



KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

e-ISSN 1309-1751

Mühendislik Bilimleri Dergisi Journal of Engineering Sciences

2020 | SAYI / NUMBER : 3
CILT / VOLUME : 23



Yazışma Adresi / Corresponding Address

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Mühendislik Bilimleri Dergisi
46050, Onikişubat/Kahramanmaraş
TÜRKİYE

E - Posta

jes@ksu.edu.tr

Web

<http://jes.ksu.edu.tr/>

Bu dergi hakemli olup yılda 4 kez yayınlanır.

This journal is peer - reviewed and published 4 issues per year.



Sahibi / Owner

Prof.Dr. Niyazi CAN
KSU Rector

Baş Editör / Editor in Chief

Prof. Dr. Hüseyin TEMİZ
htemiz@ksu.edu.tr

Baş Editör Yardımcısı / Vice Editor in Chief

Assist. Prof. Dr. Zeynep Banu ÖZGER
zeynepozger@ksu.edu.tr

Editörler / Editors

Prof. Dr. Ahmet Serdar YILMAZ
Electrical and Electronics Eng.
KSU Univ. TURKEY
asyilmaz@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet ALKAN
Electrical and Electronics Eng.
KSU Univ. TURKEY
aalkan@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Mehmet ÜNSAL
Civil Eng.
KSU Univ. TURKEY
munsal@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet KAYA
Mechanical Eng.
KSU Univ. TURKEY
kaya38@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Remzi ŞAHİN
Civil Eng.
Atatürk Univ., TURKEY
rsahin@atauni.edu.tr

Prof Dr. Yücel ÖZMEN
Mechanical Eng.
Karadeniz Teknik Univ., TURKEY
yozmen@ktu.edu.tr

Prof.Dr. Özlem TURGAY
Food Eng.
KSU Univ. TURKEY
ozlem@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Fatih MENGELOĞLU
Landscape Arc.
KSU Univ. TURKEY
fmengelo@ksu.edu.tr

Assoc.Prof.Dr. Suat ÇETİNER
Textile Eng.
KSU Univ. TURKEY
suatcetiner@ksu.edu.tr

Assoc. Prof.Dr.Tamer RIZAOĞLU
Geological Eng.
KSU Univ.
TURKEY
tamer@ksu.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Çetin AKINCI
Electrical Eng.
İstanbul Teknik Univ,
TURKEY
akincitc@itu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Toni NIKOLIC
Civil Eng.
Univ. Dzemat Bijedic,
BOSNIA AND HERZEGOVINA
nikolic_t@yahoo.com

Assist.Prof.Dr. Yakup CUCİ
Environmental Eng.
KSU Univ. TURKEY
cuci@ksu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Beril ÖZÇELİK
Mechanical Eng.
KSU Univ. TURKEY
bozcelik@ksu.edu.tr

Assist. Prof. Dr. Hasan BADEM
Computer Eng.
KSU Univ. TURKEY
hbadem@ksu.edu.tr

Research Assist. Fahriye GEMCİ

Technical Editor
KSU Univ. TURKEY
fahriyegemci@ksu.edu.tr

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Cetin Kaya KOC
Dep. of Computer Eng. Univ Of
Cal. Santa Barbara. USA
koc@cs.ucsb.edu

Prof. Dr. Ayhan ÖZDEMİR
Dep. of Elect. & Elcn Eng.
Sakarya Univ. Sakarya,
TURKEY
aozdemir@sakarya.edu.tr

Prof. Dr. Hüseyin AKILLI
Dep. of Mechanical Eng. ÇU Univ.
Adana, TURKEY
hakilli@cu.edu.tr

Prof. Dr. Mehmet KORÜREK
Dep. Of Elcn & Comm Eng. İTU
Univ. İstanbul. TURKEY
korurek@itu.edu.tr

Prof. Dr. Yasemin KORKMAZ
Dep. of Textile Eng.
KSU Univ. TURKEY
ykorkmaz@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Ahmet PINARBAŞI
Dep. of Mechanical Eng.
Alanya Alaaddin Keykubat
Univ. Antalya, TURKEY
apinarbasi@alanya.edu.tr

Prof. Dr. S. Serhat ŞEKER
Dep. Of Elect. Eng.
İTU Univ. İstanbul. TURKEY
sekers@itu.edu.tr

Prof. Dr. Şerafettin EREL
Dep. of Elect. & Elcn Eng.
YBU Univ. Ankara, TURKEY
serel@ybu.edu.tr

Assoc. Prof. Dr. Mustafa ONAT
Dep. of Computer Eng. Marmara
Univ. İstanbul. TURKEY
monat@marmara.edu.tr

Prof. Dr. Eyüp DEBİK
Dep. of Environmental Eng.
Yıldız Technical Univ. İstanbul.
TURKEY
debik@yildiz.edu.tr

Prof. Dr. Fan MIZI
Dep. of Civil Eng.
Brunel Univ.Uxbridge,UK
mizi.fan@brunel.ac.uk

Prof. Dr. A. Fevzi BABA
Dep. of Elect. & Elcn. Eng.
Marmara Univ. İst., TURKEY
fbaba@marmara.edu.tr

Dr. Amit CHAUDHRY
Dep. of Microelectronics Panjab
Univ, Chandigarh, India
amit_chaudhry01@yahoo.com

Assoc. Prof. Dr. Nazmi EKREN
Dep. of Elect. & Elcn. Eng.
Marmara Univ. İstanbul,
TURKEY
nekren@marmara.edu.tr

Prof. Dr. Mustafa YAZICI
Dep. of Physics Education. KSU
Univ. K.Maras. TURKEY
yazici@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Selim AY
Dep. Of Elect. Eng.
YTU Univ. İstanbul. TURKEY
selimay@yildiz.edu.tr

Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN
Dep. of Physics KSU Univ.
K.Maras, TURKEY
gogebakan@ksu.edu.tr

Prof. Dr. Murat PALA
Dep. of Civil Eng. Adiyaman Univ.
Adiyaman. TURKEY
pala@adiyaman.edu.tr

Prof. Dr. İ.Taner OKUMUŞ
Dep. of Computer Eng
KSU Univ. K.Maras. TURKEY
iokumus@ksu.edu.tr



İÇİNDEKİLER

ARAŞTIRMA MAKALESİ – RESEARCH ARTICLE

- Şebekeye Bağlı Fotovoltaik Çatı Sisteminin Karşılaştırmalı Performans Analizi**
Comparative Performance Analysis Of Grid-Connected Photovoltaic Roof System 127-140
 Ercan İZGİ, Özge ÖZCAN
- Atık Yumurta Kabuklarından Sentezlenen Hidroksiapatitler İle Sulardan Malahit Yeşil Giderimi**
Removal Of Malachite Green From Water With Hydroxyapatite Synthesis From Waste Eggshells 141-152
 Pınar BELİBAĞLI, Yağmur UYSAL
- Programlanabilir Lojik Kontrol (Plc) Tabanlı Salkım Güvesi [Lobesia Botrana Den.&Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)] Erken Uyarı Sistemi (Erus)'Nin Testi Ve Çıkış Zamanının Belirlenmesi**
Test Of Early Warning System (Erus) Based On Programmable Logic Control (Plc) For Grapevine Moth [Lobesia Botrana Den.&Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)] And Determination Of The Generation Time 153-163
 Serpil GENÇOĞLAN, Cafer GENÇOĞLAN
- Endüstriyel Alanlarda İç Ortam Hava Kirleticilerinden Partikül Maddenin Elektron Mikroskobu İle Kaynak Analizi: Tekstil Endüstrisi Örneği**
Source Analysis Particulate Matter From Indoor Air Pollutants In Industrial Areas Using Sem: Case Of Textile Industry 164-169
 Nihan UYGUR, Celal BERK, Sefa KAYA
- Effect Of Olive Stone Powder As A Valuable Source Of Bioactive Molecules On Yoghurt**
Biyoaktif Moleküllerin Değerli Bir Kaynağı Olan Zeytin Çekirdeği Tozunun Yoğurt Üzerine Etkisi 170-175
 Sibel BÖLEK

DERLEME MAKALESİ – REVIEW ARTICLE

- Evaluation Of Studies Determining The Effects Of AgNPs On Wheat Seed Germination According To Us Epa And Oecd Guidelines: Systematic Review**
Agnp'lerin Buğday Tohumu Çimlenmesine Etkilerini Belirleyen Çalışmaların Us Epa Ve Oecd Yönergelerine Göre Değerlendirilmesi: Sistematik Derleme 176-187
 Zeynep Görkem DOĞAROĞLU, Melek YEŞİL BAYÜLGEN



Kahramanmaraş Sutcu Imam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi:24.04.2020
Kabul Tarihi:06.08.2020

Received Date: 24.04.2020
Accepted Date: 06.08.2020

ŞEBEKEYE BAĞLI FOTOVOLTAİK ÇATI SİSTEMİNİN KARŞILAŞTIRMALI PERFORMANS ANALİZİ

COMPARATIVE PERFORMANCE ANALYSIS of GRID-CONNECTED PHOTOVOLTAIC ROOF SYSTEM

Ercan İZGİ¹ (ORCID: 0000-0002-6094-042X)
Özge ÖZCAN^{1}* (ORCID: 0000-0002-1084-734X)

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Özge ÖZCAN, f4918027@std.yildiz.edu.tr

ÖZET

Son zamanlarda, ülkedeki yüksek güneş enerji potansiyeli, ilerleyen ve gelişen fotovoltaik (PV) teknolojiler sayesinde, güneş enerjisi en cazip yenilenebilir enerji kaynağı olmaktadır. Her bir teknolojinin, verimde, fiyatta ve kullanılan malzemede yarattığı farklılıklardan dolayı çeşitli PV üreten sistemler vardır. Bu çalışmanın amacı Bursa'nın Osmangazi ilçesinde, mono-kristal, poli-kristal ve ince film üç fotovoltaik teknoloji ile oluşturulan 1 MW şebekeye bağlı fotovoltaik santralin aylık ve yıllık performans analizini sunmaktır. Başlangıçta, ayrıntılı gölgeleme çalışması yapılarak alanın PV kurulumu için uygunluğu incelenir. Gölgeleme çalışması Google Sketchup ve PVSyst programları kullanılarak gerçekleştirilirken daha sonra üç PV teknolojisinin performansını simüle etmek, modellemek ve tahmin etmek için PVSyst ve PV*SOL programları kullanılır. Performans değerlendirmesi için kullanılan parametreler dizi verimi, nihai verim, PV verimi ve performans oranıdır. Elde edilen sonuçlara göre, mono-kristal, poli-kristal ve ince film (CIS) sistemlerinin, sırasıyla yılda 1416 MWh, 1202 MWh ve 1150 MWh elektrik üreteceği, yıllık ortalama performans oranlarının %85, %72.1 ve %70 olacağı ön görülmektedir. Çalışmanın son aşamasında yıllık enerji üretimi ile yüksek performans gösteren mono-kristal fotovoltaik teknolojisi kullanılarak; Türkiye'deki farklı iklim koşulları altında sistem değerlendirilmesi yapılır. Analizler sonucunda yüksek güneş radyasyon değerine sahip Antalya ili 1806 MWh PV enerji üretimiyle üstün bir performans gösterdiği gözlemlenir.

Anahtar Kelimeler: Fotovoltaik sistem, şebekeye bağlı, enerji üretimi

ABSTRACT

Recently, solar energy has become the most attractive renewable energy source, thanks to the high solar energy potential in the country, advancing and developing photovoltaic (PV) technologies. There are various PV producing systems due to the differences that each technology creates in efficiency, price and material used. The aim of this study is to present the monthly and annual performance analysis of 1 MW grid-connected photovoltaic power plant created with three photovoltaic technologies, mono-crystalline, poly-crystalline and thin film in Osmangazi district of Bursa. Initially, the suitability of the area for PV installation is examined by performing detailed shading. While shading is done using Google Sketchup and PVSyst programs, then PVSyst and PV * SOL programs are used to simulate, model and predict the performance of three PV technologies. The parameters used for performance evaluation are array efficiency, final efficiency, PV efficiency and performance ratio. According to the results obtained, it is predicted that mono-crystalline, poly-crystalline and thin film (CIS) systems will produce 1416 MWh, 1202 MWh and 1150 MWh of electricity per year, and their average annual performance rates will be 85%, 72.1% and 70% respectively. At the last stage of the study, using mono-crystalline photovoltaic technology, which shows high performance with annual energy production; the evaluation system is done under different climate

conditions in Turkey. As a result of the analysis, it is observed that Antalya province with high solar radiation value shows superior performance with 1806 MWh PV energy production.

Keywords: Photovoltaic system, grid-connected, power generation

ToCite: İZGİ, E., & ÖZCAN, Ö., (2020). ŞEBEKEYE BAĞLI FOTOVOLTAİK ÇATI SİSTEMİNİN KARŞILAŞTIRMALI PERFORMANS ANALİZİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3), 127-140.

GİRİŞ

Sanayi devriminde, buhar gücü ile işleyen makineler ve araçların yerini elektrikli ve benzinli makinelerin almasıyla ekonomik büyüme sürecinde ihtiyaç duyulan en önemli üretim faktörlerinden biri enerji olmuştur (Recepoglu ve ark., 2020). Enerji gereksiniminin çoğu, kömür, petrol gibi fosil yakıtlardan ve nükleer enerjiden sağlanmaktadır (Akcan ve ark., 2020). Fakat yürürlükte olan enerji politikaları ve çevresel duyarlılığın artması ile yenilenemeyen fosil kaynaklar ve nükleer enerji ciddi ve tehlikeli boyutlarda çevre sorunlarına yol açmakta ve bu kaynakların kullanımının azaltılması yönündeki çalışmalar hız kazanmaktadır (Koç & Kaya, 2015). Alternatif enerji kaynaklarının, fosil yakıt kullanımının azaltılmasında önemli bir yeri vardır. Alternatif enerji kaynakları, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, hidrojen enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisinden oluşan su gücü enerjileri ile füzyon enerjisi olmak üzere doğada bol bulunan ve kendini sürekli olarak yenileyen kaynaklardır (Erdoğan, 2020). Bu kaynaklar arasında özellikle güneş enerjisi, potansiyeli, kullanım kolaylığı, temizliği, yenilenebilirliği ve çevre dostu olması gibi nedenler ile diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre bir adım öne çıkmaktadır (Varınca & Gönüllü, 2006). Dünyamız için temiz ve tükenmez bir enerji kaynağı olan Güneş'ten kullanılabilir enerji üretmek için birçok yöntem vardır. Yaygın olarak kullanılan PV hücre teknolojisi ile fotovoltaik hücre, güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyondan faydalanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür (Aksangör ve ark., 2019). Güneş enerji santrali tasarlanırken, sistemin kurulacağı yerin coğrafi yapısı, kurulması planlanan yapının arazi şartları, bu yerin güneşlenme potansiyeli, kullanılacak fotovoltaik panel ve inverter verimleri gibi pek çok dikkat edilmesi ve araştırılması gereken önemli kriterler vardır (Ozdemir ve Sahin, 2018; Akkas ve ark., 2017). Tasarlanacak güneş enerji santralinde yer ve ekipman seçiminin önemli olması kadar, PV sistem kurulmadan önce, modelleme yoluyla bir ön çalışma yapılması, sistemin kurulacağı ortam şartlarında maksimum enerji üretiminin hangi koşullarda gerçekleşeceğinin belirlenmesi de son derece önemlidir. Bu sayede üretilecek enerji miktarı tahmin edilmekte ve yatırım kararları alınmaktadır. Simülasyon programının doğru performansı vermesi ve analiz yeteneği de son derece önemlidir (Haydaroglu & Gümüş, 2016). PVsyst ve PV*SOL gibi dünya çapında birçok kullanıcısı olan gelişmiş simülasyon programları sayesinde, detaylı incelemeler yapmak, gerçeğe yakın üç boyutlu sistemler tasarlamak ve mali analizler yapabilmek mümkün ve daha kolaydır.

Nikolaos M. Loulas ve arkadaşları (2012) çalışmalarında Yunanistan'ın kuzeyinde Selanik Belediyesi'nde yer alan bir blok seçerek, yapının ayrıntılı gölge analizini, Google Sketchup ve PVsyst programları ile değerlendirmişlerdir. Yapılan analiz sonucunda gölge gelmeyen alanlara güneş panellerini yerleştirerek PVsyst programı ile yıllık elektrik üretimini hesaplamışlardır (Loulas ve ark., 2012).

Vikrant Sharma ve S.S. Chandel (2013) Hindistan'ın Khatkar-Kalan şehrinde otuz altı adet 75 Wp gücünde polikristal modülden oluşan ve kurulu gücü 190 kWp güneş fotovoltaik enerji santralinin performans analizi üzerinde bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. PVsyst programı ile gerçekleştirdikleri analiz sonucunda sistemin yıllık performans oranı %74, yıllık ortalama ölçülen enerji verimi 823 kWh/kWp olarak bulmuşlardır. Işınım, sıcaklık, modül kalitesi, dizi uyumsuzluğu, omik kablolama ve inverterden kaynaklanan toplam tahmini sistem kayıplarını %31.7 olarak hesaplamışlarken, üretilen enerjinin Mart, Eylül ve Ekim aylarında maksimum ve Ocak ayında minimum olduğunu belirtmişlerdir (Sharma & Chandel, 2013).

Ilham Baghdadi ve arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmalarında Fas'ın Tetouan eyaletindeki şebekeye bağlı 5.94 kWp gücündeki bir güneş fotovoltaik sistemini, PVsyst programını kullanarak üç PV teknolojisinin (amorf, mono-kristal ve poli-kristal) karşılaştırılmalı performans analizini sunmuşlardır. 2016 yılı boyunca toplanan verilere dayanarak üç teknolojiye elde edilen enerjiyi ve nihai verimi değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlarla, her bir teknolojinin simüle edilmiş nihai veriminin, yılın tüm aylarında referans verimini yakından takip ettiğini göstermişlerdir ve mono-kristal teknolojiyi diğer PV teknolojiler ile karşılaştırdıklarında daha fazla enerji ürettiğini gözlemlemişlerdir (Baghdadi ve ark., 2018).

Chandrakant Dondariya ve arkadaşları (2018) çalışmalarında Hindistan'ın Ujjain şehrinde 6.4 kW_p şebekeye bağlı çatı güneş fotovoltaik tesisin fizibilitesini incelemiştir. PV*SOL yazılımını kullanarak, 20 adet 320 W_p nominal güçte mono-kristal silikon PV teknolojisinin enerji üretimini ve performans oranını belirlemiştir. Performans analizi ele alındığında, mono-kristal silikon yılda 1528.125 kWh / kW_p enerji üreterek, elektrik ihtiyacının yaklaşık % 41'inden fazlasını karşıladığını gözlemlemiştir (Dondariya ve ark., 2018).

Ramanan P. ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmalarında Güney Hindistan'ın Tamil Nadu şehrinde şebekeye bağlı poli-kristal silikon ve ince film panellerini içeren, fotovoltaik sistemin yıl boyunca gösterdiği performansları, PVSyst yazılımı tarafından ölçerek, gerçek ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Performans değerlendirmesi için kullanılan parametrelerin, dizi verimi, nihai verim, PV verimliliği, performans oranı ve kapasite kullanım faktörü olduğunu belirtmişlerdir. Ölçülen yıllık enerjiyi, poli-kristal için 1536.9 kWh olarak bulmuşlarken, ince film için 1698.4 kWh olarak hesaplamışlardır. Yıllık ortalama performans oranını poli-kristal ve ince film için sırasıyla %78.48 , %86.73 bulmuşlarken, ince film panellerin yüksek performans oranına sahip olması ile poli-kristal panellerden daha verimli bir çözüm olduğunu gözlemlemiştir (Ramanan & Karthick, 2019).

Hayder Ali ve Hassan Abbas Khan (2019) çalışmalarında Pakistan'daki Lahore Yönetim Bilimleri Üniversitesi'nde konumlandırılmış, poli-kristal ve ince film ile tasarlanmış 42 kW_p gücünde PV sistemin elektrik üretimini aynı çevresel koşullarda (ışınım, sıcaklık, yağış ve toz) PV*SOL programı ile simüle ederek değerlendirmişlerdir ve simüle edilmiş sonuçları bir yıllık ölçülen gerçek veriler ile karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, ince filmin yıllık enerji üretiminin poli-kristalden daha yüksek olduğunu ve ince filmin performans oranı açısından daha iyi bir seçim olduğunu göstermiştir. Maliyet analizi ele alındığında, poli-kristal panelin düşük elektrik maliyeti ile Pakistan'da daha uygulanabilir bir ticari çözüm haline getirildiği gözlemlenmiştir. Poli-kristal sisteminin uygulanması için gereken alan, ince film tabanlı sistemlerden önemli ölçüde daha düşüktür ve bu da alan kısıtlamaları olan alanlar için daha iyi bir çözüm haline gelmiştir (Ali & Khan, 2020).

Bu çalışma kapsamında Bölüm 2'de Google Sketchup programı tarafından sistemin gölge analizi yapıp, yapılan analizler sonucunda günümüzde uygulamada kullanılan farklı teknolojilere sahip üç fotovoltaik panel çeşidi ve ülkemizdeki üç farklı iklim koşulları altında santral sahasının şekli ve ölçüleri dikkate alınarak mevcut sistem, PVSyst ve PV*SOL programında 3 boyutlu olarak modellenir. Bölüm 3'de PVSyst ve PV*SOL programında modellenen gerçek sistemin, enerji üretimi, performans oranı ve gölgelenmeye bağlı enerji kayıpları ortaya konularak en optimum sonucu veren teknoloji ve lokasyon belirlenir. Son bölüm olan 4. Bölümde elde edilen sonuçlar teknik alanda karşılaştırmalı olarak değerlendirilir ve incelenir. Sonuçların değerlendirilmesi neticesinde PV sistemlerinin enerji üretim verimlilikleri hakkında önemli bilgilere ulaşırlar.

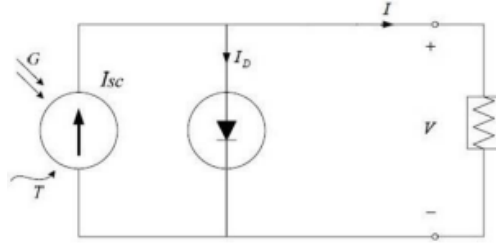
MATERYAL ve METOT

Güneş panelleri, güneş enerjisini doğrudan DC elektrik enerjisine çeviren güç sistemleridir. Fotovoltaik paneller, fotovoltaik hücrelerden oluşmaktadır (Sulukhan, 2020). Yarı iletken bir diyot olarak çalışan tek bir PV hücreden elde edilen enerji oldukça azdır. Bu nedenle hücreler seri veya paralel bağlanarak modülleri (string), modüller de birleşerek panelleri oluştururlar. Büyük miktarlarda elektrik üretmek ve kullanılabilir düzeyde güç elde etmek üzere paneller birbirine paralel veya seri bağlanarak solar PV dizisini (array) meydana getirirler (Şekil 1) (URL 2) .



Şekil 1. Güneş Pili, Modül ve Dizi

Şekil 2’de PV hücrenin basitleştirilmiş eşdeğer devresi gösterilir (Yılmaz ve ark., 2012). PV hücresi ihmallerin göz önüne alınmadığı durumda, ideal bir akım kaynağı ve akım kaynağına paralel olan doğrultucu bir diyottan oluşur ve bu da PV hücrenin maruz kaldığı güneş ışınımına orantılı bir akım sağlar (Ünlü ve ark., 2015). Burada iki farklı durum oluşur. Birincisi kısa devre akımı, terminaller kısa devre edildiğinde akan I_{SC} ve ikincisi ise açık devre gerilimi, V_{OC} , açık devredeyken terminaller üzerinde oluşan gerilimdir. Kısa devre durumunda diyot gerilimi $V_d = 0$ olur. Bu durum, ideal akım kaynağındaki tüm akımın kısa devre terminallerinden geçtiği anlamına gelir.



Şekil 2. PV Sistemin Eşdeğer Devresi

Eşdeğer devrenin akım gerilim (I-V) denklemi, Kirchhoff’un akım kanununa göre yük üzerinden geçen akım :

$$I = I_{SC} - I_d \quad (1)$$

Aşağıda verilen diyot denklemi yerine koyulduğunda yüke giden akım,

$$I_d = I_s \times (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (2)$$

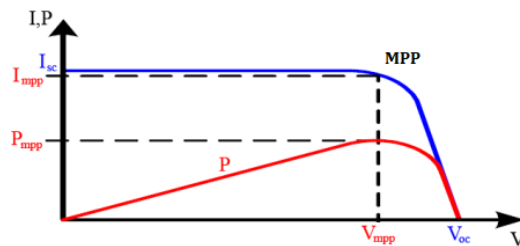
$$I = I_{SC} - I_s \times (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (3)$$

olur. Burada; I_s doyma akımı olup hücre gerilimi ise V olarak belirtilir; q olarak adlandırılan katsayı $1,6 \times 10^{-19}C$ olup, k katsayısı ise $1,38 \times 10^{-23} J/K$ olarak alınır. Ortam sıcaklığı ise T ile gösterilir. PV sistemlerin kontrolleri maksimum çıkış gücünün izlenmesi metoduna göre yapılırlar ve Şekil 3’te bir PV hücresinin akım-gerilim eğrisi gösterilir, çıkış gücü de belirtilir. Maksimum Güç Noktasında (MPP), hücre akımı (I_{mp}) ve hücre gerilimi (V_{mp}) maksimumdur ve PV hücresinin maksimum güç çıkışı ($P_{max} = I_{mp} * V_{mp}$) şeklindedir (Arıcı & Iskender, 2020). Bu prensibe göre PV modül sürekli olarak güç-gerilim eğrisi üzerindeki maksimum güç noktasına yakın değerlerde sistemi tutmaya çalışır (Akdeniz, 2006). FF; doldurma faktörüdür ve genelde hücre performansını göstermede kullanılır; denklem 4’te tanımlanır. Diğer anahtar parametreler ise kısa devre akımı olarak tanımlanan I_{SC} ve açık devre gerilimi olarak tanımlanan V_{OC} ‘dir. Açık devre gerilimi V_{OC} denklem 5’te gösterilir.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (4)$$

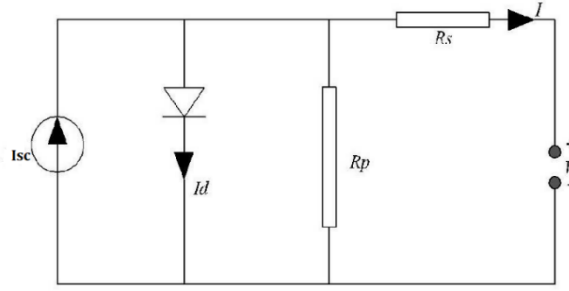
$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \times \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \quad (5)$$

PV hücresinin daha doğru bir eşdeğer devresine sahip olması için, Şekil 4’te gösterildiği gibi bir R_s (bağlantı noktalarındaki direnç olarak tanımlanan yarı iletken iç direnç) ile R_p (kaçak akımları temsil eden paralel direnç) eklenir (Atalay Ayran, 2019). R_p , yük taşıyıcıları yarı iletken elektrik kontaklarına doğru ilerlediğinde gerilim düşümünü temsil eder. R_s , hücreler arasındaki omik kayıpları temsil eder. Akım-gerilim eğrisi:



Şekil 3. PV Hücrenin Gerilim Değişimine Karşı Akım ve Güç Karakteristiği (Tek & Yıldırım, 2008).


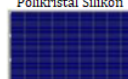

$$I = I_{sc} - I_s \left(e^{\frac{q(V+I \times R_s)}{kT}} - 1 \right) - \frac{V+I \times R_s}{R_p} \quad (6)$$



Şekil 4. R_p ve R_s Dirençli PV Hücre Eşdeğer Devresi

Günümüzde dünya çapında birçok ülkede farklı şirketler tarafından fotovoltaik modüller üretilmektedir. Fotovoltaik güneş pili üretiminde kullanılan yarı iletken özelliğe sahip silisyumun ham maddesinin kum olmasından dolayı yeryüzünde kaynak sıkıntısı çekmemektedir (Sayın & Koç, 2011).

Fotovoltaik hücreler temel olarak kristal silikon hücreler ve ince film hücreler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kristal-silikon teknolojisinde tekli ve çoklu silikon kullanılır. Bu farklılık güneş pilinin üretiminde kullanılan silisyumun saflık derecesine göre yapılmaktadır. Mono-kristal güneş pilleri daha saf silisyuma sahiptir. Mono-kristal güneş pilleri, poli-kristal güneş pillerine göre daha verimli fakat daha maliyetlidir (Ceylan, 2018). Güneş enerjisini soğurma katsayısı daha iyi olan, ince-film güneş pilleri günümüzde yapıldıkları malzeme üzerinden; amorf silisyum, kadmiyum tellür, bakır indiyum selenür ve bakır indiyum galyum diselenür gibi çeşitler ile sınıflandırılmaktadır. Fotovoltaik teknolojilerin temel avantajlarının ve dezavantajların özeti Şekil 5'te gösterilir (Tamış, 2019).

PV TEKNOLOJİSİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
<p>Monokristal Silikon</p> 	<ul style="list-style-type: none"> Verimlilik Değerleri : %15-22 arası Kullanım süresi : yaklaşık 25 yıl kW Başına Gereken Alan (m^2) : 7 m^2 ile alanı verimli kullanma 	<ul style="list-style-type: none"> Yüksek maliyet Sıcaklığa karşı aşırı hassasiyet (ortam sıcaklığı arttıkça performans önemli ölçüde azalır.) Gölgeleme, kar ve kirliliğe karşı aşırı hassasiyet
<p>Polikristal Silikon</p> 	<ul style="list-style-type: none"> Kullanım süresi : yaklaşık 20 yıl Üretim maliyetleri düşük ve üretim süreci kolaydır. Yüksek ortam sıcaklığına yüksek tolerans 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük verimlilik : % 14-% 17 arası kW Başına Gereken Alan (m^2) : 8 m^2 ile Alanı verimsiz kullanma
<p>İnce Film</p> <ul style="list-style-type: none"> Amorf Silikon (a-Si) Kadmiyum Tellüride (CdTe) Bakır İndiyum Galyum Selenide (CIS/CIGS) 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük maliyet ve basit üretim süreci Esnek konfigürasyonu ile farklı kurulum uygulamaları Gölgeleme sorunu ve ortam sıcaklığı değişimleri için yüksek tolerans 	<ul style="list-style-type: none"> Düşük Verimlilik: %6-13 arası kW Başına Gereken Alan (m^2): 10-15 m^2 ile Düşük alan verimliliği Yüksek bozunma oranı

Şekil 5. Farklı Fotovoltaik Teknolojilerin Avantaj ve Dezavantajları

Günümüz PV teknolojisinin geldiği noktada, PV modüllerin olumlu ve olumsuz yönleri farklı olduğu için potansiyel verimlilik ve fiyatları karşılaştırılarak herhangi bir PV kurulumu için en optimum seçenek olarak tek bir teknolojiyi seçmek zordur. Kristal hücre teknolojisi en verimli teknolojidir ancak ince film gibi az verimli teknolojiler daha iyi maliyet performans endeksi sunarlar (Obeng ve ark., 2020). Mono-kristal modüllerin hem modül seviyesi hem de sistem seviyesi watt başına maliyeti arttırdığından, yalnızca düşük hacimli üretim veya niş uygulamaları için uygundur. Ancak geniş alan modülleri, özellikle ince filmler, modül ve sistem seviyelerinde önemli tasarruf sağlama potansiyeline sahiptirler (Horowitz ve ark., 2017). Örneğin büyük ölçekli güneş enerjisi santrallerinde maliyetler öncelikli olması sebebiyle poli-kristal panellerin çok sıklıkla kullanıldığı görülmektedir diğer bir taraftan düşük verimliliğe rağmen ince film modüller, yer sorunu yoksa uygun bir seçenek olabilir. Uygun PV teknolojisinin seçimi, saha koşullarına ve sistemin maruz kalabileceği tüm olası sorunlara dayanmaktadır.

