

A Review on the Flavonoids – A Dye Source

Doğal Boya Kaynağı – Flavonoidler Üzerine Derleme

Ozan DEVEOGLU¹ , Recep KARADAG^{2,3} 

¹ Cankiri Karatekin University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Cankiri, Turkey

² Istanbul Aydin University, Faculty of Fine Arts, Department of Fashion and Textile Design, Istanbul, Turkey

³ Turkish Cultural Foundation (TCF), Cultural Heritage Preservation and Natural Dyes
Laboratory, Istanbul, Turkey

Abstract

In this study, the short information was given about flavonoids giving yellow colour to plants present in nature. In addition to these, flavones, flavonols, flavanones and isoflavonoids as subgroups were also reviewed. Among these subgroups, flavones and flavonols are one of the most important classes of phenolic compounds. The information about the most important dye plants including flavonoids was also given in this study. The investigated plants are weld (*Reseda luteola* L.), onion (*Allium cepa* L.), young fustic (*Cotinus coggygria* SCOP), Anatolian buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss), dyer's greenwood (*Genista tinctoria* L.) and Spanish broom (*Spartium junceum* L.). The most important yellow dyestuff and the oldest European dye among these dye sources is known as the luteolin dye. The dye plants were used for yellow color dyeing in ancient and historical textile. Nowadays, flavonoids are reused for sustainable, non-toxic, green textile and environment friendly textile dyeing. In the same time, flavonoids have been used for natural lake organic pigment, cosmetic, pharmaceutical industries. In recent years, it has been suggested to use flavones in textile dyeing, cosmetic, pharmaceutical, *etc.* industries by the World Health Organization (WHO). Therefore, we have aimed to contribute to similar studies theoretical and experimental in natural dyeing studies.

Keywords: Flavonoid, natural dye, dye plant.

Öz

Bu çalışmada, doğadaki mevcut bitkilere sarı renk veren flavonoidler hakkında kısa bilgi verilmiş olup, ek olarak da, bu bileşiklerin alt grupları olan flavonlar, flavonoller, flavanonlar ve isoflavonoidler hakkında genel bilgiler sunulmuştur. Bu alt gruplar arasında flavonlar ve flavonoller fenolik bileşiklerin en önemli sınıflarından birisidirler. Flavonoidleri içeren en önemli boya bitkileri hakkında bilgiler de bu çalışmada verilmiştir. İncelenmiş bitkiler muhabbet çiçeği (*Reseda luteola* L.), soğan (*Allium cepa* L.), boyacı sumacı (*Cotinus coggygria* SCOP), cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss), boyacı katırtırnağı (*Genista tinctoria* L.) ve katırtırnağı (*Spartium junceum* L.)'dir. Bu boya kaynakları arasında en önemli sarı boyarmaddesi luteolin'dir. Anadolu ve Avrupa'ya özgü boyarmaddenin en önemlilerinden birisi olarak bilinir. Bir çok boya bitkisi antik ve tarihi tekstillerde sarı renk boyamacılığı için kullanılmıştır. Günümüzde, flavonoidler sürdürülebilir, toksik olmayan, eko tekstil ve çevre dostu tekstil boyamacılığı için yeniden kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda, flavonoidlerin doğal lak organik pigment, kozmetik ve ilaç endüstrisi için kullanımı yeniden artmıştır. Son yıllarda, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından tekstil boyamacılığında, kozmetik ve ilaç endüstrileri ve benzeri alanlarda flavonların kullanımı önerilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada doğal boyarmaddelerin teorik ve deneysel benzer çalışmalara katkı sağlaması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Flavonoid, doğal boya, boya bitkisi.

I. INTRODUCTION

Flavonoids have found in nature for over one billion years [1,2]. These compounds were discovered by the Hungarian Nobel laureate Albert Szent-Györgyi in 1936 [3]. "Flava" means yellow in Greek [4]. The components of dyes using in textile

dyeing are soluble and coloured organic compounds. They are mostly applied to fibres from a solution in water [5]. Flavonoids are usually applied as mordant dyes. As a result of this, the colours from yellow to greenish yellow and brown are obtained [6]. Natural dyes were typically used for the coloring of the food substrate, leather and the natural protein fibres such as wool, silk, and cotton as well as fur since the past [7-9]. At the same time, they were also used to color cosmetic products and to manufacture inks, watercolors and artist's paints [8]. Besides, they were also used for food, buildings and in painting restoration [10]. To give an example, there are about 450 dye plants including dye in India [11]. The use of natural dyes was rapidly reduced after the discovery of synthetic dyes in 1856 [12,13]. Natural dyes in comparison with synthetic dyes are generally environment friendly, anti-allergenic, biodegradable and less toxic [14, 15]. Flavonoids first appeared in green algae 500 million years ago [16]. Flavonoid dyes giving yellow colour to the flowers are important sources of dyes and pigments [17-19]. There are more than 4000 known flavonoids in nature [20]. Flavonoids are abundant in Polygonaceae, Rutaceae, Leguminosae, Umbelliferae and Compositae [21]. Flavonoid compounds consist of a C₆-C₃-C₆ carbon skeleton [22-27]. In Figure 1, the basic chemical structure of flavonoids is given.

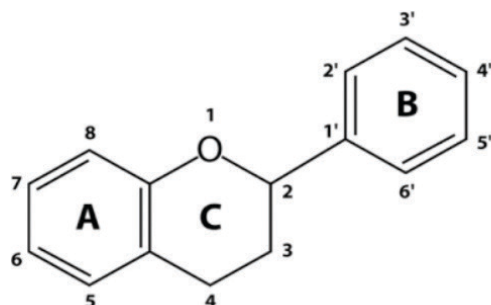


Figure 1. Basic chemical structure of flavonoids

A few nonplant sources also include flavonoids. For example, these compounds are present in the wings and bodies of butterflies in the Satyridae, Lycaenidae, and Papilionidae families. Besides, the only reported mammalian flavonoid source is also obtained from the scent of glands of the Canadian beaver. This flavonoid compound is 4'-methoxyflavan. Besides, flavonoids cannot be synthesized by humans [28].

Most of flavonoids are present in plants as glycoside compounds. Mostly these flavonoid compounds split into to an aglycon and sugar during natural dyeing. The basic structure of the flavonoids is the colourless flavone [29].

Flavones and flavonols (3-hydroxyflavones) are the main chromophores in flavonoids giving yellow colour [30].

Flavonoids occur as aglycones, glycosides and methylated derivatives [31,32]. Flavonoids are often hydroxylated in positions 3, 5, 7, 3', 4' and / or 5' [12,33]. 90 % of all yellow dyes approximately form flavonoids [34]. The hydroxy and methoxy derivatives of flavones and isoflavones include most of naturally occurring yellow colours [35]. The colour index disclosed that nearly 50 % of all natural dyes used in the colouring of textiles are flavonoids [36]. Flavonoids can solubilize commonly in water [10,37].

The possible sugar groups present in the flavonoid molecules increase the water solubility of the hydrophobic flavonoid molecules [18]. However, flavonoids obtain lipophilic feature with methyl groups and isopentyl units [38]. Flavonoids may also help plants living on soils that are rich in metals such as aluminium [39]. Flavonoid derivatives were used in paintings as lake pigments and in historical textiles as mordant dyes until the late nineteenth century [40-42]. According to ancient recipes, the most commonly used mordant material in the natural dyeing giving colour the historical textiles was an aluminium salt in a form of KAl(SO₄)₂, also called potash alum [43]. Flavonoids give colour flowers and also protect the plants from microbes and insects [38]. While the less polar solvents are especially important for the extraction of flavonoid aglycones, the more polar solvents are used for flavonoid glycosides or anthocyanins. The less polar aglycones such as isoflavones, flavanones, and dihydroflavonols, or flavones and flavonols which are largely methylated, are usually extracted with solvents such as benzene, chloroform, ether or ethyl acetate [44]. Acylation of flavonoids can effect the solubility of the flavonoids and this situation cause a shift in their absorption spectra [45].

II. SOME SELECTED FLAVONOID CLASSES

2.1. Flavones

The name "flavone" was first suggested by von Kostanecki and Tambor [46]. Flavones have not a 3-hydroxyl group at the C ring, but flavonols have this group [20]. Naturally forming flavones show the most distribution in the plants. Nearly, the flavones are spreaded in the region to be until the bract from the root of a plant [47].

The flavone – based dyes are known to generate stable complexes with metal cations such as aluminium (III), iron(II), and tin (II) [48]. Flavones are colourless organic compounds [49]. These compounds are common in angiosperms [50]. Flavone compound is insoluble in water and it melts at 100°C. At the same time, this compound fluoresces

violet in concentrated sulfuric acid. At the resulting of treatment with alcoholic alkali, flavanone is obtained from flavone. Flavones are responsible for ivory and yellow colours in plants and flowers [51].

Nowadays, more than 300 flavone aglycones have been isolated from the plants [52]. The most important flavone – luteolin, is mainly present in vegetables such as artichoke, basil, celery and parsley [53].

2.2. Flavonols

Flavonols contain widely quercetin, kaempferol, rhamnetin, morin, myricetin and fisetin etc. flavonoids which are known having antioxidant features [54]. Quercetin dye relating to flavonol class was firstly isolated from oak tree (*Quercus rubra*). Interestingly, it can be said that the yellow dye present in the wings of *Melanargea gelatea* butterfly belongs to flavonol class [55]. Kaempferol (3,5,7,4'-tetrahydroxyflavone) shows wide distribution both in free form and in its glycoside form. Quercetin is a compound which have the most widely distribution among all phenolics present in the nature. It has 135 different glycosides identified. The quercetin-3-rutinosid known as rutin from these compounds is the most common [56]. The most studied flavonols are kaempferol, quercetin, myricetin and fisetin [57].

It can be said that first flavonol dye was obtained from a species of tamarisk (*Tamarix* sp.). The second flavonol dye was determined in both yellow and green yarns. This plant source is not identified until now [58]. The chemical structures of flavone and flavonol are presented in Figure 2.

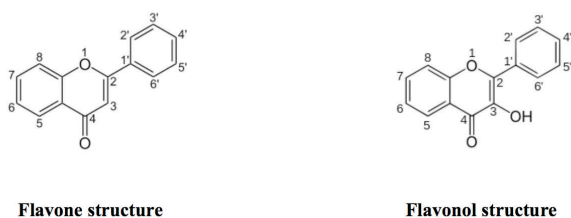


Figure 2. Chemical structures of flavone and flavonol

2.3. Flavanones

Flavanones have not the double bond between the positions 2 and 3 and have a chiral center at the position 2 [59]. Linden tea and lemon contain hesperidin and eriocitrin compounds with respect flavanone [60]. Flavanones are extremely reagent compounds and easily to expose hydroxylation, glycosylation and methylation reactions. They are especially found in the crust of the citrus at high concentrations [61].

These compounds are rare and normally present in the form of their glycosides [37].

2.4. Isoflavonoids

Isoflavonoids differ with binding to carbon atom at position 3 of the B – ring from other flavonoid classes as the main structure feature [59]. Isoflavonoids have potentially antibacterial activity [62]. Some isoflavonoids have also been reported to be present in microbes [57]. More than 300 kinds of plants contain isoflavones especially localized in roots and seeds [63]. Isoflavone compounds are only synthesized in legumes such as soy [64].

Dyer's greenweed (*Genista tinctoria* L.) contains genistein (4',5,7-trihydroxyisoflavone) dye which a main isoflavone [65]. Isoflavonoids are isomeric with flavones. These compounds are more limited compared to flavones and flavonols [66]. In Figure 3, the chemical structures of flavanone and isoflavonoid are given.

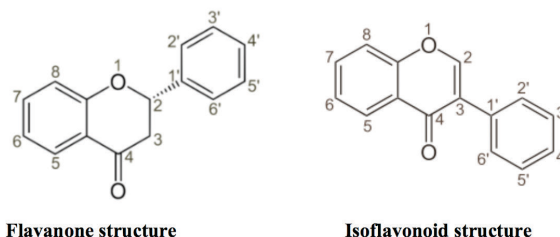


Figure 3. Chemical structures of flavanone and isoflavonoid

2.5. Anthocyanidins

In Greek, “antho” means flower and “kyanos” also means blue [67]. Anthocyanins are responsible for most red, purple and blue colours. They were introduced as a term by Marquart in 1835. However, the fundamental chemistry of these compounds and flavones were studied about in the nineteenth century by von Kostanecki and Willsätter [68].

Anthocyanidins are basic structures of anthocyanins. These compounds (or aglycones) consist of an aromatic ring (A) connected to one heterocyclic ring (C) including oxygen bonded via C-C bond to an aromatic (B) ring. They are known as anthocyanins if they are found in glycoside forms (bonded to a sugar piece) [69]. Besides, anthocyanins can make complex with metal cations, but it is not clear that whether or not the chelation can effect the the color of fruit [70]. Teas, honey, fruits, vegetables, nuts, olive oil, cocoa and cereals contain anthocyanidins. Above 500 different anthocyanidins have been known and identified in literature

[71]. The dry weight (up to 30 %) of some flowers includes anthocyanins [37].

Anthocyanins are water soluble plant compounds. The common anthocyanidin aglycones are cyanidin, delphinidin, petunidin, peonidin, pelargonidin and malvidin. These anthocyanidins differ with the 3' and 5'-positions [72]. Anthocyanins are partially polar molecules. The polar solvents such as water, methanol, ethanol or acetone are used for extraction to a degree [73]. The structure of this compound is derived from flavonol [74]. Generally, anthocyanins have colour diversity because of pH or metal chelation changes [75]. These compounds are also used as natural food colourants [76]. So far, more than 630 anthocyanins have been identified in nature [77]. Anthocyanin molecule contains an ionic site at the charged oxygen. This site increases the polar character of the molecule and supports their water-solubility [78]. As glycosylation increases water solubility, acylation decreases water solubility [79]. Anthocyanin compounds are more stable under acidic conditions [80]. Most of red, purple, and blue-coloured flowers contain anthocyanins [74]. The chemical structures of anthocyanidin and anthocyanin are presented in Figure 4.

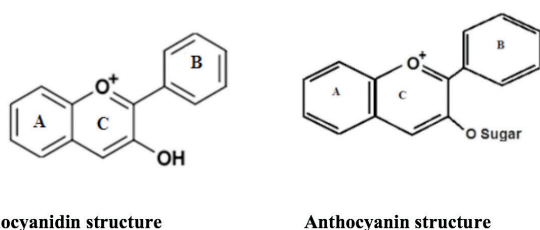


Figure 4. Chemical structures of anthocyanidin and anthocyanin

2.6. Flavanols

Grape and wine contain abundantly flavanols. Flavanols present in grape are found both in the core and the skin [81]. Flavanols are the centre of attraction that due to the important as the units formed proanthocyanins of late years [82]. As examined structurally, flavanols are the most complex flavonoids [61]. In Figure 5, the chemical structure of flavanol is shown.

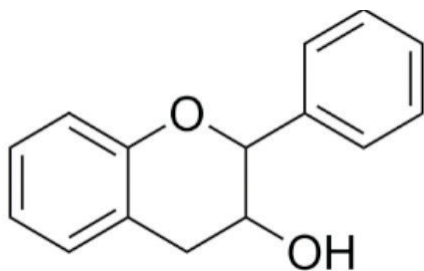


Figure 5. Chemical structure of flavanol

III. DYE PLANTS INCLUDING SOME FLAVONOIDS

3.1. Weld (*Reseda luteola* L.)

Weld (*Reseda luteola* L.) is called as “Muhabet cicegi” in Turkey [83]. It is also called “dyer’s-weed” [84].

The plant is an annual plant belonging *Resedaceae* family [85]. The seeds of the plant were found in dye waste in places such as York and Scotland (in twelfth century) [86]. Weld (containing luteolin and apigenin) plant was likely the oldest flavonoid dye source which exhibits the most common distribution in the vegetable kingdom and this plant was known by the African tribes in the Neolithic period. In the coptic textiles, this plant was also used by Egyptians [17]. The dyes (mainly luteolin) present in the plant are at the highest level in the blooming season [87]. The seeds related to this plant were found in a lake excavation concerning the Neolithic period in Switzerland. In dye and mordant analyses of the Nubia textiles in the 6th century BC, weld, aluminium (Al) and iron (Fe) salts were determined the used. According to the dye analysis results of the coptic textiles relating the third century and the tenth century, the weld plant was widely used in the Egypt. In the carpet group known as Lotto carpets of XVI. century Usak carpets – one of the periods of the most brightness of the Turkish carpet art, weld was determined in the yellow coloured parts. The weld plant which is the dye plant quite popular in the Ottoman Empire was frequently used both in the dyeing of wool and silk. Until to the middle of XX.century, the weld was used in the yellow and green parts in the Morocco carpets [83]. The plant was also used by the Gauls in the time of Julius Caesar [88]. The fastness of a mordant dye depends on both the mordant and the mordanting method [89].

Weld lakes were obtained with the adding of the solutions of metal salts to the weld extract prepared with water. Also, the medium relating to the flavonoid-metal complexes was made the alkaline by a base solution which is a sample – K_2CO_3 . The lake pigments precipitated with using this method are insoluble metal-dye complexes. They do not solubilize in water. These pigments were prepared and analyzed with HPLC-DAD by Karadag et al. in 2011 [90].

The flavonoid content of weld dye plant was known to average 2 % by weight (2 g dye / 100 g plant). The plant grows as wild in most places of Europe but was also cultivated [30,91]. The luteolin (3',4',5,7-tetrahydroxyflavone) present in weld plant which is mainly a weld flavone is known as the oldest European dye [92-95]. This was mentioned in traditional European recipes [96]. This dye compound has antibacterial and anti-inflammatory properties [97]. Luteolin has been commonly known to be used as a natural

dyeing agent in colouring of natural fibers since prehistoric times [43,98,99].

Weld plant was also used together with indigo to obtain green colour in North Africa. In addition to the luteolin and apigenin present in weld plant, there are also luteolin-7-glucoside and 3,7-glucoside in the plant [100].

The aluminium-luteolin complex stoichiometry was determined as 1:2. For the extraction from the above ground parts of weld plant, the most suitable solvent was methanol. The optimal methanol luteolin extraction was determined to be 8.6 g / kg plant material [101].

The plant was the best-known yellow dye source from Roman times up to recent years [102]. The chemical structure of luteolin compound is given in Figure 6.

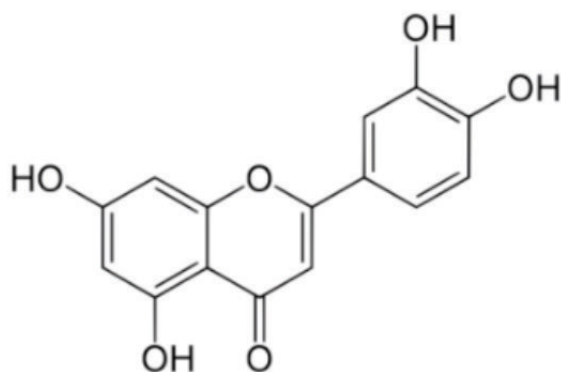


Figure 6. The chemical structure of luteolin compound

Many gut organisms are known to produce extracellular flavonoid compound that can be reduced azo bonds in food colourants [103]. The principal flavonoid component in weld plant is luteolin and apigenin (about 9/1 ratio at 255 nm) [104].

3.2. Onion (*Allium cepa* L.)

Onion is an edible vegetable apart from its skin [105]. The onion skin contains mainly quercetin (3,3', 4', 5,6-pentahydroxyflavone) which is a flavonol compound. The cultivation of onion (*Allium cepa* L.) has been performed since about 3000 years. This is a plant which belongs to probably the Central Asia. In the pictures of Egyptian graves, this plant was picturized more of other plants. The onion was also used as a herbal medicine in the past. According to many references, the onion skin was also used in the colouring of eggs in the Eastern ceremony relating to the Christians as a yellow dye source plant [83].

Flavonols (3-hydroxyflavones) can readily undergo photo-oxidation, resulting in fading or discoloration. Unlike it, if

the flavonol is substituted, e.g. with a glycosyl group, the present flavonol derivative is comparatively stable [58]. Quercetin compound produces from yellow to brown tones for the natural fibers such as silk and wool [106]. Quercetin is found in abundance in the products such as onions, broccoli, apples and berries [31]. These foods may protect against certain forms of lung cancer [107]. Over 450.000 tonnes of onion wastes are annually produced in the European Union (mainly in UK, Holland and Spain) [108]. Skin of *Allium cepa* L. which is a kitchen waste material has dyeing potential on different textile materials [109].

In Anatolia, onion skins have been used for the dyeing of wool since past [110].

The cultivated onion, *Allium cepa*, includes about 89 % water, 4 % sugar, 1 % protein and 2% fiber. Besides, it also contains the compounds like vitamin B1, vitamin B2, vitamin B3 and vitamin C. In addition to these, it also contains phenolics, flavonoids, as well as elements (for example; iron, calcium, magnesium, manganese and zinc) [111]. Electronic transitions appear in the spectrum as individual bands, described by three basic parameters (position, intensity and width), which can be used for estimations of the characteristics as well as for qualitative and quantitative analysis. Table 1 shows the UV absorption bands of some flavonoids.

Table 1. UV absorption bands of some flavonoids [55]

Flavonoid	Structure	Band I	Band II
Flavones		240-285	304
Flavonols		240-285	352
Flavanone		270-295	300
Dihydroflavonol		270-295	300-320
Anthocyanidin		270-280	465-550

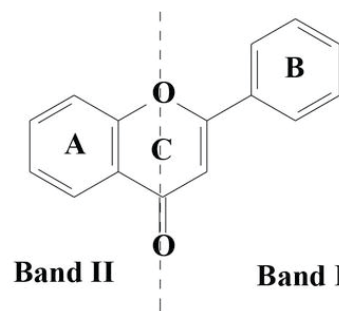


Figure 7. The division of bands I and II related to UV-VIS absorption bands

Flavones and flavonols have generally two primary absorption bands. While band II (250-285 nm) related to the A ring absorption, band I (320-385 nm) represents the B ring absorption. The lack of a 3-hydroxyl group in flavones divorces from flavonols. Functional groups can effect a shift in absorption. For example, this shift suites to 367 nm in kaempferol, 371 nm in quercetin and 374 nm in myricetin. Flavanones show a very strong band II absorption maximum between 270 and 295 nm. The following sample compounds can be given that 288 nm (naringenin), 285 nm (taxifolin) and it has only a shoulder for band I at 326 and 327 nm [112,113]. Flavonoids absorb light in the visible spectrum between 400 and 700 nm [54]. Figure 7 shows the division of bands I and II related to UV–VIS absorption bands.

