$	1	108925.8	80685.77	181543	48411.46	419566
	2	339901.7	681583	275836.5	300750.7	1598072
	3	374201.6	1070057	191081.7	565283.3	2200624
	4	358678.4	1097223	131666.8	488831.8	2076400
	5	540262.3	1112119	142174.3	317522.6	2112078
	6	513778.8	937874.3	77522.83	249289.1	1778465
	7	507197.7	728283.9	57800.31	206636.1	1499918
TOPLAM	2742946	5707826	1057625	2176725	11685123	

Tablo 6  
Tablo 5 ve Tablo 4 verisi için ikinci tur sütun tarama yinelemesi

2. TUR: Sütun Düzeltmesi						
		$x_3$				
		1	2	3	4	TOPLAM
$x_2$	1	106246.953	105845.1	157935.5	49538.45	419566
	2	298768.531	805727.8	216245.8	277329.8	1598072
	3	319577.522	1229039	145547.3	506460	2200624
	4	302184.846	1243227	98936.85	432051.2	2076400
	5	457188.337	1265697	107306.5	281886	2112078
	6	433917.404	1065280	58394.91	220873	1778465
	7	433480.577	837107.4	44059.24	185270.8	1499918
TOPLAM	2351364.17	6551923	828426.1	1953409	11685123	

Bu şekilde satır ve sütun düzeltmeleriyle marjinal satır ve sütun toplamları kitle marjinal satır ve sütun toplamlarına yakınsayana kadar yineleme yapılır. 13. Tura bakıldığında marjinal satır ve sütun toplamlarının,  $N_k$  kitle marjinal satır ve  $N_s$  kitle marjinal sütun toplamlarına yakınsamanın sağlanmış olduğu görülmektedir. (13. Tur marjinal toplamları Tablo 4'le kıyaslanabilir.) Dolayısıyla yineleme işlemine son verilir. 13. Tur satır düzeltmesi Tablo 7'de verilmektedir.

**Tablo 7**  
On üçüncü tur satır tarama yinelemesi

13. TUR: Satır Düzeltmesi						
		$x_3$				
		1	2	3	4	TOPLAM
$x_2$	1	107132.9	107223.4	155148.4	50061.37	419566
	2	298996.9	810089	210834.2	278152.2	1598072.3
	3	319137.7	1233010	141601.4	506875.4	2200624
	4	301578.5	1246495	96193.83	432132.7	2076400
	5	456381.7	1269332	104356	282007.5	2112077.25
	6	432961	1067868	56764.68	220870.9	1778465
	7	432569.3	839227.2	42833.59	185287.9	1499918
TOPLAM		2348758	6573244	807732.1	1955388	11685122.6

Tarama yöntemiyle belirlenen nihai son  $k$  ıncı satır  $l$  inci sütun göze toplamı tahmini değerleri  $\tilde{N}_k$  ile gösterilebilir.

**Tablo 8**  
 $\tilde{N}_k$ ,  $k$  ıncı satır  $s$  inci sütun için son adımdaki göze toplamı değeri

		$x_3$ : Eğitim durumu			
		1	2	3	4
$x_2$ :Yaş grubu	1	$\tilde{N}_1 = 107132.9$	$\tilde{N}_2 = 107223.4$	$\tilde{N}_3 = 155148.4$	$\tilde{N}_4 = 50061.37$
	2	$\tilde{N}_2 = 298996.9$	$\tilde{N}_2 = 810089$	$\tilde{N}_3 = 210834.2$	$\tilde{N}_4 = 278152.2$
	3	$\tilde{N}_3 = 319137.7$	$\tilde{N}_3 = 1233010$	$\tilde{N}_3 = 141601.4$	$\tilde{N}_4 = 506875.4$
	4	$\tilde{N}_4 = 301578.5$	$\tilde{N}_4 = 1246495$	$\tilde{N}_4 = 96193.83$	$\tilde{N}_4 = 432132.7$
	5	$\tilde{N}_3 = 456381.7$	$\tilde{N}_2 = 1269332$	$\tilde{N}_3 = 104356$	$\tilde{N}_3 = 282007.5$
	6	$\tilde{N}_4 = 432961$	$\tilde{N}_4 = 1067868$	$\tilde{N}_6 = 56764.68$	$\tilde{N}_4 = 220870.9$
	7	$\tilde{N}_4 = 432569.3$	$\tilde{N}_2 = 839227.2$	$\tilde{N}_3 = 42833.59$	$\tilde{N}_7 = 185287.9$

Tarama yöntemiyle ağırlıklar  $W_k^t$ ,  $k$  ıncı satır  $s$  inci sütun tarama ağırlıkları Tablo 9'da verilmektedir.