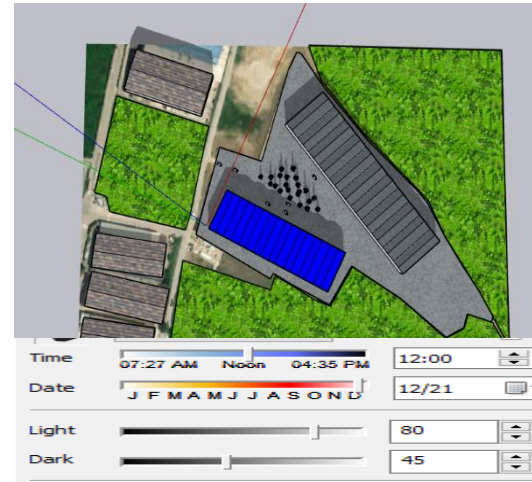
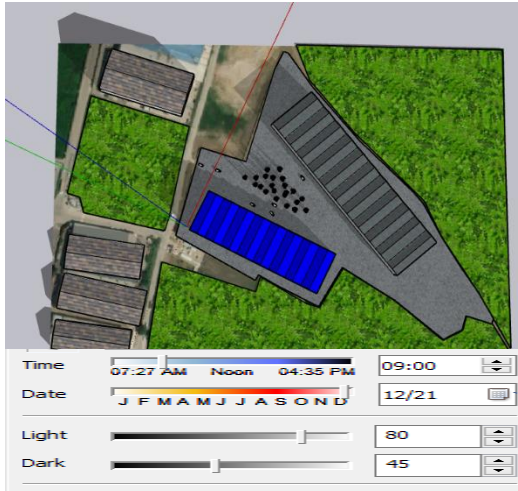
PV kurulumuna uygunluğunu incelemek için Bursa Organize Sanayi Bölgesi'nde bir fabrika seçilir. Şekil 6'da yapının Google Earth üzerinden alınan şehir içindeki bir görüntüsü mevcuttur (URL 1).



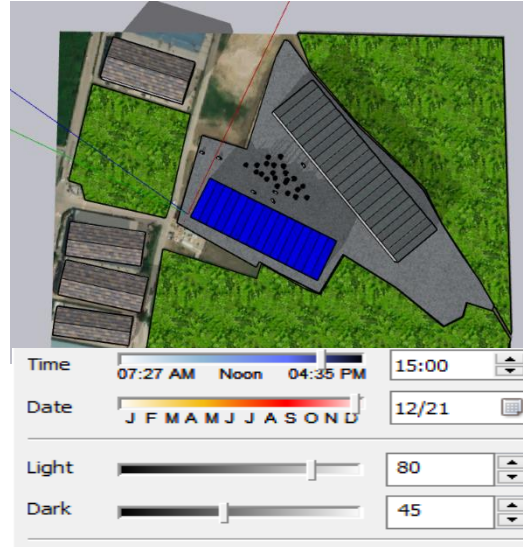
Şekil 6. Santralin Uydu Görünümü

Bu çalışma doğrultusunda, şebeke bağlantılı bir fotovoltaik sistem tasarlamak ve sistemin gölgeleme analizini yapmak için PVsyst ve Sketchup, performans analizini yapabilmek adına PVsyst ve PV*SOL simülasyon programları kullanılır. PVsyst'te ve PV*SOL'de hesaplamalar gerçekleştirilirken birçok farklı parametre ön plandadır. Bu parametreler ise meteorolojik veriler, ayrıntılı güneş ışınım değerleri, bölge kirlilik oranları, gölgeleme analizleri, güneş paneli yönü ve açısı, yer yansıma oranları (Albedo), güneş panellerinin yıllık güç düşümü oranları, yerleşim planları, güneş panelinin özellikleri ve inverterların özellikleridir. Bu çalışmanın ilk adımı olarak, Google Sketchup programında, güneş enerji santralının birebir ölçüleri kullanılarak üç boyutlu modeli tasarlanır. Binaların coğrafi enlemi, boylamı, yüksekliği ve yönelimi ile ilgili tüm veriler Google Earth'ten temin edilir.

Gölge analizi yaparken, tarih olarak genellikle 20\21\22 Aralık tarihlerinden birisi seçilir (Loulas ve ark., 2012). Bu tarihler bir yılın gölgesini ortalama olarak bize vermektedir. Hesaplama, 21 Aralık tarihi seçilerek saat 09:00 ile 15:00 aralığında gerçekleştirilir. 09:00 ile 15:00 arası zaman dilimi günün en efektif zamanıdır. Daha sonra çalışma alanının, PV kurulumu için mimari açıdan uygun yüzey olup olmadığı belirlenir. Mavi olarak belirtilen alan PV kurulumunun gerçekleştirileceği bölgedir.



Şekil 7. Yapının 09:00'da Oluşturduğu Gölge Efektini Şekil 8. Yapının 12:00'da Oluşturduğu Gölge Efektini



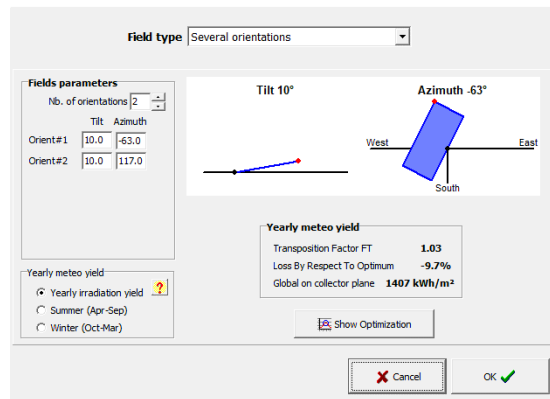
Şekil 9. Yapının 15:00'da Oluşturduğu Gölge Efekti

Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9'da sırasıyla yapıların 09:00'da, 12:00'da ve 15:00'da oluşturdukları gölgeler gösterilir. Simülasyon sonuçlarına göre, binaların buldukları konumlar neticesinde birbirlerini olumsuz yönde etkilemedikleri ve çalışma alanının PV kurulumu için uygun alan olduğu gözlemlenir.

Çalışmanın en önemli olan, bir sonraki aşaması, bir önceki aşamada gölge analizi yapılan mevcut alanlara kurulması ön görülen PV sistemlerinin simülasyonunu içerir. PV sistemin performans tahminini analiz etmek için PVsyst V6.8.6 ve PV*SOL 2020 premium kullanılır.

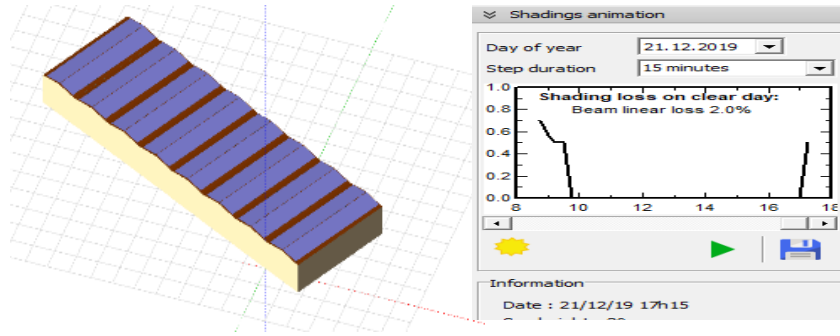
Çalışmanın son aşamasında, bir önceki aşamada enerji analizi yapılan üç PV teknolojisinden, en yüksek enerji üretim kapasitesine sahip mono-kristal PV teknolojisi kullanılarak, farklı güneş radyasyon verilerine sahip Türkiye'nin üç farklı iklim özelliklerine göre Antalya (Akdeniz iklimi), Ordu (Karadeniz iklimi) ve Bursa (Marmara Geçiş İklimi), şehirlerinde mevcut güneş enerji santrali modellenmesi tekrar yapılarak PV sistemin performans tahminini analiz etmek için PVsyst V6.8.6 simülasyon programı kullanılır. PVsyst programı bu tasarımları yaparken, Meteororm 7.2 (2003-2013) veri tabanında olan güneşlenme verilerini kullanmaktadır.

Panellerin konumlandırılacağı çatıların güney yönünde, güneş azimut açıları farklı olması nedeniyle panel yerleşimleri için iki panel açısı belirlenir. Google Earth Pro programı kullanılarak, güneşten en iyi şekilde yararlanmak için ilk yönelimde azimut açısı -63° , ikinci yönelimde ise 117° olarak belirlenir. Paneller birbirlerine paralel olduğu için azimut açılarının birbirlerini 180° 'ye tamamladıkları görülmektedir. Bina'nın azimut açısı da yaklaşık olarak -156° 'dir. Eğim açısı, çatı eğimi baz alınarak 10° olarak belirlenir.



Şekil 10. Tüm Yıl Boyunca Maksimum Verimlilik İçin Optimum Parametreler

PVsyst simülasyon programında çatı boyutları, çatı açısı ve belirlenen azimut açıları girildikten sonra gölgeleme analizi yapılmak üzere sistem üç boyutlu (3D) olarak Şekil 11'deki gibi modellenir.



Şekil 11. PVsyst 3D Modelleme

Güneş'in enerjisinin en iyi ve en efektif olduğu, 09:00 ile 15:00 arası zaman diliminde gölge hiçbir şekilde sistemin üzerine düşmemelidir. Şekil 11'deki şematik incelendiğinde sistemin kabul edilebilir olduğu gözlemlenir.

Santral de 315 W_p gücünde 3816 adet ince film, mono-kristal ve poli-kristal güneş modülü kullanılır. Santralde kullanılan PV panellerin, Tablo 1, Tablo 2 ve Tablo 3'te Standard Test Koşulları (STC) (25°C hücre sıcaklığında AM 1,5 aralığıyla 1000 W/m² ışımaya) altındaki elektriksel verileri ve mekanik verileri verilir.

Tablo 1. Mono-Kristal Panel Elektriksel ve Mekaniksel Veriler

Elektriksel veriler		Mekanik veriler	
Nominal Güç (P _{max})	315 W _p	Hücre Teknolojisi	Si-mono
Açık Devre Gerilimi (V _{oc})	39.48 V	Hücre Sayısı	60
Kısa Devre Akımı (I _{sc})	10.17 A	Panel Uzunluğu	1648 mm
Nominal Gerilim (V _{mpp})	33.16 V	Panel Genişliği	995 mm
Nominal Akım (I _{mpp})	9.5 A	Panel Kalınlığı	35 mm
Modül Verimi (%)	19.25	Ağırlık	18 kg

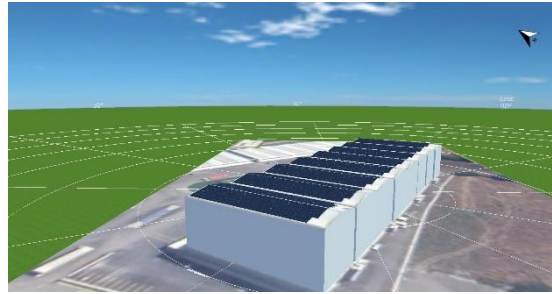
Tablo 2. Poli-Kristal Panel Elektriksel ve Mekaniksel Veriler

Elektriksel veriler		Mekanik Veriler	
Nominal Güç (P _{max})	315 W _p	Hücre Teknolojisi	Si-poli
Açık Devre Gerilimi (V _{oc})	45.9 V	Hücre Sayısı	72
Kısa Devre Akımı (I _{sc})	8.95 A	Panel Uzunluğu	1959 mm
Nominal Gerilim (V _{mpp})	37.5 V	Panel Genişliği	995 mm
Nominal Akım (I _{mpp})	8.4 A	Panel Kalınlığı	40 mm
Modül Verimi (%)	16.16	Ağırlık	22 kg

Tablo 3. İnce Film Panel Elektriksel ve Mekaniksel Veriler

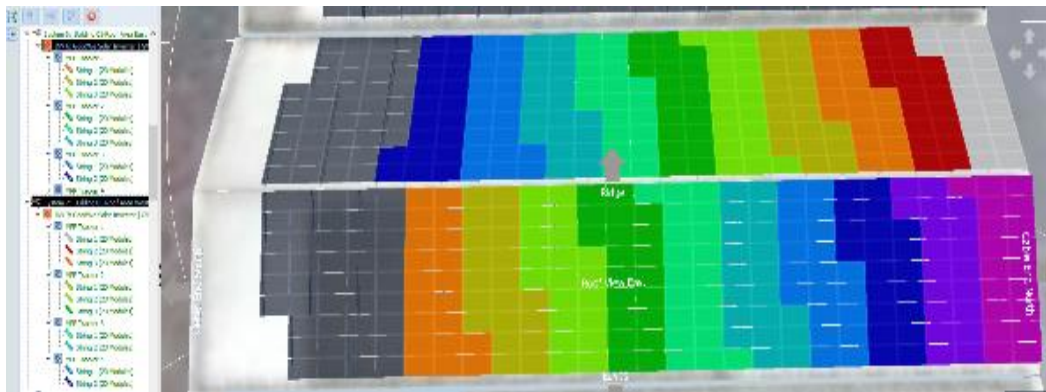
Elektriksel Veriler		Mekanik Veriler	
Nominal Güç (Pmax)	315 Wp	Hücre Teknolojisi	İnce film(CIS)
Açık Devre Gerilimi (V _{OC})	75.41 V	Hücre Sayısı	330
Kısa Devre Akımı (I _{SC})	6.102 A	Panel Uzunluğu	1900 mm
Nominal Gerilim (V _{mpp})	58.73 V	Panel Genişliği	1235 mm
Nominal Akım (I _{mpp})	5.363 A	Panel Kalınlığı	45 mm
Modül Verimi (%)	13.47	Ağırlık	33.3 kg

Gerçekleştirilen 3D modellemede, bir eğimli çatının sağ ve sol yönelimlerinde seride yaklaşık 27 adet paralelde yaklaşık 9 adet panel yerleşimi yapılır. Tasarlanan sistemin kurulu gücü 1202,04 kWp'dir.



Şekil 12. Santralin PV*SOL Programındaki 3D Modeli

Tesiste, inverter olarak 200 – 1000 V işletme voltajı ile 20 adet 3 Faz, 50000 W gücüne sahip inverter kullanılır. 50,0 kW inverterlarda 4 adet MPPT devresi bulunmaktadır. 180 adet modül bağlı 50,0 kW inverterlarda, MPPT 1 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 3 adet dizi, MPPT 2-3-4 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 2 adet dizi girişi yapılır. 200 adet modül bağlı 50,0 kW inverterlarda, MPPT 1-2 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 3 adet dizi, MPPT 3-4 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 2 adet dizi giriş yapılır ve son olarak 196 adet modül bağlı 50,0 kW inverterlarda, MPPT 1-2 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 3 adet dizi, MPPT 3 devresine her birinde seri bağlı 20 adet modül bulunan 2 adet dizi, MPPT 4 devresine her birinde seri bağlı 18 adet modül bulunan 2 adet dizi giriş yapılır. Şekil 13'te inverter gruplarının birbirleriyle olan bağlantısı renklerle gösterilir.

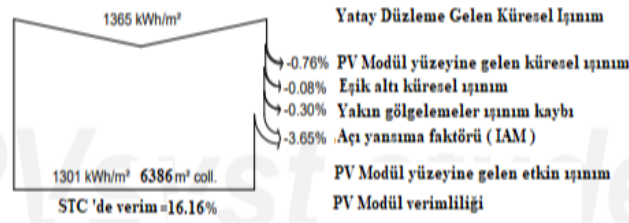


Şekil 13. PV*SOL Programı ile Gerçekleştirilen İnverter Analizi

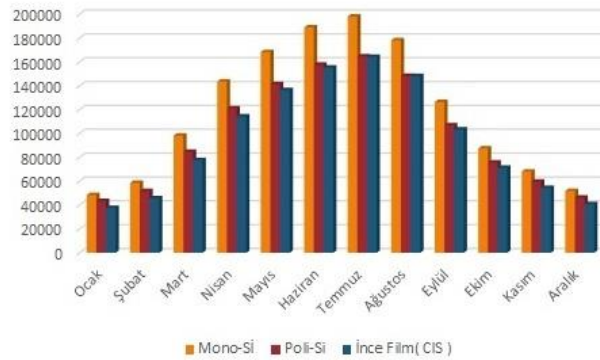
BULGULAR

Şebekeye bağlı PV sistem simülasyonlarında temel olarak dizi çıkışı enerji üretimi, şebekeye verilen toplam enerji ve performans oranı hakkında detaylı bilgi verilir. Bursa GES tesisi için PVsyst ve PV*SOL simülasyonlarından sistemin enerji üretimi, enerji kaybı ve performans değerlerini elde etmek mümkündür. Bursa OSB Güneş Enerji Santrali'nin kurulduğu alanda yatay düzleme gelen küresel ışınım miktarı 1365 kWh/m^2 olarak hesaplanırken gölgelenme sebebiyle panele düşen ışınım miktarı 1301 kWh/m^2 'dir (Şekil 14).

Mono-kristal paneller, poli-kristal paneller ve ince film paneller ile tasarlanan sistemin şebekeye verdiği yıllık enerji miktarı sırasıyla 1416 MWh, 1202 MWh ve 1150 MWh'dır. Şekil 15'te üç PV teknoloji tarafından şebekeye aktarılan aylık enerji miktarları gösterilir. Grafik incelendiğinde, aylık enerji üretimi mono-kristal panel için 48414,6 kWh ile 198213,2 kWh aralığında, poli-kristal panel için 43518,1 kWh ile 164771,8 kWh aralığında, ince-film panel için 37684,1 kWh ile 164361,3 kWh aralığında değişmektedir.



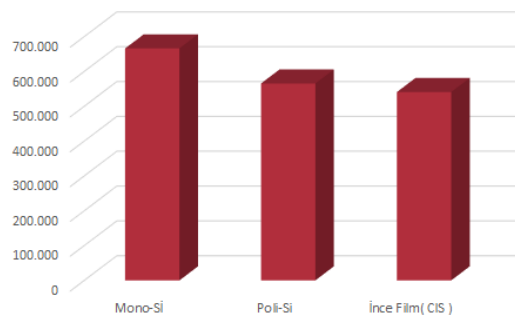
Şekil 14. PVsyst Programı ile Elde Edilen Işınım Miktarı



Şekil 15. Üç PV Teknolojisinden Elde Edilen Aylık Enerji Çıkışı

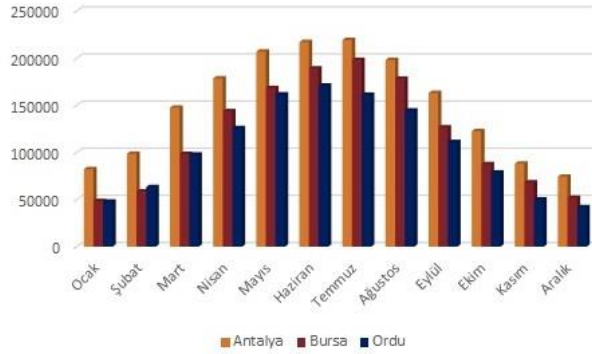
Yapılan analizler incelendiğinde, şebekeye aktarılan enerjinin en yüksek değeri Temmuz ayında mono-kristal panel tarafından sağlanmaktadır. Sonuç olarak mono-kristal panel diğerlerine göre daha fazla enerji üretirken, ince film paneller en düşük performansı göstermektedir.

Sistemin ortalama performans oranı mono-kristal sistem, poli-kristal sistem ve ince film sistem için sırasıyla %85, %72.1 ve %70'dir. Genel olarak, sıcaklığın artmasıyla beraber paneller aşırı ısındığı için yaz aylarında sistem performansı düşmekte, kış aylarında yükselmektedir.



Şekil 16. PV Panel Teknolojilerinin Emisyon Oranları

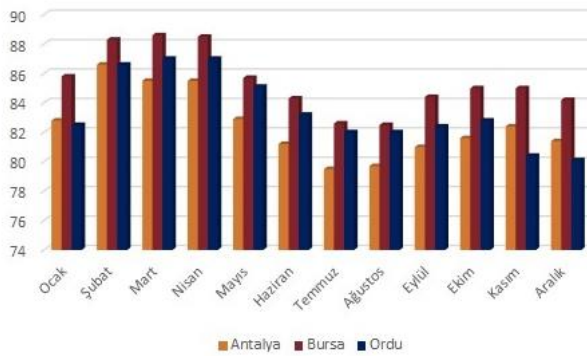
Emisyon oranı ($\text{kgCO}_2 / \text{kWh}$), sistemlerin enerji verimine göre hesaplanır. Şekil 16 'da gösterildiği gibi sistemlerin emisyon oranı mono-kristal, poli-kristal ve ince film modüller için sırasıyla $665.961 \text{ kgCO}_2 / \text{kWh}$, $565.055 \text{ kgCO}_2 / \text{kWh}$, $540.510 \text{ kgCO}_2 / \text{kWh}$ 'dır.



Şekil 17. Şehirlere Göre Elde Edilen Aylık Enerji Çıkışı

Yapılan simülasyon çıktılarına göre, Antalya, Bursa ve Ordu için yıllık PV enerji üretimi sırasıyla, 1806 MWh, 1414 MWh, 1227 MWh, yıllık güneş radyasyonu: 1775 kWh/m^2 , 1301 kWh/m^2 , 1196 kWh/m^2 ve kayıp %8.21, %5.93, %4.78 ile en fazla kayıp sıcaklıktan kaynaklanmaktadır.

PVsyst programı kullanılarak Ordu iline yapılan tasarımda sıcaklıktan dolayı kayıpların diğer illere göre daha az olduğu, (özellikle yaz aylarında) dolayısıyla PV modüllerin sıcaklık arttıkça verim düşümü yaşadıkları tespit edilir. Şekil 18'de verildiği üzere en büyük performans oranı Mart ayında %88.6'dır.



Şekil 18. Şehirlere Göre Elde Edilen Aylık PR Oranı

SONUÇLAR

Fotovoltaik teknoloji, 2009 yılında Kopenhag'da alınan kararlar neticesinde Dünya üzerindeki tüm ülkelerin alternatif enerji kaynaklarına geçişinin de hızlanmasıyla beraber yakın gelecekte ana yenilenebilir enerji kaynağı olacaktır. Aynı zamanda fotovoltaikin diğer güneş enerji teknolojilerine kıyasla kurulumunun daha kolay ve ucuz olması, güneş enerjisini 21. yüzyıl için önemli bir enerji kaynağı haline getirecektir.

Bursa ilinde yer alan 1202,4 kWp kurulu güce sahip çatı tipi PV Güneş Enerjisi Santrali'nin performansı PVsyst ve PV*SOL simülasyon araçları kullanılarak analiz edildi. Saha değerlendirmesi sonuçlarından, çalışmanın geliştirilmesi için herhangi bir engel ortaya çıkmamıştır. Yapılan çalışmada poli-kristal panel, mono-kristal panel ve ince film teknolojileri birbirleriyle karşılaştırılarak; ana sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Mono-kristal, poli-kristal ve ince film tabanlı (CIS) sistemler sırasıyla 1416 MWh, 1202 MWh ve 1150 MWh enerji üretmişlerdir.
- Şebekeye en çok Temmuz ayında, en az Ocak ayında enerji gönderilmiştir.

- Enerji üretimi ile ilgili olarak üç fotovoltaik sistemin, ortalama sıcaklığın yüksek olduğu yaz aylarında daha iyi bir performans gösterdiği gözlemlenmiştir.
- Mono – kristal panel teknolojisi %85 PR ile en iyi PV teknolojisi olarak ortaya çıkarken, poli-kristal panelin PR oranı %72.1 ve ince-film panelin PR oranı %70 olarak belirlenmiştir.
- Aynı sayı ve nominal güçte yerleştirilen üç fotovoltaik teknolojinin mekaniksel verileri incelendiğinde, poli-kristal ve ince-film panel teknolojilerinin, mono-kristal panel teknolojisine göre daha fazla alan gerektirdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışma, mono-kristal sistemin enerji üretimi açısından ve kapladığı alan bakımından dikkate değer bir avantaja sahip olduğu sonucuna varmaktadır ve bu da yer kısıtlamaları olan alanlar için mono-kristal sistemleri daha uygun bir hale getirmiştir.
- Antalya, Bursa ve Ordu illerinden elde edilen enerji üretim miktarları incelendiğinde, PV dizisinden elde edilen çıkış enerjisinin, güneş radyasyonu potansiyelinden, ortam sıcaklığından ve sistem kayıplarından güçlü bir şekilde etkilendiği kanıtlanmıştır.
- Güneş radyasyon oranı en yüksek olan sırasıyla Antalya, Bursa ve Ordu illerinde elektrik üretim miktarları oranı da aynı sırayla gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada sadece simülasyon verileri ile kıyaslama yapılmıştır. En doğru karşılaştırma sonuçlarına, birkaç yıllık üretim verilerinin ortalamasının simülasyon verileri ile mukayese edilmesi halinde ulaşılması mümkün olacaktır. Ayrıca, iki eksenli izleme gibi güneş izleme sistemleri tasarım içine dahil edilerek çıkış enerjisinin artacağını doğrulamak için daha fazla araştırma yapılabilir.

PV panel kurulacak tesisin, yerli kaynaklarını kullanması, ülkenin enerji ithalatına artan bağımlılığını azaltacak, Bursa'nın enerji güvenliğine katkıda bulunacak ve Organize Sanayi Bölgesi'nin karbon ayak izini önemli ölçüde azaltacaktır.

KAYNAKLAR

Akcan, E., Kuncan, M., & Minaz, M. R. (2020). PVsyst Yazılımı İle 30 Kw Şebekeye Bağlı Fotovoltaik Sistemin Modellenmesi ve Simülasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 248-261.

Akdeniz, E., “Yenilenebilir Kaynaklardan Enerji Üretiminin Şebekenin Enerji Kalitesi ve Kararlılığına Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2006)

Akkas, O. P., Erten, M. Y., Cam, E., & Inanc, N. (2017). Optimal site selection for a solar power plant in the Central Anatolian Region of Turkey. *International Journal of Photoenergy*, 2017.

AKSANGÖR, N. N., MARTİN, K., & BORAN, K (2019). PVsyst Simülasyon Aracı Kullanarak Ankara'da Fotovoltaik Güneş Sistemlerin Performans Analizi.

Ali, H., & Khan, H. A. (2020). Techno-economic Evaluation of Two 42 kWp Polycrystalline-Si and CIS Thin-Film Based PV Rooftop Systems in Pakistan. *Renewable Energy*

Arıcı N., İskender A., “Fotovoltaik güneş santrallerinde şebeke bağlantı sorunları ve çözümleri”, *Politeknik Dergisi*, 23(1): 215-222, (2020).

Atalay Ayran, Z. (2019). Kütahya ili güneş enerji potansiyelinin araştırılması ve örnek bir güneş enerji santralinin ekonomik analizi (Master's thesis, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).

Baghdadi, Ilham, et al. "Performance investigation of a PV system connected to the grid." *Procedia Manufacturing* 22 (2018): 667-674.

Ceylan, M.,” Kampüs Binalarında Şebekeden Bağımsız Bir Çatı Üstü Fotovoltaik Sistem Tasarımı Ve Benzetimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2018)

- Dondariya, C., Porwal, D., Awasthi, A., Shukla, A. K., Sudhakar, K., SR, M. M., & Bhimte, A. (2018). Performance simulation of grid-connected rooftop solar PV system for small households: A case study of Ujjain, India. *Energy Reports*, 4, 546-553
- Erdoğan, N. (2020). Türkiye’de Yenilenebilir Enerjiye Yönelik Teşvikler İle Yenilenebilir Enerji Üretimi Arasındaki Etkileşim Ve Finansal Yansımaları (Master's thesis, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi-Sosyal Bilimler Enstitüsü).
- Haydaroğlu, C., & Gümüş, B.(2016). Dicle Üniversitesi güneş enerjisi santralının PVsyst ile simülasyonu ve performans parametrelerinin değerlendirilmesi. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 7(3), 491-500.
- Horowitz, Kelsey AW, et al. An analysis of the cost and performance of photovoltaic systems as a function of module area. No. NREL/TP-6A20-67006. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2017.
- Koç, E., and Kaya, K. (2015). Enerji Kaynakları-Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis ve Makina*, 56(668), 36-47
- Loulas, N. M., Karteris, M. M., Pilavachi, P. A., & Papadopoulos, A. M. (2012). Photovoltaics in urban environment: a case study for typical apartment buildings in Greece. *Renewable energy*, 48, 453-463.
- Obeng, M., Gyamfi, S., Derkyi, N. S., Kabo-bah, A. T., & Peprah, F. (2020). Technical and economic feasibility of a 50 MW grid-connected solar PV at UENR Nsoatre Campus. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119159.
- Ozdemir, S., & Sahin, G. (2018). Multi-criteria decision-making in the location selection for a solar PV power plant using AHP. *Measurement*, 129, 218-226.
- Ramanan, P., & Karthick, A. (2019). Performance analysis and energy metrics of grid-connected photovoltaic systems. *Energy for Sustainable Development*, 52, 104-115.
- Recepoğlu, M., Doğanay, M. A., & Değer, M. K. (2020). Enerji Tüketimi ile Ekonomik Büyüme Arasındaki İlişkiler: Türkiye’de İller Üzerine Panel Veri Analizleri (2004-2014). *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 21(1), 69-80.
- Sayın, S., & Koç, İ. (2011). Güneş enerjisinden aktif olarak yararlanmada kullanılan fotovoltaik (PV) sistemler ve yapılar da kullanım biçimleri.
- Sharma, V., & Chandel, S. S. (2013). Performance analysis of a 190 kWp grid interactive solar photovoltaic power plant in India. *Energy*, 55, 476-485.
- SULUKAN, E. (2020). İstanbul’da bir fotovoltaik sistemin tekno-ekonomik ve çevresel analizi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(1), 127-132.
- Tanış Z., “Elazığ İlinde Yer Alan Şebekeye Bağlı Fotovoltaik Güneş Enerjisi Santralının Performans Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2019)
- Tek, S. C., & YILDIRIM, D. (2008). Güneş Paneli Simulatörü. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri.
- URL 1 : Google Earth.”Earth Sürümleri” <https://www.google.com/earth/versions/> Erişim tarihi : 09.04.2020
- URL 2 : The Ohio State University.” Photovoltaic Systems for Solar Electricity Production”. <https://ohioline.osu.edu/factsheet/AEX-652-11> / Erişim tarihi: 09.04.2020
- Ünlü, M., Çamur, S., & Arifoğlu, B. (2015). Fotovoltaik Enerji Dönüşüm Sistemlerinde Parçalı Gölgeleme Durum Analizi. *Elektrik Enerji, Elektrik, Aydınlatma, Elektronik ve Otomasyon Mühendisliği Dergisi*, 314, 83-87.

Varınca, K. B., & Gönüllü, M. T. (2006). Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 21-23.

Yılmaz, Ş., Aksu, M., Özer, Z., & Özçalık, H. R. (2012). Matlab İle Gerçekleştirilen Fotovoltaik (PV) Güneş Pili Modeli İle Güneş Enerjisi Üretimindeki Önemli Etkenlerin Tespit Edilmesi. ELECO, Bursa.



Kahramanmaraş Sütçü İmam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 15.06.2020
Kabul Tarihi : 09.07.2020

Received Date : 15.06.2020
Accepted Date : 09.07.2020

ATIK YUMURTA KABUKLARINDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTLER İLE SULARDAN MALAHİT YEŞİL GİDERİMİ

REMOVAL OF MALACHITE GREEN FROM WATER WITH HYDROXYAPATITE SYNTHESIS FROM WASTE EGGSHELLS

Pınar BELİBAĞLI¹ (ORCID: 0000-0001-6643-9620)
Yağmur UYSAL^{2*} (ORCID: 0000-0002-7217-8217)

^{1,2} Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, yuysal@mersin.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada atık yumurta kabuklarından hidroksiapatit (YKHAp) partikülleri adsorbent olarak sentezlenmiş ve Malahit Yeşili (MY) üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri Tepki Yüzey Yöntemi (TYE) kullanılarak tasarlanmış ve pH, YKHAp dozu, MY derişimi, temas süresi için optimum şartlar belirlenmiştir. YKHAp partiküllerinin karakterizasyonu için SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyonun hangi mekanizmaya uyumlu olduğunu belirlemek için izoterm ve kinetik hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlarda YKHAp'ın MY adsorpsiyonunun Freundlich, Tempkin ve Scatchard izotermine ve adsorpsiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. YKHAp ile MY gideriminde renk ölçümleri Pt-Co ve Renklilik Sayısı (RES) değerlerine göre yapılmış ve değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında (pH;6,0, YKHAp dozu; 15 g/L, 50 ppm MY derişimi) % 93 oranında MY giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Hidroksiapatit, Malahit Yeşili, Renk, Yumurta Kabuğu

ABSTRACT

In this study, hydroxyapatite (YKHAp) particles from the waste egg shells were synthesized as adsorbent materials, and their potentials on the removal of Malachite Green (MG) were investigated. Adsorption experiments were designed using Response Surface Method (RSM) and optimum conditions were determined for MG removal. SEM-EDX and FTIR analyses were performed for the characterization of YKHAp particles. The isotherms and kinetics were calculated to determine the mechanism of adsorption, and the results showed that MG adsorption of YKHAp particles were more suitable for Freundlich, Tempkin and Scatchard isotherms and intraparticle diffusion model. Color measurements were made and evaluated according to Pt-Co and DFZ (European norm for colour-Durchsichts Farb Zahl) values. The maximum adsorption efficiency of MG in 50 ppm (93 %) was obtained at pH 6.0 and adsorbent dosage of 15 g/L and DFZ and Pt-Co results appropriate to the standards.