3.3. Young fustic (*Cotinus coggygia* SCOP)

Young fustic (*Cotinus coggygia* SCOP) is also known as “Duman Agaci” and “Peruk calisi”. This plant can be mostly seen at maquis areas in the Mediterranean coasts in Turkey. The plant is bise and China origin. Young fustic is a shrub that grows to a height of 2-5 m and is a beardless and defoliates in the winter. It has leaves in a length of 2 and 3 centimetres. The seeded watery fruits are like a awry pear. In form of kidney inside the fruits, there is only a seed. The upper surface of the plant’s leaves is beardless. The lower surface of the plant’s leaves is also purple green. In its leaves, it is appeared a staining such as dark red close to violet purple in the autumn. In plant of the petalled flowers, the blooming takes a very short time. They are found in the case of fibrous-branched, flossy and clusters. It’s fruits are shiny green and blue-green appearance similar to wig. In the fall, the fruits hang off on the feathery stems. We see a view the coloured fledged when we looks it from a distance.

This plant is known as a dye source since the Roman Empire. It was commonly used in Europe at medieval times and has economically an important location. According to Roman Pilinus living between 1923 and 1979 years, the plant was also used for the dyeing of leather at the old times. In Europe, especially for the dyeing of silk, the plant was used to obtain yellow colour at 19th century. The leaves and twigs related to this plant were used to dye the Turkish soldiers’s uniforms and tents in World War I. The plant was also used to dye the yellow yarns in the carpets at 19th century. Especially, the yellow colours present in Taspinar carpets were obtained with using this plant [83].

Cotinus coggygia Scop. (young fustic) was a flavonoid source and also an important source of tannin [17]. The plant includes a flavonol compound fisetin and a flavanonol compound fustin yellow flavonoids [114,115]. The dye components present in young fustic dye plant are given in Figure 8. This plant is also

known as “smoke tree” in English [116]. The plant was probably an important dye plant in the past. We can see that to be used in the dyeing of ecclesiastical/liturgical garments [117].

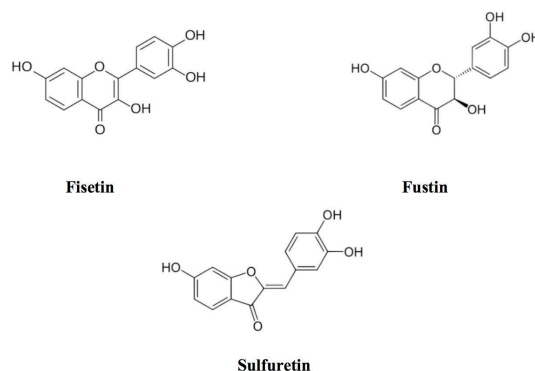


Figure 8. Dye components of young fustic dye plant

The main fisetin colourant present in the plant was isolated by Michel-Eugène Chevreul (the French chemist) at the beginning of the 19th century. During the same time, this compound was called as fustin by his. But this dye was given to a flavanone present in the plant. An orange colorant as a sulfuretin relating to a group of aurones was recently identified in the plant. The wood concerning the plant also contains tannin compounds (3 % on average). Also, the branches and leaves of the plant contain fisetin, myricetin, quercetin, kaempferol, and some flavonol glycosides, anthocyanins and tannins (from an average of 18-20 % up to 35 %) [118].

Fisetin dye is easily soluble in the solutions such as ethyl alcohol, acetone and acetic acid. But it is almost insoluble in water, ethyl ether, benzene and chloroform [119]. The plant’s leaves include mainly tannins. They were used to obtain brown, gray and black with using iron mordant salt [85]. The plant grows largely in central and southern Europe and Turkey. Besides, it was also used for tanning of leather [86].

The lightfasness of dyeing with this dye plant is poor [120].

3.4. Anatolian buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss)

Anatolian buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss) is also known as altın agaci, alacehir, boyacı diken, and akdiken in Turkey. It is a thorny or bush plant growing up to 3 m in height. The plant grows on mountainy, hilly, rocky, sunny braes and in the sides or under of the rare forest at 1000 and 1300 m in height. There is twenty – two kinds of the plant. Although *Rhamnus petiolaris* defoliates, some of these kinds does not defoliate. The plant blooms the small yellow-green coloured in the months of May and June. These blooms form the seeds (fruits). After the seeds have been green for a long time, it’s fruits convert into brown or black colour. The outer

shell of the fruits at 6 and 7 mm in diameter is brown colour and the interior of fruit's is also yellow colour. *Rhamnus petiolaris* grows as endemic in Central Anatolian. The plant was used to obtain yellow colours of a lot of carpets weaved in the 15th and 17th centuries. Also, until the beginning of 20th century, it was exported from the Anatolian to many countries of the world for the dyeing of silk and wool. The plant was used to obtain the yellow colour in the composition of yellow and green colour in 16th century Ottoman textiles. In the first samples of Hereke carpets, the plant was generally used in the part of yellow [83]. Buckthorn berries are an old Turkish dye source [121]. The obtaining dye from *Rhamnus* is known since ancient time. This dye was extensively used for dyeing textiles from middle age to 19th century as a lake pigment [122]. The dye components of Anatolian buckthorn dye plant were presented in Figure 9.

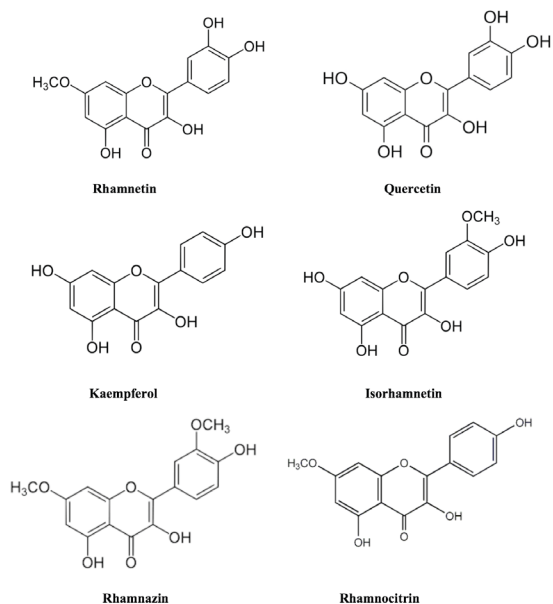


Figure 9. Flavonoid dye components of Anatolian buckthorn dye plant [123]

A flavonol quercetin and rhamnetin were determined in the Anatolian buckthorn aqueous extract and together with rhamnetin and emodin were identified in the natural pigments precipitated by Al(III), only emodin was determined in the natural pigments precipitated by Sn(II) and Fe(II) [121].

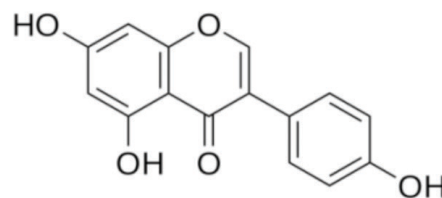
Rhamnetin is slightly soluble in water and soluble in concentrated sulphuric acid. This dye is freely soluble in sodium hydroxide 10 %. In addition to this, it is sparingly soluble in acetic acid and alcohol [119].

According to the work published in 2012, Deveoglu et al. determined quercetin-3-arabinosid and possible quercetin glucosides in the non-hydrolysed *Rhamnus petiolaris* extract. In the acid hydrolysed extract, rhamnetin, isorhamnetin (flavonoids) and emodin (anthraquinone) were identified. In the acid hydrolysed alum-mordanted buckthorn dyed wool fibre, rhamnetin and isorhamnetin were determined [124].

In 2013, according to the work of the examination on dyeing of silk with buckthorn and walloon oak, Deveoglu et al. identified quercetin, kaempferol or isorhamnetin, rhamnetin, rhamnazin (dimethylquercetin) and emodin in the acid hydrolysed buckthorn extract [125].

3.5. Dyer's greenwood (*Genista tinctoria* L.)

Dyer's greenwood (*Genista tinctoria* L.) is a perennial and bushy plant that has yellow flowers. The plant grows up to 1 and 1.5 m in height. It is sparse branch and thornless. The young twigs are petite, light green colour and it is longitudinal grooved. The plant blooms in the months of June and August. The flowers were gathered in the peak of the branches and they are golden blond. Its fruits are in the form of the broad bean and 2 cm in the length. The homeland of this plant is the South and Central Europe, the Caucasus, the Anatolian and the North Iran. The plant is widely seen in the north of the Anatolian in Turkey. Also, it is frequently coincided in the thrace and the black sea region. At the digs making in the city of Bristol relating to the 13th and 14th centuries and in the some archeological digs relating to the 9th and 11th centuries in the city of York in the England, dyer's greenwood seeds, weld and other plant seeds were found together. The plant was used as a dye plant in Europe during the Middle Ages. At the time of Edward III (1312-1377) in England, the plant was used together with woad in the dyeings of green colour. The dyeing was become famous as Kendel green. The one of dye components of dyer's greenweed dye plant was given in Figure 10.



Genistein

Figure 10. One of dye components of dyer's greenwood dye plant

Effective dyes including the plant are the flavone luteolin (0.3 % by weight of plant material) and the isoflavone genistein dyes [30,83]. The branches of the plant contain luteolin dye. Genistein is soluble in water, alcohol and ether [119]. Apart from luteolin and genistein dyes, the flavone apigenin and the glycosides of these flavonoid compounds are known as dye components present in *Genista* species [126]. Genistein (4',5,7-trihydroxyisoflavone) is a polyphenolic isoflavone and was mainly obtained from *Genista tinctoria* L. in 1899 [127]. Genistein is also present in the form of the glucoside genistin [119]. The glycoside (7-D-glucoside) is called as genistin [115] (Figure 11).

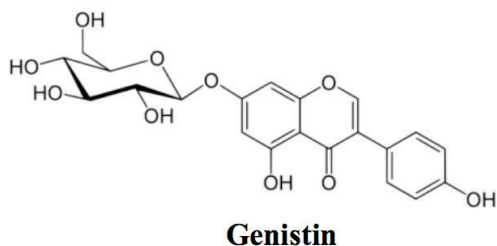


Figure 11. One of dye components of dyer's greenwood dye plant

3.6. Spanish Broom (*Spartium junceum* L.)

Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) is known as "Katirtirnagi" in Turkey. It is a without thorns perennial and cylindrical shrub and 1 and 3 m in height. Its leaves are simple. Its flowers exist together 5 and 20 pieces. They have a gold colour. This plant is spread over a wide area in the Black Sea, the Aegean, the Mediterranean regions. Especially, it shows a wide distribution in the shrubberies close to the sea. This plant is known as a good dye plant due to the high fastnesses of the dyes present in it. It was also used for the wool dyeing in the past. The plant's dried flowers contain luteolin and quercetin dyes [83]. Spanish broom (*Spartium junceum* L.) is a plant relating to a member of Leguminosae family [128]. The plant has been known in the all of Mediterranean since the ancient times. The Greeks, Romans and Carthagians have been used the plant for manufacturing ropes, nets, bags, sails, clothing and for covering roofs [129].

The flavonoids were used for many application areas (textile dyeing, food, painting, leather dyeing, cosmetic etc.) In Table 2, some application areas of flavonoids are summarized.

Table 2. Some application areas of flavonoids as a dye source

Application area	Reference
Historical textiles	[17], [30], [94], [130-137]
Textile dyeing	[5], [7-9], [14], [26], [42], [87], [89], [106], [111], [124], [125], [138-141]
Natural lake pigment	[41], [90], [95], [97], [121], [142-145]
Medieval manuscript, easel painting	[18], [146]
Mural painting, icons	[83]
Cosmetic	[8], [57]
Food	[10], [31]
Leather	[7-9]
Ink, watercolors, artist's paints	[8], [147]
Medicine	[57]
Solar cell	[148]

Conclusion

Generally, flavonoids are yellow coloring compounds and their application fields are quite common. In other words, flavonoids have been used as coloring agent for food, textile, painting, leather, cosmetic, etc. Many flavonoids are known as antioxidant substances and many vegetables and fruits contain flavonoid or flavonoids. Approximately 90 % of the yellow natural dyes contains flavonoid molecules. The flavonoids have been also used for textile dyeing of art objects (carpet, kilim, fabrics, etc.) since ancient times. In this sense, we can say that the most used natural dye compounds are probably flavonoids in the natural dyeing. The another chemical properties of flavonoids are the metal chelating of metal ions. With greatest probability, the dyes containing flavonoids are commonly used for the dyeing of mordanted silk and wool, etc. after pre-operation of dyeing procedure on textile materials. The flavonoids are one of the most common dye family of polyphenolic compounds produced in nature. The dyeing spectrum of flavonoids on textile can be in the range from yellow to brown.

Nowadays, flavonoids are used for sustainable and environment friendly textile dyeing. Besides, they are also being used in pharmaceutical and cosmetic industries. In addition, many flavonoids have been utilized for solar cells in recent years. The yellow colors of the textile in art works in all museums are based on the flavones. Flavonoids were used for coloring of painting, mural painting, icon, etc. in the ancient times.

As a result, we can come across flavonoid molecules and flavonoid-based dyes in everywhere at all times from the ancient times to now.

REFERENCES

- [1] Ebadi, M. (2007). Pharmacodynamic basis of herbal medicine. Second Edition, CRC Press, USA, s. 331.
- [2] Ren, W., Qiao, Z., Wang, H., Zhu, L., Zhang, L. (2003). Flavonoids: promising anticancer agents. *Med. Res. Rev.*, 23(4), 519-534.
- [3] Malešev, D., Kuntić, V. (2007). Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *J. Serb. Chem. Soc.*, 72 (10), 921-939.
- [4] Brand-Garnys, E. E., Denzer, H., Meijer, H., Brand, H.M. (2007). Flavonoids: A Review Application. Part I, *J. Appl. Cosmetol.*, 25, 93-109.
- [5] Mahapatra, N.N. (2016). Textile Dyes. Woodhead Publishing India in Textiles, New Delhi, s. 1.
- [6] Balázs, Á.T., Eastop, D. (2011). Chemical Principles of Textile Conservation. Routledge, USA, s. 77.
- [7] Samanta, A.K., Agarwal, P. (2009). Application of natural dyes on textiles. *Indian J. Fibre Text.*, 34, 384-399.
- [8] Cristea, D., Vilarem, G. (2006). Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes Pigm.*, 70, 238-245.
- [9] Dias, C.B., Miranda, M., Manhita, A., Candeias, A., Ferreira, T., Teixeira, D. (2013). Identification of onion dye chromophores in the dye bath and dyed wool by HPLC-DAD: An educational approach. *J. Chem. Educ.*, 90, 1498-1500.
- [10] Arraiza, M.P., Coloma, A.G., Burillo, J., Guerrero, C.C. (2017). Medicinal and aromatic plants: the basics of industrial application. *Frontiers in Horticulture*, Vol. 1, Bentham eBooks, s. 21, 77.
- [11] Chengaiah, B., Rao, K. M., Kumar, K.M., Alagusundaram, M., Chetty, C. M. (2010). Medicinal importance of natural dyes – a review. *Int. J. PharmTech Res.*, 2(1), 144-154.
- [12] Deveoglu, O., Karadag, R. (2011). Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler. *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 23(1), 21-32.
- [13] Waring, D.R., Hallas, G. (1990). The chemistry and application of dyes. *Topics in Applied Chemistry*, Plenum Press, New York, s. 165.
- [14] Ali, S., Nisar, N., Hussain, T. (2007). Dyeing properties of natural dyes extracted from eucalyptus. *The Journal of the Textile Institute*, 98(6), 559-562.
- [15] Muthu, S.S. (2014). Roadmap to sustainable textiles and clothing – ecofriendly raw materials, technologies, and processing methods. Springer, Singapore, s. 38.
- [16] Nasreen, Z., Muqadas, H., Begum, A. (2017). Flavonoids in Plants of Pakistan: A Review. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.*, 7(1), 83-91.
- [17] Petroviciu, I., Crețu, I., Berghe, I.V., Wouters, J., Medvedovici, A., Albu, F. (2014). Flavonoid Dyes Detected in Historical Textiles from Romanian Collections. *e-PS*, 11, 84-90.
- [18] Kasprzak, M. M., Erxleben, A., Ochocki, J. (2015). Properties and applications of flavonoid metal complexes. *RSC Advances*, 5, 45853-45877.
- [19] Mills, J.S., White, R. (2011). The organic chemistry of museum objects. Second Edition, Routledge, USA, s. 146.
- [20] Miller, N.J., Ruiz-Larrea, M.B. (2002). Flavonoids and Other Plant Phenols in the Diet : Their Significance as Antioxidants. *J. Nutr. Environ. Med.*, 12, 39–51.
- [21] Kesarkar, S., Bhandage, A., Deshmukh, S., Shevkar, K., Abhyankar, M. (2009). Flavonoids: An Overview. *Journal of Pharmacy Research*, 2(6), 1148-1154.
- [22] Narayan, M.R. (2012). Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16, 208–215.
- [23] Klein, K. (1997). The unbroken thread: conserving the textile traditions of Oaxaca. The Getty Conservation Institute, Singapore, s. 73.
- [24] Sun, G. (2016). Antimicrobial textiles. Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 180, Elsevier, UK, s. 161.
- [25] Séquin-Frey, M. (1981). The chemistry of plant and animal dyes. *J. Chem. Educ.*, 58(4), 301-305.
- [26] Alkan, R., Torgan, E., Aydın, C., Karadag, R. (2015). Determination of antimicrobial activity of the dyed silk fabrics with some natural dyes. *Tekstil ve Mühendis*, 22(97), 37-43.
- [27] De La Rosa, L.A., Alvarez-Parrilla, E., González-Aguilar, G.A. (2010). Fruit and vegetable phytochemicals – chemistry, nutritional value, and stability. Blackwell Publishing, USA, s. 131.
- [28] Watson, R.R., Preedy, V.R. (2004). Nutrition and Heart Disease : Causation and Prevention. CRC Press, Boca Raton, USA, s. 165, 166.
- [29] Freeman, H.S., Peters, A.T. (2000). Colorants for Non-Textile Applications. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, s. 431.
- [30] Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., McNab, H., Quye, A. (2004). The natural constituents of historical textile dyes. *Chem. Soc. Rev.*, 33, 329–336.
- [31] Lakhanpal, P., Rai, D.K. (2007). Quercetin: A Versatile Flavonoid. *Internet J. Med. Update*, 2(2), 22-37.
- [32] Tapas, A.R., Sakarkar, D.M., Kakde, R.B. (2008). Flavonoids as Nutraceuticals: A Review. *Trop. J. Pharm. Res.*, 7(3), 1089-1099.
- [33] Rijke, E. D., Out, P., Niessen, W.M.A., Ariese, F., Gooijer, C., Brinkman, U.A.T. (2006). Analytical separation and detection methods for flavonoids. *J. Chromatogr. A*, 1112, 31–63.
- [34] Vankar, P. S. (2016). Handbook on natural dyes for industrial applications (extraction of dyestuff from flowers, leaves, vegetables, 2nd Revised Edition, India, s. 308.
- [35] Vankar, P.S. (2000). Chemistry of natural dyes. *Resonance*, 73-80.
- [36] Crews, P.C. (1987). The fading rates of some natural dyes. *Stud. Conserv.*, 32(2), 65-72.