Tablo 9

$$W_k^t = \tilde{N}_k / n_k \text{ tarama ağırlıkları}$$

		$x_2$ : Eğitim durumu			
		Okuma yazma bilmeyen- fakat bir okul bitirmemiş	İlkokul Mezunu	İlköğretim Mezunu	Lise ve üzeri Mezun
		(0)	(1)	(2)	(3)
$x_1$ :Yaş grubu	(1) 15-19	1983.942	2680.584	1723.871	2085.89
	(2) 20-24	1565.429	2115.115	1360.22	1645.871
	(3) 25-29	1358.033	1834.836	1180.011	1427.818
	(4) 30-34	1272.483	1719.303	1105.676	1337.872
	(5) 35-39	1334.449	1803.028	1159.511	1403.023
	(6) 40-44	1280.95	1730.743	1113.033	1346.774
	(7) 45-49	1232.391	1665.133	1070.84	1295.72

$\bar{Y}$ , doğurgan yaşlardaki 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar için ortalama kadın başına düşen toplam doğan çocuk sayısının tahmini için sonradan tabakalama ve tarama ağırlıklandırması yöntemlerinden elde edilen sonuçlar sırasıyla hesaplanmaktadır.  $x_1$  ile  $x_2$  değişkenlerine göre sonradan tabakalama yapıldığında  $\bar{Y}$  kitle ortalamasının sonradan tabakalama tahmin edicisi (6), kitle ortalamasının sonradan tabakalama tahmin edicisi varyans tahmini (8) denklemine dayalı iki sonradan tabakalama değişkeni olması durumu için tanımlandığında

$$\bar{y}_{b,s} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{n_k} \frac{N_h N_k}{n_h n_k} y_{hksi} = 2,568$$

ve

$$\hat{V}(\bar{y}_{b,s}) \approx \frac{1}{N^2} \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \frac{N_h^2}{n_h} \frac{N_{ksh}}{N_h} \{s_{ksh}^2 + (\bar{y}_{ksh} - \bar{y}_k)^2\} = 0,000873$$

$s_{ksh}^2 = \sum_{i \in ksh} (y_i - \bar{y}_{ksh})^2 (n_{ksh} - 1)^{-1}$  h inci tabaka ks inci sonradan tabaka gözeleri için örneklem varyansdır.

Kitle ortalamasının Hájek yapısında sonradan tabakalama tahmin edicisi (9) denklemine dayalı iki tabakalama değişkeni için

$$\bar{y}_{b,s,H} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} W_k W_h y_{hksi}}{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} W_k W_h} = 2,665$$

eşitliği ile tanımlanır ve Hájek yapısında sonradan tabakalama tahmin edicisinin varyans tahmini (15) varyans eşitliğine dayalı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\hat{V}(\bar{y}_{b,s,H}) = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} (W_k W_h)^2 (y_{hksi} - \bar{y}_{b,s,H})^2 = 0,000718$$

$W_k$  sonradan tabaka ağırlıkları için VIF değeri (16) denkleminde belirlenir.

$$VIF(W_k) = 1,45651$$

Tarama yöntemi uygulanan veride Tablo 9'da verilen  $W_k^t$  tarama ağırlıklarına göre  $\bar{Y}$ 'nin tahmin edicisi HA yapısında (13) denklemine dayalı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{y}_{b,t,H} = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhks} W_k^t W_h y_{hksi}}{\sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhks} W_k^t W_h} = 2,720$$

ve tarama tahmin edicisi için varyans tahmini (15) denklemine dayalı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\hat{V}(\bar{y}_{b,t,H}) = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \sum_{h=1}^H \sum_{i=1}^{nhk} (W_k^t W_h)^2 (y_{hksi} - \bar{y}_{b,t,H})^2 = 0,000318$$