Keywords: Adsorption, Color, Eggshell, Hydroxyapatite, Malachite Green

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL, yuysal@mersin.edu.tr

ToCite: BELİBAĞLI, P., & UYSAL, Y., (2020). ATIK YUMURTA KABUKLARINDAN SENTEZLENEN HİDROKSİAPATİTLER İLE SULARDAN MALAHİT YEŞİL GİDERİMİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 141-152.

GİRİŞ

Dünya genelinde gıda atıkları, toplam belediye katı atıklarının %30-75'ini oluşturduğu bildirilmektedir. Aynı zamanda yıllık yaklaşık olarak %4,4'lük bir artış eğilim göstermekte ve 2025 yılına kadar 2,2 milyar tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Luo, Wu, Zhang, Fang, Xue, ve Cao, 2018; Mehariye, Patel, Obulisamy, Punniyakotti ve Wong, 2018; Luo, Feng, Zhang, Li, Chen, Whang ve Chang, 2014). Yumurta kabuğu (YK), sürekli olarak evlerde,

restoranlarda ve endüstrilerde üretilen popüler biyo-atıklardan biridir (Sanosh, Abukhadra, Rabia, Elkader ve El-Halim, 2009) ve fazla miktarda oluşmaktadır. Özellikle atık tavuk yumurta kabuklarının bilimsel araştırmalar için hammadde olarak seçilmesi; yenilenebilir, ucuz ve bol miktarda bulunması gibi birçok önemli avantajları bulunmaktadır (Yang, Zhang, Sun, Cheng, Li ve Tsang, 2019; Gardezi ve Joseph, 2015; Geng, Wu, Al-Enizi, Elzatahy ve Zheng, 2015). Yumurta kabuklarının gözenekli yapısı, organik-inorganik bileşimi ve yüzey geometrisi gibi eşsiz özellikleri nedeniyle boyaların ve inorganik iyonların adsorpsiyonu, biyodizel üretimi, enerji depolama gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır (Waheed, Butt, Shehzad, Adzahan, Shabbir, Suleria ve Aadil, 2019; Yang vd., 2019).

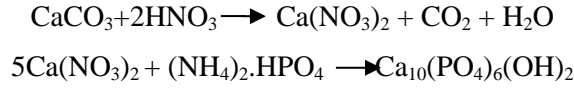
Boyalar, insan sağlığı üzerinde mutajenik ve kanserojen etkilerinden dolayı tehlikeli organik kirleticiler arasında yer almaktadır (Sallam, El-Subruiti ve Eltaweil, 2018; El-Subruiti, Eltaweil ve Sallam, 2019). Boya endüstrilerinde yılda 10,000 tondan fazla boya kullanılması ve bu boyaların da yaklaşık olarak % 10-15'inin su ortamına deşarj edilmesi ciddi küresel sorun oluşturmaktadır (Dawood ve Sen, 2014). Katyonik boya grubunda bulunan ve suda çok iyi çözünen Malahit Yeşili (MY), tekstil endüstrisinde renklendirmede, gıda ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rao, 1995). MY'ler, sularda mikroorganizmalar tarafından parçalanması zor ve toksik özellik göstermektedir (Srivastava, Sinha ve Roy, 2004). Birçok araştırmacı tarafından doğal ve sentetik adsorbentler kullanarak boya ve ağır metal giderimi için etkili ve düşük maliyetli adsorpsiyon yöntemi önerilmektedir (Abukhadra, Dardir, Shaban, Ahmed ve Soliman, 2018; Shaban, Abukhadra, Rabia, Elkader ve El-Halim, 2018). Özellikle, katı ve biyolojik adsorbentlerin kullanımını içeren adsorpsiyon teknikleri, geleneksel biyolojik arıtma işlemlerine dirençli kimyasal kirleticilerin bertarafı için uzun zamandır uygulanmaktadır (Crini, Peindy, Gimbert ve Robert, 2007).

Kalsiyum fosfatlar, biyoyumlulukları, biyobozunurlukları ve biyoaktiviteleri nedeniyle ayrıcalıklı biyomalzemeler sınıfında yer almaktadır (Ibrahim, Labaki, Giraudon ve Lamonier, 2020). Hidroksiapatitler (HAp) kalsiyum fosfat grubunda bulunan ve morfolojik-kompozisyon bakımından insan kemiğinin ve dokularının inorganik kısmına benzemektedir (Fihri, Len, Varna ve Solhy, 2017). HAp'lar birçok yöntemlerle sentezlenebilir bu yöntemlerden biri de balık kemikleri, yumurta kabukları, sığır kemikleri, biyomoleküller veya biyomembranlar varlığında biyojenik kaynaklara dayalı sentezdir (Gomes, Santos, Neves ve Menezes, 2019; Erdem, Dogan, Metin, Bağlar, Turkoz, Turk ve Nezir, 2020). Su arıtım uygulamalarında HAp, kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek etkinlik, düşük fiyat ve redoks koşullar altında yüksek stabilitesi gibi özellikleri nedeniyle mükemmel malzemedir (Pandi ve Viswanathan, 2014; Pandi ve Viswanathan, 2015).

Bu çalışmada, sulardan Malahit Yeşili'nin gideriminde atık yumurta kabuklarından sentezlenen hidroksiapatit partiküllerinin (YKHAp) adsorbent materyali kullanılarak giderimi amaçlanmıştır. HAp partiküllerinin karakterizasyonu tespit etmek için SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, optimum koşulları belirlemek için Tepki Yüzey Yöntemi (TY) metodu kullanılarak tasarlanmış, değişken parametreler olarak pH, adsorbent dozu, MY derişimi ve temas süresi seçilmiş ve ANOVA istatistiksel analizi ile deneysel değişkenler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterm tipine uygun olduğunu belirlemek için elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Tempkin, Scarhard, Harkins-Jura ve D-R izotermi açısından incelenmiştir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için üç farklı (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon) kinetik model kullanılmış ve katsayı hesaplamaları yapılmıştır.

MATERYAL METOT

YKHAp sentezi Wang vd. (2018) ve Apalangya vd. (2018) çalışmalarından modifiye edilerek sentezlenmiştir. Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsünün bünyesinde bulunan yemekhaneden temin edilen yumurta kabukları, hekzan ve saf su ile yıkanmış ve gece boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan yumurta kabukları toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen yumurta kabuğu partiküllerinin üzerine damla damla 0,05 M HNO₃ ilave edilmiş ve 15 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra manyetik karıştırıcı kullanılarak 0,16 M'lık Di Amonyum Fosfat çözeltisi 60 °C'ye ulaşana kadar karıştırılmış, yumurta kabuklarından elde edilen Kalsiyum Nitrat çözeltisine damla damla Amonyum Fosfat çözeltisi ilave edilmiştir. Karışımın pH'ı 10,0 olana kadar 5 M'lık Amonyum Hidroksit (NH₄OH) ilavesi yapılmış ve 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oluşan beyaz çökelti ultra saf su ile nötr pH'a ulaşana kadar yıkanmış ve santrifüj yardımıyla sıvı fazdan ayrılmıştır. Ardından etüvde 80°C'de kurutularak muhafaza edilmiştir (Wang, Liu, Lu, Yang ve Yang, 2018; Apalanga, Rangari, Jeelani, Dankyi, Yaya ve Darko, 2018). Oluşan hidroksiapatit sentez denklemi aşağıda verilmiştir.



Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, deneyler orbital karıştırıcıda 250 rpm hızında ve oda sıcaklığında ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) yürütülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin pH'ı 0,1M NaOH ve 0,1M HCl ile ayarlanmıştır. Deneyler için 1000 ppm'lik MY standart çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir.

TYT, bağımlı değişkenleri farklı bağımsız değişkenlerle optimize ederek teorik ve deneysel verileri karşılaştırmak için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin kullanıldığı bir yöntemdir (Ecer ve Sahan, 2018; Taheri, Moghaddam ve Arami 2012). Bu yöntem ile daha az deneyler yapılarak daha ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. TYT metodunda Tablo 1'de belirtilen aralıklar girilerek deney setleri oluşturulmuş ve optimum değerler belirlenmiştir.

Tablo 1. TYT Modelinin Tüm Değişkenleri ve Değerleri

Değişkenler	Grafikte Karşılığı	Değişkenlerin Birimi	Düşük Aralık Değeri	Yüksek Aralık Değeri
pH	A	-	6,00	8,00
YKHAp dozu	B	g/L	0,25	1,25
MY Derişimi	C	mg/L	25,00	75,00
Temas Süresi	D	Saat	2	4

Bütün deney setleri sonunda numuneler 4000 rpm hızında 5 dakika boyunca santrifüj işlemine tabii tutulup daha sonra spektrofotometrede (Hach-Lange DR 3900) Renklilik Sayısı (RES) ve Platin-kobalt (Pt-Co) renk birimleri baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve MY giderim verimi (%), V; çözelti hacmi (L), M; YKHAp adsorbent dozu (g) C_0 ve C_e sırasıyla MY başlangıç derişimi ve son derişim (mg/L) olmak üzere Pt-Co ve RES % giderim verim değerleri verilen denklemlere göre hesaplanmıştır (Denk 1 ve 2);

$$\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} * 100 \quad (1)$$

Deney sonuçlarında ölçülen absorbans değerleri aşağıdaki denklemde yerine yazılarak RES-436, RES-525 ve RES-620 değerleri hesaplanmıştır;

$$\text{RES}(\lambda) = \frac{A}{d} * f \quad (2)$$

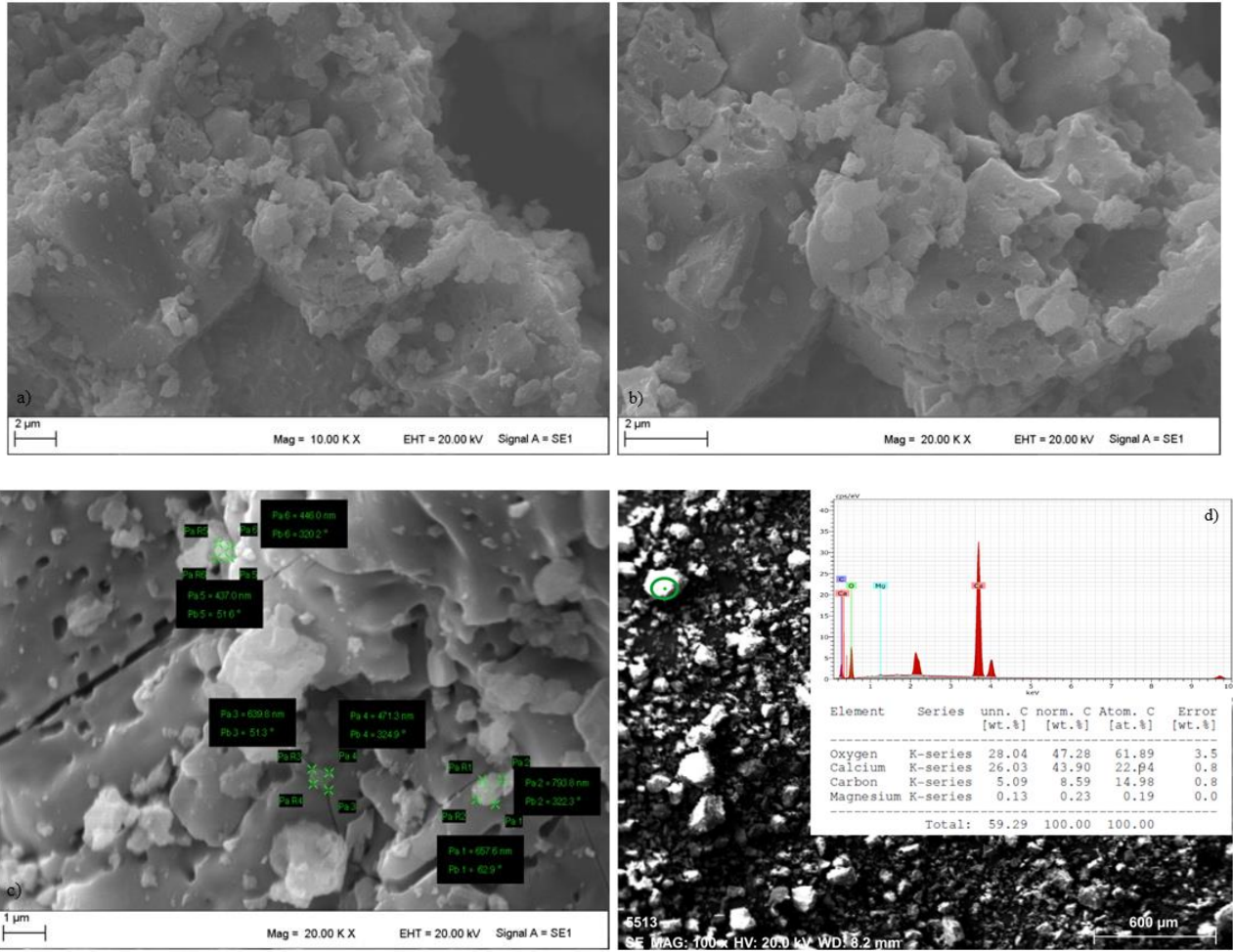
A: λ dalga boyunda numunenin absorbans değeri (okunan absorbans), d: Küvet kalınlığı (mm), f: Spektral absorbans değerini m^{-1} biriminde elde etmek için faktör ($f=1000$), RES (λ): λ dalga boyundaki RES değeri (m^{-1})

BULGULAR ve TARTIŞMA

YKHAp Partiküllerinin Karakterizasyonu

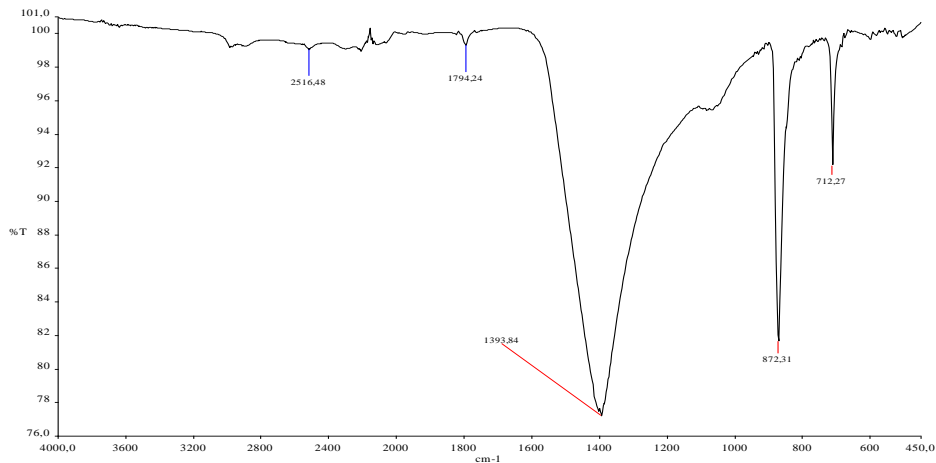
SEM fotoğrafları, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 1 (a-c)'de YKHAp'ın 20,000 ve 10,000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerine göre YKHAp'ın yapısında bulunan gözeneklerin ve tübülerin bloke olduğu ve düzensiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. YKHAp'nin ortalama boyutunun yaklaşık 600 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 1d'de YKHAp'ın EDX görüntüsü verilmektedir.

EDX sonuçlarına göre YAKHAp'ın yapısında % 61,89 oranında oksijen, % 22,94 oranında kalsiyum, % 14,98 oranında karbon ve % 0,19 oranında magnezyum atomları bulunmaktadır.



Şekil 1. YKHAp'ın SEM ve EDX Görüntüleri

Şekil 2'de YKHAp'ın FT-IR değerleri verilmektedir. 2516,48 cm^{-1} 'de oluşan pik C-H bağlarına ve 1794,24 cm^{-1} oluşan gerilme piki CO_3^{2-} bağlarına karşılık gelmektedir. 1393 cm^{-1} ve 872,31 cm^{-1} 'deki keskin pikler CaO ve CaCO_3 varlığını doğrulayan C-O bağlarına denk gelmektedir. Bu pikler yumurta kabuğunun doğal yapısında bulunan karbonat minarelinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır. 712,27 cm^{-1} 'de oluşan pik YKHAp'ın üretiminde kullanılan ve HAp'ın yapısında bulunan PO_4^{3-} den kaynaklı P-O bağlarına denk gelmektedir.



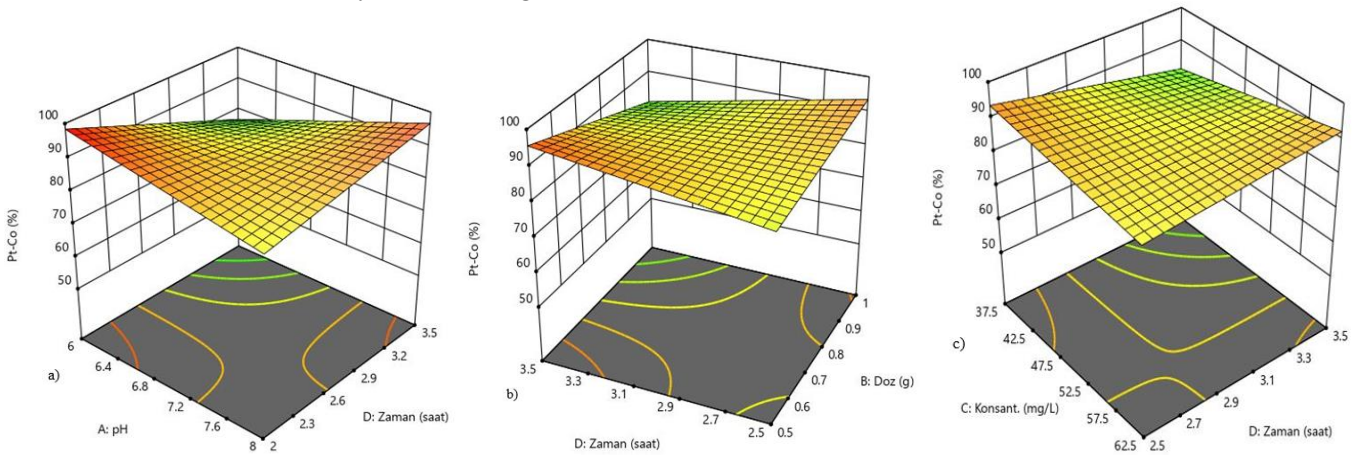
Şekil 2. YKHAp FT-IR spektrumu

Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Malahit Yeşili Gideriminde pH, Doz ve MY Derişim Etkisi (Pt-Co)

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, çözeltilin pH'ı ile yakından ilişkilidir (Yang vd., 2018). TYY deneylerinden elde edilen YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili giderim verimi üzerine pH etkisini gösteren üç boyutlu (3D) grafik Şekil 3(a-c)'de verilmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi pH arttıkça zamanla giderim verimi azalmaktadır. En iyi giderim verimi 2 saat (120 dk) temas süresi sonunda pH 6,0'da elde edilmiştir. pH 6,0'da MY protonlu formunda (MY⁺) bulunur ve adsorban yüzeyi negatif yüklere sahiptir (Pourjavadi, Doulabi ve Doroudian, 2014) böylece YKHAp'ın yapısında bulunan PO₄⁻³ grubu ile pozitif yüklü boya arasındaki elektrostatik etkileşimi oluştuğu düşünülebilir. pH>7,0'de MY, -OH polar grupları içeren karbinol baz formundadır (Zhang, Yin, Lan ve Zhang, 2016) ve hidroksil iyonları YKHAp yüzeyinde boya molekülleri ile rekabet eder (Lee, Kim ve Shin, 2013). Bundan dolayı pH arttıkça giderim veriminde azalma görülmektedir. Önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Wan-Ngah, Ariff, Hashim ve Hanafiah, 2010; Sha, Chowdhury, Gupta ve Kumar, 2010; Jalil, Triwahyono, Yaakob, Azmi, Sapawe, Kamarudin ve Hameed, 2012; Wei, Liu, Zhao, Chen, Wang, Ma ve Liu, 2014; Zhang, Wei, Zhang ve Cui, 2017; Lee vd., 2013).

Şekil 3b'de YKHAp partikül dozu arttıkça zamanla giderim verimi azalmıştır, bu durum MY konsantrasyonun zamanla azaldığı ve ortamda adsorbe edecek MY konsantrasyonunun bulunmaması ile açıklanabilir. Şekil 3c'de 37,5 mg/L MY başlangıç konsantrasyonunda ilk 2,5 saatlik temas süresi sonucunda giderim veriminin maksimum seviyede olduğu ancak zamanla düştüğü; 62,5 mg/L başlangıç MY konsantrasyonunda ilk 3 saat boyunca giderim veriminin zamanla arttığı ancak süre arttıkça giderim veriminin sabitlendiği gözlenmiştir. Şekil 3c'de 3,5 saat temas süresi sonunda MY konsantrasyonu arttıkça giderim verimi artmıştır.

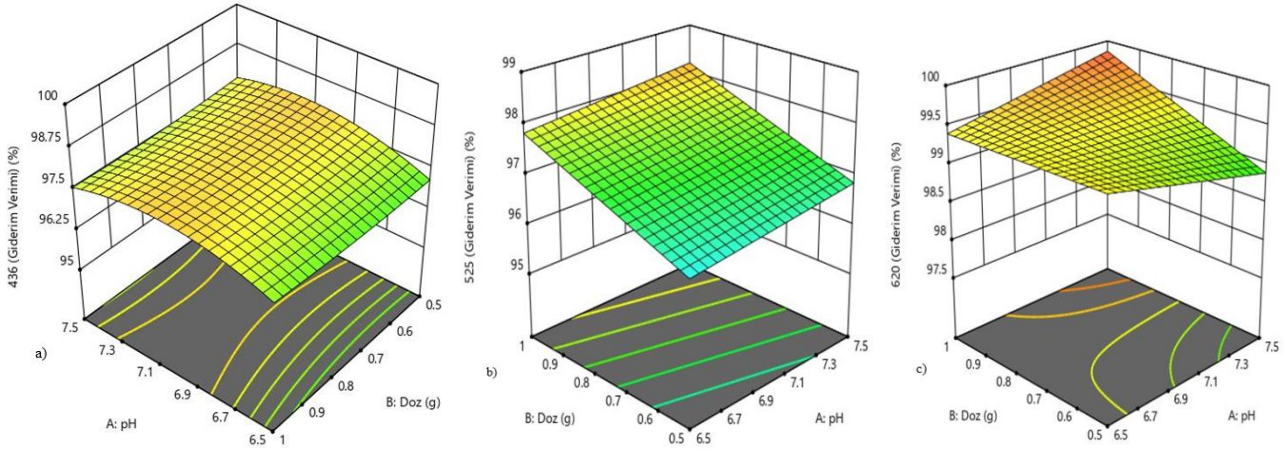


Şekil 3. Malahit Yeşili Gideriminde pH, Doz ve MY Derişim Etkisi

Malahit Yeşili Gideriminde Doz-pH Etkisi (RES)

TYY deneylerinden elde edilen YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili giderim verimi üzerine pH'a bağlı doz etkisini gösteren üç boyutlu (3D) grafik Şekil 4(a-c)'de verilmiştir. Şekil 4a'da (436 nm) genel anlamda pH 7,0'ye kadar bütün dozlarda giderim veriminin arttığı, pH 7,5'den sonra ise giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Maksimum giderim verimi pH 7,0'de 0,7 g YKHAp dozunda elde edilmiştir. Şekil 4b'de (525 nm) doz ve pH değerleri arttıkça giderim verimlerini de artmış ve maksimum giderim verimi pH 7,5'da 1 g YKHAp dozunda elde edilmiştir. Şekil 4c'de (620 nm) aynı şekilde doz ve pH arttıkça giderim verimi de artmıştır ve en yüksek giderim verimi pH 7,5'da 1 g YKHAp dozunda elde edilmiştir.

RES biriminin 3 farklı dalga boyu (436, 525, 630 nm) için gerçekleştirilen renk analizlerinin, alıcı ortam standartları ve çalışma sonucu değerleri Tablo 2'de verilmektedir. Tablo 2'ye bakıldığında YKHAp partiküllerinin Malahit Yeşili gideriminde üç dalga boyunda da Avrupa Normu RES standartlarının sınır değerinin altında olduğu görülmektedir.



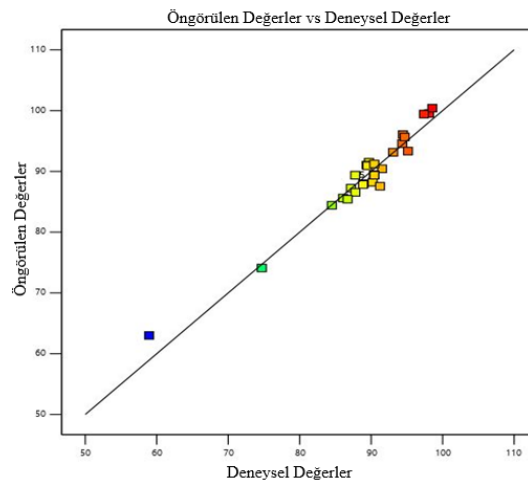
Şekil 4. Malahit Yeşili Gideriminde Doz-pH Etkisi

Tablo 2. RES Avrupa Normu ENISO 7887 Renk Parametresi Alıcı Ortam Standartları ve Çalışma Sonuçları

RENK	Avrupa Normu RES (m ⁻¹)	Çalışma Sonucu Spektrofotometre RES Ölçüm Değeri (m ⁻¹)
436 nm (Sarı)	7	0,35
525 nm (Kırmızı)	5	0,19
620 nm (Mavi)	3	1,95

ANOVA Varyans Analizi

Şekil 5’de, Malahit yeşili giderim kapasitesi için deneysel değerlere karşı öngörülen değerler gösterilmektedir. Elde edilen deneysel değerler tahmin edilen değerlere oldukça yakındır ($R^2=93,57$) ve bu durum, değişken parametreler (pH, doz, derişim) ile Malahit Yeşili adsorpsiyonu arasındaki korelasyonun başarılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 5. Öngörülen ve Deneysel Malahit Yeşili Giderim Kapasitelri

Verimliliği (%) temsil eden model denklemi, denklemin altındaki kodlanmış birimler için pH (A), YKHAp adsorban dozu (B), pH-MY Derişimi (AC), pH-temas süresi (AD), YKHAp adsorban dozu-MY Derişimi (BC), YKHAp adsorban dozu-temas süresi (BD) ve MY derişimi-temas süresi (CD) fonksiyonları olarak ifade edilmiştir:

$$Verim(\%)=167,13683-5,06097A-43,11909B-0,677628AC+10,11098AD+0,908683BC-41,91697BD+0,628268CD$$

Tablo 3’de ANOVA varyans analiz tablosu verilmektedir. Tablo 3 değerleri incelendiğinde; 37,95 F değeri, modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu büyüklükteki F değerinin karşılığı yalnızca % 0,01’dir. 0,001’den küçük P-değerleri, model terimlerinin önemli olduğunu gösterir. Bu durumda YKHAp partikülleri ile MY gideriminde pH, YKHAp dozu, pH-YKHAp dozu, pH-MY derişimi, pH-Temas Süresi, YKHAp dozu-MY Derişimi, YKHAp dozu-Temas Süresi, MY Derişimi-Temas Süresi önemli model terimleridir. 0,1000’den büyük değerler ise model terimlerinin önemli olmadığını gösterir. MY derişiminin bu çalışma için önemli bir model terimi olmadığı söylenebilir.