- [37] Kaufman, P. B., Cseke, L. J., Warber, S., Duke, J. A., Briemann, H. L. (1999). Natural Products from Plants. CRC Press, USA, s. 22, 23.
- [38] Samanta, A., Das, G., Das, S.K. (2011). Roles of Flavonoids in Plants. *Int. J. Pharm. Sci. Tech.*, 6(1), 12-35.
- [39] Treutter, D. (2006). Significance of flavonoids in plant resistance: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 4, 147–157.
- [40] McNab, H., Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., Quye, A. (2009). Negative ion ESI–MS analysis of natural yellow dye flavonoids—An isotopic labelling study. *Int. J. Mass Spectrom.*, 284 (1-3), 57–65.
- [41] Perry, J.J., Brown, L., Jurneczko, E., Ludkin, E., Singer, B.W. (2011). Identifying the plant origin of Artists' yellow lake pigments by electrospray mass spectrometry. *Archaeometry*, Vol. 53 (1), 164-177.
- [42] Peggie, D.A., Hulme, A.N., McNab, H., Quye, A. (2008). Towards the identification of characteristic minor components from textiles dyed weld (*Reseda luteola* L.) and those dyed with Mexican cochineal (*Dactylopius coccus* Costa). *Microchim. Acta*, 162, 371-380.
- [43] Rygula, A., Wrobel, T.P., Szklarzewicz, J., Baranska, M. (2013). Raman and UV–vis spectroscopy studies on luteolin–Al(III) complexes. *Vib. Spectrosc.*, 64, 21–26.
- [44] Harborne, J.B., Mabry, H., Mabry, T.J. (1975). The Flavonoids. Springer, Boston, USA, s. 3.
- [45] Gleason, F.K., Chollet, R. (2012). Plant Biochemistry, Jones and Barlett Learning, USA, s. 139.
- [46] Bohm, B. A. (1998). Introduction to Flavonoids. Chemistry and Biochemistry of Organic Natural Products, Harwood Academic Publishers, Singapore, s. 4.
- [47] Joule, J.A., Mills, K. (2010). Heterocyclic Chemistry – Fifth Edition. Wiley, Blackwell Publishing Ltd., United Kingdom, s. 642.
- [48] Septhum, C., Rattanaphani, V., Rattanaphani, S. (2007). Uv-vis spectroscopic study of natural dyes with alum as a mordant. *Suranaree J. Sci. Technol.*, 14(1), 91-97.
- [49] Chakraborty, J. N. (2014). Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles. Second Edition, Woodhead Publishing India in Textiles, CRC Press, New Delhi, India, s. 237.
- [50] Vermerris, W., Nicholson, R. (2008). Phenolic Compound Biochemistry. Springer, s. 12.
- [51] Larrañaga, M.D., Lewis, R.J., Lewis, R.A. (2016). Hawley's condensed chemical dictionary. Sixteenth Edition, Wiley, USA, s. 627.
- [52] Bilaloğlu, G.V., Harmandar, M. (1999). Flavonoidler – Molekül yapıları, kimyasal özellikleri, belirleme teknikleri ve biyolojik aktiviteleri. Aktif Yayınevi, İstanbul, s. 15.
- [53] Ramešová, Š., Sokolová, R., Tarábek, J., Degano, I. (2013). The oxidation of luteolin, the natural flavonoid dye. *Electrochim. Acta*, 110, 646-654.
- [54] Bechtold, T., Mussak, R. (2009). Handbook of Natural Colorants. Wiley, United Kingdom, s. 15, 16, 259.
- [55] Bhat, S.V., Nagasampagi, B. A., Sivakumar, M. (2005). Chemistry of natural products. Springer, Narosa Publishing House, India, s. 594, 620.
- [56] Hoffman, D. (2003). Medical Herbalism – The Science and Practice of Herbal Medicine. Healing Arts Press, s. 103.
- [57] Panche, A.N., Diwan, A.D., Chandra, S.R. (2016). Flavonoids: An overview. *J. Nutr. Sci.*, 5, 1-15.
- [58] Fink, J.K. (2017). Chemicals and Methods for Conservation and Restoration: Paints, Textiles, Fossils, Wood, Stones, Metals and Glass. Wiley, Scrivener Publishing, USA, s. 98, 109.
- [59] Iwashina, T. (2000). The Structure and Distribution of the Flavonoids in Plants. *J. Plant Res.*, 113(3), 287-299.
- [60] Peterson, J.J., Beecher, G.R., Bhagwat, S.A., Dwyer, J. T., Gebhardt, S. E., Haytowitz, D. B., Holden, J. M. (2006). Flavanones in grapefruit, lemons, and limes: A compilation and review of the data from the analytical literature. *J. Food Compos. Anal.*, 19, S74–S80.
- [61] Giardi, M. T., Rea, G., Berra, B. (2010). Bio-Farms for Nutraceuticals – Functional Food and Safety Control by Biosensors. Advances in Experimental Medicine and Biology 698, Landes Bioscience, Springer, USA, s. 39, 40.
- [62] Tiwari, S.C., Husain, N. (2017) Biological activities and role of flavonoids in human health—a review. *Indian J. Sci. Res.*, 12(2), 193-196.
- [63] Ko, K.P. (2014). Isoflavones: Chemistry, Analysis, Functions and Effects on Health and Cancer. *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, 15, 7001-7010.
- [64] Gould, K., Davies, K., Winefield, C. (2009). Anthocyanins: Biosynthesis, Functions, and Applications. Springer, New York, USA, s. 195.
- [65] Ellis, L. (2000). Archaeological method and theory: an encyclopedia. Garland Publishing, New York, USA, s. 159.
- [66] Harborne, J.B., Baxter, H., Moss, G.P. (1999). Phytochemical dictionary – A handbook of bioactive compounds from plants. Second edition, Taylor and Francis, UK, s. 458.
- [67] Prabhu, K.H., Bhute, A.S. (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review. *J. Nat. Prod. Plant Resour.*, 2(6), 649-664.
- [68] Krieger, T.M., Verpoorte, R. (1994). Anthocyanins as flower pigments – Feasibilities for flower colour modification. Kluwer Academic Publishers, USA, s. 1, 4.
- [69] Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. D. L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J.A., Galán-Vidal, C.A. (2009). Chemical Studies of Anthocyanins: A review. *Food Chem.*, 113, 860.
- [70] Coulter, T. (2009). Food: the chemistry of its components. 5th Edition, RSC Publishing, s. 232.
- [71] Brodowska, K.M. (2017). Natural flavonoids : classification, potential role, and application of flavonoid analogues. *Eur. J. Biol. Res.*, 7(2), 108-123.

- [72] Meskin, M.S., Bidlack, W.R., Davies, A.J., Lewis, D.S., Randolph, R.K. (2004). *Phytochemicals – Mechanisms of Action*. CRC Press, Boca Raton, Florida, s. 2.
- [73] Wallace, T.C., Giusti, M.M. (2014). *Anthocyanins in health and disease*. CRC Press, Boca Raton, USA, s. 122.
- [74] Khoo, H.E., Azlan, A., Tang, S.T., Lim, S.M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr. Res.*, 61(1), 1-21.
- [75] Wang, H., Li, P., Zhou, W. (2014). Dyeing of silk with anthocyanins dyes extract from *Liriope platyphylla* fruits. *J. Text.*, Vol. 2014, 1-9.
- [76] Cserhádi, T. (2007). Liquid chromatography of natural pigments and synthetic dyes. *Journal of Chromatography Library*, Vol. 71, Elsevier, The Netherlands, s. 239.
- [77] Brewer, S. (2013). *Nutrition-A beginner's guide*. Oneworld, UK, s. 126.
- [78] Séquin, M. (2012). *The chemistry of plants – perfumes, pigments and poisons*. RSC Publishing, UK, s. 103.
- [79] Rahman, A.U., Chaudhary, M.I. (2016). *Applications of NMR Spectroscopy*. Vol. 4, Applications in food sciences, Bentham eBooks, s. 100.
- [80] Hui, Y.H. (2006). *Handbook of food science, technology, and engineering*. Vol. 3, CRC Press, USA, s. 114-5.
- [81] Cadenas, E., Packer, L. (2002). *Handbook of Antioxidant – Second Edition Revised and Expanded*. Marcel Dekker, Inc, USA, s. 408.
- [82] Grotewold, E. (2008). *The Science of Flavonoids*. Springer, USA, s. 17.
- [83] Karadag, R. (2007). Doğal Boyamacılık. Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar Müdürlüğü Yayınları No:3, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı, Ankara, s. 28, 30, 34, 35, 62, 82, 83, 99.
- [84] Böhmer, H. (2002). *Koekboya – Natural Dyes and Textiles – A Colour Journey from Turkey to India and Beyond*. Remhüb-Verlag, Ganderkesee, Germany, s. 130.
- [85] Brunello, F. (1973). *The Art of Dyeing in the History of Mankind*. Italy, s. 380, 382.
- [86] Glick, T., Livesey, S.J., Wallis, F. (2005). *Medieval Science, Technology, and Medicine: An Encyclopedia*. Routledge, s. 380, 381.
- [87] Kızıl, S., Kayabaşı, N. (2005). Muhabbet çiçeğinin (*Reseda lutea* L.) boyama özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir çalışma. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 18(2), 195-200.
- [88] Robinson, R., Perkin, A.G. (1939). Obituary Notices of Fellows of the Royal Society. *JSTOR*, 2(7), 444-450.
- [89] Deveoglu, O., Sahinbaskan, B.Y., Torgan, E., Karadag, R. (2011). Dyeing Properties and Analysis by RP-HPLC-DAD of Silk Fibers Dyed with Weld (*Reseda luteola* L.) and Walloon Oak (*Quercus ithaburensis* Decaisne). *Asian J. Chem.*, 23(12), 5441-5446.
- [90] Karadag, R., Cucen, E., Yildiz, Y. (2011). Formation and HPLC analysis of the natural lake pigments obtained from weld (*Reseda luteola* L.). *Asian J. Chem.*, 23(10), 4403-4406.
- [91] Yusuf, M. (2016). *Green Dyes And Pigments: Classes And Applications*. Laxmi Book Publication, Solapur, s. 94.
- [92] NIIR Board of Consultants & Engineers. (2015). *The complete book on natural dyes and pigments*. Asia Pasific Business Press Inc., National Institute of Industrial Research, India, s. 218.
- [93] Anandjiwala, R., Hunter, L., Kozlowski, R., Zaikov, G. (2007). *Textiles for sustainable development*, Nova Science Publisher, Inc., New York, s. 267.
- [94] Karadag, R. (2014). Some non-destructive and micro-analytical methods for the conservation on textiles from cultural heritage. *Proceedings of the 19th International Conference on Cultural Heritage and New Technologies*, Vienna, 1-12.
- [95] Deveoglu, O., Torgan, E., Karadag, R. (2018). Investigation of natural lake pigments prepared with a mixture of hemp (*Datisca cannabina* L.) and weld (*Reseda luteola* L.). *Jordan J. Chem.*, 13(2), 103-114.
- [96] Manhita, A., Ferreira, T., Candeias, A., Dias, C.B. (2011). Extracting natural dyes from wool—an evaluation of extraction methods. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400(5), 1501-14.
- [97] Deveoglu, O., Torgan, E., Karadag, R. (2012). Identification by RP-HPLC-DAD of Natural Dyestuffs from Lake Pigments prepared with a Mixture of Weld and Dyer's Oak Dye Plants. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 35(3), 331-342.
- [98] Angelini, L.G., Bertoli, A., Rolandelli, S., Pistelli, L. (2003). Agronomic potential of *Reseda luteola* L. as new crop for natural dyes in textiles production. *Ind. Crops Prod.*, 17(3), 199-207.
- [99] Cerrato, A., Santis, D.D., Moresi, M. (2002). Production of luteolin extracts from *Reseda luteola* and assessment of their dyeing properties. *J. Sci. Food Agric.*, 82, 1189-1199.
- [100] Gilbert, K.G., Cooke, D.T. (2001). Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential. *J. Plant Growth Regul.*, 34, 57-69.
- [101] Vankar, P.S., Shukla, D. (2018). Spectrum of colors from *reseda luteola* and other natural yellow dyes. *J. Textile Eng. Fashion Technol.*, 4(2), 107-120.
- [102] Liles, J.N. (2006). *The art and craft of natural dyeing – Traditional recipes for modern use*, The University of Tennessee Press, Knoxville, USA, s. 33.
- [103] Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Color Technol.*, 114(2), 38-41.
- [104] Wouters, J., Chirinos, N.R. (1992). Dye Analysis of Pre-Columbian Peruvian Textiles With High-Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection. *J. Am. Inst. Conserv.*, 31(2), 237-255.
- [105] Kwak, J.H., Seo, J.M., Kim, N.H., Arasu, M.V., Kim, S., Yoon, M.K., Kim, S.J. (2017). Variation of quercetin

- glycoside derivatives in three onion (*Allium cepa* L.) varieties. *Saudi J. Biol. Sci.*, 24, 1387–1391.
- [106] Silva, A.B., Silva, M.G., Arroyo, P.A., Barros, M. A. S. D. (2013). Dyeing Mechanism of Wool and Silk with Extract of *Allium Cepa*. *Chem. Eng. Trans.*, 32, 715-720.
- [107] Delgado-Vargas, F., Paredes-López, O. (2003). *Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses*. CRC Press, USA, s. 273.
- [108] Roldán, E., Moreno, C.S., Ancos, B.D., Cano, M.P. (2008). Characterisation of onion (*Allium cepa* L.) by-products as food ingredients with antioxidant and antibrowning properties. *Food Chem.*, 108, 907–916.
- [109] Şapçı, H., Yılmaz, F., Vural, C., Bahtiyari, M.İ., Benli, H. (2017). Antimicrobial and Antifungal Activity of Fabrics Dyed with *Viburnum opulus* and Onion Skins. *Int. J. Sec. Metabolite*, 4(3), 280-284.
- [110] Sinem, S.H. (2015). Dyeing the silk fabric with some colour plants and comparing the light fastness and breaking resistance of the acquired colours. *J. Plant Sci.*, 3(4), 171-175.
- [111] Nurunnesa, M., Hossain, A., Rahman, M. (2018). Extraction of Natural Dye Collected from Outer Skin of Onion and its Application on Silk Fabric. *Global Journal of Researches in Engineering*, 18(3), 1-6.
- [112] Kumar, S., Pandey, A.K. (2013). Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview. Hindawi Publishing Corporation, *Sci. World J.*, 2013, 1-16.
- [113] Campos, M.D.G., Markham, K.R. (2007). Structure information from HPLC and on-line measured absorption spectra : flavones, flavonols, and phenolic acids. Coimbra University Press, Coimbra, s. 19.
- [114] Muthu, S.S. (2017). *Textiles and Clothing Sustainability – Sustainable Textile Chemical Processes*, Springer, Singapore, s. 12.
- [115] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R. (2008). *Pigment Compendium, A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Elsevier, Butterworth-Heinemann, Italy, s. 172, 408.
- [116] Matić, S., Stanić, S., Mihailović, M., Bogojević, D. (2016). *Cotinus coggygia* Scop.: An overview of its chemical constituents, pharmacological and toxicological potential. *Saudi J. Biol. Sci.*, 23, 452–461.
- [117] Valianou, L., Stathopoulou, K., Karapanagiotis, I., Magiatis, P., Pavlidou, E., Skaltsounis, A.L., Chryssoulakis, Y. (2009). Phytochemical analysis of young fustic (*Cotinus coggygia* heartwood) and identification of isolated colourants in historical textiles. *Anal. Bioanal. Chem.*, 394(3), 871–882.
- [118] Cardon, D. (2007). *Natural Dyes – Sources, Tradition, Technology and Science*. Archetype Publications, London, s. 192.
- [119] De Graaff, J.H.H., Roelofs, W.G., Bommel, M.V. (2004). *The colourful past – origins, chemistry and identification of natural dyestuffs*. Archetype publications, London, s. 176, 195, 222.
- [120] Rosenberg, E. (2008). Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 391, 33-57.
- [121] Deveoglu, O., Karadag, R., Yurdun, T. (2009). Preparation and HPLC Analysis of the Natural Pigments Obtained, from Buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss) Dye Plants. *Jordan J. Chem.*, 4(4), 377-385.
- [122] Romani, A., Zuccaccia, C., Clementi, C. (2006). An NMR and UV-visible spectroscopic study of the principal colored component of Stil de grain lake. *Dyes Pigm.*, 71, 218-223.
- [123] Degani, L., Riedo, C., Gulmini, M., Chiantore, O. (2014). From Plant Extracts to Historical Textiles: Characterization of Dyestuffs by GC-MS. *Chromatographia*, 77, 1683–1696.
- [124] Deveoglu, O., Torgan, E., Karadag, R. (2012). High-performance liquid chromatography of some natural dyes: analysis of plant extracts and dyed textiles. *Color. Technol.*, 128(2), 133-138.
- [125] Deveoglu, O., Erkan, G., Torgan, E., Karadag, R. (2013). The evaluation of procedures for dyeing silk with buckthorn and walloon oak on the basis of colour changes and fastness characteristics. *Color. Technol.*, 129(3), 223-231.
- [126] Troalen, L.G., Phillips, A.S., Peggie, D.A., Barran, P.E., Hulme, A.N. (2014). Historical textile dyeing with *Genista tinctoria* L.: a comprehensive study by UPLC-MS/MS analysis. *Anal. Methods.*, 6, 8915-8923.
- [127] Rashid, S. (2017). *Cancer and Chemoprevention: An Overview*. Springer, Singapore, s. 115.
- [128] Angelini, L.G., Tavarini, S., Foschi, L. (2013). Spanish broom (*Spartium junceum* L.) as new fiber for biocomposites: the effect of crop age and microbial retting on fiber quality. *Conference papers in Material Science*, Vol. 2013, Hindawi Publishing Corporation, 1-5.
- [129] Katović, D., Katović, A., Antonović, A. (2011). Extraction methods of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.). *Drvna Ind.*, 62(4), 255-261.
- [130] Karadag, R., Torgan, E. (2016). Advantages and importance of natural dyes in the restoration of textile cultural heritage. *International Journal of Conservation Science*, 7(1), 357-366.
- [131] Karapanagiotis, I., Karadag, R. (2015). Dyes in Post-Byzantine and Ottoman Textiles: A Comparative HPLC Study. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 15(1), 177-189.
- [132] Karadag, R., Torgan, E., Taskopru, T., Yildiz, Y. (2015). Characterization of Dyestuffs and Metals from Selected 16–17th-Century Ottoman Silk Brocades by RP-HPLC-DAD and FESEM-EDX. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 38(5), 591-599.
- [133] Yildiz, Y., Karadag, R. (2015). Periodic Comparison of Two Selected Historical Caftans by Non-destructive and Micro Analysis Methods. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 4(7), 285-294.
- [134] Karadag, R., Torgan, E. (2012). Analyses of Dye, Weaving and Metal Thread in Ottoman Silk Brocades and their

- Reproduction. *Textile Society of America Symposium Proceedings*, 1-13.
- [135] Yurdun, T., Karadag, R., Dolen, E., Mubarak, M.S. (2011). Identification of natural yellow, blue, green and black dyes in 15th – 17th centuries Ottoman silk and wool textiles by HPLC with diode array detection. *Rev. Anal. Chem.*, 30, 153–164.
- [136] Karadag, R., Dölen, E. (1997). Examination of historical textiles with dyestuff analyses by TLC and derivative spectrophotometry. *Tr. J. of Chemistry*, 21, 126-133.
- [137] Kahraman, N., Karadag, R. (2017). Characterization of Sixteenth to Nineteenth Century Ottoman Silk Brocades by Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Letters*, 50(10), 1553-1567.
- [138] Torgan, E., Ozer, L.M., Karadag, R. (2015). Colorimetric and fastness studies and analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography with diode-array detection of the dyeing of silk fabric with natural dye *Helichrysum arenaarium*. *Coloration Technology*, 131(3), 200-205.
- [139] Erdogan, G., Karadag, R., Dolen, E. (2005). Potentiometric and Spectrophotometric Determination of the Stability Constants of Quercetin (3,3',4',5,7-penta-hydroxy-flavone) Complexes with Aluminium(III) and Iron(II). *Reviews in Analytical Chemistry*, 24(4), 247-261.
- [140] Karadag, R. (2003). Potentiometric and spectrophotometric determination of the stability constants of luteolin (3', 4', 5, 7-tetrahydroxyflavone) complexes with aluminium(III) and iron(III). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 48, 931-937.
- [141] Karadag, R., Erdogan, G., Bayar, M., Dolen, E. (2007). Determining stability constants of naringenin (4', 5, 7-trihydroxy flavanone) complexes with aluminium(III) and iron(II) by potentiometric and spectrophotometric methods. *Reviews in Analytical Chemistry*, 26(3), 169-185.
- [142] Deveoglu, O., Torgan, E., Karadag, R. (2012). The characterisation by liquid chromatography of lake pigments prepared from European buckthorn (*Rhamnus cathartica* L.). *Pigment & Resin Technology*, 41(6), 331-338.
- [143] Cakmakci, E., Deveoglu O., Muhammed, A., Fouad, A., Torgan, E., Karadag, R. (2014). HPLC-DAD analysis of *Thymus serpyllum* based natural pigments and investigation of their antimicrobial properties. *Pigment & Resin Technology*, 43(1) 19–25.
- [144] Deveoglu, O., Cakmakci, E., Taskopru, T., Torgan, E., Karadag, R. (2012). Identification by RP-HPLC-DAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of natural pigments prepared from *Datisca cannabina* L. *Dyes and Pigments*, 94, 437-442.
- [145] Deveoglu, O., Muhammed, A., Fouad, A., Torgan, E., Karadag, R. (2012). Chromatographic Analysis of Natural Pigments Produced from *Datisca cannabina* L. and *Quercus infectoria* Oliv. Plants and their Antimicrobial Activity. *J. Chem. Soc. Pak.*, 34(4), 890-895.
- [146] Amat, A., Clementi, C., Miliani, C., Romani, A., Sgamellotti, A., Fantacci, S. (2010). Complexation of apigenin and luteolin in weld lake: a DFT/TDDFT investigation. *Phys.Chem. Chem.Phys.*, 12, 6672-6684.
- [147] Cristea, D., Barea, I., Vilarem, G. (2003). Identification and quantitative HPLC analysis of the main flavonoids present in weld (*Reseda luteola* L.). *Dyes and Pigments*, 57(3), 267-272.
- [148] Zdyb, A., Krawczyk, S. (2019). Natural flavonoids as potential photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Ecol. Chem. Eng. S.*, 26(1), 29-36.

Sıkıştırma ile Ateşlemeli Motorlarda Bilgisayar Destekli Enerji ve Ekserji Analizi

Computer Aided Energy and Exergy Analysis in Compression Ignition Engines

İlker Turgut YILMAZ¹ 

¹Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye

Öz

Kaynakları daha verimli kullanmanın en iyi yolu, enerji ve ekserji arasındaki ilişkiyi anlamaktır. Termodinamiğin birinci kanunu enerji analizi ile ilişkilidir. Bu kanun enerjinin niceliği ile alakalıdır. Enerji analizi sistemin enerji ve entalpi transferlerini açıklamaya yardımcı olur. Enerji yok edilemezken ekserji yok edilebilir. Ekserji bir sistemden elde edilebilecek maksimum teorik iş olarak tanımlanır. Diğer taraftan ekserji analizi termodinamiğin ikinci yasasına dayanır. Termodinamiğin ikinci kanunu enerjinin niteliği ile alakalıdır. Bir sistemin kullanılabilirliği ekserji analizi ile belirlenebilir. Bir sistemin termodinamik detaylarının belirlenmesi istenildiğinde hem enerji, hem de ekserji analizi yapılmalıdır.

Ekserji ve enerji analizleri çeşitli alanlara uygulanabilir. Ekserji analizi, içten yanmalı motorlar konusunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada enerji ve ekserji analizi yapabilen bir programın tanıtımı ve yapısı gösterilmiştir. Program sayesinde hızlı ve güvenilir sonuçlar elde edilebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Enerji analizi, Ekserji analizi, İçten yanmalı motor, Bilgisayar destekli analiz

Abstract

The best way of using the resources more efficiently is understanding the relationship between energy and exergy. The first law of thermodynamics associates with the energy analysis. This law of thermodynamics is about quantity of energy. Energy analysis helps explaining the energy and enthalpy transfers of the system. Energy cannot be destroyed but exergy can be destroyed. Exergy is defined as the maximum theoretical work obtained from a system. On the other hand, the exergy analysis is based on the second law of thermodynamic. The second law of thermodynamics is about quality of energy. The availability of the system can be described by the exergy analysis. If the thermodynamic details of a system want to be known, both energy and exergy analysis have to be applied to system.

Energy and exergy analyses are applied in different fields. Exergy analysis has an important role in internal combustion engines. In this study, introduction and structure of an energy and exergy analysis program will be showed. This program will provide fast and reliable results.

Keywords: Energy analysis, Exergy analysis, Internal combustion engine, Computer aided analysis

I. GİRİŞ

Ekserji, bir sistemin referans çevreyle denge haline gelene dek o sistemden alınabilecek maksimum teorik iş olarak tanımlanabilir. Enerji, ekserji ve entropi analizleri tüm bilimsel ve mühendislik alanlara uygulanabilir. Entropi üretimi, sürecin ve performansın optimize edilmesi için aşılması gereken engellerden bir tanesidir [1].