$W_k^t$  tarama ağırlıklarının VIF değeri (16) denkleminde belirlenir.

$$VIF(W_k^t) = 1,0276$$

HT ve HA yapısındaki sonradan tabakalama ve tarama yöntemleriyle elde edilen sonuçlar kıyaslandığında en küçük varyansa sahip tahmin edicinin HA yapısında tarama yöntemiyle belirlenen tahmin edici, ikinci en küçük varyanslı tahmin edici ise HA yapısındaki sonradan tabakalama tahmin edicisi olduğu görülmektedir. HA tahmin edici varyansının HT tahmin edicisinden ve tarama yöntemi sonucunun sonradan tabakalamadan daha duyarlı sonuç verdiği görülmektedir. Araştırma verisi analizlerinde ağırlıkların kullanılması tahminlerdeki yanlılığı gideriyor olmasına karşın, tahminlerin varyanslarında artışa yol açıyor olabilir. Ağırlıklardaki değişkenliğin bir ölçüsü olan  $VIF$  değerinin küçük olması istenir. Tarama ağırlıklarının  $VIF$  değerinin sonradan tabaka  $VIF$  değerinden daha küçük olduğu görülmektedir.

## SONUÇ

Araştırmalarda yardımcı bilgiye dayalı yöntemlerin kullanımında artış ve teorik gelişmeler vardır. Yardımcı değişken(ler)e ilişkin kitle hakkında yeterli bilgi varsa ağırlıklandırma yöntemleriyle gözlemlere ağırlıklar uygulanarak parametre tahminlerinin etkinliği artırılabilir (Betlehem ve Keller, 1987). Örneklemeye araştırmalarında uygun yardımcı değişken seçimiyle ilgilenilen kitle değeri çıkarsamasında önemli gelişme sağlanabilir. Uygulamada sonradan tabakalama ve tarama yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve örneklemeye araştırmalarında önemli tahmin araçlarıdır. Genellikle varyans azaltma yöntemleri olarak kabul edilmeleriyle birlikte bir toplam tahmin edicisinin koşullu yanını azaltmada da rol oynamaktadır.

Sonradan tabakalama düzeltilecek gözelerin (alt grupların) sayısı az olduğunda kullanılacak faydalı bir yöntemdir. Göze sayısı çok fazla olduğunda, örnekte yer alan gözelerdeki birim sayısı çok az veya göze çapları değişken olduğunda göze kitle toplamları bilinmesine karşın sonradan tabakalama ağırlıkları çok değişken hal alabilir. Bununla birlikte, bazı gözeler boş olabilir, bu durumda sonradan tabakalama yapılamazken, alt gruplar çeşitli yollarla birleştirilebilir ancak analizler olumsuz yönde etkilenebilir. Bu gibi durumlarda sonradan tabakalamaya yerine başka ağırlıklandırma yöntemlerini tercih etmek gerekecektir. Yöntemlerden biri tarama olup bu yöntemle marjinal ağırlıklar başarılı bir şekilde kullanılarak göze ağırlıkları için değişmez tahminler elde edilmeye çalışılır (Holt ve Eliot 1991).

Tarama yöntemi esasen bir veya daha fazla veri kümesinden bilgiyi birleştirmek amacıyla geliştirilmiş bir matematiksel işlemidir. Tablodaki gözeler için oldukça güvenilmeyen bilgi çok daha güvenilir olan alt



toplamlarla iyileştirilmeye çalışıldığı zaman çok boyutlu bir tabloyla temsil edilmekte olan ayrıntılı bir ilişkinin nasıl iyi tahmin edilebileceği yaygın problemi söz konusudur. Bu durum çoğunlukla demografik ve coğrafik çalışmalarda ortaya çıkar ve çoğu zaman tarama kullanılarak çözümlenmeye çalışılır. Yöntem çeşitli disiplinlerce uygulanmıştır ancak özellikle nüfusla ilgili analizlerde kitle istatistiklerinin güncelleştirilmesinde ve birey seviyesi davranış özelliklerini tahmin etmede faydalıdır (Norman, 1999).