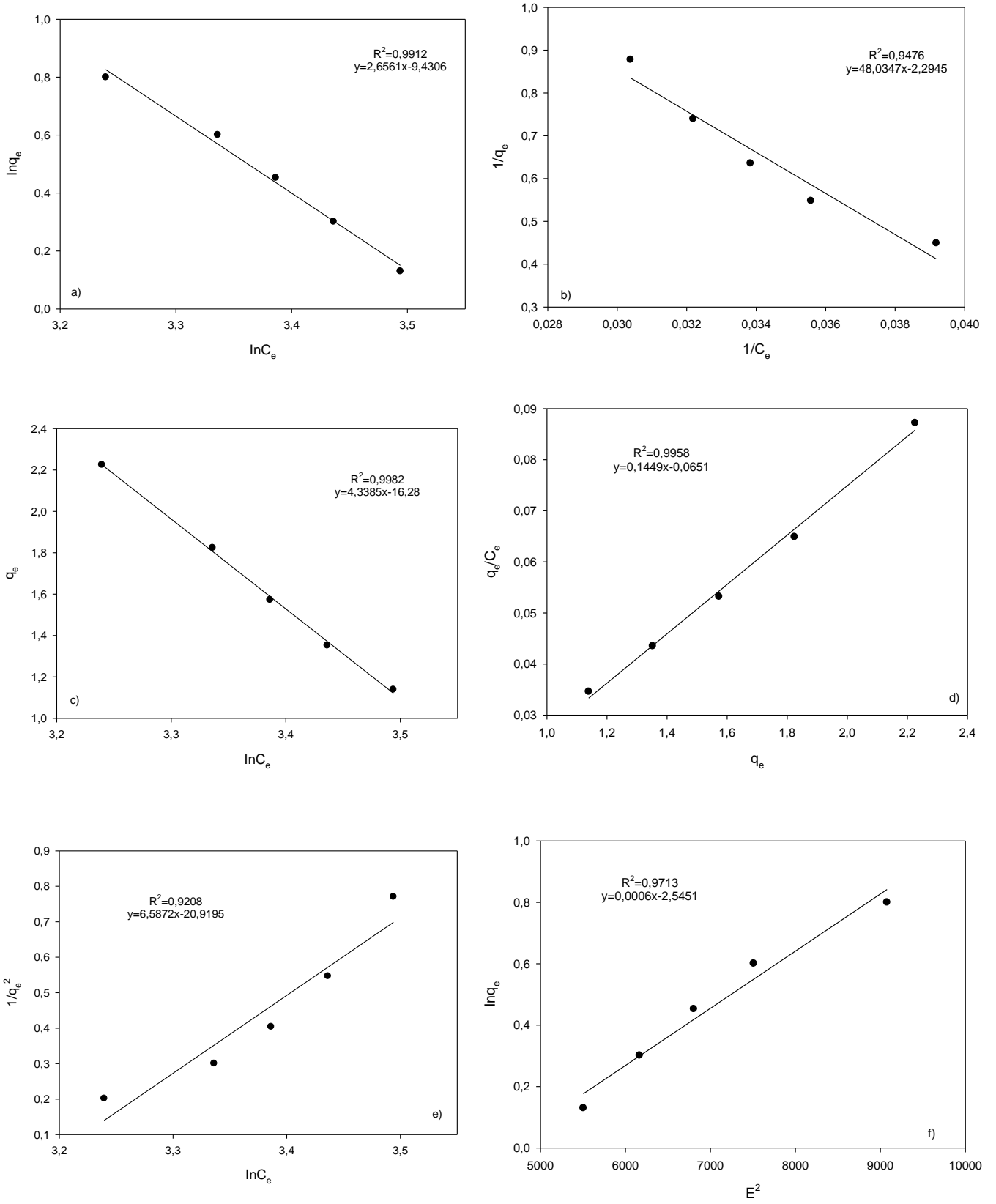
Tablo 3. ANOVA varyans analiz tablosu

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Model	1485,74	10	148,57	37,95	< 0.0001
A-pH	85,20	1	85,20	21,76	< 0.0002
B-YKHAp Doz	93,86	1	93,86	23,98	< 0.0001
C-MY Derişimi	14,33	1	14,33	3,66	<0,0709
D-Temas Süresi	20,06	1	20,06	5,13	< 0,355
AB	68,09	1	68,09	17,39	<0,0005
AC	286,99	1	286,99	73,31	<0,0001
AD	102,23	1	102,23	26,11	<0,0001
BC	129,02	1	129,02	32,96	<0,0001
BD	439,26	1	439,26	112,21	<0,0001
CD	246,70	1	246,70	63,02	<0,0001

Adsorpsiyon İzotermi

Malahit Yeşilinin YKHAp partikülleri ile adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Scatchard, Harkins-Jura ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine göre incelenmiştir. Grafikler TYY modeli sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda çizilmiş (Şekil 6a-f) ve izoterm sabitleri Tablo 4’de verilmiştir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R²’nin 0,95’den büyük olduğu izoterm çeşidi, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Çizelgeden korelasyon değerlerine bakıldığında, Malahit Yeşili giderimi için YKHAp partiküllerinin adsorpsiyon izotermi Freundlich (R²=0,9912), Temkin (R²=0,9982), Scatchard (R²=0,9958) ve D-R (R²=0,9713) izotermi ile uyduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.a) Freundlich İzoterm Modeli, b) Langmuir İzoterm Modeli, c) Tempkin İzoterm Modeli, d) Scarthard İzoterm Modeli, e) Harkins-Jura İzoterm Modeli f) D-R İzoterm Modeli

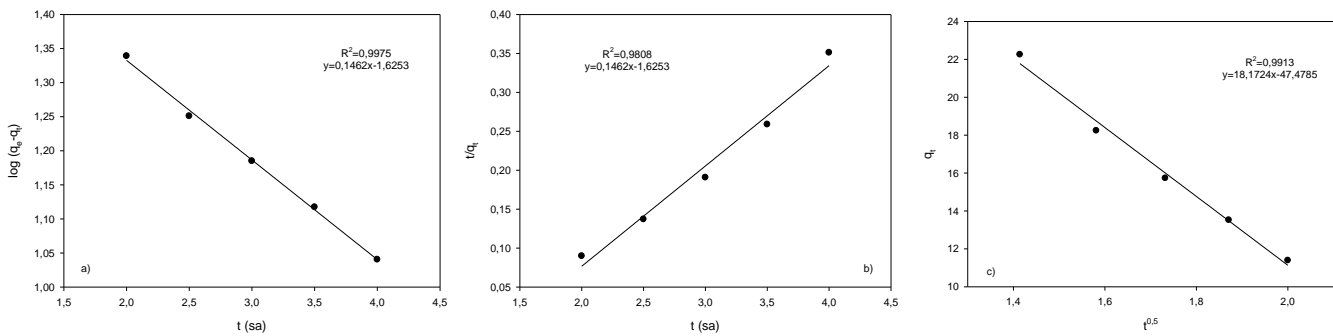
Tablo 4. İzoterm Modelleri ve sabitleri

Langmuir İzoterm Modeli		Freundlich İzoterm Modeli	
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m C_e} + \frac{1}{q_m}$		$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	
Q	0,43	K _f	4,94
B/R _L	0,33/0,05	n	0,38
R ²	0,9476	R ²	0,9912
Tempkin İzoterm Modeli		Scarthcard İzoterm Modeli	
$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$		$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	
B ₁	4,33	K _s	0,14
K _T	0,05	Q _s	1,93
R ²	0,9982	R ²	0,9958
Harkin-Jura İzoterm Modeli		D-R İzoterm Modeli	
$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} * \log C_e$		$\ln q_e = \ln Q_s - B * E^2$	
A	0,16	B	0,0006
B	3,62	Q _s	9,27
R ²	0,9208	R ²	0,9713

q_e: adsorbent miktarı, b: Langmuir izoterm sabiti, C_e: denge derişimi q_m: adsorpsiyon kapasitesi, K_f and n: Freundlich izoterm sabiti, T: Sıcaklık, b_T and A_T: Tempkin izoterm sabiti, A and B: Harkins-Jura izoterm sabiti, Q_s: maks. adsorpsiyon kapasitesi, B: D-R izoterm sabiti, K_s: Bağlanma sabiti.

Adsorpsiyon Kinetikleri

Malahit Yeşili ile YKHAp partikül adsorpsiyon kinetikleri Pseudo birinci derece kinetik, Pseudo ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine göre incelenmiştir. Elde edilen kinetik sabitleri Tablo 5’ de gösterilmiştir. YKHAp partiküllerinin kinetik modelleri Şekil 7 (a-c)’da verilmiştir.



Şekil 7. a) Pseudo Birinci Derece Kinetik b) Pseudo İkinci Derece Kinetik ve c) Partikül-içi Difüzyon Kinetik Modelleri

Tablo 5’de gösterildiği gibi 1. Derece kinetik modelinin kolerasyon katsayısı 0,9975, 2. Derece kinetik modelinin kolerasyon katsayısı 0,9808 ve partikül içi difüzyon modelinin kolerasyon katsayısı 0,9913 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre adsorpsiyonunun birinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellere uygun olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. Kinetik Modelleri ve sabitleri

I. Derece Kinetik Modeli			II. Derece Kinetik Modeli			Partikül-içi Difüzyon Kinetik Modeli		
k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_p	C	R^2
(l/min)	(mg/g)		(l/min)	(mg/g)		(g.dk ^{0.5})	(mg/g)	
0,35	2,80	0,9975	6,7	2,63	0,9808	18,17	15,7	0,9913
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t$			$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 * q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} * t$			$q_e = k_p t^{0.5} + C$		
<p>q_e: Dengedeki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), q_t: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g), t: Zaman (dakika), k_1: Langergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹), k_2: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), C: Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti, k_p: partikül-içi hız sabiti.</p>								

SONUÇ

Bu çalışmada, yumurta kabuklarından hidroksiapatit (YKHAp) partiküllerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş ve Malahit Yeşili adsorpsiyonundaki etkileri araştırılmıştır. YKHAp'ların, yüzey morfolojisi (SEM-EDX) ve elementel (FTIR) analizi sonucunda gözenekli, tübülerin kısmi bir şekilde bloke ve heterojen bir yapıda olduğu gözlenmiş ve aynı zamanda YKHAp partiküllerinin tane boyutlarının yaklaşık 600 nm olduğu belirlenmiştir. Malahit Yeşili gideriminde, pH, YKHAp partiküllerinin dozu ve başlangıç MY derişimi gibi parametrelerin etkisi, TYY modeli ile tasarlanan deneyler ile araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için izoterm ve kinetik grafikleri çizilmiştir. İzoterm sonuçlarına göre, MY adsorpsiyonunun adsorbent maddesi olarak YK kullanıldığında Freundlich, Tempkin ve Scatchard izoterm modeline ve reaksiyon kinetiğinin partikül içi difüzyon kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. Tüm veriler özetlenirse, YKHAp partiküllerinin sulardan Malahit Yeşili'ni adsorpsiyon prosesi ile gideriminde, pH 6,0, 15 g/L YKHAp dozu ve 50 mg/L Malahit Yeşili konsantrasyonunda % 93 verime ulaştığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abukhadra, M. R., Dardir, F. M., Shaban, M., Ahmed, E. A., & Soliman, M. F. (2018). Superior removal of Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation, application and mechanism. *Ecotoxicology and environmental safety*, 157, 358-368.
- Apalangya, V., Rangari, V., Jeelani, S., Dankyi, E., Yaya, A., & Darko, S. (2018). Rapid microwave synthesis of needle-liked hydroxyapatite nanoparticles via template directing ball-milled spindle-shaped eggshell particles. *Ceramics International*, 44(6), 7165-7171.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97-110.
- Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1-11.
- Ecer, Ü. and Sahan, T. (2018). A response surface approach for optimization of Pb(II) biosorption conditions from aqueous environment with Polyporus squamosus fungi as a new biosorbent and kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.*, 102, 229-240.
- El-Subruiti, G. M., Eltaweil, A. S., & Sallam, S. A. (2019). Synthesis of Active MFe₂O₄/γ-Fe₂O₃ Nanocomposites (Metal= Ni or Co) for Reduction of Nitro-Containing Pollutants and Methyl Orange Degradation. *Nano*, 14(10), 1950125.

- Erdem, U., Dogan, M., Metin, A. U., Baglar, S., Turkoz, M. B., Turk, M., & Nezir, S. (2020). Hydroxyapatite-based nanoparticles as a coating material for the dentine surface: An antibacterial and toxicological effect. *Ceramics International*, 46(1), 270-280.
- Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76.
- Gardezi, S. A., & Joseph, B. (2015). Performance Characteristics of Eggshell Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalysts: A Modeling Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(33), 8080-8092.
- Geng, J., Wu, H., Al-Enizi, A. M., Elzatahry, A. A., & Zheng, G. (2015). Freestanding eggshell membrane-based electrodes for high-performance supercapacitors and oxygen evolution reaction. *Nanoscale*, 7(34), 14378-14384.
- Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. *Cerâmica*, 65(374), 282-302.
- Ibrahim, M., Labaki, M., Giraudon, J. M., & Lamonier, J. F. (2020). Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *Journal of hazardous materials*, 383, 121139.
- Jalil, A. A., Triwahyono, S., Yaakob, M. R., Azmi, Z. Z. A., Sapawe, N., Kamarudin, N. H. N., ... & Hameed, B. H. (2012). Utilization of bivalve shell-treated Zea mays L.(maize) husk leaf as a low-cost biosorbent for enhanced adsorption of malachite green. *Bioresource Technology*, 120, 218-224.
- Lee, Y. C., Kim, J. Y., & Shin, H. J. (2013). Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by adsorption, precipitation, and alkaline fading using talc. *Separation Science and Technology*, 48(7), 1093-1101.
- Luo, J.Y., Feng, L.Y., Zhang, W., Li, H. Chen, X., Wang, D.B., Chen, Y.G. (2014). Improved production of short-chain fatty acids from waste activated sludge driven by carbohydrate addition in continuous-flow reactors: Influence of SRT and temperature, *Appl. Energy*, 113, 51-58.
- Luo, J., Wu, L., Zhang, Q., Fang, F., Feng, Q., Xue, Z., ... & Cao, J. (2018). How do biocides that occur in waste activated sludge affect the resource recovery for short-chain fatty acids production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 1648-1657.
- Mehariya, S., Patel, A. K., Obulisamy, P. K., Punniyakotti, E., & Wong, J. W. (2018). Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. *Bioresource technology*, 265, 519-531.
- Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38(4), 394-400.
- Pandi, K., & Viswanathan, N. (2014). Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption. *Carbohydrate polymers*, 112, 662-667.
- Pandi, K., & Viswanathan, N. (2015). Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite. *International journal of biological macromolecules*, 80, 341-349.
- Pourjavadi, A., Doulabi, M., & Doroudian, M. (2014). Adsorption characteristics of malachite green dye onto novel kappa-carrageenan-g-polyacrylic acid/TiO₂-NH₂ hydrogel nanocomposite. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11(4), 1057-1065.
- Rao, K. V. K. (1995). Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter. *Toxicology letters*, 81(2-3), 107-113.
- Sha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., & Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 874-882.
- Shaban, M., Abukhadra, M. R., Rabia, M., Elkader, Y. A., & El-Halim, M. R. A. (2018). Investigation the adsorption properties of graphene oxide and polyaniline nano/micro structures for efficient removal of toxic Cr

(VI) contaminants from aqueous solutions; kinetic and equilibrium studies. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 29(1), 141-154.

Sallam, S. A., El-Subruiti, G. M., & Eltaweil, A. S. (2018). Facile Synthesis of Ag- γ -Fe₂O₃ Superior Nanocomposite for Catalytic Reduction of Nitroaromatic Compounds and Catalytic Degradation of Methyl Orange. *Catalysis Letters*, 148(12), 3701-3714.

Sanosh, K. P., Chu, M. C., Balakrishnan, A., Kim, T. N., & Cho, S. J. (2009). Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders. *Materials Letters*, 63(24-25), 2100-2102.

Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic toxicology*, 66(3), 319-329.

Taheri, M., Moghaddam, M.R.A. and Arami, M. (2012). Optimization of acid black 172 decolorization by electrocoagulation using response surface methodology. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* pp. 923-31.

Waheed, M., Butt, M. S., Shehzad, A., Adzahan, N. M., Shabbir, M. A., Suleria, H. A. R., & Aadil, R. M. (2019). Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements. *Trends in Food Science & Technology*, 91, 219-230.

Wang, Y. Y., Liu, Y. X., Lu, H. H., Yang, R. Q., & Yang, S. M. (2018). Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II), and Zn (II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 261, 53-61.

Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: isotherms, kinetics and mechanism. *Clean-Soil, Air, Water*, 38(4), 394-400.

Wei, A., Liu, B., Zhao, H., Chen, Y., Wang, W., Ma, Y., ... & Liu, S. (2014). Synthesis and formation mechanism of flowerlike architectures assembled from ultrathin NiO nanoflakes and their adsorption to malachite green and acid red in water. *Chemical Engineering Journal*, 239, 141-148.

Yang, F., Zhang, S., Sun, Y., Cheng, K., Li, J., & Tsang, D. C. (2018). Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. *Bioresource technology*, 265, 490-497.

Zhang, F., Yin, X., Lan, J., & Zhang, W. (2016). Application of Ba₃(PO₄)₂/Fe₃O₄ as a novel magnetic adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. *Journal of materials science*, 51(7), 3525-3535.

Zhang, F., Wei, Z., Zhang, W., & Cui, H. (2017). Effective adsorption of malachite green using magnetic barium phosphate composite from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 182, 116-122.



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 19.06.2020
Kabul Tarihi : 09.07.2020

Received Date : 19.06.2020
Accepted Date : 09.07.2020

PROGRAMLANABİLİR LOJİK KONTROL (PLC) TABANLI SALKIM GÜVESİ [*Lobesia botrana* Den.&Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)] ERKEN UYARI SİSTEMİ (ERUS)'NİN TESTİ VE ÇIKIŞ ZAMANININ BELİRLENMESİ

TEST OF EARLY WARNING SYSTEM (ERUS) BASED ON PROGRAMMABLE
LOGIC CONTROL (PLC) FOR GRAPEVINE MOTH [*Lobesia botrana* Den.&Schiff.
(Lepidoptera: Tortricidae)] AND DETERMINATION OF THE GENERATION TIME

Serpil GENÇOĞLAN¹ (ORCID: 0000-0002-4559-4354)
Cafer GENÇOĞLAN^{1*} (ORCID: 0000-0002-7390-8365)

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Cafer GENÇOĞLAN, gencoglan@ksu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, PLC tabanlı salkım güvesi ERUS sistemi donanımının kurulması, yazılımının yazılması, test edilmesi ve salkım güvesi (*Lobesia botrana*) çıkış zamanının belirlenmesi amaçlanmıştır.

ERUS, pano ve iklim istasyonundan oluşturulmuştur. Ancak bu makalede sadece sıcaklık sensörü kullanılmıştır. ERUS panosunun montajı, KSÜ Ziraat Fakültesi atölyesinde yapılmış, yazılımlar CODESYS-ST dilinde yazılmış ve testi yapılmıştır. ERUS, sıcaklık değerlerini(Ts) ölçmüş ve bu değerlerden en düşük(Ted) ve en yüksek(Tey) sıcaklık değerlerini belirlemiştir. Sistem, günlük Ted ve Tey değerlerinden gün-derece(GD) değerlerini hesaplamıştır. Ts, Ted ve Tey değerleri ile Kahramanmaraş Meteoroloji Müdürlüğünde ölçülen saatlik sıcaklık değerleri(TMs), en düşük(TMed) ve en yüksek(TMey) sıcaklık değerleri arasında korelasyon katsayısı(r), regresyon, ortalama mutlak hata(MAE), ortalama mutlak yüzde hata(MAPE) ve kare-kök ortalama hata (RMSE) belirlenmiştir. MAE'nin hem de RMSE'nin sıfıra yakın olması ayrıca MAPE'nin %10 dan küçük olması Ts ile TMs, Ted ile TMed ve Tey ile TMey arasında uyum düzeyinin çok iyi olduğunu göstermektedir. r'nin 0.87'ye eşit ve büyük olması veri grupları arasındaki ilişki düzeyinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ted değerleri, TMed değerlerini %75 ve Tey değerleri ise TMey değerlerini %96 oranında temsil etmiştir. Sistem, salkım güvesi mücadelesinde eşik GD değerlerini 122.3, 529.8 ve 1057.7 olarak bulmuş ve anılan GD değerlere ulaşıldığında "x. ilaclama_zamani_gelmistir_ve_baga_ilac_atiniz " kısa iletisini, xxxxxx5921 nolu cep telefonuna göndermiştir.

Anahtar Kelimeler: Salkım güvesi, PLC, sensor, gün derece, CODESYS

ABSTRACT

In this study, it is aimed to install the hardware of ERUS system based on PLC for grapevine Moth, and to write software and to test the system, and to determine the time generation of grapevine Moth.

ERUS was created from the panel and climate station. However, only temperature sensor was used in this article. ERUS panel was assembled in KSU Faculty of Agriculture workshop and its software was written in CODESYS-ST language and tested. ERUS measured the temperature values (Ts) and determined the lowest (Ted) and highest (Tey) temperature values from these values. The system calculated the day-degree (GD) values from the daily Ted and Tey values. Correlation coefficient (r), regression analysis, mean absolute error (MAE), mean absolute percentage error (MAPE) and root mean square error (RMSE) were determined between Ts, Ted and Tey values, and hourly (TMs), lowest (TMed) and highest (TMey) temperature values measured in Kahramanmaraş Meteorology Directorate. The fact that MAE and RMSE are close to zero, and that MAPE is less than 10% shows that the level of compatibility between Ts and TMs, and Ted and TMed, and Tey and TMey is very good. The fact

that r is equal to or greater than 0.87 indicates that the level of relationship between the data groups is high. Ted values represented TMed values by 75% and Tey values did TMey values by 96%. The system found the threshold GD values as 122.3, 529.8 and 1057.7 in control of the grapevine moths, and when GD values were equal or greater aforementioned GDs, it sent the short message with "x.ilaclama_zamani_gelmistir_ve_baga_ilac_atiniz " to the mobile phone with the number of xxxxxx5921.

Keywords: Grapevine moth, PLC, sensor, degree day, CODESYS

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Cafer GENÇOĞLAN, gencoglan@ksu.edu.tr

ToCite: GENÇOĞLAN, S., & GENÇOĞLAN, C., (2020). PROGRAMLANABİLİR LOJİK KONTROL (PLC) TABANLI SALKIM GÜVESİ [*Lobesia botrana* Den.&Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)] ERKEN UYARI SİSTEMİ (ERUS)'NİN TESTİ VE ÇIKIŞ ZAMANININ BELİRLENMESİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 153-163.

GİRİŞ

Ülkemizde geniş alanlarda yetiştiriciliği yapılan, iç tüketim ve ihracatımız için önemli bir yere sahip olan bağlarda, tek başına veya birlikte zarar yapan, pek çok hastalık, zararlı ve yabancı ot türü bulunmaktadır. Bunların içinde en önemli zararlılardan biri salkım güvesi *Lobesia botrana* Den.& Schiff. (Lepidoptera; Tortricidae)'dir. Daha fazla ve kaliteli ürün elde etmek için salkım güvesi ile mücadele büyük önem arz etmektedir. Kimyasal ilaçların insan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etkilerini azaltmak için salkım güvesi ile ekonomik ve ekolojik bir mücadele yapılması gerekmektedir (Anonim, 2011a). Öncüer ve Madanlar (1993), salkım güvesinin (*Lobesia botrana* Den.& Schiff. (Lepidoptera; Tortricidae)) bağ alanlarında büyük kayıplara neden olan önemli bir zararlı olduğunu, bu nedenle bağlarda zararlılara karşı entegre savaş programlarında anahtar zararlı olarak yer aldığını bildirmişlerdir. Salkım Güvesi ile yapılan çalışmalar sonucunda benzer bulgular Günaydın (1972), Erkiş ve ark. (1995), Kaplan ve Çınar (1998), Öztürk ve ark. (2005), Aslan (2015) ile Aslan ve Candan (2018) tarafından ifade edilmiştir.

Salkım güvesi (*Lobesia botrana* Den.-Schiff.) mücadelesinde kültürel, biyolojik, biyoteknik ve kimyasal yöntemler vardır. Anılan zararlının mücadele yönetiminde en önemli faktörlerden birisi bağda mücadeleyi gerektirecek yoğunluğun bulunup bulunmadığını belirlemek, ilaçlama zamanlarını ve sayılarını doğru olarak saptamaktır. Bunun için eşeyssel çekici tuzaklar, etkili sıcaklıklar toplamı, yumurta açılımının takibi, alacakaranlık sıcaklıkları ve fenolojik dönemler gibi kriterlerden yararlanılmaktadır (Anonim, 2011b). İlaçlama zamanının belirlenmesi amacıyla son yıllarda modelleme yöntemlerine başvurulmaktadır. Sıcaklık ile organizma gelişimi arasında sıkı bir ilişki olması nedeniyle gün derece modelleme yöntemi sıklıkla kullanılan yöntemlerden bir tanesidir (Birgücü ve Karsavuran, 2009). Bu model kullanılarak zararlı çıkış tahminleri yapılmaktadır. Anonim (2013) tahmini; hastalık ve zararlı gelişiminin ve ortaya çıkmasının bitki için tehlikeli olup olmadığı, mücadele yöntemlerinin zorunlu olup olmadığından önceden belirlenmesi şeklinde tanımlamıştır. Günümüzde tahmin yapılmasında kullanılan alet, cihaz ve bunların programlarının hepsine birden tahmin ve erken uyarı sistemi denilmektedir. Anonim (2013) tahmin ve erken uyarı sistemi, bitkisel üretimde hastalık ve zararlılarla mücadelede ilaçlamanın gerekli olup olmadığına karar vermek, en uygun ilaçlama zamanını saptamak, üreticileri uyararak ve böylece onları bu zararlıların mücadelesinde para, enerji ve zaman kaybından kurtarmak, ilaçların çevreye yaptığı zararı en aza indirmek amacıyla geliştirilmiş sistem olarak tanımlamıştır. Hastalık ve zararlılara karşı yapılan uygulamalarda en yüksek etkinin sağlanması, her şeyden önce o etmenin biyolojisinin ve bunun bağlı olduğu çevrenin çok iyi bilinmesi ile mümkündür. Zararlı, konukçu ve çevre birbirine sıkı sıkıya bağlı olmaları nedeniyle, günümüzde birçok zararlı ve hastalığın mücadelesinde etmenin biyolojisi ve popülasyon yoğunluğu ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkileri esas alan "Tahmin ve Uyarı Sistemleri" geliştirilmiş ve ülkemizde salkım güvesinin tahmininde ve uyarısında kullanılmaktadır.

Riedl ve ark. (1976), gün derece (GD) modeli ile birlikte tuzağa düşen ergin salkım güvesi sayısı, fenolojik modelin önemli bir bileşenini oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Higley ve ark. (1986) GD modeli, böceklerin ve diğer soğukkanlı (poikilothermic) organizmaların gelişim tahmininde kullanıldığını belirtmişlerdir. Öztürk ve Acıöz (2010), Mersin'in Tarsus ilçesinde yürüttükleri çalışmalarında, salkım güvesi [*Lobesia botrana* Den.& Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)]'nın mücadelesine esas bazı kriterlerden ilk ergin çıkış zamanı, ergin popülasyon değişimi, popülasyonun en yüksek olduğu dönemler ve erginlerin doğada aktif olarak bulunduğu süre ile çıkış sayısının belirlenmesi amaçlanmışlardır. Çalışma sonucunda, *L. botrana* erginlerinin ilk olarak Şubat sonu-Mart ayı başlarında (29 Şubat–15 Mart) çıkış yaptıkları ve Nisan, Mayıs-Haziran, Temmuz-Ağustos ile Eylül aylarında

olmak üzere yılda, 4 kez tepe noktası oluşturduğu belirlenmiştir. Ancak, hasat sonrası oluşan son iki tepe noktasının düşük popülasyon nedeniyle çok belirgin olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, *L. Botrana*'nın ergin popülasyon değişim grafiklerinde oluşan tepe noktalarından birincisinin çiçek dönemine (Nisan ayı, 1. çıkış), ikincisinin de koruk ve ben düşme dönemlerine (Mayıs-Haziran, 2. çıkış) denk geldiği görülmüştür. *L. botrana* ergin uçuşları, Eylül sonu-Ekim ayı ilk yarısında son bulurken, zararlının doğada yaklaşık 7 ay (Şubat sonu-Ekim başı) süreyle aktif kaldığı ve yılda 4 çıkış verdiği saptanmıştır. Akyol ve Aslan (2010), Gaziantep-İslahiye'de 2005 ve 2006 yıllarında yürüttükleri çalışmada, salkım güvesinin 3 çıkış verdiğini belirlemişlerdir. Bunlara göre çıkış sayıları, bölgenin iklim koşullarına göre değişmektedir.

Milonas ve ark. (2001) Yunanistan'da yaptıkları çalışmada gün derece modelini kullanarak salkım güvesi çıkış ve uçuş zamanını Naoussa ve Thessaon bölgelerinde tahmin etmişlerdir. Bu iki bölge için 1., 2. ve 3. çıkış GD değerleri sırasıyla 339 ve 275, 751 ve 833, 899 ve 1197 olarak bulmuşlardır. GD modeli ile tuzakta yakalanan ergin kelebek sayıları arasında eğrisel bir ilişki bulunmuştur. Ülkemizde ise GD değerleri, 1. çıkış için 120, 2. çıkış için 520 ve 3. çıkış için 1047 olarak belirlenmiştir (Anonim, 2011a). Yunanistan'da belirlenen çıkış GD değeri ile ülkemizde çıkış GD değerleri arasında farklılıklar vardır. Gençoğlan (2007), 2003-2006 yılları arasında Kahramanmaraş bağlarında salkım güvesi entegre mücadele araştırma ve eğitim projesinde tuzakların asılma zamanının 29 Mart-4 Nisan arasında değiştini ve maksimum sıcaklık toplamının ise bu süre içerisinde 1001 ile 1013 °C arasında değiştini, 1. çıkış zamanın 14 Nisan-3 Mayıs arasında ve toplam GD değerinin ise 120-125 arasında değiştini, Kahramanmaraş ilinde bağın fenolojik durumunun gecikmesinden dolayı 1. ilaçlamanın yapılmadığını belirtmiştir. İkinci çıkış zamanın 1-9 Haziran arasında ve bu süre içerisinde toplam GD değerinin ise 523-532, 2. ilaçlamanın yapılmış olduğunu ve ilaçlamanın 9-16 Haziran tarihleri arasında değişiklik gösterdiğini belirtilmiştir. Üçüncü çıkış zamanın 4-13 Temmuz arasında ve bu süre içerisinde toplam GD değerinin 1040-1056 olduğu, 2. ilaçlamanın yapıldığı ve ilaçlama tarihinin 24 Temmuz- 3 Ağustos tarihleri arasında değiştini ifade edilmiştir.

Yapılan literatür analizi sonucunda ülkemizdeki Erken Uyarı Sistemleri (ERUS) başarılı bir şekilde kullanıldığı ancak tamamen yurt dışından ithal edilen sistemler olduğu belirlenmiştir. Bu nedenlerle bu çalışmanın amacı, salkım güvesi [*Lobesia botrana* Den.&Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)] ERUS'nin Programlanabilir Lojik Kontrolör (PLC) kullanarak donanımının kurulması, yazılımının geliştirilmesi, test edilmesi ve çıkış zamanının belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

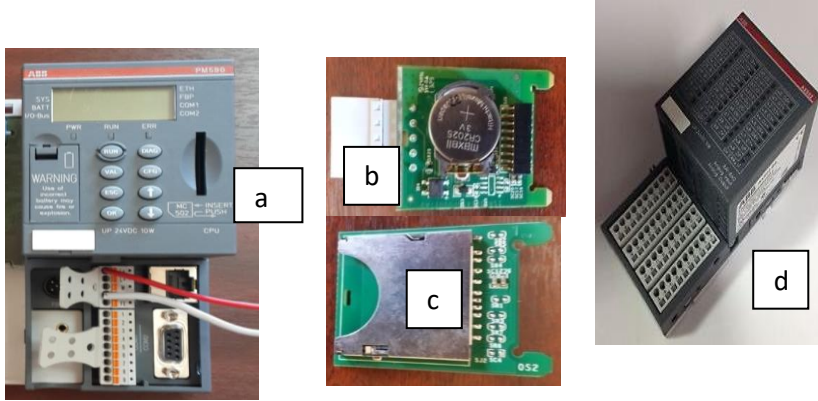
Erken Uyarı Sistemi (ERUS)'nin yapımı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü atölyesinde gerçekleştirilmiş ve testi ise Ziraat Fakültesi arazisinde yapılmıştır. Arazi, 37° 35' 18 kuzey enleminde (N) ve 36° 48' 56 doğu boylamında (E) yer almakta ve rakımı 515 m'dir. ERUS, araziye kurulan pano (50x50x80 cm) ve iklim istasyonundan oluşturulmuştur. İklim istasyonunda sıcaklık, oransal nem, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve pyranometre sensorları vardır. DG hesaplamasında, en yüksek ve en düşük sıcaklık değerleri kullanıldığı için bu çalışmada sadece sıcaklık sensörü kullanılmıştır. Panoda ise jel akü, fotovoltaiik pil, solar regülatör, inverter, şalter, PLC, analog modul ve GSM modem bulunmaktadır.

ERUS'nin yazılımı, bir otomasyon programı (Automation Builder) kullanılarak yazılmıştır. Anılan otomasyon programı iki arayüzden oluşmaktadır. Bunlardan birincisi automation builder arayüzü ve ikincisi ise CODESYS (Code Development System) arayüzüdür. Automation Builder arayüzünde PLC'nin ve kullanılan sensörün konfigürasyonu yapılmıştır. CODESYS arayüzünde ise ERUS'un kodu yazılmıştır. Bu çalışmada önce ERUS yazılım aşamaları aşağıda verildiği gibi tanımlanmış ve daha sonra ise PLC-ERUS programı, sıcaklık ve DG kullanılarak CODESYS-ST dilinde yazılmıştır. Automation Builder programı kullanılarak ERUS adlı bir proje oluşturulmuştur. Bu proje altında CODESYS-ST arayüzüne geçilmiştir. CODESYS-ST arayüzünde, POU (Program Organization Unit) içinde bir ana program (PLC_PRG (PRG)) bulunmaktadır. Bu ana programa, ERUS projesinin alt programları eklenmiştir.

Panonun enerjisi, Polycrystal fotovoltaiik pil ve jel aküden sağlanmıştır. Fotovoltaiik pilin azami gücü 260 W, toleransı 0±3, maksimum güçteki potansiyeli 30.9 V, maksimum güçteki akımı 8.42 A, açık devre voltajı 36.7, kısa devre akımı 8.89 A ve maksimum sistem voltajı 1000 V'tur. Akü(12V ve 65A), solar enerji uygulamaları için özel tasarlanmış, tam kapalı ve jel elektrolit özelliklere sahiptir .

Güneş panelinden gelen enerjiyi kullanarak aküyü şarj etmek ve aşırı şarj yükünden korumak için solar regülatör kullanılmıştır. Regülatörün maksimum giriş akımı 20 A ve giriş voltajı 12-24 V arasında değişmekte ve çıkış voltajı ise 12 Volt'tur. Ayrıca 220 VAC gerilim elde etmek için için 600 W'lık bir invertörden yararlanılmıştır. Batarya değeri belirli bir eşik seviyenin altına düşmesi durumunda sistem alarm vermektedir. PLC beslemesi için çıkış voltajı 24V olan 100 W AC / DC bir güç kaynağı kullanılmıştır. Sistemi korumak amacıyla pano girişinde 4 A'lık bir sigorta kullanılmıştır.