Bir enerji kaynağının ekserjisi, kaynağın ve çevrenin birbirleriyle olan potansiyel etkileşimlerinin sonucudur. Bu nedenle ekserji, enerji kaynağının hal değişimleri ve çevrenin sıcaklık, basınç, kimyasal bileşim gibi hal parametrelerinin bir fonksiyonudur [2].

İçten yanmalı motorda ekserji uygulamaları önemli bir yere sahiptir. İçten yanmalı motorlar kara ve deniz araçlarında kullanıldığı gibi sabit güç istasyonlarında da kullanılmaktadırlar. Farklı sistemlerde kullanılan içten yanmalı motora ekserji analizi uygulanabilir [1].

Bir içten yanmalı motorun birinci ve ikinci kanun verimliliklerini iyileştirebilmek için enerji ve ekserji yıkımı azaltılmalıdır. Bu nedenle, enerji ve ekserji analizinin temel amacı olan enerji ve ekserji yıkımlarını belirlemek önemlidir [3].

Motor performansının ve çeşitli süreçlere bağlı verimsizliklerin nicelik bakımından değerlendirilmesi söz konusu olduğunda, en iyi seçim ikinci kanun analizidir. İkinci kanun analizi ekserji ile ilgilidir. Ekserji, sistemin faydalı iş üretme potansiyeli olarak açıklanabilir. Enerjinin aksine ekserji yok edilebilir. Ekserji yıkımı, içten yanmalı bir motorda faydalı mekanik iş üretmek için yakıt ekserjisinin yetersiz kullanımından kaynaklanmaktadır. Ekserji yıkımının azaltılabilmesi için yakıtın daha verimli kullanılarak motor performansının iyileştirilmesi gereklidir [4].

Silindir içerisindeki dolgu kütlesine etkisinden ötürü volümetrik verim, motor performansı açısından önemli bir parametredir. Dolgu kütlesi, doğrudan motorun tork ve güç üretimini etkiler. Ayrıca yakıt özellikleri de volümetrik verimi etkileyebilir. Örneğin benzinin yüksek buharlaşma gizli ısı, yakıtın buharlaşması esnasında emme dolgusunu soğutucu bir etki gösterir. Bu nedenle hava/yakıt karışımının yoğunluğu ve volümetrik verimi artar [3]. İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtlar farklılaştıkça, performans ve verimdeki değişiklikleri belirlemek için termodinamiğin ikinci kanununa bağlı olarak bir termodinamik analiz yapılmasına ihtiyaç duyulur [5].

Silindir içindeki yanma ve ısı transferi olaylarının temel parametreleri, kayıpların ve ekserji yıkımının dâhil edildiği termodinamiğin ikinci kanunu ile belirlenebilir. Bu yaklaşımda, yakıtın temel bileşenlerine dayanılarak, yakıtın ekserjisi belirlenir. İçten yanmalı motorlar çeşitli yakıt ve yakıt karışımları ile çalıştırılabilirler. Bununla birlikte, aynı alt ısı değere fakat farklı özelliklere sahip yakıtların kimyasal ekserjileri farklılık gösterebilir. Yakıtın viskozite ve yoğunluk gibi özellikleri, silindir içindeki hava/yakıt karışımını değiştirebilir. Bu durumda yanma verimi de değişecektir. Motorlarda kullanılan farklı yakıtlar uluslararası kalite standartlarını yakalamak zorundadır. Bu nedenle motora gönderilen yakıtın ekserjik değerlendirilmesi yapılmalıdır. Ekserji analizi, yakıtın kullanılabilirliğinin değerlendirilmesinde kullanılan etkili bir yöntemdir [6].

Bir içten yanmalı motorda, yakıt ve havanın bir yanma odasına girdiği ve yanma sonucu oluşan ürünlerin egzoz

gazı olarak atmosfere atıldığı kabul edilir. Soğutma suyu sisteme girer ve çıkar. Yağlama yağı ise kontrol hacminin çevresindedir. Isı değişiminin motor ve çevre arasında olduğu varsayılmaktadır [7].

İçten yanmalı bir motorda, yanma işlemi ile yakıtın kimyasal enerjisi ısı enerjisine çevrilir. Termodinamiğin birinci kanununa göre enerjinin bir kısmı işe dönüştürülürken, bir kısmı egzoz gazı ve soğutma suyu ile çevreye bırakılır. Geri kalan kısmı ise motorda meydana gelen ısı yayılımı ve sürtünme kayıpları nedeni ile kaybolur. Termodinamiğin ikinci kanununa göre çevreye atılması gerekli atık ısı dışında, enerjinin geri kalanı içten yanmalı motorların verimliliğinin artırılması için değerlendirilmelidir [8].

Özkan [1] dört silindirli, dört zamanlı direkt püskürtmeli bir dizel motorda farklı püskürtme basınçlarının enerji ve ekserji analizini gerçekleştirmiştir. Artan püskürtme basıncına bağlı olarak yanma verimi artarken, ısı verim azalmıştır. Yanma sıcaklıklarının artması ile soğutma kayıpları yükselmiş ve ekserjik verim azalmıştır. Ekserji yıkımının ise püskürtme basıncından bağımsız olduğu görülmüştür.

Doğal gaz-dizel çift yakıtlı 188 kW güç üretebilen bir motorda yapılan çalışmada ekserjik verim tek yakıtlı çalışmada %14,6 ile %35,4 arasında olurken, çift yakıtlı çalışmada %9,57 ile %52,38 arasında olmuştur. Tek yakıtlı çalışmada yıkılan ekserji 62 ile 206 kW arasında olurken egzoz gazı ekserjisi 8 ile 62 kW olmuştur. Çevreye atılan ısı ise 1,7 ile 4,8 kW arasında olmuştur. Çift yakıtlı çalışmada ise yıkılan ekserji 10,4 ile 98,6 kW arasında olurken egzoz gazı ekserjisi 15,1 ile 36,4 kW olmuştur. Çevreye atılan ısı ise 1,7 ile 2,9 kW arasında olmuştur [9].

Biyometanol katkılı dizel ve biyodizel yakıtlarıyla çalıştırılan bir sıkıştırma ateşlemeli motorda, yakıtların enerji ve ekserjik analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda dizel yakıtın ısı ve ekserjik verimlerinin karışım yakıtlara göre yüksek çıktığı, verimlerin karışımlardaki biyodizel miktarına bağlı olarak azaldığı görülmüştür [10].

Tek silindirli, homojen dolgulu sıkıştırma ile ateşlemeli motorda yapılan çalışma sonucunda, emme havasının sıcaklığının artırılması durumunda maksimum basıncın, faydalı iş ve entropi üretiminin düşeceği, silindir içi sıcaklıkların, ısı transferiyle meydana gelen ekserji kaybının ve toplam ekserjinin artacağı görülmüştür. Motor hızına bağlı olarak toplam ekserjinin artacağı, ısı transferiyle meydana gelen ekserji kaybının ise azalacağı bildirilmiştir [11].

Dört silindirli dört zamanlı, su soğutmalı, direkt püskürtmeli, doğal emişli bir sıkıştırma ile ateşlemeli motorda, silindir içine hava jeti uygulanmasının sonuçlarının verildiği çalışmada, hava jeti uygulamasının yakıt ekserjisini, ısı transferiyle meydana gelen ekserji kaybını, egzoz gazının

kimyasal ve termomekanik ekserjilerini arttırdığı görülmüştür. Hava jeti uygulamaması tersinmezliği arttırırken, ekserjik verimi düşürmüştür [12].

Jafarmadar ve Nemati yaptıkları çalışmada Fortran temelli bir yazılım ile dizel/biyodizel karışımlarıyla çalıştırılan homojen dolgulu sıkıştırma ile ateşlemeli bir motorda enerji ve ekserji analizleri yapmışlardır. Karışımdaki biyodizel oranının artmasına bağlı olarak ekserjik verim artarken ısı transferiyle meydana gelen ekserji kaybının azaldığı bildirilmiştir [13].

Gümüş ve Atmaca [14] doğalgaz-dizel çift yakıtlı sıkıştırma ile ateşlemeli bir motorda yaptıkları çalışmada, yakıt karışımlarının, motor yüklerinin ve hızlarının motorun enerjik ve ekserjik verimleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmaya göre, yüksek hızlarda çift yakıtlı çalışmalarda meydana gelen tersinmezlikler ile dizel yakıtlı çalışmada meydana gelen tersinmezlikler arasında önemli farklar oluşmadığı, düşük hızlarda ise çift yakıtlı çalışmalarda meydana gelen tersinmezliklerin dizel yakıtlı çalışmaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Dört silindirdirli, dört zamanlı, buji ile ateşlemeli bir motorda farklı yük ve devir şartlarında kullanılan farklı oktan sayılı (91, 93 ve 95,3) yakıtların enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan deney motoru 91 oktan yakıtla çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Çalışmaya göre 91 oktanlı yakıtın enerjik ve ekserjik verimleri diğer yakıtlara göre daha yüksek çıkmıştır [15].

Khaliq [16] organik Rankine çevrimi ile kombine edilmiş homojen dolgulu sıkıştırma ile ateşlemeli bir motoru hidrojen ve etanol ile çalıştırmıştır. Yazar, hidrojenin enerjik ve ekserjik verimlerinin etanolün enerjik ve ekserjik verimlerine göre daha yüksek olduklarını söylemiştir.

İçten yanmalı motora gönderilen yakıttan sağlanan ısının bir kısmı faydalı mekanik işe çevrilirken büyük bir kısmı ise egzoz gazı, soğutma suyu ve diğer kayıplar ile çevreye atılır. Atık ısının geri kazanılması hem motorun ısı verimini artırır hem de yakıt tüketimini ve zararlı egzoz emisyonlarını azaltır. Bu nedenle farklı işletme koşullarında çalışan içten yanmalı motorlara uygulanacak enerji ve ekserji analizlerinin önemi açıktır [8].

Bu çalışmada biyodizel ve dizel yakıtlı dizel motorların ekserji analizine yardımcı olmak üzere Visual Basic programlama dili kullanılarak bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bu bilgisayar programı geliştirilirken matematiksel hesaplamalardan kaynaklanan hataların giderilmesi ve zaman tasarrufu göz önüne alınmıştır.

II. ANALİZ YÖNTEMLERİ VE PROGRAM

2.1. Enerji Analizi

Birinci kanun hesaplamalarının basitleştirilmesi için aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

- Motor kararlı durumda çalışmaktadır.
- Yanma havası ve egzoz gazının her biri ideal gaz karışımıdır.
- Analizlerde kullanılacak yakıt dizel ve biyodizeldir.
- Yanma sabit basınçta gerçekleşmektedir.
- Yanma ürünleri kimyasal dengededir.
- Yanma havasının, yakıt ve egzoz gazının potansiyel ve kinetik enerjileri ihmal edilecektir.

Motora yakıt sayesinde giren enerji **Eşitlik (1)** kullanılarak hesaplanabilir. Bu denklemde \dot{Q}_{giren} , yakıt enerjisini, LHV_y , yakıtın alt ısı değerini, \dot{m}_y ise yakıtın kütleli debisini tanımlamaktadır.

$$\dot{Q}_{giren} = LHV_y \times \dot{m}_y \quad (1)$$

Motor gücünün hesaplanması için **Eşitlik (2)** kullanılır. Denklemde P_e , motor gücünü (kW), M_e , motor torkunu (Nm), n_e , motor devrini (d/d) göstermektedir.

$$P_e = \frac{M_e \times n_e}{9549} \quad (2)$$

İçten yanmalı bir motorun birinci kanun verimi ya da bir başka değişle ısı verimi ($\eta_{ısıl}$) **Eşitlik (3)** ile hesaplanır.

$$\eta_{ısıl} = \frac{P_e}{\dot{Q}_{giren}} \quad (3)$$

İçten yanmalı motorlarda yakıtın yanması sonucu oluşan enerjinin bir kısmı kayıplar nedeniyle kullanılamamaktadır. Bu enerji kayıpları ($\dot{Q}_{kayıp}$) termodinamiğin birinci kanunundan yararlanılarak **Eşitlik (4)** yardımıyla hesaplanır.

$$\dot{Q}_{kayıp} = \dot{Q}_{giren} - P_e \quad (4)$$

2.2. Ekserji Analizi

Ekserji, sistemin çevre ile mekanik, ısı ve kimyasal olarak dengeye ulaşana dek her motor çevriminde elde edilebilen yararlı iş olarak tanımlanabilir. İçten yanmalı motorlarda yakıt tarafından sağlanan ekserji, efektif güç ekserjisi (faydalı iş), egzoz ekserjisi, ısı transferi ile meydana gelen ekserji ve yanma sonucu yıkılan ekserji olarak farklı türlere ayrılır [17].

Yanma havasının ve yakıtın silindirlere referans halde girdiği kabul edildiğinden, yanma havasının hem kimyasal hem de termomekanik ekserjisi, yakıtın ise termomekanik ekserjisi ihmal edilmiştir. Yakıtın kimyasal ekserjisi (e_F^{kim}) hesaplanmak istenildiğinde **Eşitlik (5)** kullanılabilir [18]. Denklemdaki h, c, o ve s sırasıyla hidrojenin, karbonun, oksijenin ve kükürtün kütle kesirleridir. Yakıtın kimyasal ekserjisi, **Eşitlik (6)**'da verildiği üzere yakıt kütleli debisi ($\dot{m}_{yakıt}$) ile çarpılarak bulunur.

$$e_F^{kim} = [1.0401 + 0.1725 \frac{h}{c} + 0.0432 \frac{o}{c} + 0.2169 \frac{s}{c} (1 - 2.0628 \frac{h}{c})] \times LHV_y \quad (5)$$

$$\dot{E}_{xyakıt} = e_F^{kim} \times \dot{m}_{yakıt} \quad (6)$$

Efektif güç ekserjisi (\dot{E}_{xg}), aynı zamanda faydalı işe eşittir. Motorun efektif gücü de faydalı işe eşittir. Bu durumda **Eşitlik (7)** aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\dot{E}_{xg} = P_g \quad (7)$$

Bu çalışmada ekserji hesaplamaları, 1 atm (P_0) basınç altında ve 298,15 K (T_0) sıcaklıkta bulunan referans çevreyle bağıntılı olarak yapılmıştır. Bu referans çevrenin molar olarak %75,67'si N_2 , %20,35'i O_2 , %0,03'ü CO_2 , %3,12'si H_2O ve %0,83'ü diğer gazlardan oluşan ideal bir gaz karışımı kabul edilmiştir. Egzoz gazı ideal gazların bir karışımı olarak kabul edilebilir. Egzoz ekserjisi \dot{E}_{xe} , **Eşitlik (8)** görülen egzoz gazlarının termomekanik ekserjileri (e^{ter}) ile kimyasal ekserjilerinin (e^{kim}) toplamlarıyla egzoz kütleli çarpımına eşittir.

$$\dot{E}_{xe} = \dot{m}_e \times (e^{ter} + e^{kim}) \quad (8)$$

Egzoz gazının termomekanik ekserjisi, \bar{h}_i 'nin egzoz gazındaki i bileşenin özgül entalpisini, \bar{s}_i 'nin egzoz gazındaki i bileşenin özgül entropisini, \bar{h}_{0i} 'nin ve \bar{s}_{0i} 'nin egzoz gazındaki i bileşenin referans haldeki özgül entalpisini ve özgül entropisini, T_0 'ın referans sıcaklığını, a_i 'nin i bileşenin molar miktarını temsil ettiği **Eşitlik (9)** ile bulunabilir.

$$e^{ter} = \sum_{i=1}^n a_i \times \{(\bar{h}_i - \bar{h}_{0i}) - T_0 \times (\bar{s}_i - \bar{s}_{0i})\} \quad (9)$$

Egzoz gazının kimyasal ekserjisi, y_i^e 'nin referans çevredeki i bileşenin molar oranı, y_i^e 'nin egzoz gazındaki i

bileşenin molar oranı ve \bar{R} 'nin evrensel gaz sabiti olduğu aşağıdaki gösterilen **Eşitlik (10)** ile bulunabilir.

$$e^{kim} = \bar{R} \times T_0 \sum_{i=1}^n a_i \times \ln \frac{y_i}{y_i^e} \quad (10)$$

Isı transferi ile meydana gelen ekserji kaybı, $T_{soğ}$ 'un soğutma suyu sıcaklığı olduğu **Eşitlik (11)** ile bulunabilir.

$$\dot{E}_{xıt} = \dot{Q}_{kayıp} \times \left(1 - \frac{T_0}{T_{soğ}}\right) \quad (11)$$

Yanma sonucu yıkılan ekserji ($\dot{E}_{xyık}$), **Eşitlik (12)** yardımı ile bulunur.

$$\dot{E}_{xyık} = \dot{E}_{xf} + \dot{E}_{xıt} + \dot{E}_{xg} + \dot{E}_{xe} \quad (12)$$

Motorda üretilen toplam entropinin bulunması için **Eşitlik (13)** kullanılabilir.

$$\tau_s = \frac{\dot{E}_{xyık}}{T_0} \quad (13)$$

Motorun ekserjik verimi aşağıda verilen **Eşitlik (14)** ile bulunur.

$$\eta_{eks} = \frac{\dot{E}_{xg}}{\dot{E}_{xyakıt}} \quad (14)$$

2.3. Programın Yapısı

Yakıt olarak dizel ya da biyodizel kullanan içten yanmalı motorların enerji ve ekserji analizlerinin daha hızlı ve güvenilir olarak yapılması için hazırlanan program, Visual Basic 6.0 kullanılarak yazılmıştır. Program beş aşamadan oluşmaktadır. Kolay kullanılabilen arayüz sayesinde programın ihtiyacı olan verileri programa girilebilmekte ve son aşamada analiz sonuçları görülebilmektedir.

Programın birinci aşaması olan enerji analizi Şekil 1.'de görülebilir. Bu aşamada kullanıcı motor torku, motor devri, yakıt debisi ve yakıtın alt ısıl değeri bilgilerini girmelidir. Eğer kullanıcı bu verilerden bir ya da birden fazlasını eksik bırakırsa, hesapla ve sayfayı değiştir butonları aktif olmayacaktır. Butonların aktif hale gelmesi için tüm verilerin eksiksiz girilmesi gereklidir. Ayrıca yapılan hesaplamalar sonucunda toplam ısı kaybının eksi değerde çıkması halinde ekranda kullanıcıyı uyarıcı bir mesaj görülecektir.

Şekil 1. Enerji analizi

Programın ikinci adımını yakıtın kimyasal ekserjisinin bulunması oluşturmaktadır. Şekil 2’de görülen bu adımda yakıtın içeriğinde bulunan moleküllerin kütsel olarak birbirlerine olan oranları girilmelidir.

Şekil 2. Yakıtın kimyasal ekserjisinin bulunması

Eğer kullanıcı herhangi bir değeri eksik girerse program uyarı mesajı verecek ve sayfayı değiştir butonu pasif hale gelecektir. Sayfayı değiştir butonunun aktif hale gelebilmesi için tüm değerlerin girilmiş olması gereklidir. Yakıt oksijen ya da kükürt içermiyorsa o/c ve s/c oranları için sıfır (0) yazılmalıdır.

Egzoz gazı içerisindeki yanma ürünlerinin gerçek kütsel bulunması egzoz ekserjisinin hesaplanması için gerekli bir işlemdir. Şekil 3’te görüleceği üzere öncelikle

yakıtın yanması sonucunda ortaya çıkan emisyonlar belirlenir. Bu çalışmada egzoz gazının oksijen, karbondioksit, karbonmonoksit ve azottan oluştuğu kabul edilmiştir. Hidrokarbon, azot oksit ve azot dioksit gazlarının emisyonları çok düşük olduğundan gerçek yanma denkleminde yer almamışlardır. Denklem oluşturulurken egzoz emisyon cihazından ölçülen değerler kullanılmıştır.

Şekil 3. Egzoz gazı içerisindeki ürünlerin gerçek kütsel bulunması

Bununla birlikte program, kullanıcının isteğine bağlı olarak hidrokarbon, azot oksit ve azot dioksit gazlarının analize dahil edilmesine olanak sağlamaktadır. Yanma odasından çıkan egzoz gazının kaybı sisteme girilerek emme havası ve yakıt debilerine bağlı egzoz debisi hesaplanır.

Şekil 4’te egzoz gazlarının entalpi ve entropi değerleri görülmektedir. Dört numaralı adımda değerlerin hesaplanabilmesi için referans çevre sıcaklığının programa girilmesi gereklidir. Referans sıcaklık değeri 25 °C olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte kullanıcı isterse farklı bir referans sıcaklık değeri girebilir.

Şekil 4. Egzoz entalpi ve entropi değerlerinin hesaplanması

Üç numaralı adımda seçilen egzoz gazı bileşenlerinin entalpileri ve entropileri hesaplanırken seçilmeyen bileşenlerin entalpileri ve entropileri hesaplanmayarak pasif durumda kalacaktır. Entalpilerin ve entropilerin bulunmasında Janaf tabloları [19] kullanılmıştır. Hidrokarbonun entalpi ve entropisi Janaf tablolarında bulunmadığından hesaplama yapmak istenildiğinde bu değerler literatürden alınabilir. Ayrıca dördüncü adımda motorun soğutma suyu girilerek ısı transferi ile meydana gelen ekserji kaybı hesaplanabilir.

SONUÇ			
MOTOR TORKU Nm	MOTOR DEVRİ d/d	EFEKTİF GÜÇ kW	YAKIT DEBİSİ g/s
250	1450	37.961	2.5
ALT ISIL DEĞER kJ/kg	YAKIT ENERJİSİ kW	ISIL VERİM %	TOPLAM ISI KAYBI kW
42500	106.25	35.728	68.289
KİMYASAL EKSERJİ kW	GERİ DÖN		
113.081			
ÖZGÜL O ₂ TÜKETİMİ	ÖZGÜL CO ₂ TÜKETİMİ	ÖZGÜL CO TÜKETİMİ	ÖZGÜL NO TÜKETİMİ
550	0.5	815	
ÖZGÜL HC TÜKETİMİ	ÖZGÜL NO ₂ TÜKETİMİ	HESAPLA	
C	H	O	
14	26	0	
HAVA (g/s)	YAKIT (g/s)	EGZÖZ GAZI MİK. %	
62	2.5	98	
ÇEVRE SICAKLIĞI (K)	EGZÖZ GAZ SIC. (K)	SOĞUTMA SU. SIC. (K)	
298	700	425	
TOPLAM EGZÖZ EKSERJİSİ kW	ISI TRANSFERİ İLE ÇIKAN ISI kW		
22.71685	39.827		
ISI TRANSFERİ İLE EKSERJİ TRANSFERİ kW	YANMA SONUCU YIKILAN EKSERJİ kW		
11.901	40.502		
MOTORDA ÜRETİLEN TOPLAM ENTROPİ kW	MOTORUN EKSERJİK VERİMİ %		
0.136	33.6		

Şekil 5. Değerler ve hesaplamalar

Şekil 5.'te programın son aşaması görülmektedir. Bu aşamada programa diğer aşamalarda girilen veriler ve analiz sonuçları incelenebilir.