Çalışmada sonradan tabakalama ve tarama yöntemi Horvitz Thompson ve Hájek tahmin edicileri yapısında ele alınmıştır. 2008 Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırmasının doğurgan yaşlardaki 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar verilerine sonradan tabakalama ve tarama ağırlıklandırması yöntemleri uygulanarak yöntemlerden elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Ampirik uygulama sonuçlarından tarama yönteminin sonradan tabakalamadan daha küçük varyans değerlerini verdiği görülmüştür. Dolayısıyla tarama yönteminin daha duyarlı tahminler sağladığı söylenebilir. Alkaya (2009) çalışmasında 2003 Türkiye Nüfus ve Sağlık Araştırma verisi üzerinden 15-49 yaşında evlenmiş kadınlar için kadın başına düşen ortalama canlı doğan çocuk sayısı tahmininde de tarama yönteminin sonradan tabakalamadan daha küçük varyanslı olduğu belirlenmiştir. HT ve HA tahmin edici boyutunda tahmin ediciler kıyaslandığında HA tahmin edici varyans tahmininin HA tahmin edici varyans tahmininden daha küçük değerli olduğu görülmüştür. Literatürde, Little (1981),  $\bar{Y}$  yığın ortalamasının HT ve HA tahmin edicilerini kıyaslamıştır. Hata kareler ortalamaları için  $\mathbb{A} < \mathbb{H}$  küçüklük sıralamasının olduğunu belirlemiştir. Little'in simülasyon sonuçlarından HA tahmin edicisinin HT tahmin edicisinden daha etkin bir tahmin edici olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Adilly, P. & Tillé, Y. (2006). Sampling methods: exercises and solutions, Translated from French by Leon Jang. *Springer Science+Business Media*, United States of America, 209-292.
- Alkaya, A. (2009). Örneklem kuramında ağırlıklandırma. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstatistik Anabilim Dalı.
- Bethlehem, J.G., Keller, W.J., "Linear weighting of the sample survey data", *J. Of Official Statistics*, 3 (2): 141-153 (1987).
- Bethlehem, J.G. & Kersten, H.M.P. (1985) On the treatment of nonresponse in sample surveys. *J. Of Official Statistics*, 1 (3): 287-300.

- Deming, W.E. & Stephen, F.F. (1940). On a least square adjustment of a sampled frequency table when the expected marginal totals are known. *Annals of Mathematical Statistics*, 11(4): 427-444.
- DHS. (2005). Designing Household Survey Samples: Practical Guidelines. *Economic and Social Affairs Statistics Division*, New York, 1-45.
- Gelman, A. (2007). Struggles with survey weighting and regression modeling. *Statistical Science*, 22 (2) :153-164.
- Guy, P.W. (1979). Small sample theory for poststratification. Ph.D. Thesis, *University of Texas ASM*, Texas, 1-110.
- Hájek, J. (1971). Comment on a paper of D. Basu, in Godambe, V.P., Sprott, D.A. Eds. *Foundations of Statistical Inference*, Toronto, 236-237.
- Holt, D. & Elliot, D. (1991). Methods of weighting for unit non-response. *The Statistician*, 40: 333-342.
- Horvitz, D.G. & Thompson, D.J. (1952). A generalization of sampling without replacement from a finite universe, *J. of The American Stat. Association*, 47: 663-685.
- Hulliger, B. (1999). Simple and Robust Estimators for Sampling. *American Stat. Ass. Section on Survey Research Methods*, 54-63.
- Kalton, G. (1983). Introduction to survey sampling. *SAGE Publications*, 35, Beverly Hills, 1-22.
- Kalton, G. & Flores-Cervantes, I. (2003). Weighting methods. *Journal of Official Statistics*, 19 (2): 81-97.
- Kish, L. (1992). Weighting for unequal  $\pi_i$ , *J. of Official Statistics*, 8 (2): 183-200.
- Little, R.J.A. (1981). Robust model based inferences about a finite population mean from weighted samples. *American Stat. Ass. Section on Survey Research Methods*, 613-617.
- Little, R.J.A. (1993). Post-stratification: a modeler's perspective. *Journal of The American Statistical Association*, 88: 1001-1012.
- Lu, H. & Gelman, A. (2003). A method for estimating design-based sampling variances for surveys with weighting, poststratification, and raking. *Journal of Official Statistics*, 19 (2): 133-151.
- Oh, H.L. & Scheuren, F.J. (1978). Multivariate raking ratio estimation in the 1973 exact match study. *American Stat. Ass. Section on Survey Research Methods*, Washington, 716-722.
- Oh, H.L. & Scheuren, F.J. (1987). Modified Raking Ratio Estimation. *Survey Methodology*, 13 (2): 209-219.
- Opsomer, J.D. (2008). [Alternative Approaches to Inference from Survey Data](http://www.stat.colostate.edu/~jopsomer/papers/Opsomer_Inference_Intro2.pdf). Colorado State University Department of Statistics, [http://www.stat.colostate.edu/~jopsomer/papers/Opsomer\\_Inference\\_Intro2.pdf](http://www.stat.colostate.edu/~jopsomer/papers/Opsomer_Inference_Intro2.pdf).