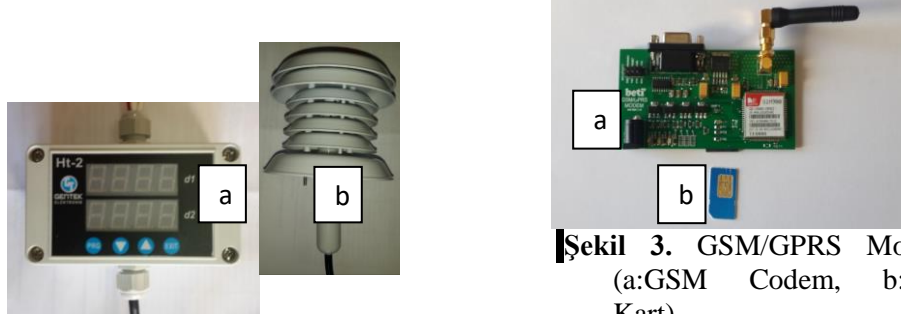
Çalışmada hafıza kapasitesi (memory) yüksek olan bir PLC (PM590 CPU) seçilmiştir. Bu PLC'nin kullanıcı veri hafızası (flash memory) 3072 kB, kullanıcı program hafızası (Flash EPROM, non-volatile RAM, SD Card) 2048 kB, RS232 seri portlu, besleme gerilimi ise 24 VDC'dir (Şekil 1a). Zamana göre sıcaklık değerini okumak ve kaydını yapabilmek amacıyla PLC'ye bir adet gerçek zamanlı saat (RTC) (Şekil 1b) ve güvenli dijital hafıza (SD) modülü eklenmiştir (Şekil 1c). Sıcaklık sensörü değerini okuyabilmek için bir analog modül kullanılmıştır (Şekil 1d). Bu analog modülün 8 analog girişi (AI) ve 8 analog çıkışı (AO) vardır. Analog girişleri hem volt hem de akım olarak seçilebilmektedir. Normal 4-20 mA akım giriş aralığında, 1-27648 arasında değişen dijital değerler vermektedir.



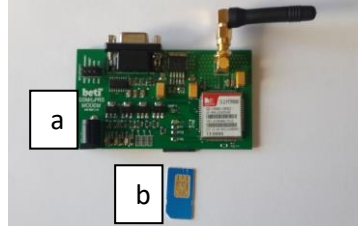
Şekil 1. PLC ve Modülleri (a:PLC, b:RTC, c:SD Kart d:Analog Kart)

Bağ içi çevre sıcaklığını ölçmek için Şekil 2'de verilen sıcaklık ve hava nemi ölçme modülü kullanılmıştır. Sıcaklık ve nem ölçme modülü iki kısımdan oluşmaktadır. a) Sıcaklık ve nem okuma birimi ve b) sıcaklık ve nem sensörüdür. Sıcaklık ve nem sensörü doğrudan güneş ışınlarına maruz kalmaması için bir siper içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 2b). Sıcaklık ve nem ölçme modülünün besleme gerilimi 24 VDC ve analog çıkış sinyali değeri ise 4-20 mA'dir. Modülün, sensör verilerini doğru okuma yapabilmesi için kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık sensörü -20 ile 120 °C aralığında okuma yapmaktadır. Ancak projede sensör, -15 ile 100 °C arasındaki değerleri okuyabilecek şekilde ayarlanmıştır.

Bağ yetiştiricilerine kısa mesaj (SMS) göndermek için GSM/GPRS modem kullanılmıştır (Şekil 3). Bu modem, Quad-Band 850/ 900/ 1800/ 1900 MHz özelliğe sahip, AT komutları üzerinden kontrol edilmekte, RS232 seri portlu, çalışma sıcaklığı -40°C - +85 °C arasında değişmekte, 5 V ve 2.1 A'lık besleme değerlerine gereksinim duymaktadır. GSM/GPRS modemle haberleşmeyi sağlamak için SIM kart aboneliği alınmıştır. PLC (COM1_ASCII) ve GSM/GPRS modem, RS232 üzerinden haberleştirilmiştir. PLC ve GSM/GPRS modem haberleşmesinde, boudrate 9600 bit/sec, parity bits none, data bits 8 ve stop bits 1 olarak seçilmiştir.



Şekil 2. Sıcaklık Modülü (a:Sıcaklık ve Nem Okuma Birimi, B:Sıcaklık ve Nem Sensörü)



Şekil 3. GSM/GPRS Modem (a:GSM Codem, b:SIM Kart).

Analoğ modülün 'IW0' kanalı 4-20 mA olarak seçilmiştir ve veri tipi "integer"dır. Sıcaklık sensörünün çıkışı, analog modülün IW0 kanalına giriş yapılmıştır. ERUS yazılımında, dijital formattaki sensör değeri Eşitlik 1 yardımıyla °C'ye çevrilmiştir.

$$\text{sicaklik} = \frac{115 * \text{Sicaklik}_1}{27648} \quad (1)$$

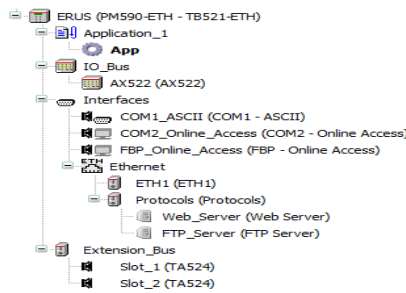
Eşitlikte, sicaklik; programda kullanılan sıcaklık değışkeni (°C), Sicaklik_1; sıcaklık sensörü değışkeni (integer). Eşitlikteki 115 değeri, sıcaklık sensorunun üst limiti olan 100 °C'den alt limiti olan -15 °C değeri çıkarılarak elde edilmiştir. Ayrıca anılan eşitlikteki 27648 değeri ise 20 mA karşılık gelen normal sayısal değeriştir. ERUS, günlük GD_g ve toplam GD_t değerlerini Eşitlik 2 ve 3'den hesaplamıştır.

$$GD_g = \frac{(t_{\max} + t_{\min})}{2} - 12 \quad (2)$$

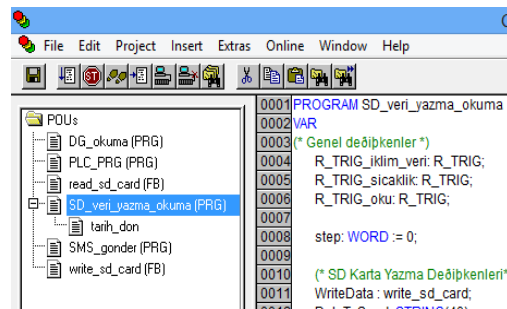
$$GD_t = \sum_{g=1}^n GD_g \quad (3)$$

Burada, t_{\max} ; günlük maksimum sıcaklık (°C), t_{\min} ; günlük minimum sıcaklıktır (°C). Eşitlik 2'deki 12 (°C) değeri, salkım güvesinin gelişim eşik değeriştir.

Bir sonraki aşamada, ERUS projesinde (Şekil 4), POU içinde ana program (PLC_PRG (PRG)), alt programlar, fonksiyon bloklar ve aksiyonlar (actions) yazılmıştır (Şekil 5). Bu kapsamda alt programlar (PRG) "DG_okuma(PRG)", "SD_veri_yazma_okuma(PRG)" ve "SMS_gonder(PRG)" 'dir. Fonksiyon bloklar ise "read_sd_card (FB)" ve "write_sd_card(FB)" 'tır. Aksiyonlar ise "tarih_don" 'dür. Yazılımda lokal ve global değışkenler kullanılmıştır. Yazılımda tüm detayları vermek mümkün olmadığı için genel hatları verilmiştir.



Şekil 4. Automation Builder'da Oluşturulan ERUS Projesi



Şekil 5. ERUS Projesinde Oluşturulan Programları

ERUS "SD_veri_yaz_okuma(PRG)" alt programının akış diyagramı Şekil 6'da verilmiştir. Anılan akış diyagramından görüldüğü gibi her saat başı (00:04) sıcaklık sensörü değerleri okutulmuştur. "sicaklik_1" değışkeni, Eşitlik 1'de yerine konularak sıcaklık (°C) değerlerine dönüştürülmüştür. Ölçülen hava sıcaklık değerleri, SD karttaki "sicaklik.csv" adlı bir dosyaya kaydedilmiştir. Buna ek olarak hava sıcaklık değerleri, "iklimver.csv" isimli dosyaya da saat başı (00:10) kaydedilmiştir. "iklimver.csv" isimli dosyanın kaydedilişi, "sicaklik.csv" adlı dosyanın kaydedilişine benzer olduğu ve akış diyagramını uzatacağı için onun akış diyagramı verilmemiştir. Anılan dosyaya kaydedilen sıcaklık değerleri her gün saat 23:00:15'te SD karttaki "sicaklik.csv" dosyasından okutulmuş, bir diziye atanmış ve büyükten küçüğe sıralanmıştır. En büyük ve en küçük sıcaklık değerlerinden GD_g değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan GD_g değerleri, SD karttaki "dere_gun.csv" adli dosyaya kaydedilmiştir. Sonrada SD kattaki "sicaklik.csv" dosyası silinmiştir. Bir sonraki gün yine "sicaklik.csv" dosyası oluşturulmuş ve yukarıda anlatılan işlemler tekrarlanmıştır.

GD_g değerlerinden yararlanarak çıkış verme aşamalarını belirlemek amacıyla ERUS DG_okuma(PRG) alt programı oluşturulmuştur. Bu programın akış diyagramı Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüldüğü gibi saat 00:02:20'de "dere_gun.csv" dosyası açılmış, GD_g değerleri okunmuş, dosyanın sonuna erişilmesi kontrol edilmiş ve okunan değerler bir diziye atanmıştır. Diziye atanan GD_g değerleri toplanmış ve GD_t bulunmuştur. Bağ Entegre Mücadele Teknik Talimatında (Anonim, 2011a) salkım güvesi 1., 2. ve 3. çıkış GD eşik değeri 120, 520 ve 1047 olarak belirlenmiştir. DG_okuma(PRG) alt programı, GD_t değerleri yukarıda verilen limitlere büyük-eşit olduğu zaman, GPS/GPRS AT komutlarını kullanılarak mesaj gönderilecek cep telefon numarası "SMS_COM_C", true terimi "MEGOBA"(mesaj göndermeye başla)'ya ve 'ilaclama zamani gelmistir ve бага ilk ilaci atiniz' kısa mesajı

"SMS" değişkenine atamıştır. Daha sonra dosya aan, veri okumayı sağlayan, dosya sonu kontrolü yapan ve dosya kapayan değişkenler pasif (false) yapılmıştır. Fonksiyon bloklar dosya açma, veri okuma, dosya sonu kontrolü ve dosya kapama işlemine yapmıştır.

ıkış aşamasını, ilgili kişiye/kişilere kısa ileti göndermek için ERUS SMS_gonder(PRG) alt programı yazılmıştır. Bu programın akış diyagramı Şekil 8'de verilmiştir. Akış diyagramından grldđđ gibi programda kısa ileti, arka arkaya 4 adet COM_SEND fonksiyon blok kullanılarak GSM/GPRS modem üzerinden gönderilmiştir. GSM/GPRS modem üzerinden kısa ileti göndermek için AT komutları kullanılmıştır. Kısa ileti gönderme sistemi, AT+CMGF=1 ile text modu seçilmiştir. Arkasından AT+CMGS="0506**** * komutuyla ileti gönderilecek cep telefonu numarası girilmiştir. Daha sonra "x.ilaclama zamani gelmistir ve бага ilac atiniz' kısa iletisini gönderilmiş ve \$1A işlemiyle kısa ileti gönderme işlemi tamamlanmıştır. İki komut arasında 2 saniyelik bir gecikme verilmiştir.

Yukarıda verilen cihazlar ve akış diyagramları kullanılarak 2015 yılı sonbahar aylarında ERUS'un panosu hazırlanmış ve kodları yazılmıştır. Bu sistem, 2015 yılı Aralık ayı başında araziye kurulmuş (37° 35' 18 N 36° 48' 56 E ve denizden yüksekliği ise 515 m'dir) (Şekil 9) ve ölçüm testlerine başlamıştır. Test süresi, hem yaz hem de kiş aylarında karşılaşılabilecek sorunları belirlemek için yaklaşık 11 ay sürmüştür. Bu süre içerisinde sistemde karşılaşılan sorunlar, giderilmeye çalışılmıştır. Düzenli sıcaklık ölçümlerine 2016 yılı Ekim ayı başından itibaren ve GD değerleri belirlenmeye ise 2017 yılı 1 Ocaktan itibaren başlanmıştır.

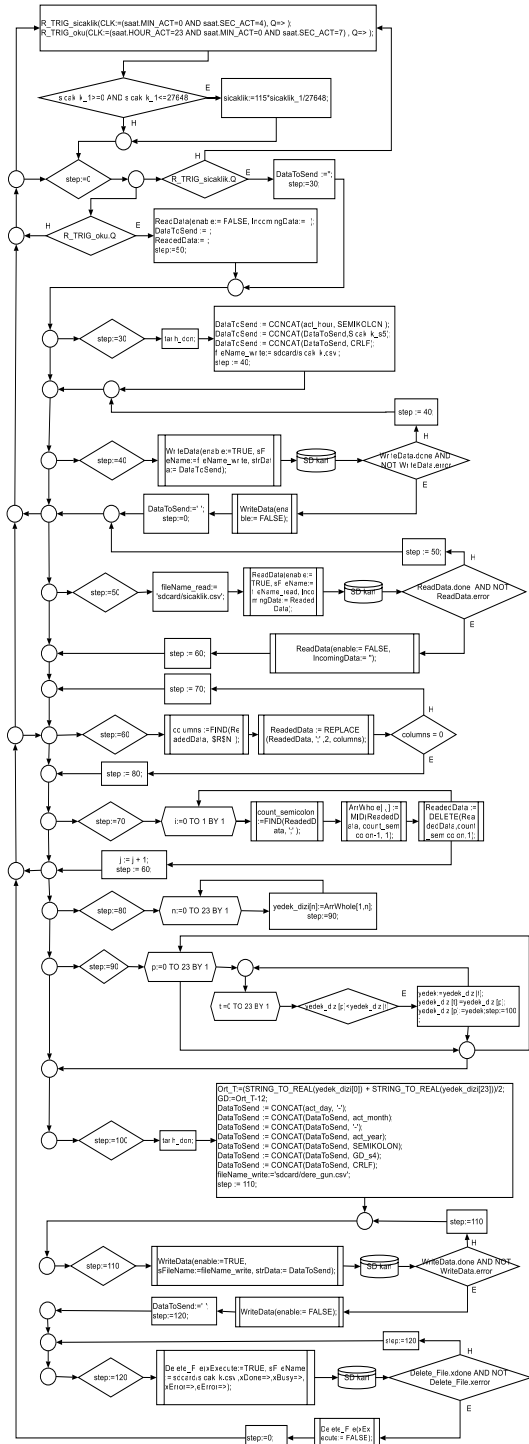
ERUS'un hava sıcaklığı ölçümünün doğruluğunu kontrol etmek için Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Mdrlđđnn (37°34'34 N 36° 54' 53 E ve denizden yüksekliği ise 575 m'dir) 2016 yılı Ekim ayında ltđđ saatlik hava sıcaklığı değerleri ile ERUS'un 2016 yılı Ekim ayında ltđđ saatlik hava sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. "iklimver.csv" isimli dosyadan 2016 yılı Ekim ayı saatlik hava sıcaklığı (Ts) değerleri alınmıştır. Bu iki istasyon arasındaki uzaklık 8.5 km'dir. Bu verilerden günlük en düşük (Ted) ve en yüksek sıcaklık (Tey) belirlenmiştir. Yine aynı Şekilde Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Mdrlđđnden 2016 yılı Ekim ayı saatlik hava sıcaklığı (TMs) değerlerinden günlük en düşük (TMed) ve en yüksek sıcaklık (TMey) değerleri belirlenmiştir. Ts ile TMs, Ted ile TMed ve Tey ile TMey arasında, r, MAE, MAPE ve RMSE ve ayrıca regresyon analizi yapılmıştır. Bunlara ek olarak 3 Ekimde llen günlük TMs ve Ts değerleri arasındaki seyir, bir Şekil yardımıyla karşılaştırılmıştır. Sapma miktarının diğer bir ifade ile uyumluluk düzeyinin bir göstergesi olan MAE, MAPE ve RMSE sırasıyla Eşitlik 4-6 kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca iki veri grubunun ortalamaları arasındaki farkın anlamlı olup olmadığını ve ilişkinin düzeyini belirlemek amacıyla, SPSS programı kullanılarak T (Bağımsız rneklem) ve korelasyon testi yapılmıştır.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|T_{s_i} - T_{M_{s_i}}|) \quad (4)$$

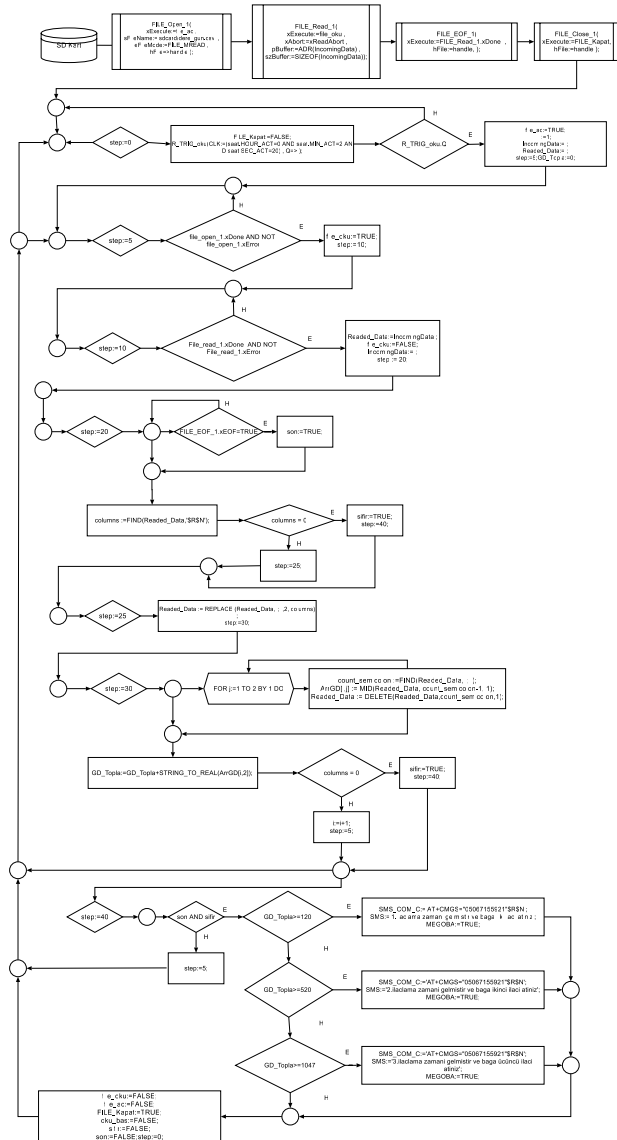
$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|T_{s_i} - T_{M_{s_i}}|}{T_{M_{s_i}}} 100 \right) \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_{s_i} - T_{M_i})^2} \quad (6)$$

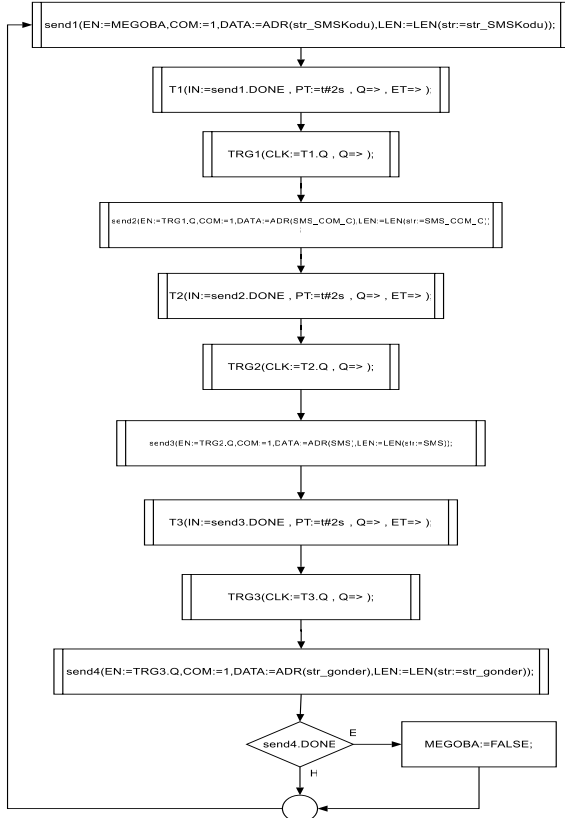
Eşitliklerde, MAE; ortalama mutlak hata (°C), Ts; ERUS ile ölçülen sıcaklık değer (°C), TMs; Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Mdrlđđ tarafından ölçülen sıcaklık değerleri (°C). MAPE; ortalama mutlak yüzde hata (%) ve RMSE; kare-kök ortalama hata (°C)'dir. Ölçülen sıcaklık değerleri arasındaki uyum düzeyi; MAPE değer %10'un altında ise "ok iyi", %10-20 arasında ise "iyi", %20-50 arasında ise "kabul edilebilir", %50'nin üzerinde ise "uyumsuz" olarak değerlendirilmiştir (Lewis, 1982). RMSE değer ne kadar sıfıra yakınsa, veriler arasındaki uyum düzeyinin o kadar yüksek olduğu kabul edilmiştir (Willmott, 1982).



Şekil 6. "dizi-veri(PRG)" Alt Programı Akış Diyagramı



Şekil 7. GD Değerlerinin Dosyada Okunması ve Çıkış Eşik Değerinin Belirlenmesi



Şekil 8. Kısa İleti Gönderme Akış Diyagramı



Şekil 9. ERUS'nin Arazide Kurulumu

BULGULAR VE TARTIŞMA

ERUS, 2015 yılı Aralık ayı başında araziye kurulmuş ve ölçüm testlerine başlanılmıştır. Test süresi yaklaşık 11 ay sürmüştür. Bu test süresinde sistem, enerji ve pano için aşırı sıcaklık sorunları ile karşılaşmıştır. ERUS'un ilk kuruluşunda bir adet 250 Watt'lık fotovoltaik pil ve 12 volt 24 Ah akü kullanılmıştır. Ancak ERUS akünün şarjı, gece saat 00:03-00:04'den (atmosferin bulut durumuna göre değişiyor) sonra yetersiz kaldığından iklim verilerini SD karta kayıt yapmamıştır. Anılan akü, 12 V 65 Ah'lık bir akü ile değiştirilmiştir. Gece saat 00:03-00:04'den sonra oluşan iklim verilerini SD karta veri kayıt sorunu çözülmüştür. Atmosfer, 2 günden daha fazla bulutlu olduğunda, 60 Ah'lık akü, ERUS'a enerji sağlamada yetersiz kalmış ve iklim verisi kayıt sorunu yine ortaya çıkmıştır. Bu kez ERUS'a ikinci bir adet 250 watt'lık fotovoltaik pil eklenmiştir. Hava sıcaklığı Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında 40°C'nin üzerine çıktığında ve pano, güneş ışınlarına doğrudan maruz kaldığında, pano içi sıcaklığı 60°C'nin üzerine çıkmıştır. Pano içi sıcaklığı 60°C'nin üzerine çıktığında PLC hataya düşmemiş, ancak SD karta veri kaydı gerçekleşmemiştir. Aşırı sıcaklık sorununu gidermek için panoda orifis açılmış ve pano kapağına fan yerleştirilmiştir. Fan, mevcut enerji kaynağını kullandığından, akünün enerji sağlama süresini kısaltmaktadır. Pano, yaz aylarında güneş ışınlarına doğrudan maruz kaldığında gölgeleme yapılması önerilmiştir.

Düzenli sıcaklık ölçümlerine 2016 yılı Ekim ayı başından, GD değerlerine ise 2017 yılı 1 Ocaktan itibaren belirlenmeye başlanmıştır. Bu sistem, Ekim ayında günlük 24 ve toplam 744 adet hava sıcaklık okuması yapılmıştır. Ekim ayında ölçülen günlük TMs ve Ts ile 3 Ekimde ölçülen günlük TM ve Ts değerleri Şekil 10a ve b'de verilmiştir. Şekil 10a'da görüldüğü gibi TMs ile Ts arasında regresyon analizi yapılmıştır. Bu analizde belirleme katsayısı (R^2) 0.77 olarak belirlenmiştir. Ts değerleri, TMs değerlerini %77 oranında temsil ettiği görülmüştür. Üç Ekimde ölçülen bir günlük sıcaklık değerleri (Şekil 10b) sabah saatlerinden öğle saatine kadar TMs değerleri Ts değerlerinden, öğleden sonra ise bunun tam tersi Ts değerleri TMs değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. TMs değerleri yaklaşık saat 13'de ve Ts değerleri ise 14'de en yüksek değere ulaşmıştır. Hem TMs değerleri hem de Ts değerleri benzer bir seyir izlemiştir. Ancak pik değerinde bir kayma gözlenmiştir.

Ekim ayında ölçülen en düşük ve en yüksek sıcak değerleri ve regresyon analizi Şekil 11a ve b'de verilmiştir. Ekim ayı içerisinde ölçülen Ted ve TMed ile Tey ve TMey değerleri paralel bir seyir izlemiştir. İki farklı noktada ölçülen hem en düşük hem de en yüksek sıcak değerlerinden biri azalınca diğeri de azalmış ve bunu tersi olarak artırınca artmıştır (Şekil 11a). TMed ve Ted ile TMey ve Tey değerleri arasında regresyon analizleri yapılmıştır (Şekil 11b).

Bu analizlerde TMed ve Ted ile TMey ve Tey arasındaki determinasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0.75 ve 0.96 bulunmuştur. Günlük en düşük ve en yüksek sıcaklık değerlerinde sırasıyla Ted değerleri, TMed değerlerini %75 ve Tey değerleri ise TMey değerlerini %96 temsil etmiştir.

Ts ile TMs, Ted ile TMed ve Tey ile TMey arasında korelasyon katsayısı (r), ortalama mutlak hata (MAE), ortalama mutlak yüzde hata MAPE ve kare-kök ortalama hata (RMSE) sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Hem MAE'nın hem de RMSE'nın sifira yakın olması (Willmott, 1982) ayrıca MAPE'nın %10 dan küçük olması (Lewis, 1982) Ts ile TMs, Ted ile TMed ve Tey ile TMey arasında uyum düzeyinin çok iyi olduğunu göstermektedir. Diğer yandan korelasyon katsayılarının 0.87' ye eşit ve büyük olması anılan veri grupları arasındaki ilişki göstergesinin çok yüksek olduğunu açıklamaktadır. Tüm bunların yanında veri grupları arasında yapılan T testinin istatistiksel olarak ($p>0.05$) önemsiz çıkmıştır. T testinin istatistiksel olarak önemsiz çıkması, Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü tarafından ölçülen sıcaklık değerlerinin ($^{\circ}\text{C}$) ERUS'un ölçtüğü sıcaklık değerleri ile aynı örnek grubu içerisinde olduğunu göstermektedir. Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü tarafından ölçülen sıcaklık değerlerinin doğru olduğu kabul edildiğine göre ERUS'un hava sıcaklığını doğru ölçtüğü kabul edilebilir. Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü tarafından ölçülen Ekim ayı ortalama ile 3 Ekim en düşük ve en yüksek ortalama sıcaklık değerleri sırasıyla 21.2, 15.9 ve 27.9 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. ERUS'un ölçtüğü değerler ise sırasıyla 21.3, 15.5 ve 27.7 $^{\circ}\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. Hem Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü tarafından hem de ERUS tarafında ölçülen Ekim ayı ortalama ile 3 Ekim en düşük ve en yüksek ortalama sıcaklık biri birlerine yakın çıkmıştır.

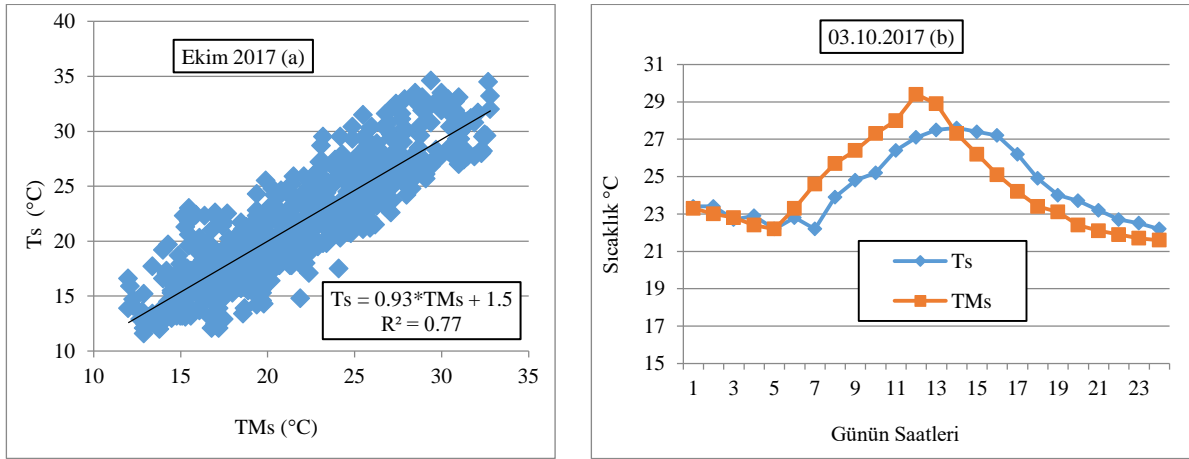
Tablo 1. Kahramanmaraş Meteoroloji İstasyon Müdürlüğü Tarafından Ölçülen Sıcaklık Değerleri ve ERUS ile Ölçülen Sıcaklık Değerleri Arasında Yapılan Bazı Testler

Testler	T test	r	MAE($^{\circ}\text{C}$)	MAPE(%)	RMSE($^{\circ}\text{C}$)
Ted-TMed	0.054	0.87	1.02	6.29	1.27
Tey-TMey	0.523	0.98	0.96	3.56	1.13
Ts-TMs	0.283	0.88	1.88	9.08	2.36

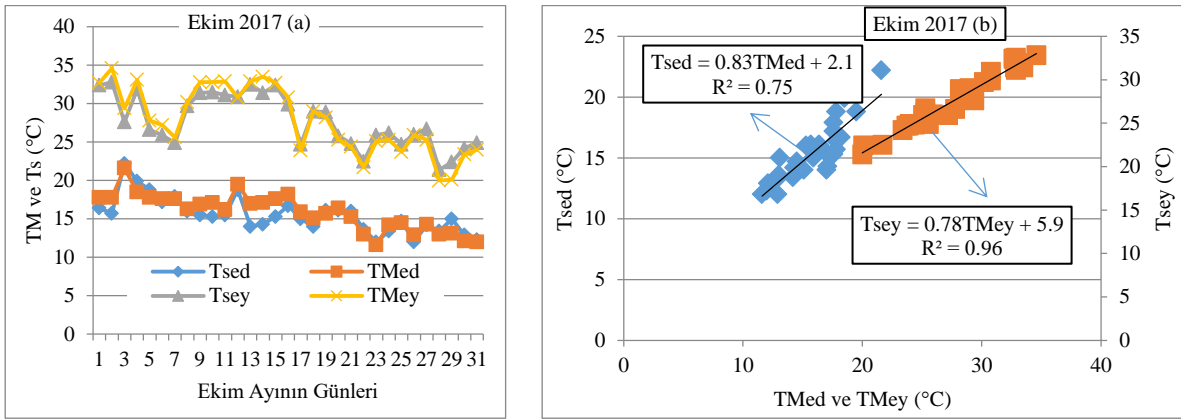
Sıcaklık ve organizma gelişim hızı arasındaki fonksiyon, GD modeli olarak tanımlanmaktadır (Birgücü ve Karsavuran, 2009). Ülkemizde yapılan çalışmalarda *L. botrana*'ya karşı ilaçlamaya karar verebilmek için popülasyon durumu, yumurta açılımı ve asmanın fenolojik dönemleri gibi kriterlerin yanı sıra GD değerlerin bilinmesine gereksinim duyulmaktadır (Anonim, 2008). Bu bağlamda ERUS GD_g değerlerini, 2017 yılı 1 Ocaktan itibaren saat başı (00:10) ölçtüğü sıcaklık değerlerinden her gün gece saat 23:00:15'te belirlemeye başlamış ve gece saat 00:02:20'de GD_g değerlerini toplamıştır. Toplanan GD_t değerleri, 1. 2. ve 3. çıkış GD eşik değerleri olan 120, 520 ve 1047 (Anonim, 2011a) değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada 122.3 birimlik GD_t değeri, 1. çıkış eşik değerine (120), 23.04.2017 tarihinde büyük-eşit olmuştur. ERUS, saat başı sıcaklık değerlerini ölçmeye, GD_g değerlerini belirlemeye ve GD değerlerini toplamaya devam etmiştir. İkinci karşılaştırma 08.06.2017 tarihine denk gelmiş ve anılan tarihte 2. çıkış eşik değerine, büyük-eşit olan GD_t değeri 529.8 birim olarak belirlenmiştir. Üçüncü karşılaştırma ise 10.07.2017 tarihine rastlamış ve 3. çıkış eşik değerine, büyük-eşit olan GD_t değeri 1057.7 birim olarak hesaplanmıştır. "1., 2. ve 3. ilaçlama zamanı gelmiştir ve бага ilac atınız" kısa iletisi, her bir dönem için xxx xxx 5921 nolu cep telefonuna 23.04.2017, 08.06.2017 ve 10.07.2017 tarihlerinde gönderilmiştir.