III. SONUÇ

Enerji ve ekserji analizlerinde, çok sayıda bileşene ihtiyaç duyulmakta ve bu bileşenlerin dahil olduğu matematiksel hesaplamalar yapılmaktadır. Bu çalışmada dizel veya biyodizel yakıtlı bir içten yanmalı motor için Visual Basic Programı kullanılarak enerji ve ekserji analizi yapabilen bir programın yapısı ve uygulaması gösterilmiştir. Programın kolay kullanımı ve etkileşimli ara yüzü sayesinde, kullanıcıların matematiksel işlemlerde hata yapma olasılıkları en aza indirilirken, hızlı ve güvenilir sonuçlar elde edilebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Ozkan, M. (2015). A Comparative Study on Energy and Exergy Analyses of a CI Engine Performed with Different Multiple Injection Strategies at Part Load: Effect of Injection Pressure. *Entropy*, 17(1): p. 244-263.
- [2] Tsatsaronis, G. (1993). Thermo-economic Analysis and Optimization of Energy-Systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(3): p. 227-257.
- [3] Gharehghani, A., Hosseini, R., Mirsalima, M. & Yusaf T. F. (2015). A comparative study on the first and second law analysis and performance characteristics of a spark ignition engine using either natural gas or gasoline. *Fuel*, 158: p. 488-493.
- [4] Jena, J. & Misra, R., D. (2014). Effect of fuel oxygen on the energetic and exergetic efficiency of a compression ignition engine fuelled separately with palm and karanja biodiesels. *Energy*, 68: p. 411-419.
- [5] Nieminen, J. ve Dincer, I. (2010). Comparative exergy analyses of gasoline and hydrogen fuelled ICEs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10): p. 5124-5132.
- [6] López, I., Quintana, C. E., Ruiz, J.J., Cruz-Peragón, F. & Dorado, M.P. (2014). Effect of the use of olive-pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: Preliminary exergy analysis. *Energy Conversion and Management*, 85: p. 227-233.
- [7] Gökalp, B., Soyhan, H. S., Saraç, H. İ., Bostan D. & Şengün. Y. (2009). Biodiesel Addition to Standard Diesel Fuels and Marine Fuels Used in a Diesel Engine: Effects on Emission Characteristics and First – and Second-Law Efficiencies. *Energy & Fuels*, 23: p. 1849-1857.
- [8] Magno, A., Mancaruso, E. & Vaglieco, B. M. (2015). Effects of a biodiesel blend on energy distribution and exhaust emissions of a small CI engine. *Energy Conversion and Management*, 96: p. 72-80.
- [9] da Costa, Y. J. R., de Lima, A. G. B., Filho, C. R. B. & Lima, L.A. (2012). *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(7): p. 4651-4660.
- [10] Kul, B. S. & Kahraman, A. (2016). Energy and Exergy Analyses of a Diesel Engine Fuelled with Biodiesel-Diesel Blends Containing 5% Bioethanol. *Entropy*, 18(11).
- [11] Ghahfarokhi, R. F., Khalilarya, S. & Ebrahimi, R. (2013). Energy and Exergy Analyses of Homogeneous Charge Compression Ignition Engine. *Thermal Science*, 17(1): p. 107-117.
- [12] Jafarmadar, S. & Mansoury, M. (2015). Exergy analysis of air injection at various loads in a natural aspirated direct injection diesel engine using multidimensional model. *Fuel*, 154: p. 123-131.
- [13] Jafarmadar, S. & Nemati, P. (2016). Exergy analysis of diesel/biodiesel combustion in a homogenous charge compression ignition (HCCI) engine using three-dimensional model. *Renewable Energy*, 99: p. 514-523.

- [14] Gümüş, M. & Atmaca, M. (2013). Energy and exergy analyses applied to a CI engine fueled with diesel and natural gas. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 35(11): p. 1017-1027.
- [15] Sayın, C., Hosöz, M., Çanakçı, M. & Kilicaslan, I. (2007). Energy and exergy analyses of a gasoline engine. *International Journal of Energy Research*, 31(3): p. 259-273.
- [16] Khaliq, A. (2015). Energy and exergy analyses of a hydrogen fuelled HCCI combustion engine combined with organic Rankine cycle. *International Journal of Exergy*, 17(2): p. 240-265.
- [17] Javaheri, A., Esfahanian, V., Salavati-Zadeh, A. & Darzi, M. (2014). Energetic and exergetic analyses of a variable compression ratio spark ignition gas engine. *Energy Conversion and Management*, 88: p. 739-748.
- [18] Kotas, T.J. (1986). Exergy Method of Thermal and Chemical-Plant Analysis. *Chemical Engineering Research & Design*, 64(3): p. 212-229.
- [19] Çengel, Y. & M. A. Boles. (2012). Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik. İstanbul: Güven Bilimsel. 946.

Kenevir Dokuma Kumaşa Enzimatik Ön İşlemlerin Etkisi

Effect of Enzymatic Pre-treatments on Hemp Woven Fabrics

Burcu YILMAZ ŞAHİNBAŞKAN 

Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul/Türkiye

Öz

Kenevir lifi tarih boyunca tekstil materyallerinde doğal elyaf olarak kullanılmış, zaman içinde önemini kaybetmiştir. Ancak son yıllarda, tekstilde biyobozunurluğun ve sürdürülebilirliğin önem kazanması ile alternatif doğal liflerin önemi de oldukça artmıştır. Kenevir bitkisinin kontrollü ekiminin serbest bırakılması ile bu lifin tekstilde kullanım olanakları yeniden araştırılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, kenevir dokuma kumaşın enzimlerle ön işlem olanakları araştırılmıştır. NaOH, H₂O₂ ve α-amilaz, pektinaz, lakkaz enzimleri uygulanarak üç farklı yöntemle göre ön terbiye sonrası kumaş performans özellikleri karşılaştırılmıştır. Yöntem 1’de amilaz ile haşılı sökülen kumaş, NaOH ile hidrofilleştirilip ardından H₂O₂ ile ağartılmıştır. Yöntem 2’de haşılı sökülen kumaş, pektinazla hidrofilleştirilip ardından H₂O₂ ile ağartılmıştır. Yöntem 3’de kumaş, Yöntem 2’ye göre hidrofilleştirilip ardından lakkazla işleme tabi tutulmuştur. Kumaşların hidrofiliteleri, renk koordinatları, sarılık indeksleri, mukavemetleri, uzamaları ve buruşmazlık açıları değerlendirilmiştir. En iyi hidrofiliteli (1,46 s) Yöntem 2 sonrası elde edilmiştir. Enzimatik işlemler sonrası, renklendirme öncesi uygun kumaş zemin renginin elde edilebilmesi için optimizasyon gerekliliği ortaya çıkmıştır. İşlemler kumaşların kopma mukavemetinde ve uzamasında önemli bir değişim meydana getirmemiştir. Yöntem 1’e göre işlem gören kumaşların en yüksek buruşmazlık açısına (78°) sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak kenevir elyafın yakın gelecekte önemini tekrar artacağı ve endüstriyel tekstil uygulamalarında kullanım potansiyelinin olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Kenevir, Dokuma kumaş, Enzim, Ön işlem, Sürdürülebilirlik.

Abstract

Hemp fibre was used as a natural fiber for textiles in ancient times and lost its importance over time. In recent years, due to the importance of biodegradability and sustainability, the importance of alternative natural fibers has also increased. The use of hemp as a textile fiber has been re-investigated with the release of controlled cultivation of cannabis plants. In this work, treatment possibilities of hemp woven fabrics with enzymes were investigated. Performance of treated fabrics by three different methods with NaOH, H₂O₂ and α-amylase, pectinase, laccase enzymes was compared. In Method 1, desized fabric with amylase was scoured with NaOH and then bleached with H₂O₂. In Method 2, desized fabric was scoured with pectinase and bleached with H₂O₂. In Method 3, scoured fabric by Method 2 was treated with laccase. Hydrophilicity, colour coordinates, yellowness index, tensile strength, elongation and wrinkle recovery of all woven were evaluated. The highest hydrophilicity (1,46 s) was obtained by Method 2. The optimization of the process was necessary for coloration in light colours. Treatments did not cause a significant change in strength and elongation of fabrics. The highest recovery angle (78°) was obtained by Method 1. Finally, hemp has potential to use for industrial applications.

Keywords: Hemp, Woven fabric, Enzyme, Pre-treatment, Sustainability

I. GİRİŞ

Kenevir, insanlık tarihi boyunca yetiştirilen ilk kültür bitkilerinden olup sapsızdan lif, tohumlarından ise yağ elde edilmektedir. Isırgangilere yakın, cannabaceae familyasına mensuptur. Cannabis sativa ve canabis indica olmak üzere iki türü bulunmaktadır. Cannabis sativa lif üretimi için kullanılırken, canabis indica narkotik özellikleri nedeni ile dünya çapında yasaklanmıştır [1-3].

Kenevirin ana vatanı Orta Asya olarak kabul edilmiştir. Tarihi kaynaklar incelendiğinde M.Ö. 2800 yıllarında Çin’de kenevir bitkisinin tarımının yapılmış olduğu ve lifinin kullanıldığı görülmektedir. Gerçekleştirilmiş arkeolojik kazılar sonrası

ise M.Ö. 8000 yıllarında kenevirden üretilmiş kumaş kalınlıklarına rastlanmıştır. Kenevirden elde edilen tekstiller 19. yy'nın sonlarına kadar önemini koruyarak ülkelerin ekonomilerini şekillendirmiş, ancak 20. yy'da gelişen teknolojiyle beraber pamuk lifinden daha ince ipliklerin elde edilmesi, daha hafif kumaşların üretimine geçilmesi ile önemini kaybetmeye başlamıştır. Yine aynı yüzyıl ilk çeyreğinde esrar karşıtı yasaların çıkarılması ile kenevir tarımı büyük sekteye uğramıştır. Sanayi devrimine paralel olarak sentetik liflerin üretiminin başlaması da kenevir tekstillerin eski değerinin yitirmesinin bir başka sebebi olmuştur [2-3].

Son yıllarda doğal, biyobozunur ve sürdürülebilir materyallerin oldukça önem kazanmaya başlamasıyla, kenevir lifi de, petrol türevi sentetik liflerle karşılaştırıldığında, yüksek ekolojik özellikleri ve organik üretim potansiyeli ile ön plana çıkmıştır [1-4]. Ekolojik bilincin artması ve sürdürülebilirliğin büyük önem kazanması ile dünyada ve ülkemizde kenevir lifi üretiminde önemli miktarda artış göze çarpmaktadır. Kenevir bitkisi yetiştirilmesi esnasında pamuk ve ketenden farklı olarak gübre ve tarım ilacına ihtiyaç duymadığından, sürdürülebilir ve çevre dostu olarak üretilebilmektedir [1-3]. Günümüz itibarıyla ülkemizde Amasya, Antalya, Bartın, Burdur, Çorum, İzmir, Kastamonu, Kayseri, Karabük, Kütahya, Malatya, Ordu, Rize, Samsun, Sinop, Tokat, Uşak, Şanlıurfa, Yozgat ve Zonguldak olmak üzere 20 ilde izne ve denetime bağlı olarak endüstriyel kenevir yetiştiriciliği yapılabilmektedir. Çeşitli araştırmalar ve projeler kapsamında kenevirden üretilen tekstil ürünlerinin geliştirilmesi, katma değeri yüksek ürünler elde edilmesi ve üretimin sürdürülebilmesi konusunda çalışmalar devam etmektedir [2,3].

Gömlek, pantolon, etek vb. iç/dış giyim ürünleri, havlu, perde, halı, döşemelik kumaş vb. ev tekstil ürünleri, şapka, çanta, cüzdan vb. aksesuarlar %100 kenevir lifinden ve/veya kenevir lifi ile farklı oranlarda çeşitli liflerin karışımları ile üretilebilmektedir. Ayrıca kompozit malzeme üretiminde de kenevir lifi kullanılabilir olup, son yıllarda otomotiv sektöründe çeşitli kompozit malzemeler olarak ve inşaat sektöründe izolasyon malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır [1-6].

Doğal bir selülozik lif olan kenevir, yapısından selülozun yanı sıra hemiselüloz, lignin ve pektin gibi safsızlıklar içermektedir. Lignin, selülozdan sonra ikinci en çok bulunan biyopolimerdir. Bu biyopolimer liflerin reaktivitesini artırırken, life sert bir tutum vermektedir. Kenevir elyafı, 20±2 °C, %65 bağıl nemde %12 nem almaktadır [2].

Kenevir lifleri yüksek mukavemet, yüksek nem çekme, nefes alabilirlik kabiliyeti, boncuklanma oluşturmama, anti bakteriyellik, UV koruma, anti alerjik ve iyi elektrotatik özellik göstermesi ile katma değeri yüksek ürünlerin

üretiminde tercih edilmektedir [2,3,6]. Bu liflerin yüzey özellikleri alkali işlemler ile geliştirilebilmektedir. % 6 Sodyum hidroksit ile 40 °C'de 24 saat, 1/20 oranında işlem gören kenevir lifi, kullanıldığı kompozit yapının mukavemetini yaklaşık %20 oranında arttırmaktadır [7]. Tekstil elyafının yüzey özelliklerini geliştirmek amacı ile uygulanabilecek bir diğer alkali madde olan sodyum karbonatla gerçekleştirilen işlemlerle, kenevirin selüloz oranında herhangi bir kayıp olmadan yapısındaki safsızlıklar giderilerek, %15-17 oranında ağırlık kayıpları ile yüzey modifikasyonu sağlanmıştır. Sonrasında sodyum karbonat ile işlem görmüş kenevir ile yüksek performansta kompozit malzemeler geliştirilmiştir [8]. Yine farklı kompozit malzemelerin geliştirilmesi için gerçekleştirilen bir diğer araştırmada kenevir elyafı lakkaz enzimi ile ön işleme tabi tutulmuştur. Enzimatik işlem sonrası termal ve mukavemet özelliklerinde önemli artışların meydana geldiği rapor edilmiştir [9].

Bu deneysel çalışmada, %100 kenevir dokuma kumaşa boyama ve/veya baskı işlemleri öncesi uygulanabilecek hasıl sökme, hidrofilleştirme ve ağartma olmak üzere bir dizi ön terbiye işlemi uygulanmıştır. Ön terbiye işlemi sonrasında kumaşların hidrofiliteleri, renk koordinatları, sarılık indeksleri, kopma mukavemeti ve uzama (%) test sonuçları ile buruşmazlık açısı tayini sonrası performansları değerlendirilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal ve Kimyasal Maddeler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, Nm 4 kenevir ipliklerinden bezayağı dokunmuş %100 kenevir ham kumaş kullanılmıştır. Uygulamalarda, ham kumaştan hazırlanan 5 g ağırlığında örnekler ile çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler, maddelerin ticari isimleri ve üretici firmaları Tablo 1'de özetlenmiştir.

Islatıcı olarak kullanılan Uniwett HGA; hızlı ıslatma, yıkama, emülsifiye ve dispersiyon gücüne sahiptir. Alkaliye dayanıklı olması ve köpük yapmaması nedeniyle her türlü elyafın ön işlemlerinde kullanılabilir. Hidrojen peroksit ile tekstil materyalinin ağartılması sırasında, hidrojen peroksidin parçalanmasını azaltarak stabilize eden, organik bileşiklerden oluşmuş bir tekstil yardımcı kimyasalıdır.

Aquazym Ultra 1200 L; hasıl sökme işlemi için kullanılan, düşük sıcaklıkta etkin α -amilaz enzimidir. Bu enzim için optimum çalışma şartları, pH 6-7, 0,25-1,3 g/L enzim miktarı, 30-70 °C sıcaklık aralığında, 20-60 dakika olarak önerilmektedir. Aquazym Ultra 1200 L kumaş üzerindeki nişasta hasılını elyafa zarar vermeden hidroliz ederek

çözebilmekte ve dektirine dönüştürmektedir. Güçlü etkisi ve yüksek stabilizitesi sayesinde çeşitli haşıl sökme makineleri ve işlemleri ile uyum göstermektedir.

Scourzym L; 50-60 °C sıcaklık aralığında kullanılan, pH 8-9 iken aktif olan bir pektinaz enzimidir. Novalite IIS; pH 4,5-5,5 aralığında, 45-55 °C sıcaklıkta, 25-35 dakikada, %1-2 konsantrasyonda kullanıldığında etkili sonuçlar sağlayan bir lakkaz enzimidir.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Madde	Ticari İsim	Üretici Firma
Sodyum hidroksit (NaOH)	-	Merck
Hidrojen peroksit, %35 (H ₂ O ₂)	-	Merck
Sodyum klorür (NaCl)	-	Merck
Kalsiyum klorür (CaCl ₂ ·2H ₂ O)	-	Panreac Quimica Sa
Asetik asit, %100	-	Merck
Islatıcı	Uniwet HGA	Alfa Kimya
Organik stabilizatör	Prestogen P	BASF
Sabunlama maddesi	Perlavin OSV	Dr.Petry
Amilaz enzimi	Aquazym ultra 1200 L	Novozymes
Pektinaz enzimi	Scourzym L	Novozymes
Lakkaz enzimi	Novalite IIS	Novozymes

2.2. Ön İşlemler

%100 kenevir dokuma kumaş numunlerine, Yöntem 1, 2 ve 3 olmak üzere isimlendirilen üç farklı yöntemle göre bir dizi ön işlem uygulanmıştır. Yöntem 1’de numuneler enzimatik olarak haşıl sökme işlemine uygulandıktan sonra sodyum

hidroksitle hidrofilleştirilmiş, ardından hidrojen peroksit ile ağartılmıştır. Yöntem 2’de enzimatik olarak haşıl sökülen kumaş numuneleri pektinaz enzimi ile hidrofilleştirilmiş, Yöntem 1 ile aynı şartlarda hidrojen peroksit ile ağartılmıştır. Yöntem 3’de ise Yöntem 2’de uygulanan şekilde enzimatik olarak haşıl sökülen ve yine enzimatik olarak hidrofilleştirilen kumaş numuneleri lakkaz enzimi ile işleme tabi tutulmuştur. Tüm yöntemlerde uygulanan kimyasal maddelerin miktarları, uygulama sıcaklık ve zamanları, her bir işlem adımı sonrası uygulanan yıkama ve kurutma koşulları Tablo 2’de sunulmuştur.

2.3. Kullanılan Teçhizat, Standartlar ve Test Metotları

Tüm kumaş numunelerinin hidrofiliteleri AATCC-79-2007 standardına göre ölçülmüştür. K/S değerleri, CIELab renk koordinatları, ve sarılık indeksleri X-rite Ci6xBT taşınabilir spektrofotometresi ile D₆₅ gün ışığı altında, 10° standart gözlemci ile gerçekleştirilen ölçümler yardımı ile hesaplanmıştır. Uygulamalar sonucunda farklı yöntemlere göre ön işlem gören kumaş numunlerinin ipliklerine ait kopma mukavemeti ve % uzama oranları ‘Instron 4411’ marka ve modelde iplik mukavemeti ölçme cihazı ile, TS 245 EN ISO 2062 standardına göre incelenmiştir. Ölçümler sırasında çene kuvveti 5 kgf, çeneler arası mesafe 250 mm ve çene hızı 250 mm/dak olarak alınmıştır. Her bir test, kumaşın atkı ve çözgü yönü aynı iplik olmasından dolayı, ham ve işlem görmüş kumaş numunlerinin çözgü yönünden sökülen ipliklere beş tekrarlı uygulanmıştır. Buruşmazlık açısı ise, AATCC 66-2003 (Dokuma Kumaşlarda Buruşmazlık Açısı Ölçümü) standardına göre James H.Heal marka Buruşmazlık Açısı Ölçüm Cihazı ile tayin edilmiştir.

Tablo 2. Uygulama yöntemleri

Yöntemler	İşlemler	Uygulama Miktarları	Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	Yıkama Koşulları ^a	Kurutma Koşulları
Yöntem 1	Haşıl Sökme	1 g/L ıslatıcı 1 g/L α-amilaz enzimi 0,5 g/L CaCl ₂ ·2H ₂ O 6 g/L NaCl	65	60	Yıkama 1	Oda koşulları
	Hidrofilleştirme	0,2 mL/L ıslatıcı 10 g/L NaOH	95	60	Yıkama 2	Oda koşulları
	Ağartma	0,2 mL/L ıslatıcı 11,4 mL/L H ₂ O ₂ (% 35) 1 g/L NaOH 2 g/L Organik stabilizatör	80	45	Yıkama 3	Oda koşulları

Yöntem 2	Haşıl Sökme	1 g/L ıslatıcı 1 g/L α -amilaz enzimi 0,5 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g/L NaCl	65	60	Yıkama 1	Oda koşulları
	Hidrofilleştirme	0,2 mL/L ıslatıcı %1,8 (e.a.ü.) ^b pektinaz enzimi	55	30	Yıkama 1	Oda koşulları
	Ağartma	0,2 mL/L ıslatıcı 11,4 mL/L H_2O_2 (% 35) 1 g/L NaOH 2 g/L Organik stabilizatör	80	45	Yıkama 3	Oda koşulları
Yöntem 3	Haşıl Sökme	1 g/L ıslatıcı 1 g/L α -amilaz enzimi 0,5 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g/L NaCl	65	60	Yıkama 1	Oda koşulları
	Hidrofilleştirme	0,2 mL/L ıslatıcı %1,8 (e.a.ü.) pektinaz enzimi	55	30	Yıkama 1	Oda koşulları
	Ağartma	0,2 mL/L ıslatıcı % 0,5 (e.a.ü.) lakkaz enzimi	55	40	Yıkama 1	Oda koşulları

^a Yıkama 1: Uygulama yapılan kumaş numuneleri 80 °C sıcaklıkta 10 dakika yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

Yıkama 2: Uygulama yapılan kumaş numuneleri 80 °C sıcaklıkta 10 dakika, ardından 50 °C sıcaklıkta 10 dakika ve son olarak soğuk suda

10 dakika olmak üzere üç adımlı yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

Yıkama 3: Uygulama yapılan kumaş numuneleri 70 °C sıcaklıkta iki kez 10'ar dakika yıkanmış, asetik asit ile nötralize edilmiş, 1 g/L

Perlavin OSV ile kaynar sabunlanmış, 70 °C sıcaklıkta ikişer kez daha 10'ar dakika yıkanmış ve son olarak soğuk su ile taşar durulanmıştır.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

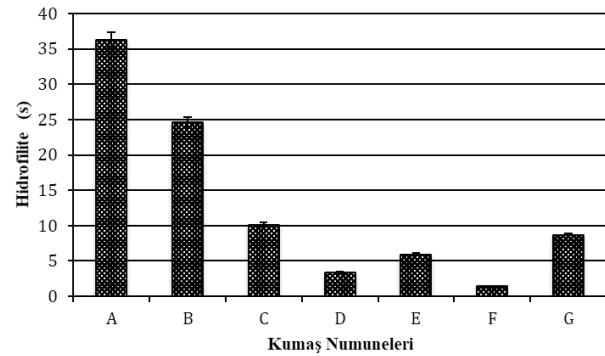
Her üç yönteme göre ön işlem gören kenevir kumaşların hidrofiliteleri, kopma mukavemetleri ve buruşmazlık açıları test edilmiş, renk ölçümleri gerçekleştirilmiş ve % uzama değerleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen testler, ölçümler ve hesaplamalar ham kumaştan başlamak üzere her bir işlem adımında uygulanmış ve kumaş numuneleri Tablo 3'de görüldüğü şekilde kodlanmıştır.