- ORC Macro (1996). Sampling manual. DHS-III Basic documentation Calverton, Maryland: *Macro International Inc.*, Maryland, 1-55
- Särndal, C.E. (1980). On  $\pi$ -inverse weighting versus best linear unbiased weighting in probability sampling. *Biometrika*, 67: 639-650.
- Smith, T.M.F. (1991). Poststratification. *The Statistician*, 40: 315-323.
- TMSD (2006). Training Manual on Sample Design for Surveys. Survey Research Training Materials, International Programs Center, <http://www.aec.msu.edu/fs2/survey/>
- Verma, V. (2007). Recent advances in survey sampling. Recent Advances in Statistics. *Turkish Stat. Inst. Press.*, Ankara, 77-101.

# FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİK'TE AKADEMİK ARAŞTIRMALAR


Elektronik çağla birlikte dünya gittikçe daha karmaşık bir hâl aldı. Bilgi teknolojileri insan tahayyülünün çok ötesinde gelişmelere sahne oldu. İnsan aklı bugünkü gelişmeleri dahi anlamakta zorlanırken, futuristler gerçekleşenler için insanlığın emekleme çağı olduğunu söylüyorlar. Yeni dünyanın en önemli itici gücü ise bilginin paylaşılması oldu. Araştırmacılar elde ettikleri bilgileri diğer insanlar ile paylaştıkları sürece yaptıkları anlam kazandı. Günümüzde bilginin doğası değişti. Artık kimse kendisini bir Aristo ve İbn-i Sina olarak görmüyor. Bazen bir araştırma için yüzlerce kişi aynı projede çalışmak zorunda kalıyor. Kimse her şeyi bildiğini iddia etmediği gibi kimi zaman mikro düzeyde bir çalışmayı yapacak gücü dahi kendinde bulamıyor. Böylesi bir durumda multidisipliner çalışmalar önem kazanıyor. Bir projede farklı alanlarda birçok kişi ortak çalışmalar yapıyor. Bilgi teknolojileri sayesinde dünyanın neresinde olursa olsun bir gelişme veya haber sadece saniyeler içinde tüm dünyaya yayılır hale geldi. Bilindiği gibi üniversiteler tüm bu gelişmelerin odağında yer alır.

Akademik toplum, baş döndüren gelişmelerin olduğu bu dünyada üretmek ve ürettiğini paylaştığı sürece ayakta kalabilecektir. En az bilgiyi üretmek kadar, birikimleri başkaları ile paylaşmak da birinci sıraya yükseldi. Bilgi, bilinir hale geldiği zaman anlam kazandı. Bu çalışma tamamen böyle bir ihtiyaca yönelik olarak ortaya çıkmıştır. Başlıca hedefimiz, çeşitli konularda çalışan akademisyenlerin elde ettikleri bulguları Türk ve dünya bilim camiası ile paylaşmasıdır. Böylece birçok bilim insanı yapılan çalışmalardan haberdar olacak ve gelecekteki araştırmalar için yeni fikirler edinecektir.

**gece**  
kitaplığı

[www.gecekitapligi.com](http://www.gecekitapligi.com)

 /gecekitapligi

 /gecekitapligi

 /gecekitap



9 786052 883853