Salkım güvesi (*L. botrana*)'ne karşı ilaçlamaya karar verebilmek için GD değerlerinin 1. çıkış için 120, 2. çıkış için 520 ve 3. çıkış için ise 1047 'nü bulması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2008). Öztürk ve Acıöz (2010) Mersin'in Tarsus ilçesinde yürüttükleri 2 yıllık çalışmalarında, salkım güvesinin ilaçlı mücadelesi için gerekli olan GD toplamını 1. çıkış için 122.5 (01.4.2008) ile 120.8 (15.4.2009) ve 2. çıkış için ise 524.5 (28.5.2008) ve 525.7 (04.6.2009) olduğu saptamışlardır. Milonas ve ark. (2001) Yunanistan'da Naoussa ve Thessaon iki bölgelerinde yaptıkları çalışmada ilaçlamaya karar verebilmek için 1., 2. ve 3. çıkış GD değerlerini sırasıyla 339 ve 275, 751 ve 833, 899 ve 1197 olarak bulmuşlardır. Yunanistan'da belirlenen çıkış GD değeri ile bizim ülkemizde çıkış GD değerleri arasında farklılıklar vardır. Gençoğlan (2007) 2003-2006 yılları arasında Kahramanmaraş ili bağlarında yaptıkları çalışmada, salkım güvesi entegre mücadelesinde 1., 2. ve 3. çıkış GD değerlerini ve tarihlerini sırasıyla 120-125 ve 14 Nisan-3 Mayıs, 523-532 ve 1-9 Haziran ve 1040-1056 ve 4-13 Temmuz değerleri arasından değiştirdiğini belirlemiştir. ERUS'nin belirlediği salkım güvesi çıkış verme GD değerleri ile Gençoğlan (2007) belirlediği çıkış verme tarihleri çakışmaktadır. ERUS belirlediği GD değerleri ile araştırmacıların belirlediği GD değerleri ile paralellik göstermektedir. Öztürk ve Acıöz (2010)'ün, Mersin'in Tarsus ilçesinde yürüttükleri çalışmada belirledikleri salkım güvesi çıkış tarihleri, ERUS'den elde edilen çıkış tarihlerden daha erkendir. Salkım

güvesi çıkış tarihlerine, çalışmanın yürütüldüğü bölgenin sıcaklık değerleri ve bağı fenolojik aşamaları etkili olmaktadır.



Şekil 10. Ekim Ayı ve 3 Ekimde Ölçülen Saatlik Sıcaklık Değerleri



Şekil 11. Ekim Ayında Ölçülen En Yüksek ve En Düşük Sıcak Değerleri ve Regresyon Analizi

SONUÇ

Ölçülen günlük sıcaklık değerleri üzerinde yapılan analizlerden ERUS'nin, saatlik hava sıcaklık değerlerini doğru okuduğu saptanmıştır. Ayrıca sistem GD değerlerini hesaplamış, günlük GD değerlerini toplamış ve günlük GD toplamı, eşik GD değerlerine büyük-eşit olduğunda ilgili kişinin cep telefonuna " ilaclama zamanı gelmiştir ve бага ilac atınız" kısa iletiyi göndermiştir. ERUS sisteminin ve yazılımının yerli olarak geliştirilmesi hem ülke ekonomisine katkı sağlayacak hem de salkım güvesi ile yapılan mücadelede haftalık yapılan kontrolleri en aza indirerek, teknik personel iş gücünü ve kurum giderlerini azaltacaktır.

Teşekkür: Bu proje, (proje no: 2015/2-4m) KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akyol, B., & Aslan, M. M. (2010). Investigations on efficiency of mating disruption technique against the European grapevine moth (*Lobesia botrana* Den. et. Schiff.)(Lepidoptera; Tortricidae) in vineyard, Turkey. *Journal of Animal and Veterinary Advances*,9(4), 730-735.
- Anonim, (2008). *Zirai Mücadele Teknik Talimatı* (Meyve ve Bağ Zararlıları, Cilt: 4), T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Gn. Md., Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Bşk. (TAGEM), Ankara, 388 s. <http://www.tagem.gov.tr>
- Anonim, (2011a). *Bağ Entegre Mücadele Teknik Talimatı*. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Bitki Sağlığı Araştırmaları Daire Başkanlığı, Ankara

- Anonim, (2011b). *Bağ hastalıkları ve zararlıları ile mücadele*. Ankara, 2011: s:17-20.(<http://www.gkgm.gov.tr/> Erişim tarihi: 15.06.2013).
- Anonim, (2013). Ankara Ziraî Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü. <http://www.zmmae.gov.tr/sayfalar.asp?ID=27> Accessed 13.06.2020.
- Aslan, M. M. (2015). A comparison of the parasitoids of grapevine moths *Lobesia botrana* (Denis et Schiffermuller) in the vineyards where conventional and mating disruption techniques are applied. *Agricultural Journal*,10(1), 1-6.
- Aslan, M. M., & Candan, G. (2018). Farklı Üzüm Çeşitlerinde Salkım Güvesi *Lobesia botrana* (Denis Et Schiffermüller)'nin Zarar Durumunun Belirlenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, *Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(4), 482-488.
- Birgücü, A.K., & Karsavuran, Y., (2009). Gün-Derece Modellemeleri Ve Bitki Korumada Kullanım Olanakları. *Anadolu, J. of AARI*, 19 (2), 98 – 117.
- Erkiliç, L., Mart, C. & Yiğit, A., (1995). Güney Anadolu Bölgesi Bağ Alanlarında Entomolojik Sorunlar ve Çözüm Önerileri. *GAP Bölgesi Bitki Koruma Sorunları ve Çözüm Önerileri Sempozyum Bildirileri*, 27-29 Nisan 1995, şanlıurfa, (pp. 296-303).
- Gençoğlan, S., (2007). *Bağlarda Zarar yapan Bağ salkım güvesi Lobesia botrana Den. & Schiff. (Lepidoptera: Tortricidae)'nin Mücadelesinde Tahmin ve Uyarı Sisteminin Geliştirilmesi ve Uygulaması*, Kahramanmaraş Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma şubesi, Kahramanmaraş (Basılmamış).
- Günaydın, T., (1972). Güneydoğu ve Doğu Anadolu Bölgelerinde Bağ Zararlıları Üzerinde Sürvey Çalışmaları. *Zir. Müc. Araşt. Yıllığı*, s: 42.
- Higley, L.G., Pedigo, L.P., & Ostlie, K.R., (1986). DEGDAY: A program for calculating degree-days and assumptions behind the degree-day approach. *Environ. Entomol.* 15: 999-1016.
- Kaplan, C., & Çınar, M., (1998). Güneydoğu Anadolu Bölgesi Bağlarında Ana ve Ekonomik Öneme Sahip Zararlılar ile Yararlıların Yıllık Populasyon Değişimleri ve Zararlıların Mücadeleye Esas Kritik Biyolojik Dönemlerinin Saptanması. <http://web.ttnet.com.tr/users/dbzmae/entomeyve> Accessed 13.06.2020.
- Lewis, C.D. (1982) *Industrial and Business Forecasting Methods*. Butterworths Publishing, London.
- Milonas, P.G., Soultani, M.S., & Stavridis, D.G., (2001). Day-degree models for predicting the generation time and light activity of local populations of *Lobesia botrana* (Den. & Schiff.) (Lep., Tortricidae) in Greece. *J. Appl. Ent.* 125, 515-518.
- Öncüer, C., & Madanlar, N., (1993). Bağlarda salkım güvesi'ne karşı ilaçlama programında kullanılan Deltamethrin'in *Tetranychus urticae* Koch populasyonuna etkisi üzerinede bir inceleme. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 17(4), 225-233.
- Öztürk, N., & Acıöz, S., (2010). Tarsus (Mersin) bağlarında zararlı Salkım güvesi *Lobesia botrana* (Den.&Schiff.) (Lepidoptera: Tortricidae)'nin ergin popülasyon değişimi. *Bitki Koruma Bülteni* 50(3), 111-120.
- Öztürk, N., Hazır, A. & Ulusoy, M.R., (2005). Türkiye Bağlarında Saptanan Zararlı Türler ile Doğal Düşmanlar. Türkiye 6. *Bağcılık Sempozyumu Bildirileri*, 19–23 Eylül 2005, Tekirdağ, Cilt: 2, 575-588.
- Riedl, H., Croft, B.A., & Howitt, A.J., (1976). Forecasting codling moth phenology based on pheromone trap catches and physiological time models. *Can. Entomol.* 108, 449-460.
- Willmott, C.J. (1982) Some Comments on the Evaluation of Model Performance. *Bulletion of the American Meteorological Society*. 63, 1309-1313.



Kahramanmaraş Sütçü İmam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi :20.04.2020
Kabul Tarihi :19.08.2020

Received Date :20.04.2020
Accepted Date :19.08.2020

ENDÜSTRİYEL ALANLARDA İÇ ORTAM HAVA KİRLETİCİLERİNDEN PARTİKÜL MADDENİN ELEKTRON MİKROSKOBU İLE KAYNAK ANALİZİ: TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ÖRNEĞİ

SOURCE ANALYSIS PARTICULATE MATTER FROM INDOOR AIR POLLUTANTS IN INDUSTRIAL AREAS USING SEM: CASE OF TEXTILE INDUSTRY

Nihan UYGUR^{1,*} (ORCID: 0000-0003-3356-9407)
Celal BERK¹ (ORCID: 0000-0001-6265-0779)
Sefa KAYA¹ (ORCID: 0000-0002-4186-3385)

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Nihan UYGUR, nuygur@ksu.edu.tr

ÖZET

Günümüzde insanlar bir günün önemli bir bölümünü ya kapalı ya da yarı kapalı ortamlarda geçirmektedirler. Bu nedenle iç ortam hava kalitesi son yıllarda çok önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. İç ortam havası bu ortamlarda yapılan faaliyetin türüne göre değişkenlik göstermektedir. Bu faaliyetler; ısıtma ve soğutma, nüfus sayısı, bina yapı malzemeleri, sigara içilmesi vb. olarak sıralanabilir. Ayrıca dış atmosferden kapalı mekanlara doğru oluşan taşınımlar da iç ortamın bileşenleri üzerinde etkili olmaktadır. En genel hatlarıyla iç ortamlarda bulunması muhtemel olan kirleticiler katı (partikül madde (PM), toz), sıvı (mist, sprey) ve gaz (organik gazlar, karbonmonoksit (CO), Uçucu Organik Bileşikler (VOC)) olmak üzere değişik fazlarda olabilirler. Yapılan çalışmada tekstil endüstrisi iç ortamında tespit edilen PM'in kaynak analizleri yapılmıştır. Kaynak analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile belirlenmiş, mikroskopik görüntüleme sonucu elde edilen PM'in şekillerine göre kaynakların tahminleri yapılmıştır. Sonuçlar itibariyle, iç ortamdaki PM grubu kirleticinin büyük bir bölümünün, tekstil lifleri kaynaklı olduğu, geri kalan kısmının ise dış ortam kaynaklı trafik etkisinde oluşan PM olabileceği kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İç ortam hava kalitesi, Partikül madde, Pasif örnekleme, Taramalı elektron mikroskopu (SEM), Tekstil lifleri

ABSTRACT

Nowadays, people spend a significant part of a day either in closed or semi-closed environments. Therefore, indoor air quality has become a very important research topic in recent years. Indoor air varies according to the type of activity performed in these environments. These activities; heating and cooling, population number, building materials, smoking and so on. In addition, transports from the outdoor atmosphere to the indoor spaces have an effect on the components of the indoor environment. Pollutants, which are most likely to be found indoors, can be in various phases, including solid (particulate matter (PM), powder), liquid (mist, spray) and gas (organic gases, carbon monoxide CO, Volatile Organic Compounds (VOC)). In this study, source analysis of PM, which is determined in textile industry indoor environment, was carried out. Source analyzes were accomplished by SEM electron microscopic method and the source estimations were made according to the shapes of PM obtained by microscopic imaging. According to the results, it is concluded that most of the indoor PM group pollutants are originated from textile fibers and the rest may be PM caused by outdoor traffic.

Keywords: Indoor air quality, Particulate matter (PM), Passive sampling, Scanning electron microscope (SEM), Textile fibers

ToCite: Uygur, N., Berk, C., & Kaya, S. (2020). ENDÜSTRİYEL ALANLARDA İÇ ORTAM HAVA KİRLETİCİLERİNDEN PARTİKÜL MADDENİN ELEKTRON MİKROSKOBU İLE KAYNAK ANALİZİ: TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ÖRNEĞİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 164-169.

GİRİŞ

İç ortam denilince yerleşim alanları (evler), işyerleri, hastaneler vb. yerler akla gelmektedir. Bu ortamlardaki ihtiyaçların ve aktivitelerin türüne göre ortamlardaki kirleticilerin miktarları ve türleri şekillenmektedir. İç ortamların hava kalitesi ve maruziyet dereceleri, bu ortamlardaki kirleticilerin türüne ve miktarlarına göre değişkenlik göstermektedir. Özellikle işyerleri ve bu alanlarda iş kolunun türüne göre, çok yoğun olarak iç ortam kirletici miktarlarının bulunması muhtemeldir. Yapılan bir çalışmada bir sanayi kolu iç ortam havasında bu kirleticilerin üretimin türüne, kullanılan malzemeye, üretim içerisindeki harekete, yapının özelliğine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği belirtilmiştir (Akal, 2013).

İş yerlerindeki iç ortam hava kalitesi özellikle buralarda çalışan insanlar için önemli bir kriter olmaktadır. Bu anlamda çalışma verimi ve iç hava kalitesi şartları optimum düzeylerde olmalıdır. Örneğin bir insanın çalışma ortamında, iç ortam hava kalitesinin önemli bileşenlerinden nem ve sıcaklık değişkenleri sırasıyla; %30-50 izafi nem ve 19-20 °C sıcaklık aralığında olması gerektiği belirtilmiştir (Akal, 2013). İç ortam için sıcaklık ve nem dışında daha birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelerin uygun olmayan sıcaklık ve nem değerleriyle birlikte bulunması iç ortamda bulunan kişilerin olumsuz etkilenmesine sebep olması mümkündür. Bu nedenle işyerlerinde iç ortam havası, çalışanların gereksinimlerini karşılayacak kalite de olmak durumundadır. Ancak birçok sanayi kuruluşunda sanayinin türüne göre proses süreçlerinde farklı hava kirleticileri ortaya çıkmakta ve kontrol imkânı çok zor olmaktadır. Öte yandan enerji politikaları, ekonomik düzenlemeler nedeniyle, ısı kayıplarının önüne geçmek için yeterli havalandırma yapılmaması bu kontrolü zorlaştıran bir diğer sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Akal, 2013).

İç ortam hava kirleticileri arasında partiküler maddelerin (PM) varlığı, iç ortam hava kalitesini etkileyen önemli bir kriterdir. PM'in kaynağı ve iç ortam havasındaki bileşim yüzdesi bir işletme için oldukça önemlidir. Çünkü PM, belirli fiziksel parametrelere (şekil, çap, elektrik yükü, çözünürlük, partiküllerin yüzeyi gibi) ve kimyasal parametrelere (organik ve inorganik bileşikler) sahip, çeşitli kaynaklardan gelen kompleks bir yapı olarak kabul edilmektedir. Kaynaklar, oluşum mekanizmaları, meteorolojik koşullar, kaynaktan uzaklık ve diğer koşullar; fiziksel ve kimyasal parametreleri belirleyen önemli faktörlerdir (USEPA, 2004a, 2004b). Bu nedenle, özellikle endüstriyel alanlarda PM emisyonları endüstri bacalarından hem de kaçak kaynaklardan atmosfere yayıldığı için PM'in kimyasal ve fiziksel özelliklerini ve bunun kaynaklarla ilişkisini incelemek önemlidir (Štrbová, Raclavská, & Bílek, 2017).

PM analizlerinde fiziksel ve kimyasal özelliklerin çok iyi bilinmesi oldukça önemlidir. Çünkü bu özelliklerin iyi tanımlanması; kaynak tahminleri, sağlık etkileri gibi çıktıların temelini teşkil etmektedir. Bu bağlamda, PM'in içerik ve boyutlarına bağlı olarak sağlık ve çevresel etkileri, atmosferik yaşam döngüleri de değişkenlik göstermektedir. PM'in çapı ve şekli konuyla ilgili olarak en çok tartışılan parametrelerdir, çünkü bu özellikler PM'in tehlikelilik özelliğini belirlemektedir.

Boyut dağılımlarına bağlı olarak incelendiğinde PM'ler temel olarak aerodinamik çaplarına göre "PM₁₀", (10 µm' dan küçük aerodinamik çaplara sahip PM) ve "PM_{2,5}" veya "ince PM", (2,5 µm'dan küçük aerodinamik çaplara sahip PM); "kaba PM" (PM₁₀ ila PM_{2,5} arasında kalan kısım) olarak üç farklı grupta incelenirler (ASHRAE, 2003). Ancak adı geçen bu üç partikül grubundan PM_{2,5} sağlık boyutu ve güneş radyasyonunu etkilemesi yönüyle öne çıkan bir gruptur. Atmosferde kalma süreleri haftalar ile ifade edilebilen bu grup, küçük ölçekteki etkilerinin yanı sıra, büyük ölçekli yani global etkilere de sahiptir. Buna karşılık atmosferde 10 µm'den daha büyük parçacıkların ömürleri saatler mertebesinde ve hızlıca çökme eğilimindedirler. Solunamayacak kadar büyük olmaları da sağlık riskini biraz daha azaltmaktadır.

PM'in büyüklüklerinin yanı sıra şekilsel durumları da bir diğer önemli fiziksel özelliklerindedir. Solunabilir özellikteki partiküllerin şekilsel olarak incelendiğinde oldukça karmaşık bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. PM'in şekilsel durumu PM'in çapıyla da kısmen ilişkili bir özellik olarak bazı çalışmalarda ifade edilmiştir (Ličbinský, Frýbort, Huzlík, Adamec, Effenberger, Mikuška & Krůmal, 2010). Bu durumla ilgili olarak PM₁₀

grubunda incelenen partikül şeklinin küresel olduğu varsayılmaktadır. Ancak bu küresel olma özelliği daha ziyade sıvı fazda bulunan partiküler yapı için önerilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda, PM'in toplandığı özel bölgelerde trafik kaynaklı bir yoğunluk varsa (antropojenik) şekillerinin dairesel formlarda olduğu görülmüştür. Daireselliğin yanı sıra trafik kaynaklı oluşumlarda dizel ve benzinli araç türüne bağlı olarak PM'in boyutunun değişiklik gösterdiği belirtilmiştir (Ličbinský et al., 2010). Ayrıca bu partiküller karbonca zengin olup, kaynakları dizel motorlar, fosil yakıtlar ve biyokütle yanması olarak sıralanabilir (Wang, Hu, Chen, Chen, Xu, 2013). Öte yandan keskin kenarlı ve daha amorf bir yapıya sahip partiküllerin organik ve muhtemelen bitkisel orijinli olabilecekleri belirtilmiştir (Ličbinský et al., 2010). Bu PM fraksiyonu 50 µm'nin üzerindedir.

Partikül şekilleri ve faz durumları özellikle sağlık etkisi bakımından önemli olmaktadır. Şöyle ki; partiküllerin solunum sistemi üzerindeki etkileri şekilleri bakımından incelendiğinde, hücre duvarında görülme durumları; çapları bakımından incelendiğinde ise solunum sisteminin hangi kısmında yer aldıkları sorularının cevapları bulunmaktadır (Weijers, Even, Kos, Groot, Erisman, & Brink, 2001). Bu duruma ilişkin bir örnekte, kaba partiküllerin ve ince partiküllerin bir kısmı (2-10 µm) ekstra-torasik ve trakea-bronşiyal kısımlara birikebilirken, 1 µm'den küçük partiküllerin pulmoner alveollere nüfuz edebildiği ve burada birikebildiği belirtilmiştir (Ličbinský et al., 2010). Bu veriler ışığında 1 µm boyutu sağlık etkileri bakımından önemli bir grup olarak düşünülebilir. Avustralya'nın ulusal araştırma kuruluşu Ulusal Sağlık Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Organizasyonu (CSIRO), 1 µm'den büyük münferit partiküllerin kompozisyonu ve boyutu hakkında nicel bilgi sağlayabilmek amacıyla yansıyan ışık optik mikroskopi kullanan Kömür Tanesi Analizi (CGA) sistemini geliştirmiştir. CGA fotomikrografikleriyle ile havadaki partiküllerin çeşitli boyutları ve şekilleri saptanmıştır (Koval, Krahenbuhl, Warren, & O'Brien, 2018).

Burada unutulmaması gereken bir diğer önemli husus, PM'in kimyasal özelliklerinin belirlenmesinin de fiziksel özellikler kadar gerekli olduğudur. Çünkü daha derin sağlık ve çevresel etki değerlendirme aşamalarında kimyasal özelliklerde gerekli parametrelerdir. Ancak bu çalışma kapsamında sadece fiziksel özellikler incelenmiştir.

Yapılan bu çalışma kapsamında öncelikli amacımız PM yoğunluğunu belirlemek ve şekilsel özelliklerini araştırmak olmuştur. Bu kapsamda bir iç ortam hava kirleticisi olan PM'in tekstil endüstrisi iç ortamındaki miktar yoğunluğu ve şekilsel durumu analiz edilmiştir. Çünkü tekstil sanayi PM bakımından kaba (PM_{2,5}-PM₁₀) ve ince partikül yapılarının bir arada bulunduğu kompleks bir iç ortam olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sanayinin PM bakımından her bir departmanında farklı özellikler göstermesi de bu yönde bir araştırmanın yapılmasının uygun olabileceğini ortaya koymaktadır. Örnekleme yerinde yoğunluk parametresi için pasif örnekleme metodu kullanılmış ve şekilsel özellikler ise mikroskobik olarak analiz edilmiştir.

MATERYEL METOD

PM Örnekleme Yöntemi ve Örnekleme Bölgeleri

Bu çalışmada hedef endüstri olan Tekstil sanayinde, pasif PM örnekleme ile PM örnekleri toplanmıştır. Örnekleme Kahramanmaraş şehir merkezinde bulunan farklı iki tekstil fabrikasının (1 ve 2 nolu Fabrika) ring iplik eğirme işletmelerinin iplik eğirme makinalarının üzerine yerleştirilmiş numune kaplarında Şekil 1'de görülen petri kapları içerisinde, iç ortam toz örneği olarak birer haftalık süreler boyunca 2019 yılı Nisan ayında toplanmıştır.



Şekil 1. a) 1 Nolu Fabrikadan Alınan PM Örneği b) 2 Nolu Fabrikadan Alınan PM Örneği

İç ortam örneklerinin toplandığı bu fabrikaların bulunduğu konumlar açısından incelendiğinde, 1 nolu fabrika Kahramanmaraş-Kayseri Karayolu ve 2 nolu fabrika Kahramanmaraş-Gaziantep Karayolu üzerinde bulunmaktadır ve buraları araç trafiğinin yoğun olduğu bölgelerdir. Bu konumlarda baskın hava kirliliği kaynağı taşıt trafiğidir. Öte yandan söz konusu anayollar üzerinde kurulmuş, başta tekstil olmak üzere, farklı sanayi kolları da yoğun olarak bulunmaktadır. Gaziantep bağlantılı karayolu üzerindeki Çimento Fabrikası da bir diğer önemli dış ortam kirletici kaynağıdır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Günümüzde özellikle son 25 yılda ortam partiküllerini karakterize etmek için çok sayıda çalışmada elektron mikroskopi teknikleri kullanılmıştır. SEM, vakum altındayken örnek boyunca odaklanmış bir elektron ışınının taranmasına izin verir. Elektron ışınının numune ile etkileşimi, uygun detektörlerle izlenebilen çeşitli etkiler üretir. Diğerlerinin yanı sıra, karakteristik X-ışınları ile birlikte ikincil ve geri saçılmış elektronları içeren sonuç sinyalleri, son derece ayrıntılı uzamsal ve bileşimsel bilgi sağlamak için ışının konumu ile senkronize olarak toplanabilir (Casuccio et al., 2004). SEM, ince toz parçacıklarının daha ayrıntılı araştırma ve karakterizasyonunda ve tozun bileşiminde yarı niceliksel ve kalitatif enformasyona ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilir (Koval et al., 2018).

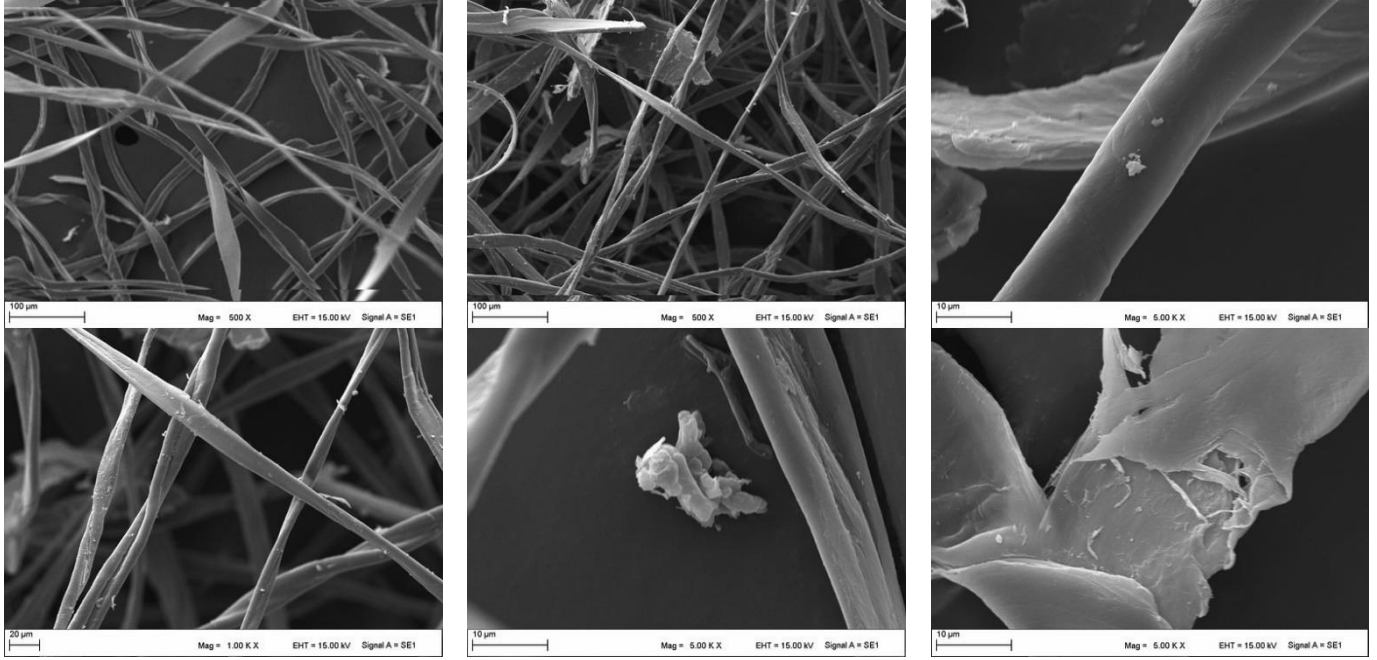
Bu çalışmada da bu yöntem tercih edilmiş ve PM görüntüleme, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi bünyesindeki Üniversite-Sanayi-Kamu İş Birliği Merkezi (ÜSKİM)'de bulunan EVO-LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. SEM analizlerinde numuneler inorganik ve organik olarak iki grupta toplanmakta, sonrasında inorganik numuneler metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Temelde iletkenlik durumu baz alınarak numuneler kaplama işlemine tabi tutulmaktadır. Metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri iletkenliği sağlayıcı altın veya karbonla kaplandıktan sonra işleme alınmaktadır. ÜSKİM bünyesinde her iki kaplama ünitesi de kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada tekstil endüstrisi iç ortamından alınan toz numuneleri altın ile kaplandıktan sonra işleme alınmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bir tekstil endüstrisi iç ortam havasında incelenen PM'in kaynak analizlerinin yapıldığı bu çalışmada şekilsel olarak farklı nitelikteki partiküller yapılar rastlanmıştır. Bu farklılıklar ölçümlerin yapıldığı konumların sadece tek bir PM kaynağı etkisinde olmamasıyla yakından ilgilidir. Özellikle dış ortam karakteristiklerinin de bu partiküller yapının şekilsel farklılıklarını desteklemesi söz konusu olmaktadır. SEM analizleri şekil ve boyut farklılıklarını ortaya koyarak, söz konusu endüstrinin ring iplik eğirme bölümü iç ortamındaki partikül yapısı ve kaynağı hakkında yorum yapabilmemize imkân sağlamıştır.

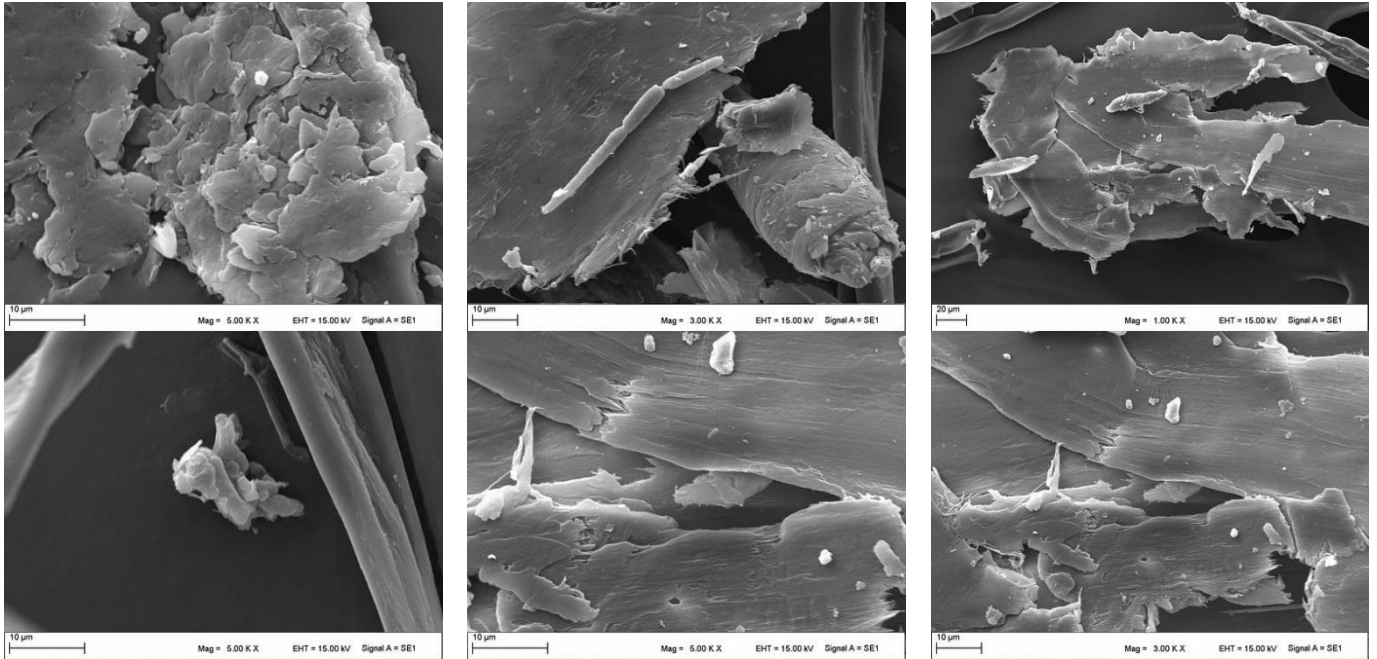
SEM analizleri neticesinde iki fabrikada toplanan numunelerde çubuk (organik orijinli) ve keskin kenarlı yuvarlak yapılarda (inorganik), 10 ile 100 µm partikül boyut aralığında PM örneklerine rastlanmıştır. Genel olarak baskın

PM şekli çubuk şeklinde tespit edilmiştir Şekil 2. Çubuk özelliğindeki PM'in boyutu 20-200 µm aralığında değişkenlik göstermiştir. Bu partiküllerin tekstil endüstrisinde kullanılan bitkisel orijinli selülozik lif yapılarından geldiği tahmin edilmektedir.