Tablo 3. Kumaş numunelerine ait kodlar

Kumaş Numunesi	Kod
Ham Kumaş	A
Haşılı Sökülmüş Kumaş	B
NaOH ile Hidrofilleştirilmiş Kumaş	C
NaOH ile Hidrofilleştirme Sonrası H_2O_2 ile Ağartılmış Kumaş	D
Pektinaz ile Hidrofilleştirilmiş Kumaş	E
Pektinaz ile Hidrofilleştirilme Sonrası H_2O_2 ile Ağartılmış Kumaş	F
Pektinaz ile Hidrofilleştirilme Sonrası Lakkaz Enzimiyle İşlem Görmüş Kumaş	G

3.1. Hidrofilite Test Sonuçları

Ham ve işlem görmüş kenevir kumaş numunelerine uygulanan hidrofilite testi sonucu elde edilen değerler Şekil 1'de görülmektedir.

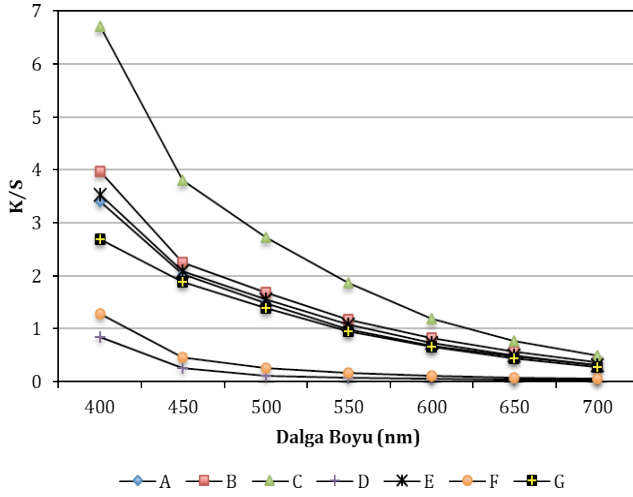


Şekil 1. Hidrofilite test sonuçları

Uygulanan tüm ön işlemler sonrasında numuneler ham kumaş ile karşılaştırıldığında hidrofilitte artışı söz konusudur. Kenevir kumaş numunesini pektinaz enzimi ile hidrofilleştirilmenin sodyum hidroksit ile hidrofilleştirmeden daha etkili olduğu Şekil 1'de açıkça görülmektedir. Hidrofilitesi en yüksek kenevir kumaşlar hidrofilleştirme işleminden sonra hidrojen peroksit ile ağartılmıştır. Lakkaz enzimi ile gerçekleştirilen uygulama sonrasında ise sodyum hidroksit ile hidrofilleştirmeden daha etkili fakat pektinaz enzimi ile hidrofilleştirilen ve hidrofilleştirme işlemleri sonrasında hidrojen peroksit ile ağartılan numunelerden daha düşük hidrofilitte sonuçları elde edilmiştir.

3.2. Renk Ölçümü Sonuçları

Kenevir kumaşlara ait spektrofotometrik ölçüm yolu ile elde edilen K/S, CIELab renk koordinatları ve sarılık indeksleri Şekil 2 ve Tablo 4’de sunulmuştur.



Şekil 2. Kenevir kumaş numunelerine ait K/S değerleri

Ham kenevir kumaşın rengi oldukça koyudur. Gerçekleştirilen enzimatik haşıl sökme işlemi kumaş numunelerinin renginde önemli bir değişime sebep olmamıştır. Sodyum hidroksit ile hidrofilleştirme işlemi ise kenevir kumaşın rengini daha da koyulaştırmıştır. Hidrojen peroksit ile ağartma sonrası kumaş zemin renklerinde olumlu yönde değişim meydana gelmiştir. Ancak bu ağartma işlemi sonrasında kumaş zemin renkleri beyaz değil açık sarı olarak elde edilmiştir. Lakkaz ile enzimatik işlem ise kumaş zemin renginde değişikliğe sebep olmamıştır. Diğer bir ifade ile Yöntem 3 sonrası kenevir kumaşın zemin rengi ham kenevir kumaş ile neredeyse aynıdır.

Renk ölçümü sonucu elde edilen bulgular, %100 kenevir dokuma kumaşa uygulanan her üç ön işlem yöntemi sonucunda ortaya çıkan zemin rengin açık tonlarda boyama/baskı ile renklendirmeye uygun olmadığını göstermektedir. Ancak koyu renklerde boyanacak/basılacak kenevir kumaşların ön işlemlerinde her üç yönteminde tercih edilerek uygulanabileceği görülmektedir.

3.3. Kopma Mukavemeti Test Sonuçları

Kenevir kumaşların çözgü yönündeki ipliklerinden sökülerek hazırlanan numunelerin kopma mukavemeti testi ve % uzama sonuçları Tablo 5’de verilmektedir.

Tablo 4. Kumaş numunelerine ait CIELab renk koordinatları ve sarılık indeksleri (YI98)

Kumaş Numuneleri	L*	a*	b*	C*	h°	Sarılık İndeksi (YI98)
A	59,14	6,97	18,49	19,76	69,35	53,73
B	56,92	6,84	17,49	18,78	68,64	52,90
C	50,40	9,47	19,79	21,94	64,43	66,22
D	86,08	-1,11	17,95	17,98	93,54	33,10
E	58,10	7,46	17,62	19,13	67,05	53,17
F	80,02	1,66	18,41	18,48	84,85	38,24
G	59,84	7,12	17,77	19,14	68,17	52,08

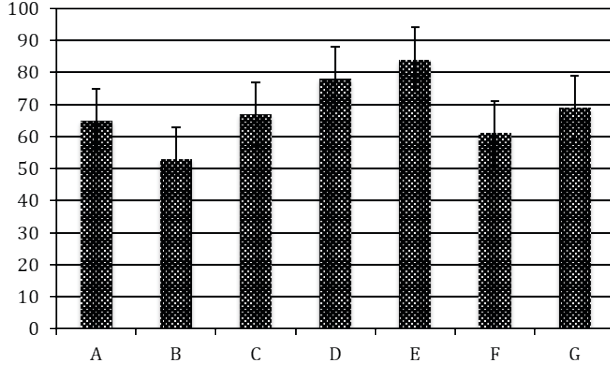
Tablo 5. Kumaş numunelerine ait kopma mukavemeti ve uzama (%) test sonuçları

Kumaşlar Numuneleri	Kopma Mukavemeti (cN/tex)	Uzama (%)
A	9,13	4,23
B	7,61	4,56
C	9,81	6,01
D	4,23	4,97
E	8,03	4,17
F	7,76	4,00
G	7,66	4,53

Yöntem 2’ye ön işlem gören numunelerin en düşük kopma mukavemetine (4,23) sahip olduğu görülmektedir. Bu yöntemde enzimatik haşıl sökme sonrası sodyum hidroksit ile işlem gören kumaşlar ardından hidrojen peroksit ile ağartıldığında kopma mukavemeti sonucunda bu düşme beklenen bir sonuçtur. Yöntem 3’e göre enzimatik işlem gören kumaş numunelerinin ipliklerine ait kopma mukavemeti (7,66 cN/tex) ve % uzama (% 4,53) değerlerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Enzimatik işlemlerin daha ılıman şartlarda uygulanıyor olması nedeni ile beklenen lif hasarının az olması elde edilen bu sonuç ile örtüşmektedir.

3.4. Buruşmazlık Testi Sonuçları

Ham ve ön işlem görmüş kenevir kumaşlar %65 bağıl nem ve 20 ± 5 °C sıcaklıkta bir gün dinlenmeye bırakılmış, buruşmazlık açıları ölçülmüştür. Kuru buruşmazlık açısı ölçümleri hem atkı hem de çözgü yönünde gerçekleştirilmiş ve ortalamaları alınmıştır. Kumaşların atkı ve çözgü yönünde buruşmazlık açıları benzer bulunduğundan her bir kumaş için tek sonuç verilerek tüm sonuçlar Şekil 3’de sunulmuştur.



Şekil 3. Buruşmazlık açısı test sonuçları

Enzimatik haşıl sökme işlemi sonrası buruşmazlık açısı bir miktar düşmüş ancak bu işlem sonrası uygulanan hidrofilleştirme ve ağartma (78°) ile ham kumaştan (65°) daha yüksek değerlere ulaşmıştır. En yüksek buruşmazlık açısı haşılı söküldükten sonra pektinaz enzimi ile hidrofilleştirilen numunelerde elde edilmiştir. Kenevir kumaşın en yüksek buruşmazlık açısına sahip olduğu ön işlem Yöntem 1 (78°)’dir. Genel olarak her üç yöntem sonrası elde edilen numunelerin buruşmazlık açıları hem ham kumaştan hem de enzimatik haşıl sökme (53°) sonrası elde edilen sonuçlardan yüksektir.

IV. GENEL DEĞERLENDİRME

Biyobozunur ve sürdürülebilir bir lif olan kenevirden elde edilen tekstil materyallerinin renklendirme öncesi enzimatik ön işlem görmesi hidrofilite ve buruşmazlık özelliklerini geliştirmekte, mukavemet kaybını en aza indirmektedir. Ön işlemlerde gerçekleştirilecek optimizasyonlarla sarılık indeksinin düşürülüp uygun zemin renkte boyama ve/veya baskı yolu ile renklendirilecek kenevir tekstil materyallerinin elde edilmesi mümkün görülmektedir. Gelecek çalışmalarda, kenevir lifinin farklı oranlarda başka tekstil lifleri ile karıştırılması sonucu ön işlemlerin etkisinin geliştirebileceği düşünülmektedir. En eski doğal liflerden biri olan kenevirin, diğer doğal lifler gibi, önümüzdeki yakın gelecekte önemini

artacağı ve alternatif olarak endüstriyel uygulamalarda kullanım potansiyelinin var olduğu açıktır.

KAYNAKLAR

- [1] Vantreese, V.L. (2002). Hemp Support: Evolution in EU Regulation. *Journal of International Hemp Association*, 7(12), 1-23.
- [2] Gedik, G., Avinç, O.O., Yavaş, A. (2010). Kenevir Lifinin Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. *Tekstil Teknolojisi ve Elektronik Dergisi*, 4(3), 39-48. <http://tektstil.tekstil.com/kenevir-2/> Erişim Tarihi: 04.06.2018.
- [4] Gedik, G. (2010). Kenevir Liflerinden Üretilen Kumaşların Optimum Ağartma Koşullarının ve Yöntemlerinin Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [5] Mwaikambo, L.Y. & Ansell, M.P. (2002). Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute and Kapok Fibers by Alkalization. *Journal of Polymer Science*, 84, 2222-2234.
- [6] Ebskamp, M.J.M. (2002). Engineering Flax and Hemp For An Alternative to Cotton. *Trends in Biotechnology*, 20(6), 229-230.
- [7] Hu, R. & Lim J.K. (2007). Fabrication And Mechanical Properties of Completely Biodegradable Hemp Fiber Reinforced Poly(lactic Acid) Composites. *Journal of Composite Materials*, 41(13), 1655-1669.
- [8] Thomsen, A.B., Thygesen, A., Bohn, B., Nielsen, K.V., Palleisen, B. & Jorgensen, M.S. (2006). Effects of Chemical-Physical Pre-treatment Processes on Hemp Fibres For Reinforcement of Composites and For Textiles. *Industrial Crops and Products*, 24 (2), 113-118.
- [9] Ming, L. (2016). Pretreatment of Hemp Fibers For Utilization in Strong Biocomposite Materials. *Ph.D Thesis, Technical University of Denmark, Centre of Bioproses and Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering* (Supervised by Prof. A.S. Meyer).

Stress-Strength Reliability Estimation for the Type I Extreme-Value Distribution Based on Records

I.Tip Uçdeğer Dağılımından Gelen Rekor Değerler İçin Stres Dayanıklılık Modelinin Güvenilirliğinin Tahmini

Fatih KIZILASLAN 

Marmara University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Statistics, Kadıköy, 34722, İstanbul, Turkey

Abstract

In this paper, we consider the stress-strength reliability $R = P(X > Y)$ for record data when the distribution of random stress Y and strength X have the type I extreme-value distribution. First, classical inference methods, namely uniformly minimum variance unbiased estimate (UMVUE) and maximum likelihood estimate (MLE), are used for R . Second, Bayesian inference of R are considered for gamma priors assumption. When the common parameter of stress and strength variables is known, the exact Bayes estimate and Bayesian credible interval of R are obtained. Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method are used to derive the Bayes estimate and highest probability density (HPD) credible interval of R when the common parameter is unknown. Finally, Monte Carlo simulations are performed to compare the performance of the obtained estimates. A real data set about the weather temperature is analyzed to illustrate the performances of the derived estimators in the paper.

Keywords: Stress-strength model, Record values, Extreme-value distribution, Bayesian estimation.

Öz

Bu çalışmada, stres Y ve dayanıklılık X rastgele değişkenleri I. Tip uçdeğer dağılımına sahip olduğunda rekor değerler için stres dayanıklılık modelinin güvenilirliği $R = P(X > Y)$ ele alınmıştır. İlk olarak R için klasik yaklaşım yani değişmez en küçük varyanslı yansz minimum varyans tahmin edici ve en çok olabirlik tahmin edicisi kullanılmıştır. Sonra, önsellerin gamma dağılımına sahip olması varsayımı altın R için Bayes yaklaşımı ele alınmıştır. Stres ve dayanıklılık değişkenlerinin ortak parametresi biliniyorken, R nin kesin Bayes tahmin edicisi ve Bayes güven aralığı elde edilmiştir. Stres ve dayanıklılık değişkenlerinin ortak parametresi bilinmiyorken, R 'nin Bayes tahmin edicisi ve en yüksek olasılık yoğunluklu Bayes güven aralığı Markov Zinciri Monte Carlo (MCMC) metodu ile elde edilmiştir. Son olarak elde edilen tahmin edicilerin performanslarını karşılaştırmak için Monte Carlo simülasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen tahmin edicilerin performanslarını göstermek için hava sıcaklıkları ile ilgili gerçek veri seti analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Stres dayanıklılık modeli, Rekor değerler, Uçdeğer dağılımı, Bayes tahmini.

I. INTRODUCTION

In the literature, there are many lifetime distributions exist. It is known that to introduce new distributions or distribution families are also popular topic in recent years. The exponential and Weibull distributions are commonly used in many different areas and applications, see Murthy et al. [1]. The hazard rate function of the exponential distribution is constant and it is increasing or decreasing or constant for Weibull distribution. Hence, these distributions cannot be used to modelling for some data. That is why some extension and modified versions of Weibull distribution are proposed. Lai and Xie [2] introduced the new modified Weibull distribution (NMWD) with cumulative distribution function (cdf) and probability density function (pdf) are given by, respectively,

$$F(x) = 1 - \exp(-\alpha x^b e^{\lambda x}), \tag{1}$$

$$f(x) = \alpha(b + \lambda x)x^{b-1} e^{\lambda x} \exp(-\alpha x^b e^{\lambda x}) \tag{2}$$

with parameters $\alpha > 0$, $b \geq 0$ and $\lambda > 0$. When $b = 0$ in (1), the NVWD reduces to

$$F(x) = 1 - \exp(-\alpha e^{\lambda x}), -\infty < x < \infty \tag{3}$$

which is a type I extreme-value distribution and is also known as a log-gamma distribution. The pdf of type I extreme-value distribution is

$$f(x) = \alpha \lambda e^{\lambda x} \exp(-\alpha e^{\lambda x}), -\infty < x < \infty, \tag{4}$$

and it is denoted by $EV(\alpha, \lambda)$.

Let X_1, X_2, \dots be a sequence of independent and identically distributed random variables. An observation X_k is called an upper record value if its value exceeds all previous observations, i.e. $X_k > X_i$ for $k > i$. Using this analogous, the definition of lower record values can be given similarly. People are interested records such as weather records, sports records etc. in the real life. Also, records can be seen in life testing if one wants to observe only the minimum or maximum value of testing materials. The main concept of the record values was first introduced by Chandler [3]. Since then the statistical inferences of the records are considered by many researchers, for detailed references see Arnold et al. [4] and Ahsanullah and Nevzorov [5].

In the reliability literature, the probability of the random strength X of a component exceeds the random stress Y experienced by the system is called stress – strength reliability and defined as $R = P(X > Y)$. This problem was first introduced by Birnbaum [6]. Since then statistical inference of R has been considerably studied by many researchers under different distributional assumptions and data types. Kotz et al. [7] present a great review for the development of the stress-strength reliability. Some recent contributions about the statistical inferences of reliability can be found the following papers Tavirdizade and Gharehchobogh [8], Basirat et al. [9], Kızılaslan and Nadar [10], Rasethunsa and Nadar

$$L(\alpha, \beta, \lambda | \underline{r}, \underline{s}) = f(r_n) \prod_{i=1}^{n-1} \frac{f(r_i)}{1 - F(r_i)} g(s_m) \prod_{j=1}^{m-1} \frac{g(s_j)}{1 - G(s_j)}, -\infty < r_1 < \dots < r_n < \infty, -\infty < s_1 < \dots < s_m < \infty$$

where $\underline{r} = (r_1, \dots, r_n)$ and $\underline{s} = (s_1, \dots, s_m)$, f and F are the pdf and cdf of stress variables from $EV(\alpha, \lambda)$ and g and G are the pdf and cdf of strength variables from $EV(\beta, \lambda)$. Then, we have

$$L(\alpha, \beta, \lambda | \underline{r}, \underline{s}) = \alpha^n \beta^m \lambda^{n+m} e^{\lambda(\sum_{i=1}^n r_i + \sum_{j=1}^m s_j)} \exp(-\alpha e^{\lambda r_n}) \exp(-\beta e^{\lambda s_m}) \tag{6}$$

The ML estimates of α, β and λ have a closed forms and are given by

[11] and Çetinkaya and Genç [12].

In this paper, the statistical inference of reliability is considered in stress-strength setup when the underlying random variables are independent and follow the type I extreme-value distribution with parameters (β, λ) and (α, λ) , respectively. When the common parameter λ is unknown, Bayes estimate and HPD credible interval of R have been developed by using MCMC method. When the common parameter λ is known, the MLE, UMVUE and exact Bayes estimates, as well as exact confidence and Bayesian credible intervals of R are derived. In this case, we also obtain Bayes estimates using MCMC to see the performance of the exact Bayes estimate.

The paper is organized as follows. In Section 2, classical inference of R is considered for both λ is known and unknown cases. In Section 3, Bayes estimate and HPD credible interval of R are developed in exactly and approximately when the parameters have independent gamma priors. In Section 4, the performance of the obtained point estimates and intervals of R are compared by using Monte Carlo simulations. Some plots are presented to see the difference of estimates performance. Furthermore, a temperature data set is used to illustrate the findings. Finally, the paper is concluded in Section 5.

II. CLASSICAL INFERENCE OF R

When the common parameter λ is known and unknown, the ML and UMVU estimates of $R = P(X > Y)$ are obtained. Also, the exact confidence interval of R is constructed for λ is known case.

Let the strength X and stress Y be independent random variables from the type I extreme-value distribution with parameters (β, λ) and (α, λ) , respectively. Then, the stress-strength reliability is

$$R = P(X > Y) = \int_{-\infty}^{\infty} P(X > Y | Y = y) f_Y(y) dy = \frac{\beta}{\alpha + \beta}, \tag{5}$$

In this study, we assume that the stress and strength random variables follow from the type I extreme value distribution. Let R_1, \dots, R_n and S_1, \dots, S_m are independent set of upper records from $EV(\alpha, \lambda)$ and $EV(\beta, \lambda)$, respectively. Then, joint pdf of based on $(R_1, \dots, R_n, S_1, \dots, S_m)$ is obtained as using Arnold et al. [4]

$$\hat{\alpha}_{MLE} = \frac{n}{e^{\lambda MLE R_n}}, \hat{\beta}_{MLE} = \frac{m}{e^{\lambda MLE S_m}}, \hat{\lambda}_{MLE} = \frac{n+m}{\sum_{i=1}^n (R_n - R_i) + \sum_{j=1}^m (S_m - S_j)} \tag{7}$$

Then, the MLE of R , \hat{R}_{MLE} , is given by $\hat{R}_{MLE} = \hat{\beta}_{MLE} / (\hat{\beta}_{MLE} + \hat{\alpha}_{MLE})$.

If the common parameter λ is known i.e. $\lambda = \lambda_0$, we can find the distribution of $\hat{\alpha}_{MLE}$ and $\hat{\beta}_{MLE}$. It is readily obtained that $2\alpha e^{\lambda_0 R_n} \sim \chi_{2n}^2$ and $2\beta e^{\lambda_0 S_m} \sim \chi_{2m}^2$. Using simple transformations, the pdf of \hat{R}_{MLE} is derived as

$$f_{\hat{R}_{MLE}}(r) = \frac{1}{B(n,m)} \left(\frac{m\beta}{n\alpha}\right)^m \frac{\left(\frac{1-r}{r}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{m\beta(1-r)}{n\alpha r}\right)^{n+m}}, 0 < r < 1.$$

Since $F = \frac{R}{1-R} \frac{1-\hat{R}_{MLE}}{\hat{R}_{MLE}} \sim F_{2n,2m}$, the $100(1-\gamma)\%$ exact confidence interval of R is derived as

$$\left[\left[1 + F_{2n,2m}(\gamma/2) \left(\frac{1-\hat{R}_{MLE}}{\hat{R}_{MLE}}\right) \right]^{-1}, \left[1 + F_{2n,2m}(1-\gamma/2) \left(\frac{1-\hat{R}_{MLE}}{\hat{R}_{MLE}}\right) \right]^{-1} \right] \quad (8)$$

where $P(F \geq F_{2n,2m}(\frac{\gamma}{2})) = \frac{\gamma}{2}$ is the $(1 - \frac{\gamma}{2})$ th percentile points of a F distribution with $(2n, 2m)$ degrees of freedom.

Moreover, the UMVUE of R can be derived. In this case, the joint likelihood function is

$$L(\alpha, \beta | \lambda_0, \underline{r}, \underline{s}) = \lambda_0^{n+m} e^{\lambda_0(\sum_{i=1}^n r_i + \sum_{j=1}^m s_j)} \alpha^n \beta^m \exp(-\alpha e^{\lambda_0 r_n}) \exp(-\beta e^{\lambda_0 s_m})$$

and $(T_1, T_2) = (e^{\lambda_0 R_n}, e^{\lambda_0 S_m})$ are the complete sufficient

$$\begin{aligned} \hat{R}_{UMVUE} &= E(\phi(R_1, S_1) | T_1 = t_1, T_2 = t_2) = \iint_{p_1 > p_2} f_{P_1|T_1=t_1}(p_1 | t_1) f_{P_2|T_2=t_2}(p_2 | t_2) dp_1 dp_2 = \\ &\begin{cases} \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^i \binom{n-1}{i} \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^i \frac{\binom{n-1}{i}}{\binom{n+i-1}{i}} \text{ if } t_2 < t_1 \\ 1 - \sum_{j=0}^{m-1} (-1)^j \binom{m-1}{j} \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^j \frac{\binom{m-1}{j}}{\binom{m+j-1}{j}} \text{ if } t_1 \geq t_2 \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

III. BAYESIAN INFERENCE OF R

In this section, it is assumed that the parameters α, β and λ are statistically independent random variables and follow gamma priors with parameters $(a_i, b_i), i = 1, 2, 3$, respectively. If the random variable X follows gamma distribution (a, b) , i.e. by

$$\pi(\alpha, \beta, \lambda | \underline{r}, \underline{s}) = I(\underline{r}, \underline{s}) \alpha^{n+a_1-1} e^{-\alpha(b_1 + e^{\lambda_0 r_n})} \beta^{m+a_2-1} e^{-\beta(b_2 + e^{\lambda_0 s_m})} \lambda^{n+m+a_3-1} e^{-\lambda(b_3 - \sum_{i=1}^n r_i - \sum_{j=1}^m s_j)} \quad (10)$$

where $I(\underline{r}, \underline{s})$ is the normalizing constant. Then, under the squared error loss (SEL) function, the Bayes estimate of R , \hat{R}_{Bayes} , is given by

$$\hat{R}_{Bayes} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty R \pi(\alpha, \beta, \lambda | \underline{r}, \underline{s}) d\alpha d\beta d\lambda. \quad (11)$$

Since the integral in Equation (11) cannot be obtained explicitly, we use the MCMC method to obtain the point estimate and HPD credible interval of R . In the MCMC method, samples are generated from the posterior distributions and then Bayes estimates are computed by using these samples. The marginal posterior density functions of α, β and λ given data $(\underline{r}, \underline{s})$ are obtained as

$$\alpha | \lambda, \underline{r}, \underline{s} \sim \text{Gamma}(n + a_1, b_1 + e^{\lambda r_n}), \beta | \lambda, \underline{r}, \underline{s} \sim \text{Gamma}(m + a_2, b_2 + e^{\lambda s_m}) \quad (12)$$

statistics for (α, β) and follow Gamma distributions with parameters (n, α) and (m, β) , respectively. Let

$$\phi(R_1, S_1) = \begin{cases} 1 \text{ if } R_1 > S_1 \\ 0 \text{ if } R_1 \leq S_1 \end{cases}$$

where R_1 and S_1 are the first record values. Since $P_1 = e^{\lambda_0 R_1}$ and $P_2 = e^{\lambda_0 S_1}$ follow exponential distributions with means $1/\alpha$ and $1/\beta$, we can obtain that $E(\phi(R_1, S_1)) = R$. It is easily seen that the conditional distributions are derived by using Lemma 1 in Basirat et al. [13]

$$f_{P_1|T_1=t_1}(p_1 | t_1) = (n-1) \frac{1}{t_1} \left(1 - \frac{p_1}{t_1}\right)^{n-2}, 0 < p_1 < t_1$$

$$f_{P_2|T_2=t_2}(p_2 | t_2) = (m-1) \frac{1}{t_2} \left(1 - \frac{p_2}{t_2}\right)^{m-2}, 0 < p_2 < t_2$$

Then, the UMVUE of R , \hat{R}_{UMVUE} , is obtained by using Lehmann-Scheffe's Theorem

$X \sim \text{Gamma}(a, b)$, then its pdf is given as

$$f(x) = \frac{b^a}{\Gamma(a)} x^{a-1} e^{-bx}, x > 0, a, b > 0$$

We obtain the joint posterior density of α, β and λ given data $(\underline{r}, \underline{s})$ as follows

and

$$\pi(\lambda | \alpha, \beta, \underline{r}, \underline{s}) \propto \lambda^{n+m+a_3-1} e^{-\lambda(b_3 - \sum_{i=1}^n r_i - \sum_{j=1}^m s_j)} e^{-\alpha e^{\lambda r_n}} e^{-\beta e^{\lambda s_m}} \quad (13)$$

It is clear that samples from α and β are generated easily from the Gamma distributions. However, the posterior distribution of λ is not well known distribution. Normal distribution can be used to approximate the posterior density function, when it is unimodal and roughly symmetric (see Gelman et al., [14]). Since $\pi(\lambda | \alpha, \beta, \underline{r}, \underline{s})$ is log-concave function of λ , the hybrid Metropolis-Hastings and Gibbs sampling algorithm can be used in our case. In this algorithm, the Metropolis-Hastings scheme is combined with the Gibbs sampling scheme under the Gaussian proposal distribution. The following algorithm is used

Step 1. Start with initial point $\lambda^{(0)}$.

Step 2. Set $i = 1$.

Step 3. i th value of α , i.e. $\alpha^{(i)}$, is generated from $\text{Gamma}(n + a_1, b_1 + e^{\lambda^{(i-1)}r_n})$.

Step 4. i th value of β , i.e. $\beta^{(i)}$, is generated from $\text{Gamma}(m + a_2, b_2 + e^{\lambda^{(i-1)}s_m})$.

Step 5. $\lambda^{(i)}$ is generated from $\pi(\lambda|\alpha, \beta, r, s)$ using the Metropolis-Hastings algorithm under the proposal distribution $q(\lambda)$ follows $N(\lambda_{(i-1)}, 1)$. It is given as follows

- (a) Let $v = \lambda_{(i-1)}$.
- (b) w is generated from the proposal distribution q .
- (c) Let $p(v, w) = \min\left\{1, \frac{\pi(w|\alpha^{(i)}, \beta^{(i)}, r, s) q(v)}{\pi(v|\alpha^{(i)}, \beta^{(i)}, r, s) q(w)}\right\}$.
- (d) Generate u from $\text{Uniform}(0,1)$. If $u \leq p(v, w)$, then accept the proposal and set $\lambda^{(i)} = w$, otherwise set $\lambda^{(i)} = v$.

Step 6. The stress-strength reliability is computed as $R_{(i)} = \beta^{(i)} / (\beta^{(i)} + \alpha^{(i)})$.

Step 7. Set $i = i + 1$.

Step 8. Repeat Steps 2 through 7, T times and obtain the posterior

$$\hat{R}_{Exact,B} = \int_0^1 r f_R(r) dr = \begin{cases} \frac{\delta_2}{\delta_1 + \delta_2} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\right)^{\delta_2} F_{2,1}(\delta_1 + \delta_2, \delta_2 + 1; \delta_1 + \delta_2 + 1, 1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1}) & \text{if } \varphi_2 < \varphi_1 \\ \frac{\delta_2}{\delta_1 + \delta_2} \left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^{\delta_2} F_{2,1}(\delta_1 + \delta_2, \delta_1; \delta_1 + \delta_2 + 1, 1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_2}) & \text{if } \varphi_1 \leq \varphi_2 \end{cases} \quad (15)$$

where $F_{2,1}(\dots; \dots)$ is the Gauss hypergeometric function and $F_{2,1}(\alpha, \beta; \gamma, w) = \int_0^{\infty} t^{\beta-1} (1-t)^{\gamma-\beta-1} (1-ct)^{-\alpha} dt, |c| < 1$. We also use MCMC method to evaluate the Bayes estimate of R . Hence, we can compare the alternative method results with the exact results.

For the MCMC case, using the Gibbs sampling algorithm, we generate the samples of α and β from $\text{Gamma}(n + a_1, b_1 + e^{\lambda_0 r_n})$

$$\left(\left[1 + F_{2(n+a_1), 2(m+a_2)}(\gamma/2) \left(\frac{\varphi_2(n+a_1)}{\varphi_1(m+a_2)} \right) \right]^{-1}, \left[1 + F_{2(n+a_1), 2(m+a_2)}(1-\gamma/2) \left(\frac{\varphi_2(n+a_1)}{\varphi_1(m+a_2)} \right) \right]^{-1} \right) \quad (16)$$

where $F_{2(n+a_1), 2(m+a_2)}(\gamma/2)$ and $F_{2(n+a_1), 2(m+a_2)}(1-\gamma/2)$ are the $(1 - \frac{\gamma}{2})$ th and $\frac{\gamma}{2}$ th percentile points of a F distribution with $(2(n + a_1), 2(m + a_2))$ degrees of freedom.

sample $R_{(i)}, i = 1, \dots, T$.

Then, the Bayes estimate of R under the SEL function is given by

$$\hat{R}_{MCMC} = \frac{1}{T-M} \sum_{i=M+1}^T R_{(i)} \quad (14)$$

where M is the burn-in period. Using the method in Chen and Shao [15], the HPD credible interval of R is constructed by using these samples.

If the common parameter λ is known, i.e. $\lambda = \lambda_0$, then the Bayes estimate of R is derived explicitly in terms of Gauss hypergeometric function. In this case, it is assumed that α and β are statistically independent random variables and follow gamma priors with parameters $(a_i, b_i), i = 1, 2$, respectively. Then, the joint posterior density of (α, β) given data (r, s) and posterior density of R are derived as

$$\pi(\alpha, \beta | \lambda_0, r, s) = \frac{\varphi_1^{\delta_1} \varphi_2^{\delta_2}}{\Gamma(\delta_1)\Gamma(\delta_2)} \alpha^{\delta_1-1} \beta^{\delta_2-1} e^{-\alpha\varphi_1} e^{-\beta\varphi_2}$$

and

$$f_R(r) = \frac{\varphi_1^{\delta_1} \varphi_2^{\delta_2}}{\text{Beta}(\delta_1, \delta_2)} \frac{r^{\delta_2-1} (1-r)^{\delta_1-1}}{(r\varphi_2 + (1-r)\varphi_1)^{\delta_1+\delta_2}}, 0 < r < 1$$

where $\delta_1 = n + a_1, \delta_2 = m + a_2, \varphi_1 = b_1 + e^{\lambda_0 r_n}$ and $\varphi_2 = b_2 + e^{\lambda_0 s_m}$. Under the SEL function, the exact Bayes estimate of $R, \hat{R}_{Exact,B}$, is obtained as

and $\text{Gamma}(m + a_2, b_2 + e^{\lambda_0 s_m})$. Then, Bayes estimate and HPD credible interval of R are computed similar to λ is unknown case.

Moreover, we can easily obtain the Bayesian credible interval of R using the relations $2\varphi_1\alpha | \lambda_0, r \sim \chi_{2(n+a_1)}^2$ and $2\varphi_2\beta | \lambda_0, s \sim \chi_{2(m+a_2)}^2$. Then, we have $\frac{2\varphi_1\alpha | \lambda_0, r / 2(n+a_1)}{2\varphi_2\beta | \lambda_0, s / 2(m+a_2)} \sim F_{2(n+a_1), 2(m+a_2)}$. Hence, the $100(1 - \gamma)\%$ Bayesian credible interval for R is obtained as

IV. SIMULATION STUDY

In this section, some numerical results are presented for the obtained estimates of type I extreme-value distribution based on upper records. The MSEs of the classic estimates (i.e. MLE and UMVUE) and estimated risks (ERs) of Bayesian estimate are listed in tables. The performance of the point estimates is compared by using MSE and ER values. The confidence and credible intervals and their corresponding coverage probabilities (cps) are also listed in tables. The performance of the interval estimates is compared by using average lengths and cps. When θ is estimated by $\hat{\theta}$, the ER of θ under the SEL function is given by $ER(\theta) = \sum_{i=1}^N (\hat{\theta}_i - \theta_i)^2 / N$. All the simulations results are based 2500 replications.

For the common parameter λ is known ($\lambda = 3$), the ML, UMVU and Bayes estimates of R and their MSEs and ERs are given by using Equations (5), (7), (9) and (15) in Table 1. The point and interval estimates are evaluated for $R = 0.2308, 0.6000$ and 0.9231 when $(\alpha, \beta) = (5, 1.5), (8, 12)$ and $(2, 24)$, respectively. In the Bayesian case, Prior 1: $(a_1, b_1) = (5, 1), (a_2, b_2) = (3, 2)$, Prior 2: $(a_1, b_1) = (5, 1), (a_2, b_2) = (3, 2)$ and Prior 3: $(a_1, b_1) = (1, 2), (a_2, b_2) = (6, 1/4)$ are used for $R = 0.2308, 0.6000$ and 0.9231 , respectively. In the MCMC case, 5000 samples are generated for each step and using these samples Bayes estimate and HPD credible interval of R are computed. The Bayesian credible interval of R is also computed by using Equation (16). From Table 1, we observe that when R approaches to tails, the MLE and UMVUE have similar performance. When R is around 0.5, the MLE has good performance with respect to UMVUE. The ERs of Bayes estimates has smaller than that of MLE and UMVUE in all cases. The estimate and ER

of Bayes estimate which is obtained by using MCMC method are very close to the exact Bayes estimate. The average lengths of the HPD credible intervals are smaller than other intervals but its cp values are close to nominal value as the sample size increases. However, the exact confidence intervals can be preferable to the other intervals with respect to the cp values.

Moreover, some graphs of R vs MSEs and ERs (for exact Bayes estimate) and R vs Biases are presented in Figures (1)-(6) to see the performance of the obtained estimates when $\lambda = 2$. These graphs are plotted based on the ML, UMVU and exact Bayes estimates of R for $(n, m) = (5, 5), (5, 8), (8, 8), (10, 12), (12, 8)$ and $(15, 12)$. In these figures, the true values of R are taken from 0.0476 to 0.9921 and Monte Carlo simulation is carried for each R value based on 2500 replications. As the sample size increases, the MSEs, ERs and Biases of the estimates decrease. When R is near to tails, the MSEs, ERs and Biases of the estimates are small. However, these values are large, when R is near to 0.5. The ERs of the Bayes estimates are smaller than that of MLE and UMVUE in all cases. In addition, the MLE has good performance with respect to UMVUE when R is around 0.5 and their performances are similar when R is near to tails. The similar outcomes are also observed in Table 1.

For the common parameter λ is unknown, the ML and Bayes estimates using MCMC method and their MSE and ERs are tabulated in Table 2. The point and interval estimates are evaluated for $R = 0.2500, 0.4444, 0.6250$ and 0.9000 when $(\alpha, \beta, \lambda) = (12, 4, 4), (5, 4, 3), (3, 5, 2)$ and $(0.5, 4.5, 2.5)$, respectively. In the Bayesian case, Prior 4:

Table 1. Estimates of R when $\lambda = 3$ (Note: 1st row estimates (interval), 2nd row MSE or ER (length/cp))

(n, m)	R	\hat{R}_{MLE}	\hat{R}_{UMVUE}	$\hat{R}_{Exact,B}$	\hat{R}_{MCMC}	Exact C.I.	Bayesian C.I.	HPD C.I.
(5,5)	0.2308	0.2481	0.2294	0.2456	0.2457	(0.0875,0.5229)	(0.1058,0.4371)	(0.0933,0.4151)
		0.0141	0.0147	0.0039	0.0039	0.4357/0.9528	0.3313/0.9964	0.3218/0.9928
(8,8)		0.2419	0.2301	0.2433	0.2433	(0.1071,0.4550)	(0.1200,0.4064)	(0.1101,0.3897)
		0.0085	0.0087	0.0036	0.0036	0.3479/0.9508	0.2864/0.9876	0.2796/0.9828
(10,10)		0.2400	0.2305	0.2422	0.2423	(0.1162,0.4284)	(0.1269,0.3920)	(0.1182,0.3777)
		0.0066	0.0067	0.0033	0.0033	0.3122/0.9540	0.2651/0.9828	0.2595/0.9740
(12,12)		0.2371	0.2291	0.2400	0.2399	(0.1226,0.4068)	(0.1318,0.3789)	(0.1237,0.3659)
		0.0054	0.0055	0.0030	0.0030	0.2843/0.9544	0.2471/0.9764	0.2422/0.9700
(15,15)		0.2353	0.2289	0.2384	0.2384	(0.1309,0.3846)	(0.1384,0.3646)	(0.1315,0.3537)
		0.0045	0.0045	0.0027	0.0027	0.2537/0.9504	0.2263/0.9764	0.2223/0.9700
(5,5)	0.6000	0.5884	0.5970	0.5919	0.5919	(0.302,0.8273)	(0.3807,0.7840)	(0.3892,0.7888)
		0.0221	0.0262	0.0050	0.0050	0.5253/0.9424	0.4032/0.9960	0.3996/0.9932
(8,8)		0.5913	0.5968	0.5923	0.5923	(0.3572,0.7915)	(0.4066,0.7624)	(0.4133,0.7663)
		0.0139	0.0155	0.0049	0.0049	0.4343/0.9496	0.3558/0.9912	0.3529/0.9856
(10,10)		0.6003	0.6051	0.5979	0.5978	(0.3887,0.7810)	(0.4249,0.7560)	(0.4313,0.7598)
		0.0111	0.0121	0.0046	0.0046	0.3923/0.9480	0.3311/0.9884	0.3285/0.9820
(12,12)		0.5939	0.5977	0.5936	0.5936	(0.3996,0.7633)	(0.4307,0.7438)	(0.4362,0.7469)
		0.0094	0.0101	0.0044	0.0044	0.3637/0.9524	0.3130/0.9844	0.3107/0.9788
(15,15)		0.5945	0.5976	0.5941	0.5942	(0.4196,0.7488)	(0.4437,0.7334)	(0.4486,0.7863)

		0.0073	0.0077	0.0039	0.0039	0.3292/0.9576	0.2898/0.9836	0.2877/0.9744
(5,5)	0.9231	0.9078	0.9214	0.9400	0.9400	(0.7410,0.9725)	(0.8675,0.9809)	(0.8817,0.9864)
		0.0036	0.0028	0.0006	0.0006	0.2316/0.9468	0.1133/0.9624	0.1047/0.9192
(8,8)		0.9159	0.9239	0.9353	0.9353	(0.8026,0.9673)	(0.8718,0.9741)	(0.8827,0.9791)
		0.0017	0.0015	0.0005	0.0005	0.1647/0.9568	0.1023/0.9648	0.0964/0.9196
(10,10)		0.9167	0.9230	0.9327	0.9327	(0.8201,0.9641)	(0.8734,0.9705)	(0.8829,0.9750)
		0.0013	0.0012	0.0004	0.0004	0.1440/0.9520	0.0971/0.9676	0.0922/0.9336
(12,12)		0.9184	0.9236	0.9316	0.9316	(0.8344,0.9620)	(0.8762,0.9678)	(0.8845,0.9720)
		0.0011	0.0010	0.0004	0.0004	0.1276/0.9468	0.0916/0.9644	0.0875/0.9372
(15,15)		0.9185	0.9227	0.9294	0.9294	(0.8460,0.9588)	(0.8782,0.9641)	(0.8853,0.9679)
		0.0008	0.0007	0.0004	0.0004	0.1128/0.9512	0.0859/0.9624	0.0826/0.9324

Table 2. Estimates of R when λ is unknown (Note: 1st row estimates (interval), 2nd row MSE or ER (length/cp))

(n, m)	R	\hat{R}_{MLE}	\hat{R}_{MCMC}	HPD C.I.	R	\hat{R}_{MLE}	\hat{R}_{MCMC}	HPD C.I.
(5,5)	0.2500	0.2226	0.2805	(0.1391,0.4335	0.6250	0.6478	0.6255	(0.4130,0.8273)
		0.0238	0.0025	0.2944/0.9988		0.0341	0.0069	0.4143/0.9916
(8,8)		0.2324	0.2744	(0.1437,0.4150)		0.6370	0.6245	(0.4381,0.8033)
		0.0140	0.0025	0.2714/0.9952		0.0187	0.0065	0.3652/0.9832
(10,10)		0.2340	0.2704	(0.1459,0.4038)		0.6361	0.6262	(0.4532,0.7922)
		0.0104	0.0023	0.2579/0.9940		0.0154	0.0065	0.3390/0.9684
(12,12)		0.2345	0.2671	(0.1483,0.3941)		0.6367	0.6279	(0.4656,0.7838)
		0.0086	0.0022	0.2458/0.9900		0.0118	0.0057	0.3181/0.9664
(15,15)		0.2353	0.2634	(0.1522,0.3822)		0.6332	0.6265	(0.4769,0.7705)
		0.0065	0.0020	0.2300/0.9896		0.0092	0.0051	0.2936/0.9568
(5,5)	0.4444	0.4502	0.4504	(0.2408,0.6635)	0.9000	0.9192	0.8927	(0.7737,0.9831)
		0.0407	0.0078	0.4227/0.9944		0.0064	0.0017	0.2093/0.9928
(8,8)		0.4405	0.4449	(0.2601,0.6329)		0.9167	0.8971	(0.7942,0.9779)
		0.0202	0.0067	0.3727/0.9820		0.0040	0.0016	0.1838/0.9776
(10,10)		0.4377	0.4425	(0.2704,0.6177)		0.9110	0.8959	(0.7995,0.9735)
		0.0160	0.0064	0.3472/0.9736		0.0034	0.0016	0.1740/0.9648
(12,12)		0.4434	0.4461	(0.2845,0.6103)		0.9110	0.8975	(0.8076,0.9709)
		0.0130	0.0060	0.3258/0.9648		0.0027	0.0013	0.1632/0.9636
(15,15)		0.4433	0.4457	(0.2965,0.5971)		0.9080	0.8974	(0.8150,0.9663)
		0.0096	0.0051	0.3006/0.9668		0.0023	0.0013	0.1512/0.9524

$(a_1, b_1) = (12,1), (a_2, b_2) = (8,2), (a_3, b_3) = (8,2)$, Prior 5: $(a_1, b_1) = (5,1), (a_2, b_2) = (4,1), (a_3, b_3) = (3,1)$, Prior 6: $(a_1, b_1) = (3,1), (a_2, b_2) = (5,1), (a_3, b_3) = (4,2)$ and Prior 7: $(a_1, b_1) = (1,2), (a_2, b_2) = (9,2), (a_3, b_3) = (5,2)$ are used for $R = 0.2500, 0.4444, 0.6250$ and 0.9000 , respectively. In the MCMC case, two MCMC chains are used with different initial points and 6000 iterations are generated for each chain. The first 1000 draws is discarded and focus on the other 5000 iterations for diminishing the effect of the starting distribution. In computing of Bayes estimates, we use only every 5th sample values after discarding the first 1000 iterations because of breaking the dependency in the Markov chains. Gelman et al. [12] proposed the scale reduction factor estimate for the convergence of MCMC simulations. This index is used in our MCMC part for more details see Gelman et al. [12]. The scale factor of the MCMC Bayes estimates are smaller than 1.1 in our simulation studies. It means

the MCMC method is converged. From Table 2, it is observed that the Bayes estimate has good performance with respect to the MLE. The MSE and ER of estimates and average lengths decrease when the sample size increases.