Şekil 2. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Lifli 20-200 µm Aralığındaki PM'in SEM görüntüleri

Trafik kaynaklı partiküller daha yuvarlak özellikte parçacıklardır. Yuvarlak parçacıklar genelde nanometre boyutundaki çok küçük partiküllerin yoğunlaşması ile meydana gelirler. Bu çalışmada trafik kaynaklı olduğu düşünülen parçacıklar çok nadir gözlemlenmiştir. Boyut bakımından incelendiğinde selülozik kaynaklı PM'den çok küçük olmaları da şekilsel olarak incelenmelerini biraz daha zor kılmaktadır. Ancak yoğun bir yoğunlaşmaya uğramış yuvarlak PM yapıları Şekil 3'te de görüleceği üzere daha net gözlemlenebilirler.



Şekil 3. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Lifli Yapılar ve Üzerindeki 0,1-10 µm Aralığındaki PM'in SEM görüntüleri

Yoğunlaşma ile meydana gelen PM 'ler kimyasal olarak ta çok farklı bileşimlere sahip olabilirler, ancak bu çalışmada şu an için herhangi bir kimyasal bileşen analizi yapılmamıştır. Gözlemlenen keskin kenarlı yapılar için fabrikaların

dış ortamlarından taşınmış olma ihtimalleri oldukça yüksektir denilebilir. İç ortam örnekleme olması bu durumu destekler niteliktedir.

Tekstil endüstrisi ring işletmesi birimi iç ortamında tespit edilen PM yapılan SEM analizlerinden de anlaşılacağı üzere büyük oranda tekstil lifi orijinli selülozik yapılardan kaynaklanmaktadır. Bu yapılara ilaveten antropojenik özellikteki fosil yakıt yanması ile oluşması muhtemel küresel veya amorf yapılarda analizler ile önemli ölçüde görülmüştür. Aslında PM'in kaynak tespitine ilişkin birçok analiz yöntemi mevcuttur, fakat tek tek parçacıkların boyutu, morfolojisi ve elementel bileşimi hakkında ek bilgi sağlamak için elektron mikroskopisi teknikleri de önemli bir katkı sağlamaktadırlar (Casuccio, Schlaegle, Lersch, Huffman, Chen, & Shah, 2004). İç ortam hava kalitesi değerlendirilmesi bakımından bu bulgular oldukça önemli olmaktadır. Bunun nedeni ortam havası içerisindeki PM'in fiziksel özelliklerinin sağlık etkileri ile yakından ilişkili olmasıdır. Daha önce de belirtildiği üzere PM 'in boyut ve şekil özelliklerine bağlı olarak orijini hakkında fikir sahibi olunup, olası sağlık etkilerini tahmin etmek mümkün olabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akal, D. (2013). İç Ortam Hava Kirliliği ve Çalışanlara Olumsuz Etkileri. *ÇSGB Çalışma Dünyası Dergisi*, 1(1), 112–119.
- ASHRAE. (2003). *Indoor Environmental Health*. Atlanta, USA: ASHRAE Handbook CD, Fundamentals-2001.
- Casuccio, G. S., Schlaegle, S. F., Lersch, T. L., Huffman, G. P., Chen, Y., & Shah, N. (2004). Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques. *Fuel Processing Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.026>
- Koval, S., Krahenbuhl, G., Warren, K., & O'Brien, G. (2018). Optical microscopy as a new approach for characterising dust particulates in urban environment. *Journal of Environmental Management*.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.038>
- Ličbinský, R., Frýbort, A., Huzlík, J., Adamec, V., Effenberger, K., Mikuška, P., ... Křůmal, K. (2010). Usage of Scanning Electron Microscopy for Particulate Matter Sources Identification. *Transactions on Transport Sciences*. <https://doi.org/10.2478/v10158-010-0019-8>
- Štrbová, K., Raclavská, H., & Bílek, J. (2017). Impact of fugitive sources and meteorological parameters on vertical distribution of particulate matter over the industrial agglomeration. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.001>
- USEPA. (2004a). Air Quality Criteria for Particulate Matter. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*, I(October), 900. Retrieved from <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903#tab-3>
- USEPA, U. S. E. P. A. (2004b). Air Quality Criteria for Particulate Matter October 2004, Volume 2. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*, II(October), 1148. Retrieved from file:///C:/Users/Laissa/Downloads/VOL_II_FINAL_PM_AQCD_OCT2004.PDF
- Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z., & Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.070>
- Weijers, E., Even, A., Kos, G., Groot, A., Erisman, J. W., & Brink, H. M. (2001, August 1). Particulate matter in urban air: health risks, instrumentation and measurements, and political awareness, *Urban Air Quality*.



Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 07.06.2020
Kabul Tarihi : 26.08.2020

Received Date : 07.06.2020
Accepted Date : 26.08.2020

EFFECT OF OLIVE STONE POWDER AS A VALUABLE SOURCE OF BIOACTIVE MOLECULES ON YOGHURT

BIYOAKTIF MOLEKÜLLERİN DEĞERLİ BİR KAYNAĞI OLAN ZEYTİN ÇEKİRDEĞİ TOZUNUN YOĞURT ÜZERİNE ETKİSİ

*Sibel BOLEK*¹ (ORCID: 0000-0003-4697-9416)

¹ Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sibel Bolek, sibel.bolek@sbu.edu.tr

ÖZET

Gıda endüstrisinde atık kullanımı, tüm dünyada en çok önem verilen konulardan biridir. Gıdaların atık maddelerinden daha ileri endüstriyel prosesler için faydalanılabilir. Zeytin çekirdekleri, zeytin endüstrisinde üretilen atıkların çoğunu oluşturmaktadır ve zeytin çekirdeklerinin tüketimi veya daha ileri kullanım için değerlendirilme olanakları üzerinde durulmamaktadır. Bu çalışmada, zeytin meyvelerinin atık ürünleri olan zeytin çekirdeklerinin kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla zeytin çekirdeği yoğurda farklı oranlarda katılarak yoğurdun protein, lif, kül ve yağ, toplam fenol ve antioksidan özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Zeytin tozu çekirdeği yoğurtların lif ve toplam fenolik madde içeriklerinde istatistiksel olarak önemli bir artış sağlamıştır ($p<0.05$). Sonuçta, zeytin çekirdeklerinin gıda endüstrisi için çekici ve sağlıklı bir bileşen olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: atık yönetimi, zeytin çekirdeği, ham lif, yoghurt, antioksidanlar

ABSTRACT

Waste utilization in food industries is one of the most substantial issues all over the world. Waste materials of foods can be utilized for further industrial process. The stones of olives comprise the majority of the waste produced in the olive fruit industry and they are not evaluated for consumption or further use. In this study, the utilization possibilities of olive stones which are waste products of olive fruits were investigated. For this aim, the changes in protein, fiber, ash, fat, total phenolic and antioxidant properties of yogurt was investigated by adding olive seed to the yogurt in different proportions. Olive stone powder increased the fiber and total phenolic contents of yoghurt samples ($p < 0.05$). Therefore, it was concluded that the stones of olives could be used as a healthy ingredient for food industry.

Keywords: waste utilization, olive stone, fiber, yoghurt, antioxidants,

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Sibel BOLEK, sibel.bolek@sbu.edu.tr

ToCite: BOLEK, S. (2020). EFFECT OF OLIVE STONE POWDER ON YOGHURT AS A VALUABLE SOURCE OF BIOACTIVE MOLECULES, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 170-175.

INTRODUCTION

Waste in the food processing industry means a high volume of product-specific waste (Russ & Meyer-Pittroff, 2004). The processing of food materials generates huge quantities of waste and by-products (Topkaya & Isik, 2019). The food processing industries have grown rapidly all over the world and waste materials of foods occur

during all phases of the process including harvesting, transporting, classification, storing, marketing, and at home before or after preparation. These huge quantities of wastes also contribute to serious environmental problems (Vilariño et al., 2014). The problem of industrial waste is soaring day by day. In order to exploit waste, much more effort is needed. However, wastes of foods are suitable for consumption, but they are not consumed (FAO 2014). Furthermore, the waste materials of foods can be used as a source of flavors, dietary fiber and protein (Zheng & Shetty, 1998).

The olive, known by the botanical name *Olea europaea*, is the fruit of the olive tree and belongs to the family *Oleaceae* (Owen et al., 2000). The olive fruit, olive oil, and the leaves of the olive tree are used traditionally for medicinal purposes (Soni et al., 2006). Olives are a staple in the healthy Mediterranean diet, so they attract research attention on their health benefits. In the Mediterranean region, 90% of olives are used to make olive oil which widely used in frying and cooking of foods or as a salad dressing. It is also used in pharmaceuticals, cosmetics, and as a fuel for traditional oil lamps. Various studies were conducted related to the olive, olive oil and the leaves of olive tree (Beltrán et al., 2016; Bulotta et al., 2014; Cicerale et al., 2008; Covas et al., 2009; Esposto et al., 2015; Kachouri et al., 2015; Xiang et al., 2017; Yanık, 2017). On the other hand, not many studies were conducted pertaining to olive stone, which contains many important nutritional components such as protein fat and polyols. Moreover, stones of olives are rich source of cellulose, hemicellulose, and lignin (Rodríguez et al., 2008). High-fibre products containing hemicellulose, cellulose and lignin have many positive effects on human health (Sudha et al., 2007). However, the olive stones are not considered suitable for consumption or alternative use. Since olive stone is rich in bioactive compounds (Nunes et al., 2016), the utilization of olive stone may increase the economic value of this waste product. Determining the potential use of this waste products as a nutrition source may also provide many health benefits.

Yoghurt is one of the most popular fermented foods and it is rich source of vitamins, mineral and protein (Das et al., 2019), but these components are reduced since they are utilized by the bacterial culture used to produce the yogurt. Enrichment of yoghurt could be an alternative to including healthy foods in the human diet.

Therefore, the aim of this study was to determination of chemical composition of olive stone and investigation of its utilization in producing enriched yoghurt.

MATERIALS and METHODS

Materials

Stones of Çelebi variety olives (approximately 100 kg) were used in this study. The olives harvested 12-year-old olive garden located in Bursa, Turkey on 18 October 2018 and they were stored at -18 °C. The stones were removed from olive fruit manually.

Preparation of Olive Stone Powder

After 5 min boiling, the olive fruits were pulped by manual crushing. Then, the olive stones were dried using a dryer (Retsch-TG 100, Germany) at 60 °C for 30 min. The stones of olives were milled using a laboratory mill (MLU-202, Bühler) with particle size of 150 µm.

Preparation of Yoghurt Samples

Firstly, the cow's milk was pasteurized at 90°C for 5 minutes. Then, the milk was cooled to 45°C and it was inoculated with the 0.02% (w/v) starter culture of *Lactobacillus bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus* for all samples. The inoculated yoghurt samples were transferred over the olive stone powder which was previously dosed directly into the yogurt jars in proportions of 4%, %8 and 12%, after a vigorous stirring for the uniform distribution of the starter culture. The fermentation process was conducted at 43°C, until a pH of 4.6 was reached. Then the finished yoghurt samples were stored at 4°C for the next 24 h.

Proximate Analysis

The proximate analysis of olive stones was performed based on the method AOAC (2005) including total protein, fat, ash, crude fiber.

Determination of Total Phenolic Content

Total phenolic contents of olive stones and yoghurt samples were measured by Folin and Ciocalteu method (Gutfinger, 1981). 0.1 ml diluted extract was added to 0.4 ml methanol. Then 3 ml of distilled water was added to the mixture. The mixture was shaken vigorously followed by addition of 0.5 ml of Folin–Ciocalteu reagent. After waiting 3 min, 1 ml of saturated (35%, w/v) sodium bicarbonate solution was added. The mixture was incubated for 60 min in dark and the absorbance was measured by a UV-VIS spectrophotometer at 725 nm. The results were expressed as mg of gallic acid equivalent.

Determination of Antioxidant Activity (DPPH) Assay

The antioxidant activity of olive stones and yoghurt samples were determined by the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) assay (Singleton et al., 1999). Two ml DPPH radical were mixed the extract solution at different concentrations. The mixtures were incubated in the dark for 30 min. The absorbance of the mixture was then measured against a blank solution with a UV-VIS spectrophotometer at 517 nm. The ability of the sample to scavenge DPPH scavenge was calculated by the following equation:

$$\text{DPPH Scavenging Activity (\%)} = (\text{Ac}-\text{At})/\text{Ac} \times 100$$

- Ac: Absorbance of the control
- At: Absorbance of the sample solution

RESULTS and DISCUSSION

Proximate Compositions

As seen in Table 1, the stones of olives are rich source of crude fiber (74.8 %). Results of many studies have revealed that adequate fiber intake has several health benefits including decreased risk of cardiovascular disease, hypertension, Tip-2 diabetes, obesity, and colon cancer (Marlett, McBurney, & Slavin, 2002; Post, Mainous, King & Simpson, 2012). Moreover, eating a diet high in fiber boosts immune system and overall health (Schley & Field, 2002). Many fiber enriched food formulations have been developed. Sendra et al. (2010) enriched yoghurt with orange fiber. Besbes, Attia, Deroanne, Makni & Blecker (2008) enriched meat with pea fiber. Fu, Chang & Shiau (2015) enriched bread with lemon fiber. Parveen, Bajpai, Bhatia & Singh (2017) enriched biscuits with carrot and beetroot pomace fiber. Fiber sources are many important to develop healthy food formulations. As seen in Table 1, enrichment of yoghurt with olive stone powder increased the crude fiber content of yoghurt samples significantly ($p<0.05$). Therefore, thanks to its high fiber content, the olive stones could be a cheap and healthy fiber source for enriched food formulations.

Table 1. Proximate Composition of Olive Stones and Yoghurt Samples (wet basis)

	Total Protein (%)	Crude Fiber (%)	Ash (%)	Fat (%)
Olive Stone	3.20 ± 0.03	74.08 ± 0.07	0.48 ± 0.05	5.50 ± 0.02
Yoghurt (Control)	2.75 ± 0.12 ^a	0.18 ± 0.01 ^d	1.40 ± 0.02 ^a	1.57 ± 0.18 ^a
Yoghurt (4%)	2.90 ± 0.08 ^a	3.12 ± 0.03 ^c	1.28 ± 0.01 ^a	1.88 ± 0.11 ^a
Yoghurt (8%)	3.05 ± 0.04 ^a	5.61 ± 0.05 ^b	1.22 ± 0.01 ^a	1.95 ± 0.08 ^a
Yoghurt (12%)	3.12 ± 0.04 ^a	7.82 ± 0.08 ^a	1.18 ± 0.02 ^a	2.20 ± 0.08 ^a

Mean±S.D., n=3. Means with same letters in the same column are not-significantly different at $p<0.05$

Protein, ash, fat content of olive stones are given in Table 1. They are present in considerable quantities. Having high nutritional value, proteins are macronutrients which have crucial role in nutrition. Currently, the consumers are more anxious about their health and are starting to realize the correlation between health and diet. Finding new protein sources of protein is very important for the food industry because the trend is towards vegetarianism. Vegans and vegetarians meet their daily protein requirements with vegetable protein, obtained from many types of food, from soy and cereal to nuts and beans. Olive stone can be used for a source of herbal protein. On the other hand, being rich source of fat olive stone powder can contribute fat content of food formulations. The metabolism needs fats for obtaining energy and also utilizes them to synthesize hormones. On the other hand, fats are the most energy-efficient form of food. As seen in Table 1, olive stone powder increased non-significantly total protein, ash, and fat content of yoghurt samples ($p>0.05$).

Antioxidant Activity and Total Phenolic Contents

Phenolics are associated with many health benefits thanks to their prominent antioxidant activities (Setyaningsih, Saputro, Palma, & Barroso, 2016). Majority of the phenolic compounds react with free radicals to prevent biomolecules. (Oliveras-López et al., 2014). When free radicals build up in a person's blood, they can create oxidative stress. Oxidative stress can increase the risk of developing heart disease, cancer, and many other chronic illnesses and health problems (Devasagayam et al., 2004). A diet rich in antioxidants may reduce the risk of various diseases, including coroner heart disease and certain cancers (Jiang & Xiong, 2016). Antioxidants scavenge free radicals from the body cells and prevent the damage caused by oxidation. Many antioxidant sources were used for enrichment of food formulations. Gawlik-Dziki et al. (2013) enriched bread with dry onion. Addition dry onion to the food formulation caused significant improvement of antioxidant abilities of bread samples. Świeca, Sęczyk, Gawlik-Dziki, & Dziki (2014) enriched bread with quinoa leaves. In the result of this study total phenolic content of bread was improved significantly ($p < 0.05$).

Table 2. Antioxidant Activity and Total Phenolic Contents of Olive Stones and Yoghurt Samples

	Total Phenolic Content mg GAE/100 g	Antioxidant Activity Inhibition %
Olive Stone	1100.34 ± 0.22	14.11 ± 0.03
Yoghurt (Control)	26.15 ± 0.28 ^d	22.41 ± 0.08 ^a
Yoghurt (4%)	35.12 ± 0.12 ^c	24.51 ± 0.05 ^a
Yoghurt (8%)	42.08 ± 0.16 ^b	25.36 ± 0.04 ^a
Yoghurt (12%)	53.12 ± 0.14 ^a	28.32 ± 0.07 ^a

Mean±S.D., n=3. Means with same letters in the same column are not-significantly different at $p < 0.05$

The total phenolic content and antioxidant activity of stones of olives and yoghurt samples are shown in Table 2. Addition of olive stone powder increased the total phenolic content and antioxidant activity of yoghurt samples.

CONCLUSION

Waste utilization in food processing industries is one of the most important issues all over the world. The stones of olives comprise the majority of the waste produced in the olive fruit industry and they are not evaluated for consumption or further use. The results of this study revealed that stones of olives contain a significant quantity (74.8%) of crude fibre, which provides a unique feature to be a source of fibre for many enriched food formulations such as bakery and fermented products. Enrichment of yoghurt samples with olive stone powder increased the nutritional properties. The results of this study revealed that owing to their high antioxidative properties and phenolic contents, the olive stones have a great potential to be healthy ingredient for functional food industry. Future studies could be planned with different proportions of olive stone powder on various food materials.

REFERENCES

- AOAC. (2005). Official methods of analysis (18th ed.) Arlington, VA: Association of Official Analytical Chemists.
- Beltrán, G., Bucheli, M. E., Aguilera, M. P., Belaj, A., & Jimenez, A. (2016). Squalene in virgin olive oil: screening of variability in olive cultivars. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(8), 1250-1253.
- Besbes, S., Attia, H., Deroanne, C., Makni, S., & Blecker, C. (2008). Partial replacement of meat by pea fiber and wheat fiber: effect on the chemical composition, cooking characteristics and sensory properties of beef burgers. *Journal of Food Quality*, 31(4), 480-489.
- Bulotta, S., Celano, M., Lepore, S. M., Montalcini, T., Pujia, A., & Russo, D. (2014). Beneficial effects of the olive oil phenolic components oleuropein and hydroxytyrosol: focus on protection against cardiovascular and metabolic diseases. *Journal of translational medicine*, 12(1), 219.
- Cicerale, S., Conlan, X. A., Sinclair, A. J., & Keast, R. S. (2008). Chemistry and health of olive oil phenolics. *Critical reviews in food science and nutrition*, 49(3), 218-236.

- Covas, M. I., Konstantinidou, V., & Fitó, M. (2009). Olive oil and cardiovascular health. *Journal of cardiovascular pharmacology*, 54(6), 477-482.
- Das, K., Choudhary, R., & Thompson-Witrick, K. A. (2019). Effects of new technology on the current manufacturing process of yogurt-to increase the overall marketability of yogurt. *LWT*, 108, 69-80.
- Devasagayam, T. P. A., Tilak, J. C., Bloor, K. K., Sane, K. S., Ghaskadbi, S. S., & Lele, R. D. (2004). Free radicals and antioxidants in human health: current status and future prospects. *Japi*, 52(794804), 4.
- Esposito, S., Taticchi, A., Di Maio, I., Urbani, S., Veneziani, G., Selvaggini, R., Sordini B., & Servili, M. (2015). Effect of an olive phenolic extract on the quality of vegetable oils during frying. *Food chemistry*, 176, 184-192.
- FAO. 2014. Definitional framework of food losses and waste. Rome, Italy: FAO.
- Fu, J. T., Chang, Y. H., & Shiau, S. Y. (2015). Rheological, antioxidative and sensory properties of dough and Mantou (steamed bread) enriched with lemon fiber. *LWT-Food Science and Technology*, 61(1), 56-62.
- Gawlik-Dziki, U., Świeca, M., Dziki, D., Baraniak, B., Tomiło, J., & Czyż, J. (2013). Quality and antioxidant properties of breads enriched with dry onion (*Allium cepa* L.) skin. *Food Chemistry*, 138(2-3), 1621-1628.
- Gutfinger, T. (1981). Polyphenols in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(11), 966-968.
- Jiang, J., & Xiong, Y. L. (2016). Natural antioxidants as food and feed additives to promote health benefits and quality of meat products: A review. *Meat science*, 120, 107-117.
- Kachouri, F., Ksontini, H., Kraiem, M., Setti, K., Mechmeche, M., & Hamdi, M. (2015). Involvement of antioxidant activity of *Lactobacillus plantarum* on functional properties of olive phenolic compounds. *Journal of food science and technology*, 52(12), 7924-7933.
- Marlett, J. A., McBurney, M. I., & Slavin, J. L. (2002). Position of the American Dietetic Association: health implications of dietary fiber. *Journal of the American Dietetic Association*, 102(7), 993-1000.
- Nunes, M. A., Pimentel, F. B., Costa, A. S., Alves, R. C., & Oliveira, M. B. P. (2016). Olive by-products for functional and food applications: Challenging opportunities to face environmental constraints. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 35, 139-148.
- Oliveras-López, M. J., Berná, G., Jurado-Ruiz, E., de la Serrana, H. L. G., & Martín, F. (2014). Consumption of extra-virgin olive oil rich in phenolic compounds has beneficial antioxidant effects in healthy human adults. *Journal of Functional Foods*, 10, 475-484.
- Owen, R. W., Giacosa, A., Hull, W. E., Haubner, R., Würtele, G., Spiegelhalter, B., & Bartsch, H. (2000). Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *The lancet oncology*, 1(2), 107-112.
- Parveen, H., Bajpai, A., Bhatia, S., & Singh, S. (2017). Analysis of Biscuits Enriched With Fibre by Incorporating Carrot and Beetroot Pomace Powder. *The Indian Journal of Nutrition and Dietetics*, 54(4), 403.
- Post, R. E., Mainous, A. G., King, D. E., & Simpson, K. N. (2012). Dietary fiber for the treatment of type 2 diabetes mellitus: a meta-analysis. *The Journal of the American Board of Family Medicine*, 25(1), 16-23.
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource technology*, 99(13), 5261-5269.
- Russ, W., & Meyer-Pittroff, R. (2004). Utilizing waste products from the food production and processing industries. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44(1), 57-62.
- Schley, P. D., & Field, C. J. (2002). The immune-enhancing effects of dietary fibres and prebiotics. *British Journal of Nutrition*, 87(S2), S221-S230.

- Sendra, E., Kuri, V., Fernández-López, J., Sayas-Barbera, E., Navarro, C., & Perez-Alvarez, J. A. (2010). Viscoelastic properties of orange fiber enriched yogurt as a function of fiber dose, size and thermal treatment. *LWT-Food Science and Technology*, 43(4), 708-714.
- Setyaningsih, W., Saputro, I. E., Palma, M., & Barroso, C. G. (2016). Stability of 40 phenolic compounds during ultrasound-assisted extractions (UAE). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1755, No. 1, p. 080009). AIP Publishing LLC.
- Soni, M. G., Burdock, G. A., Christian, M. S., Bitler, C. M., & Crea, R. (2006). Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods. *Food and chemical toxicology*, 44(7), 903-915.
- Sudha, M. L., Baskaran, V., & Leelavathi, K. (2007). Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. *Food chemistry*, 104(2), 686-692.
- Świeca, M., Sęczyk, Ł., Gawlik-Dziki, U., & Dziki, D. (2014). Bread enriched with quinoa leaves–The influence of protein–phenolics interactions on the nutritional and antioxidant quality. *Food chemistry*, 162, 54-62.
- Topkaya, C., & Isik, F. (2019). Effects of pomegranate peel supplementation on chemical, physical, and nutritional properties of muffin cakes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(6), e13868.
- Xiang, C., Xu, Z., Liu, J., Li, T., Yang, Z., & Ding, C. (2017). Quality, composition, and antioxidant activity of virgin olive oil from introduced varieties at Liangshan. *LWT-Food Science and Technology*, 78, 226-234.
- Vilariño, M. V., Franco, C., & Quarrington, C. (2017). Food loss and waste reduction as an integral part of a circular economy. *Frontiers in environmental science*, 5, 21.
- Yanık, D. K. (2017). Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace. *LWT*, 77, 45-51.
- Zheng, Z., & Shetty, K. (1998). Solid-state production of beneficial fungi on apple processing wastes using glucosamine as the indicator of growth. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(2), 783-787.



Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 01.07.2020
Kabul Tarihi : 19.07.2020

Received Date : 01.07.2020
Accepted Date : 19.07.2020

EVALUATION OF STUDIES DETERMINING THE EFFECTS OF AgNPs ON WHEAT SEED GERMINATION ACCORDING TO US EPA AND OECD GUIDELINES: SYSTEMATIC REVIEW

AgNP'LERİN BUĞDAY TOHUMU ÇİMLENMESİNE ETKİLERİNİ BELİRLEYEN ÇALIŞMALARIN US EPA VE OECD YÖNERGELERİNE GÖRE DEĞERLENDİRİLMESİ: SİSTEMATİK DERLEME

Zeynep Görkem DOĞAROĞLU¹ (ORCID: 0000-0002-6566-5244)
Melek YEŞİL BAYÜLGEN^{2*} (ORCID: 0000-0002-8901-8375)

¹Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye

²Mersin Üniversitesi, Tıp Fakültesi Sağlık Turizmi Birimi, Mersin, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Zeynep Görkem DOĞAROĞLU, gorkemgulmez@gmail.com

ABSTRACT

Silver nanoparticles (AgNPs) are used in many industries due to their unique properties, especially for microbial activity. For that, most of the scientific studies focus on the antimicrobial effects of AgNPs. However, there is a lack of information about the effects of AgNPs on the growth of plants, especially commonly cultivated wheat plants over the last decades. In this systematic review, we tried to examine the selected studies determining the effects of AgNPs on seed germination of wheat. This research was focused on scientific researches published from 2009 to 2019. The reviewing process has been conducted by 3 keywords and 4 combinations of them in 4 different databases according to Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses (PRISMA). Among the 35453 screening records, 7 articles were obtained according to the selection criteria. Obtained results from these 7 articles showed that commercially obtained or chemically synthesized AgNPs have adverse effects on seed germination of wheat than green synthesized AgNPs.

Keywords: Silver nanoparticles, green synthesise, wheat, phytotoxicity

ÖZET

Gümüş nanoparçacıklar (AgNP'ler) benzersiz özellikleri nedeniyle, özellikle mikrobiyal aktivite nedeniyle birçok endüstride kullanılmaktadır. Bu yüzden bilimsel çalışmaların çoğu AgNP'lerin antimikrobiyal etkileri üzerine odaklanmıştır. Bununla birlikte, AgNP'lerin son on yılda bitkilerin, özellikle yaygın olarak yetiştirilen buğday bitkilerinin büyümesi üzerindeki etkileri hakkında bilgi eksikliği vardır. Bu sistematik derlemede, AgNP'lerin buğdayın tohum çimlenmesi üzerindeki etkilerini belirleyen seçilmiş çalışmaları incelemeye çalıştık. Bu çalışmada 2009-2019 yılları arasında yayınlanan bilimsel araştırmalara odaklanmıştır. İnceleme süreci, Sistematik İncelemeler ve Meta Analizler için Tercih Edilen Raporlama Öğeleri (PRISMA)ne göre 4 farklı veritabanında 3 anahtar kelime ve bunların 4 farklı kombinasyonu ile yürütülmüştür. 35453 tarama kaydı arasından seçim kriterlerine göre toplamda 7 makale elde edilmiştir. Seçilen 7 makale incelendiğinde, ticari olarak satın alınan veya kimyasal olarak sentezlenen AgNP'lerin buğdayın tohum çimlenmesi üzerinde yeşil sentezlenmiş AgNP'lere göre olumsuz etkilerinin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gümüş nanopartikülleri, yeşil sentez, buğday, fitotoksisite

ToCite: DOĞAROĞLU, Z.G., & YEŞİL BAYÜLGEN, M., (2020). EVALUATION OF THE STUDIES THAT EFFECTS OF SILVER NANOPARTICLES ON WHEAT SEED GERMINATION ACCORDING TO EPA AND OECD GUIDELINES: A SYSTEMATIC REVIEW. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 176-187.

INTRODUCTION

Engineered nanoparticles are designed at the molecular or atomic level. For the benefit from the advantages being offered by their small size and thus unique properties, compared to their bulk forms are started to use widely. Since nanotechnology has developed rapidly, many nanoparticle types are used as raw materials or by-products in many industries. Therefore, there is a need to investigate the effects of these nanoparticles on living organisms.

Silver nanoparticles (AgNPs) are commonly used in many industries, due to their antimicrobial, medicinal, electrical and catalytic activities (Galazzia, Júnior, de Lima, Gozzo & Arruda, 2019; Rashid, Azeem, Khan, Shah & Ahmad, 2019). According to Lee, Kwak and An (2012) and Galazzia et al. (2019), the silver nanoparticles are the most used nanoparticles among the other metallic nanoparticles, as 10 times more. Thus, AgNPs have gained popularity for researchers and producers, especially in the agricultural sector and also in food products. Unfortunately, the usage of AgNPs in many products causes a series of unpredictable interactions with ecosystems, due to the releases of free silver ions from these nanoparticles (Akter, Sikder, Rahman, Ullah, Hossain, Banik, Hosokawa, Saito & Kurasaki 2018). These free Ag⁺ ions may cause cytotoxic, and/or genotoxic effects in living organisms, due to their high surface area and volume ratio. These negative effects of AgNPs mostly depend on the shape, size and other surface properties of nanoparticles and also the synthesis methods.

The adverse effects of AgNPs can be determined using different living agents, such as plants, algae, and some bacteria (Kumar, Pandey, Singh, Shanker & Dhawan, 2011; Dalai, Pakrashi, Nirmala, Chaudhri, Chandrasekaran, Mandal & Mukherjee, 2013; Kim, Klaine, Cho, Kim & Kim, 2010). However, plants are the most used agents to determine the effects of NPs. Among these plants, wheat is one of the most popular plants due to being commonly cultivated crop plants worldwide. There is much research that investigated the effects of different nanoparticles on wheat seed germination, seedling and/or antioxidative enzyme response (Doğaroğlu & Köleli 2017; Li, He, Xie, Wang, Bose, Sun, Hu & Yin, 2019; Du, Yang, Peng, Liang & Mao, 2019). The first stage, in which plants are exposed to foreign substances, is germination. A healthy germination process means that healthy plants and yields. Thus, determination of the effects of NPs on seed germination is important. According to the United States Environmental Protection Agency (US EPA), the seed germination test is one of the valid methods for determining the phytotoxic effects of contaminants (Khot, Sankaran, Maja, Ehsani & Schuster, 2012).

Although the interaction of different nanoparticles and ecosystems is discussed widely in many studies, Ag NPs and ecosystem interactions are still not well known. Most of these studies are focused on the phytotoxicity of different nanoparticles in a short time exposure, such as seed germination, root-shoot elongation, and/or bioaccumulation processes (Yang, Jiang, Ma, Rui, Rui, Adeel, Cao & Xing, 2018). However, numerous studies in the literature focused on the antimicrobial activity of AgNPs, not growth parameters such as mentioned above (Pardha-Saradhi, Shabnam, Sharmila, Ganguli & Kim, 2018; Lee et al. 2012). Since the lack of knowledge about the effects of AgNPs on the early growth stage of plants, we reviewed the studies that investigated the effects of AgNPs on wheat germination.

MATERIALS AND METHODS

Search Strategy

This review organized according to Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses (PRISMA) Statement 2009 (Moher, Liberati, Tetzlaff & Altman, 2009), to evaluate the research articles about the effects of silver nanoparticles on wheat seed germination, and to help researchers in this area.

Four different electronic databases as ACS Publication, Science Direct, Springer Link, Taylor and Francis, were used to search related papers about the silver nanoparticles and wheat germination. The searching process was

conducted between the end of September and start of the October 2019. Different combinations of the keywords were searched as: “Silver nanoparticles AND wheat”, “silver nanoparticles AND seed germination”, “wheat AND seed germination”, and “Silver nanoparticles AND wheat AND seed germination”.

Study Selection and Data Extraction

The article selection in this study was dependent on two criteria. The first one is inclusion criteria that expressed as the publication year from 2009 to 2019; published articles in English; research articles; full-text available articles. The inclusion criteria were used to determine the title and the abstract of the articles. The second was exclusion criteria which expressed as not related to the inclusion criteria: incompatible title; the year of the article not between 2009 and 2019; different language from English, available only abstract; review and commentary article. All the searches in the database were reviewed independently by both authors. By the way, the references of captured articles were examined to determine if there was any missing relevant study, or not. Totally 7 articles were obtained after the evaluation of inclusion and exclusion criteria. They were critically assessed in matter the research methodology and results, in the discussion section in this study. This assessment is important to minimize the bias of individual results of studies.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, 52704 records were obtained from four different electronic databases, and among these records, 17251 were the incompatible titles and 35446 records were excluded according to the inclusion criteria. Thus, 27 articles were obtained but when they were examined, it was observed that 20 articles were not suitable for our inclusion criteria. The remained 7 articles were examined after selection and shown in Figure 1 as a flowchart. Fig. 1 presents the approach to determine according to inclusion and exclusion criteria with the number of articles considered at each step.

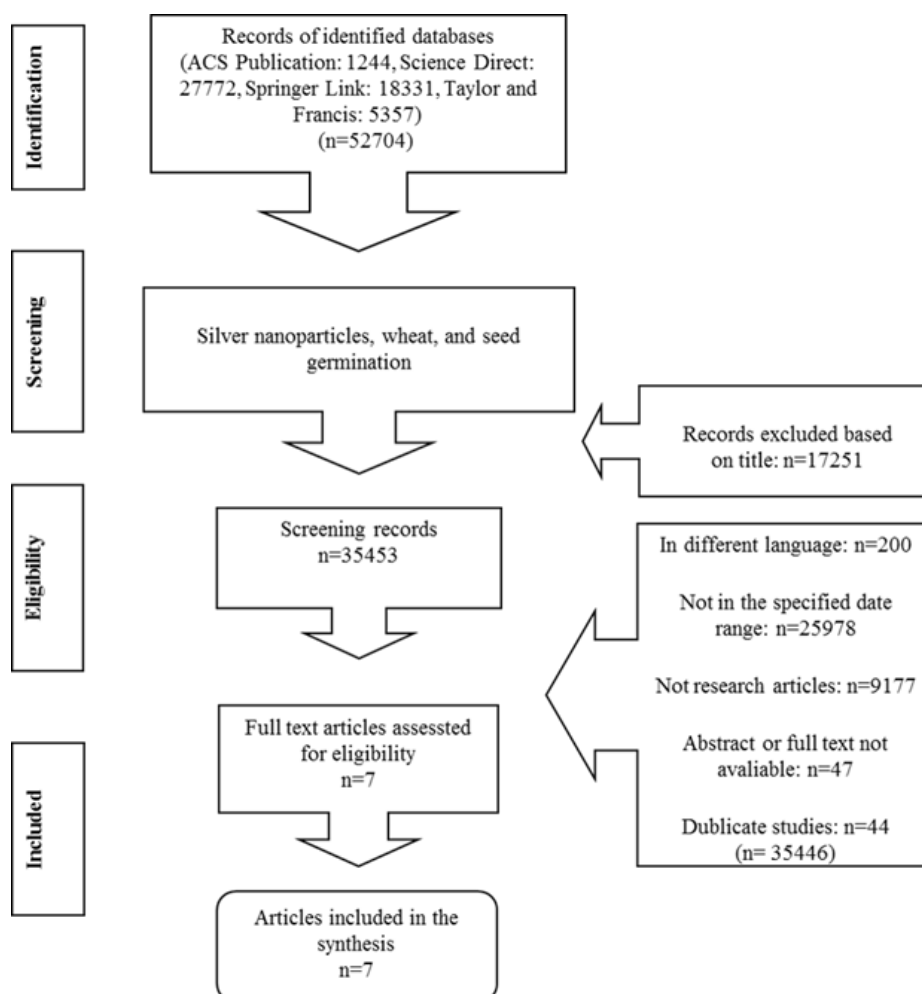


Figure 1. The Flowchart of This Systematic Review

In the included articles, the size ranges of the nanoparticles are higher than 10 nm and less than 100 nm, and also the treatment concentrations of AgNPs are varied between 23.8 µg/mL and 1200 mg/L. In these 7 articles, there is one article used only commercially purchased AgNPs. The other one is used only green synthesized AgNPs using different plant extract, while two of the remaining articles used only chemically synthesized AgNPs. By the way, in three of these seven articles investigated the comparison of the effects of green synthesized and chemically synthesized AgNPs or green synthesized and commercially purchased AgNPs on different wheat varieties (Table 1).

Synthesize Methods and Properties of AgNPs

In these 7 publications, authors have been examined the effects of four different AgNPs on wheat seed germination; (1) green synthesized AgNPs, (2) chemically synthesized AgNPs, (3) physically synthesized AgNPs and (4) commercially purchased AgNPs. Also, the characteristic properties (eg. size and shape) of synthesized or purchased AgNPs have been determined using transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) or scanning electron microscopy (SEM). Determination methods for the morphological properties of nanoparticles using SEM and TEM are the most used techniques, and there are many studies in the literature about that (Jha and Prasad 2010; Cheng, Hung, Chen, Liu & Young, 2014; Srikar, Giri, Pal, Mishra & Upadhyay, 2016; Carbone, Paliotta, Micheli, Mazzuca, Cacciotti, Nocente, Ciampa & Dell'Abate, 2019). When the articles are examined depending on the size and shape of AgNPs in treatments, Vannini, Domingo, Onelli, De Mattia, Bruni, Marsoni and Bracale (2014) used commercially purchased PVP coating AgNPs in deionized water at the concentration of 1 and 10 mg/L. The authors determined the shape and size of nanoparticles using transmission electron microscopy (TEM). They noted the size of PVP-AgNPs as 10 nm, however, TEM analyses showed the mean size of nanoparticles as 13.2 nm. By the way, Kim, Saratale, Shinde, Syed, Ameen and Ghodake (2018) used both the biogenic AgNPs and commercially purchased AgNPs in their experiments. In this study, *Laminaria japonica* plants biomass powder used as the source of reducing agents for silver nitrate (AgNO₃) reduction. The authors determined the characteristic properties of synthesized AgNPs using TEM and they have mentioned the shape of synthesized nanoparticles determined as mostly spherical and few oval shapes. The commercially purchased nanoparticles have a spherical shape, also. The size of both used AgNPs types was mentioned as 20 nm. Another study investigated the effects of AgNPs (the average size was about 20 nm) on two different varieties of wheat (Kannaujia, Srivastava, Prasad, Singh & Pandey, 2019). The authors used four different Ag sources as biogenic AgNPs, chemically synthesized AgNPs, chemically synthesized AgNPs+10% fruit extract, and AgNO₃ solution. The biogenic AgNPs synthesized using *Phyllanthus emblica* L. fruit extract. High-resolution electron microscopy (HR-TEM) was used to determine the shape and size of biogenic AgNPs. Results showed that the shape of biogenic AgNPs was irregular but had a smooth edge. Different plant types and plant part extracts, such as leaves, whole plant biomass, root, shoot or fruit, can be used to green synthesis of AgNPs. The phenol content is the most important parameter in the selection of plants for researchers. The authors suggested that the synthesize standard of AgNPs can be constituted if the phenolic content of studied plants is given (Carbone et al. 2019). Carbone et al. (2019) used the white grape pomace extract which has high phenolic compounds for synthesized AgNPs, and they determined the effects of this nanoparticle on *Triticum turgidum* ssp. durum which, a kind of wheat. The authors determined the shape and size of green synthesized nanoparticles via scanning electron microscopy (SEM), and it was indicated that the AgNPs had dendritic shapes and >40 nm size. Singh, Kim, Zhang and Yang (2016) mentioned that the mechanism which plays a significant role in plant-based synthesized nanoparticles is not known well, because the different components and secondary metabolites are responsible for synthesizing different nanoparticles. Thus, different metallic nanoparticles can be synthesized from different plants, and this may affect the properties of the nanoparticles such as shape, and surface morphology. For this purpose, Amooaghaie, Saeri and Azizi (2015) synthesized and characterized the biogenic and chemically synthesized AgNPs, using *Nigella sativa* leaf extract and sodium borohydride, as reductant, respectively.

The authors determined the size and shape of both synthesized AgNPs using SEM, and results showed that the green synthesized AgNPs had 15 nm average size and mostly spherical shapes, while the chemically synthesized AgNPs had 30 nm average size and dominantly spherical shapes, too. By the way, the authors noted that the green synthesized AgNPs tend to small agglomeration while chemically synthesized AgNPs tend to large agglomeration. Differently from the green synthesize method of AgNPs, Gorczyca, Pocięcha, Kasproicz and Niemiec (2015) and Gorczyca, Przemieniecki, Kurowski and Oćwieja (2018) used physically and chemically synthesized AgNPs in their study, respectively. Gorczyca et al. (2015) synthesized the AgNPs via high voltage arcing method and

synthesized AgNPs characterized via TEM. The authors obtained colloidal AgNPs within the size range between 15 – 100 nm and the particles had spherical shapes. By the way, Gorczyca et al. (2018) used chemically synthesized AgNPs using tannic acid and AgNO₃. The authors determined the synthesized colloidal AgNPs within the size of about 16 nm and they did not mention the shape of particles.

Evaluation of The Selected Studies

The selected studies were evaluated according to US EPA and Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) guidelines. Among these 7 articles, six articles sterilized the used seeds surface only Gorczyca et al. (2018) have not mentioned this step. The experiment's temperature changes between 20 and 25°C at room temperature. Applied concentrations are different and less than 100 mg/L in every study. The minimum applied concentration of AgNPs is 98.8 µg/L and the maximum concentration is 80 mg/L. The wheat seeds have been exposed to AgNPs for a minimum of 5 days and a maximum of 10 days. By the way, Gorczyca et al. 2015 have not mentioned the exposure time in their study. Most of these studies conducted in petri dishes. The seed germination test is usually conducted in petri dishes and the US EPA recommended this method in Ecological Effects Test Guidelines (1996). Many studies in the literature conducted the seed germination assay in Petri dishes with 5 mg/L test solutions (Lin and Xing 2007; Doğaroğlu and Köleli 2017). Seed germination and root-shoot elongation tests are the most used and recommended assays, because of cheap, simple and sensitive, to determine the phytotoxic effects of organic or inorganic chemicals.

Table 1. Studies on the Effects of AgNPs on Seed Germination of Wheat from 2009 to 2019

References	Green Synthesized (Gs)/Chemically Synthesized Commercially Purchased (Cp)	Particle Properties (Size and Shape)	The Concentration of Ag Nps	Variety of Wheat Seed	Experimental Condition	Germination Period (Exposure Time)	Target Analysis	Main Results in The Article
Vannini et al 2014	CP AgNPs coated with PVP	13.2 nm	1, and 10 mg/L	<i>Triticum aestivum</i> L. cv Blasco	100 × 15 mm sterilized Petri dish and Fifteen seeds per dish, 25 ± 1°C	5 days	Seed germination, shoot and root growth, biomass accumulation, and DNA damage	AgNP treatments had no adverse effects on seed germination. The root and shoot elongation decreased at the concentration of 10 mg/L AgNPs
Kim et al 2018	GS using <i>L. japonica</i> with AgNO ₃ (biogenic AgNPs) and CP AgNPs	GS-20 nm spherical-to oval-shape and CP-20 nm spherical shape	10, 20, 30, 40, 60, and 80 mg/L	<i>Triticum aestivum</i>	hydroponic culture	5 days	Seed germination, shoot and root growth	Seed germination was not affected by biogenic and commercial AgNPs.
Kannaujia et al 2019	GS using <i>Phyllanthus emblica</i> L. Fruits with AgNO ₃ , CS AgNPs, CS AgNPs+10% fruit extract, and AgNO ₃	~20 nm, irregular shape with smooth edge morphology	5, 10, 25, 50 mg/L	<i>Triticum aestivum</i> L. var. 'HD-2967' and var. 'DBW-17'	100 × 15 mm sterilized Petri dish and five seeds per dish, 25 °C	6 days	Seed germination, the radicle and plumule length, and Seedling vigor index (SVI), Reactive oxygen species (ROS)	Seed germination percentage was not affected by B-AgNPs treatment; however, it was decreased in AgNO ₃ treatment. The effective concentration of B-AgNPs was 10 mg/L in seed germination, thus the authors evaluated the other seedling parameters depending on this concentration. All seed germination parameters were significantly decreased with the treatment of AgNO ₃ and C-AgNPs. The addition of fruit extract with commercially synthesized AgNPs significantly improved seed germination percentage.
Carbone et al 2019	GS using white grape pomace extract with	>40 nm, dendritic structures	23.8, 36.4, 73.9 and 98.8 µg/mL	<i>T. turgidum</i>	soaking the 50 seeds with 3 mL of the	6 days	Seed germination, antifungal activity	There was no adverse effect on wheat seed germination. This green nanostructure had

	AgNO ₃			<i>ssp. durum</i>	four solutions, 1 h, 20 °C, 200 rpm constant shaking, seeds transferred into Petri dishes				low effective on <i>F. graminearum</i> and there was not found dose-reduction relationship.
Amooaghaie et al 2015	GS using <i>Nigella sativa</i> with AgNO ₃ and CS AgNPs with sodium boro-hydrate	GS AgNPs: 15 nm and spherical in shape along with some of angular, and CS AgNPs: 30 nm and predominately spherical in shape	100, 200, 400, 800, 1000 and 1200 mg/L	wheat	Fifty seeds in glass petri dishes, 10 ml of each concentration of NPs suspensions, 25±1 °C	10 days	Seed germination, root and shoot length		Both these synthesized nanoparticles had negatively effect on seed germination. Also the phytotoxic effects of GS AgNPs lower than chemically synthesized AgNPs.
Gorczyca et al 2015	CS AgNPs produced with using high voltage	ranging from 15 to 100 nm and spherical shape	4 mg /L	<i>Triticum aestivum</i> L. cv. Tybalt	100 seeds in each polypropylene cuvette filled with 100 mL test suspension or water. Four different applications: Control, AgNPs, <i>Fusarium culmorum</i> (Fc), and AgNPs+Fc, 20 °C	unspecified	Seed germination, root and leaves length, leaf area and dry weight (DW) of seedlings, antioxidative enzymes		Fc and AgNPs+Fc application inhibited the germination, significantly.
Gorczyca et al 2018	CS AgNPs with tannic acid	16 ± 4 nm and the shape of NPs not specified	100 mg/L	spring wheat cv. Bombona	Sixty seeds were grown in plastic pots filled with 0.8 kg of soil	5 days	Seed germination, dry biomass, chlorophyll content		CS AgNPs had no adverse effects on seed germination.

The phytotoxicity test is usually performed following the US EPA (1996) and OECD guidelines. So, in this section, the experimental procedure and results of selected 7 articles reviewed according to these standards.

According to US EPA (1996), 10 different plant seeds (tomato, cucumber, lettuce, soybean, cabbage, oat, perennial rye-grass, common onion, carrot, and corn) are recommended for use to determine the phytotoxicity of test chemicals and thus ecological effects. However, if the plants are economically or ecologically important, the other species can be used for the determination of phytotoxicity (US EPA 1996). Wheat is the most common cultivated and used plants worldwide. For this reason, we estimate the authors chose wheat seed in their studies. Vannini et al. (2014) determined the AgNPs with coating PVP did not any significant effects on wheat seed germination. The authors treated the 15 seeds in every petri dish with 5 mL PVP-AgNPs at the concentration of 1 and 10 mg/L for 5 days in the dark at room temperature in three replicates. Fifteen seeds cause the high density in a petri dish, in the US EPA and OECD test procedure for seed germination, which are mentioned that should be avoided from unnecessary crowded in petri dishes. According to these guidelines, 5 to 10 seeds should be in a 15 cm petri dish for small size seeds such as wheat (US EPA 1996; OECD 2006). By the way, the selected concentrations are not sufficient to determine the toxic effects of the test chemical, according to guidelines. It should be the minimum of five different concentrations with increasing geometrically and in the maximum fourfold. Thus, in this study, the phytotoxic effects cannot be determined correctly. The duration of the experiment was determined as 5 days in this study. Although there is no day-limitation in this parameter, it should be 65% and 50% germination rates in control groups according to US EPA (1996) and OECD (2006) guidelines, respectively. The authors noted the germination percentage of wheat seeds as 90%, so the test duration is suitable for this study. Meanwhile, Kim et al. (2018) reported that only 5 mL AgNPs at different concentrations were added to the hydroponic culture. However, they did not specify how many seeds were used in germination experiments, and the final hydroponic culture volume. The wheat seeds germinated nearly 100% under biogenic and commercial AgNPs treatment. The test duration may suitable according to the standard procedures mentioned above, but there is a lack of information about the germination assay. There was no information about the application in the experimental section, although the authors indicated that there were not any significant time-depend results of the direct treatment in the result section. The authors treated the wheat seeds in 0, 5, 10, 25, 50 mg/L B-AgNPs, C-AgNPs, C-AgNPs+10% FE and AgNO₃ concentrations in pre-germination test and decided the main treatment concentration as 10 mg/L. This concentration was determined as the most effective concentration of B-AgNPs in radicle length, plumule length, seedling vigor index, relative root elongation, and germination index (Kannaujia et al. 2019). Thus, the authors compared the effects of other chemicals on two different wheat varieties (DBW-17 and HD-2967) at 10 mg/L. It was reported the B-AgNPs has not been any adverse effects on both DBW-17 and HD-2967 (100% germinated seeds) however, C-AgNPs, C-AgNPs+10%FE, and AgNO₃ were significantly reduced seed germination. The authors noted that the DBW-17 had the sensitivity to these chemicals compared to control. Kannaujia et al. (2019) conducted a suitable experimental duration to guidelines; they used 5 seeds in every petri dish containing filter paper as an inert material, 5 mL test solutions, and the samples stored 6 days 25°C in the dark. By the way, Carbone et al. (2019) have applied a different germination test procedure from the others. The authors started their germination experiments with pretreatment as soaking durum wheat seeds with 3 mL test chemicals during 1h at 200 rpm. After seed soaking, they were transferred to petri dishes contained filter paper which soaked with distillate water, the dishes incubated for 6 days. This application may be done to accelerate the germination period, to get better seed germination and seedling growth, or to eliminate the phytic acid in wheat seed, etc. However, the authors did not mention in the article why the seed priming or soaking was applied to the seeds. In the literature, there are many kinds of research about seed soaking and/or seed priming. A very large percentage of these researches applied this procedure using the deficient nutrient element to get better germination and seedling growth (Cakmak 2008; Chen, Cheng, Hu, Guo, Chen, Lin, Hu, Bellizzi, Lu, Wang, Wang, Chen & Wang, 2017; Cheema, ur Rehman, Kiran, Bashir & Wakeel, 2018). Thus, the treatment type can be accepted suitable, according to guidelines. The authors indicated that 95% of seed germination occurred after incubation. So, the test duration time is suitable according to the standard test procedure mentioned before. The durum wheat seed germination was not affected from white grape pomace aqueous extract based AgNPs at different concentrations (0, 23.8 µg/mL, 36.4 µg/mL, 73.9 µg/mL, and 98.8 µg/mL). The concentration has been increased by nearly geometrically and two-fold. Amooaghaie et al. (2015) used *Nigella sativa* leaf extract-based and also chemically synthesized AgNPs, in six different plant seed germination tests at different concentrations (0, 100, 200, 400, 800, 1000, and 1200 mg/L). The authors indicated that the seed germination rate of both kinds of wheat and the other five different plants was inhibited by both green and chemically synthesized AgNPs. The phytotoxicity test on seed germination was conducted with 10 mL at different concentrations of AgNPs on fifty seeds in every petri dish and the dishes incubated for 10 days in a culture room. According to the seed germination standard tests, mentioned before, the

fifty seeds cause crowds in a petri dish. This is not preferred. By the way, the concentration range has been chosen geometrically increased and two-fold range in the first five values, and then increased systematically not geometrically. Since toxic effects occur at all concentrations, this systematic increase can be neglected. Gorczyca et al. (2015) were used a different germination procedure, as Amooaghaie et al. (2015). The authors conducted the test with 100 seeds in a polypropylene container containing 4 mg Ag/L nanoparticles suspension in a final volume at 100 mL. Four different treatments were applied, including control groups, AgNPs, *Fusarium culmorum* (Fc), and AgNPs+Fc. The authors aimed to determine the effectiveness of AgNPs against the fungal disease of Fc, like pesticides. For that, the authors investigated the effects of AgNPs obtained via high voltage arcing method, and AgNPs+Fc, on seed germination, photosynthetic activity and antioxidant enzyme analyses in wheat. All treatments were performed four times. The samples were placed in a growth chamber under suitable conditions mentioned in US EPA Guidelines (2012a, b, and c). According to US EPA Guideline (2012c), each treatment should be contained a minimum of 10 seeds in a 6-inch container and it should be avoided overcrowding. Also, according to US EPA Guideline (2012a), to determine the pesticide effects on plants a single concentration can be used. The authors determined the AgNPs+Fc inhibited the wheat seed germination significantly. On the other hand, they noted that the only AgNPs treatment did not affect the germination adversely. Gorczyca et al. (2018) conducted the germination experiments in soil medium. The authors used 60 wheat seeds in 0.8 kg homogenous soil in pots. The pots were incubated in a growth chamber under a suitable day/night cycle and condition. The authors noted that the maximum water capacity of the soil was 40%. By the way, there was no information about the soil characteristics, such as soil texture, pH, organic carbon/organic matter content, or soil type (natural or synthetic). However, all these properties of soil should also be investigated and reported. It should also be reported if the pretreatment was applied or not, such as heat treatment or pasteurizing (OECD 2006; US EPA 2012b). In this study, the soils in pots were soaked with a single concentration as 100 mg/L AgNPs and AgNO₃ solutions. Using a single concentration in plant-rhizoplane microbiome test is suitable according to OECD Guideline (2006) because the aim of this paper was a preliminary test to determine the effects of AgNPs on plant-rhizoplane microbiome system. The obtained 68% germinated seeds in the control groups were acceptable according to OECD Guideline (2006) which stated the 50% emergence seedling in control plants. The authors determined that the AgNPs and AgNO₃ chemicals did not any significant effects on seed germination of wheat compared to control.

Other Analysis in Articles

In addition to seed germination tests, many different analyses were performed in these studies such as root and shoot elongation, Ag bioaccumulation in plants, cytotoxicity of AgNPs, chlorophyll content, and antioxidant and antioxidant enzymes analyses.

CONCLUSION

The toxicological effects of nanoparticles released in the environment have not been known clearly. It was realized that most of the commercially or chemically synthesized nanoparticles were toxic to the aquatic and terrestrial environments. For this reason, some scientists started to produce less toxic or non-toxic nanoparticles to the environment. It was discovered that the plants can be used as suitable raw materials to produce different nanoparticles. In this review, we examined the seven different articles which used plant-based silver nanoparticles in the wheat seed germination stage. According to these publications, the plant-based AgNPs did not significantly adverse effects on seed germination of wheat compared to chemically synthesized or commercially purchased AgNPs. In addition to this, it was determined that the effects of AgNPs mostly depend on wheat types besides that the concentration, size, and shape of AgNPs, and treatment time and route were effective parameters. When the fate of AgNPs in the environment and the impact on organisms should be further investigated, it can be form basis for regulations about the AgNPs.

REFERENCES

Akter, M., Sikder, M.T., Rahman, M.M., Ullah, A.K.M.A., Hossain, K.F.B., Banik, S., Hosokawa, T., Saito, T., Kurasaki, M. (2018). A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives. *Journal of Advanced Res.*, 9, 1–16.

- Amooaghaie, R., Saeri, M.R., & Azizi, M. (2015). Synthesis, characterization and biocompatibility of silver nanoparticles synthesized from *Nigella sativa* leaf extract in comparison with chemical silver nanoparticles. *Ecotox and Environ Safety*, 120,400–408.
- Cakmak, I. (2008). Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant Soil* 302, 1–17.
- Carbone, K., Paliotta, M., Micheli, L., Mazzuca, C., Cacciotti, I., Nocente, F., Ciampa, A., & Dell'Abate, M.T. (2019). A completely green approach to the synthesis of dendritic silver nanostructures starting from White grape pomace as a potential nanofactory. *Arabian Journal of Chemistry*, 12,597–609.
- Cheema, S.A., ur Rehman, H., Kiran, A., Bashir, K., & Wakeel, A. (2018). Progress and prospects for micronutrient biofortification in rice/wheat. In: M. A. Hossain, T. Kamiya, D.J. Burritt, L-S.P. Tran, T. Fujiwara (Eds). *Plant micronutrient use efficiency*, (pp 261-278). Academic Press, Elsevier.
- Chen, Z., Cheng, Q., Hu, C., Guo, X., Chen, Z., Lin, Y., Hu, T., Bellizzi, M., Lu, G., Wang, G-L., Wang, Z., Chen, S., & Wang, F. (2017). A chemical-induced, seed-soaking activation procedure for regulated gene expression in rice. *Front. Plant Sci.*, 8, 1447.
- Cheng, K.M., Hung, Y.W., Chen, C.C., Liu, C.C., & Young, J.J. (2014). Green synthesis of chondroitin sulfate-capped silver nanoparticles:Characterization and surface modification. *Carbohydrate Polymers*, 110,195–202.
- Dalai, S., Pakrashi, S., Nirmala, M.J., Chaudhri, A., Chandrasekaran, N., Mandal, A.B., & Mukherjee, A. (2013). Cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles and their detoxification in a freshwater system. *Aquatic Toxicology*, 138-139, 1–11.
- Doğaroğlu, Z.G. & Köleli, N. (2017). Effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on germinating and antioxidant system in wheat. *Applied Ecol and Enviro Res*, 15(3), 1499-1510.
- Du, W., Yang, J., Peng, Q., Liang, X., & Mao, H. (2019). Comparison study of zinc nanoparticles and zinc sulphate on wheat growth: From toxicity and zinc biofortification. *Chemosphere*, 227,109-116.
- Galazzia, R.M., Júnior, C.A.L., de Lima, T.B., Gozzo, F.C., & Arruda, M.A.Z. (2019). Evaluation of some effects on plant metabolism through proteins and enzymes in transgenic and non-transgenic soybeans after cultivation with silver nanoparticles. *J of Proteomics*, 191, 88–106.
- Gorczyca, A., Pocięcha, E., Kasprończ, M., & Niemiec, M. (2015). Effect of nanosilver in wheat seedlings and *Fusarium culmorum* culture systems. *Eur J Plant Pathol* 142:251–261
- Gorczyca, A., Przemieniecki, S.W., Kurowski, T., & Oćwieja, M. (2018). Early plant growth and bacterial community in rhizoplane of wheat and flax exposed to silver and titanium dioxide nanoparticles. *Environ Sci and Poll Res*, 25, 33820–33826.
- Jha, A.K. & Prasad, K. (2010). Green synthesis of silver nanoparticles using cycas leaf. *Inter J of Green Nanotechnology: Physics and Chemistry*, 1(2), 110-117.
- Kannaujia, R., Srivastava, C.M., Prasad, V., Singh, B.N., & Pandey, V. (2019). *Phyllanthus emblica* fruit extract stabilized biogenic silver nanoparticles as a growth promoter of wheat varieties by reducing ROS toxicity. *Plant Physiology and Biochemistry*, 142,460–471.
- Khot, L.R., Sankaran, S., Maja, J.M., Ehsani, R., & Schuster, E.W. (2012). Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. *Crop Prot.* 35, 64.

- Kim, K.T., Klaine, S.J., Cho, J., Kim, S.H., & Kim, S.D. (2010). Oxidative stress responses of *Daphnia magna* exposed to TiO₂ nanoparticles according to size fraction. *Sci of the Total Enviro*, 408, 2268-2272.
- Kim, D.Y., Saratale, R.G., Shinde, S., Syed, A., Ameen, F., & Ghodake, G. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using *Laminaria japonica* extract: Characterization and seedling growth assessment. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2910-2918.
- Kumar, A., Pandey, A.K., Singh, S.S., Shanker, R., & Dhawan, A. (2011). Engineered ZnO and TiO₂ nanoparticles induced oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of *Escherichia coli*. *Free Radical Biology and Medicine*, 51, 1872-1881.
- Lee, W.M., Kwak, J.I., & An, Y.J. (2012). Effect of silver nanoparticles in crop plants *Phaseolus radiatus* and *Sorghum bicolor*: media effect on phytotoxicity. *Chemosphere*, 86,491–499.
- Li, R., He, J., Xie, H., Wang, W., Bose, S.K., Sun, Y., Hu, J., & Yin, H. (2019). Effects of chitosan nanoparticles on seed germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Int J of Biol Macromolecules*, 126, 91–100.
- Lin, D. & Xing, B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. *Environmental Pollution*, 150, 243-250.
- Moher, D., Liberati, A., Tetzlaff, J., & Altman, D.G. (2009). The PRISMA Group - Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses: The PRISMA Statement. *PLoS Med* 6(7): e1000097.
- OECD (2006). Guidelines for the Testing of Chemicals - Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test.
- Pardha-Saradhi, P., Shabnam, N., Sharmila, P., Ganguli, A.K., & Kim, H. (2018). Differential sensitivity of light-harnessing photosynthetic events in wheat and sunflower to exogenously applied ionic and nanoparticulate silver. *Chemosphere*, 194, 340-351.
- Rashid, S., Azeem, M., Khan, S.A., Shah, M.M., & Ahmad, R. (2019). Characterization and synergistic antibacterial potential of green synthesized silver nanoparticles using aqueous root extracts of important medicinal plants of Pakistan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 179, 317–325.
- Singh, P., Kim, Y-J., Zhang, D., & Yang, D-C. (2016). Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in Biotechnology*, 34, 7.
- Srikar, S.K., Giri, D.D., Pal, D.B., Mishra, P.K., & Upadhyay, S.N. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*, 6, 34-56.
- US EPA (1996). - OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test.
- US EPA (2012a). - OCSPP 850.4000: Background and Special Considerations-Tests with Terrestrial and Aquatic Plants, Cyanobacteria, and Terrestrial Soil-Core Microcosms
- US EPA (2012b). - OCSPP 850.4150: Vegetative Vigor
- US EPA (2012c). - OCSPP 850.4100: Seedling Emergence and Seedling Growth
- Vannini, C., Domingo, G., Onelli, E., De Mattia, F., Bruni, I., Marsoni, M., & Bracale, M. (2014). Phytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticles exposure on germinating wheat seedlings. *Journal of Plant Physiology*, 171, 1142–1148.

Yang, J., Jiang, F., Ma, C., Rui, Y., Rui, M., Adeel, M., Cao, W., & Xing, B. (2018). Alteration of crop yield and quality of wheat upon exposure to silver nanoparticles in a life cycle study. *J. Agric. Food Chem.*, 66, 2589–2597.