As a real data analysis, we use the monthly average temperatures (in Celsius) Reykjavik, Iceland which is located close to the North Pole. It is observed that the monthly average temperatures of February and March are - 0.3 and 0.4, respectively from 1870 to 2011. The data sets of February (r) and March (s) months from 1970 to 2011 are considered (it can be downloaded from [https:// crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/](https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/)) and their corresponding upper records data are listed in Table 3. We have checked to see whether type I extreme-value distribution is adequate to fit these two data sets or not. The Kolmogorov-Smirnov (K-S) distances between fitted and the empirical distribution functions and corresponding P-values, the estimates of the parameters and stress-

Table 3. Upper record values from February and March

i	1	2	3	4	5
\underline{r} (February)	-2.2	0.6	2.4	2.9	3.3
\underline{s} (March)	-1.7	1.3	2.1	3.7	3.9

Table 4. Real data analysis

Kolmogorov-Smirnov test results		Parameter and reliability estimates		
Data set	K-S (\mathcal{P} -value)	Parameter	MLE	Bayes (MCMC)
\underline{r}	0.5578(>0.05)	(α, β, λ)	(0.9364, 0.6906, 0.5076)	-
\underline{s}	0.5371(>0.05)	R	0.4244	0.4301

strength reliability (R) are computed and listed in Table 4. It is observed that the type I extreme-value distribution provides an adequate fit for both data sets \underline{r} and \underline{s} . The MLE of R is found as 0.4244. The Bayes estimate and HPD credible interval are found by using MCMC method of as 0.4301 and (0.1548, 0.6979) when all the prior parameters are $a_i = b_i = 0.001, i = 1, 2, 3$.

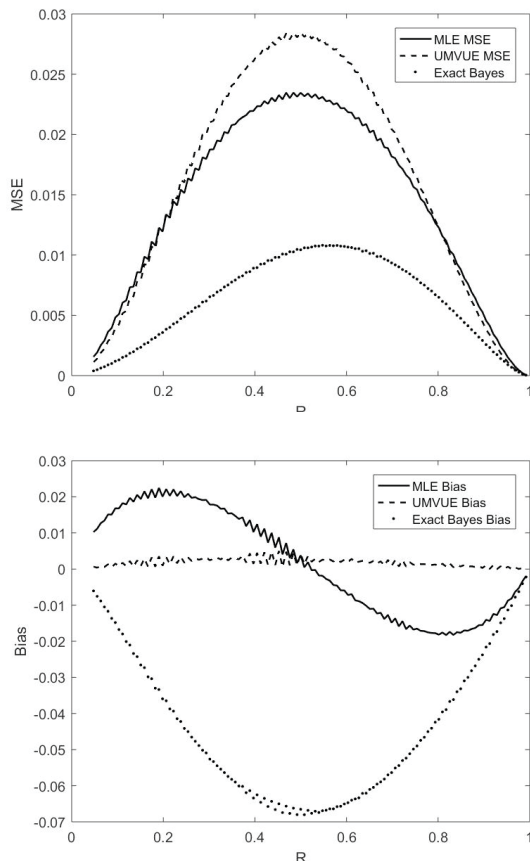


Figure 1. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (5, 5)$

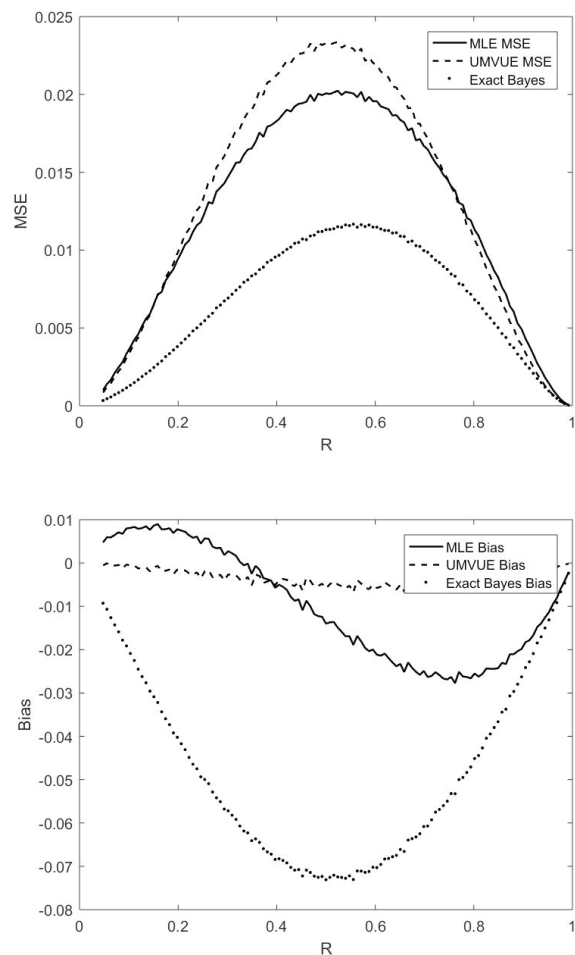


Figure 2. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (5, 8)$

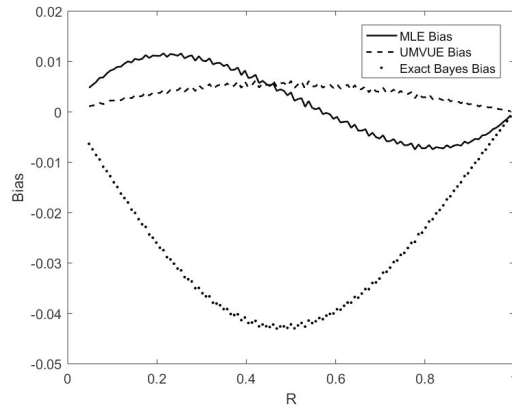
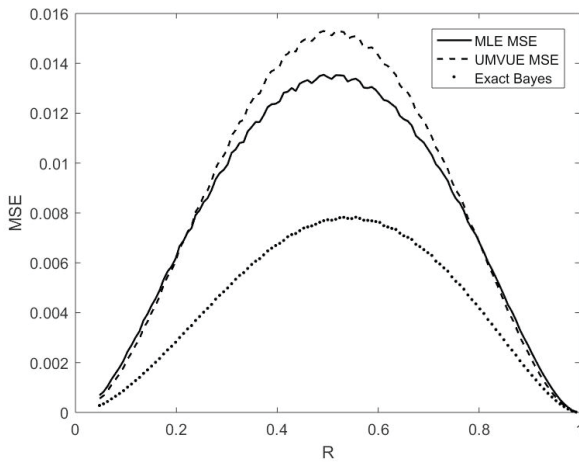


Figure 4. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (10, 12)$

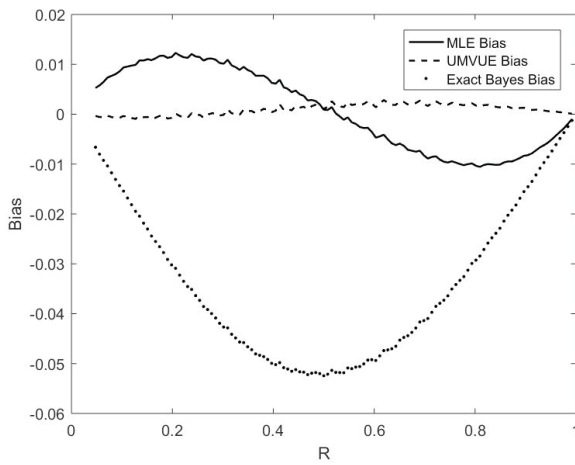


Figure 3. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (8, 8)$

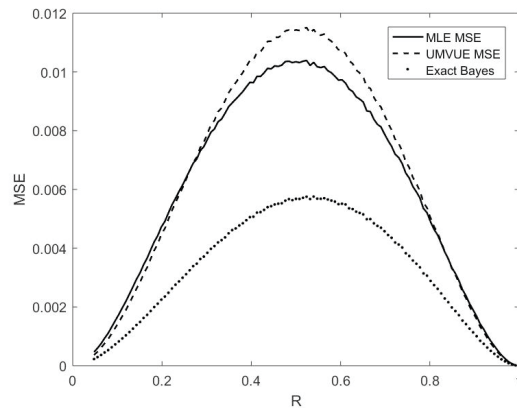
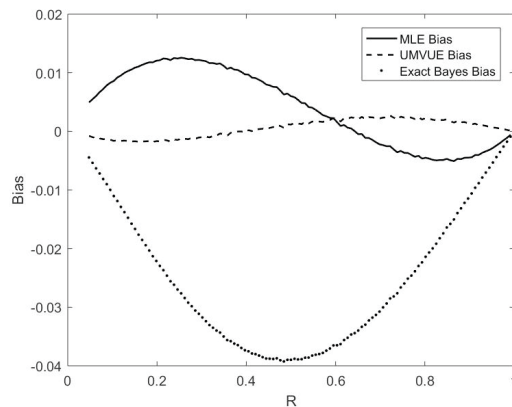
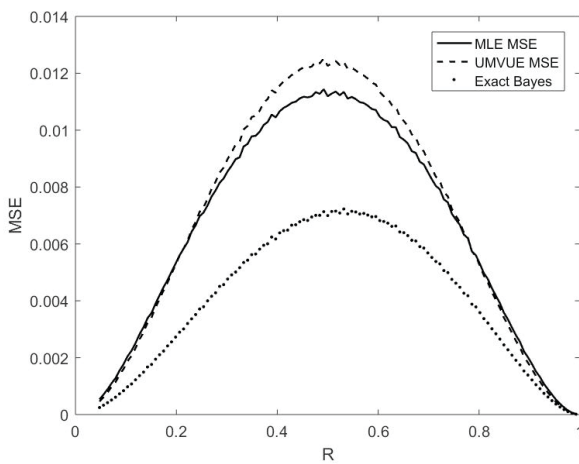


Figure 5. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (12, 8)$



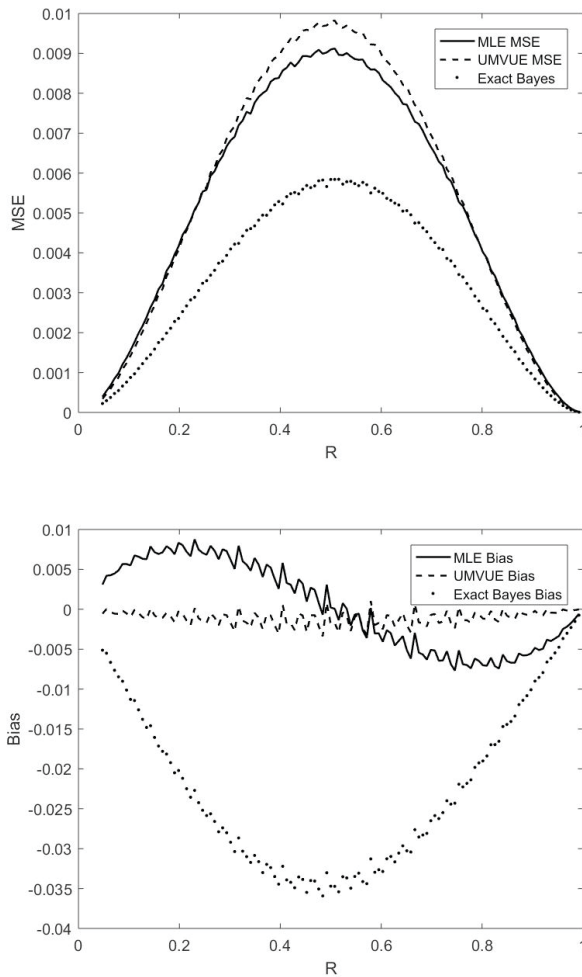


Figure 6. MSE and Bias against R for $\lambda = 2$ and $(n, m) = (15, 12)$

V. CONCLUSION

In this study, the stress-strength reliability estimation for the type I extreme-value distribution is considered based on upper records. As expected, the MSEs and ERs of estimates and average length of the intervals decrease when the sample size increases. The performance of the Bayes estimates is superior to the ML and UMVU (when it is available) estimates in all cases. MCMC method is a good alternative to obtain the Bayes estimates when it cannot be obtained analytically.

REFERENCES

- [1] Murthy, D.N.P, Xie, M., & Jiang, R., (2003). Weibull Models. Wiley. New York.
- [2] Lai, C.D., & Xie, M., (2003). A modified Weibull distribution. *IEEE Transactions on Reliability*, 52, 33-37.
- [3] Chandler, K.N., (1952). The distribution and frequency of record values. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 14, 220-228.
- [4] Arnold, B.C., Balakrishnan, N., & Nagaraja, H.N., (1998). Records. John Wiley & Sons, New York.
- [5] Ahsanullah, M., & Nevzorov, V., (2015). Records via probability theory. Atlantis Press.
- [6] Birnbaum, Z.W., (1956). On a use of Mann-Whitney statistics. *In Proceedings of 3rd Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, 1, 13-17.
- [7] Kotz, S., Lumelskii, Y., & Pensky, M., (2003). The Stress-Strength Model and its Generalizations: Theory and Applications. World Scientific, Singapore.
- [8] Tarvirdizade. B., & Gharehchobogh, H.K., (2015). Inference on $Pr(X > Y)$ based on record values from the Burr Type X distribution. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 45, 267-278.
- [9] Basirat, M., Baratpour, S., & Ahmadi, J., (2016). On estimation of stress-strength parameter using record values from proportional hazard rate models. *Communications in Statistics – Theory and Methods*, 45, 5787-5801.
- [10] Kızılaslan. F., & Nadar, M. (2017). Statistical inference of $P(X < Y)$ for the Burr Type XII distribution based on records. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 46, 713-742.
- [11] Rasethuntsa, T.R., & Nadar, M., (2018). Stress-strength reliability of a non-identical-component-strengths system based on upper record values from the family of Kumaraswamy generalized distributions. *Statistics*, 52, 684-716.
- [12] Çetinkaya, C., & Genç, A.İ. (2019). Stress-strength reliability estimation under the standard two-sided power distribution. *Applied Mathematical Modelling*, 65, 72-88.
- [13] Basirat, M., Baratpour, S., & Ahmadi, J., (2015). Statistical inferences for stress-strength in the proportional hazard models based on progressive type-ii censored samples. *Journal of Statistical Computational and Simulation*, 85, 431-449.
- [14] Gelman, A., Carlin, J.B., Stern, H.S., & Rubin, D.B., (2003). Bayesian Data Analysis. Chapman & Hall, London.
- [15] Chen, M.H., & Shao, Q.M., (1999). Monte carlo estimation of Bayesian credible and hpd intervals. *Journal of Computational Graphical and Statistics*, 8, 69-92.

Yüksek Kamu Binalarında Duman Tahliyesinin Simülasyon Metoduyla İncelenmesi

Investigation of Smoke Evacuation with Simulation Method in High Public Buildings

Mustafa Osman ISIKAN¹  Osman KAYA² 

¹ Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği, Termodinamik Ana Bilim Dalı, Marmara Üniversitesi Göztepe Yerleşkesi 34722 Kadıköy/İSTANBUL.

² Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Marmara Üniversitesi Göztepe Yerleşkesi 34722 Kadıköy/İSTANBUL.

Öz

Günümüzde nüfusun hızla artmasına paralel olarak kalabalık şehirler ortaya çıkmakta ve bu şehirlere hizmet etmek için arsa problemlerinden kaynaklı olarak dikey mimarinin bir ürünü olan yüksek binalar yaygınlaşmaktadır. Her geçen gün değişen ve gelişim gösteren farklı mimari tasarımların ürünü olan bu yüksek binalar; karmaşık ve kompleks yapılardan dolayı her hangi bir yangın anında içerisindeki canlılar açısından hayati tehlike – mal, ticari ürün, kıymetli eşyalar vs. açısından ise önemli maddi zarar ve kayıp risklerini fazlaca taşımaktadırlar. Bu çalışmamızda İstanbul'un ilçelerinden olan Sancaktepe Belediyesi Hizmet Binası iki boyutlu AUTOCAD çizimi referans alınarak PyroSim duman tahliye simülasyonu programıyla tüm bina katları çizilip binanın üç boyutlu modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan üç boyutlu modelde yangın çıkma olasılığı yüksek olan otopark ve mutfak bölümlerinde sırasıyla araç ve yağ yangını olmak üzere iki farklı yangın tipi için dört farklı yangın senaryosu planlanmıştır. PyroSim programı yardımı ile bu dört senaryo için meydana gelecek duman tahliyesine ilişkin üç boyutlu hız, sıcaklık ve duman yayılımı analiz edilerek incelenmiş olup gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek Bina, Duman Tahliyesi, Simülasyon, Senaryo

Abstract

Today, with the rapid increase in population, crowded cities are emerging and high buildings, which are the product of vertical architecture, are becoming widespread due to land problems to serve these cities. These high buildings are the products of different architectural designs that are changing and developing day by day; due to complex and complex structures, life-threatening goods, commercial products, valuable goods etc. In terms of significant financial loss and loss risks.

In this study, three-dimensional model of the building was constructed by PyroSim smoke evacuation simulation program with reference to two-dimensional AUTOCAD drawing of Sancaktepe Municipality Service Building which is one of the Istanbul districts. In the three-dimensional model, four different fire scenarios were planned for two different types of fire, namely car and oil fire, respectively. With the help of the PyroSim program, three-dimensional velocity, temperature and smoke emission related to smoke evacuation for these four scenarios were analyzed and the necessary evaluations were made.

Keywords: High Building, Smoke Evacuation, Simulation, Scenario

I. GİRİŞ

Ülkemizde her ne kadar genç nüfus oranında azalma da olsa ülke nüfusumuz her geçen gün artmaktadır. Bu artışa paralel bir şekilde kırsal kesimlerden şehir merkezlerine – kentlere doğru da bir göç hareketi olduğundan özellikle şehir merkezlerinde nüfus aşırı şekilde yoğunlaşmakta ve oldukça kalabalık şehirler ortaya çıkmaktadır. Şehirlerdeki bu hızlı nüfus artışı ve aşırı nüfus yoğunluğu kadastral ve imari açıdan planlanan şehirlerde, alanı

büyüklüğü açısından çok da büyük olmayan imarlı arsaların ortaya çıkmasına bir nevi sebep oluyor diyebiliriz. İşte alan büyüklüğü açısından çok da elverişli olmayan bu imarlı arsalarda kalabalık şehir nüfusuna hitap etmesi için üretilecek okul, hastane, belediye hizmet binası gibi kamu kurumları ve otel, özel hastane, şirket binaları vs. gibi özel sektör kuruluş binaları için dikey mimari kullanımı bir bakıma zorunlu hale geldiğinden günümüzde yüksek bina veya yüksek yapı inşaatları giderek yaygınlaşmaktadır.

Bünyesinde bir veya birden fazla kullanım amacına hizmet verilmesi doğrultusunda inşa edilen ve yüzlerce hatta binlerce insan veya canlıyı içinde bulundurabilen bu yüksek binalar; mimari açıdan her ne kadar ihtişamlı ve estetik görünseler de özellikle bu makalede ele almış olduğumuz şekilde herhangi bir yangın olayı esnasında çok katlı ve karmaşık-kompleks yapıda olmaları, farklı kullanım sınıflarının bir arada olmasından kaynaklı yüksek yangın yüklerine sahip olmaları ve içerisinde her yaşta ve kültürden farklı insanların veya diğer canlıların olması gibi sebeplerden dolayı çok daha fazla insan veya canlı ölümü, zehirlenmesi, yaralanması ya da büyük maddi kayıp riskleri taşımaktadırlar.

Hiç şüphe yoktur ki bir yangın olayında insan veya diğer canlıların ölmelerine, zehirlenmelerine, yaralanmalarına ya da başka şekillerde ciddi zararlar görenek etkilenmelerine sebep olan ana etken yangın esnasında oluşan dumandır. Bu nedenden dolayı yangın olayının olduğu yerde oluşan dumanın olay yerinde bulunmaları muhtemel insan veya diğer canlıları zararlı bir şekilde etkilememesi için hızlı bir şekilde tahliye edilmesi hayati önem arz etmektedir. Günümüzde söz konusu duman tahliye sistemleri ve diğer yangın algılama ve söndürme sistemleri konusunda dünyada ve ülkemizde teknolojik gelişmeler anlamında ilerlemeler görülmektedir. Ancak yapıları ve tasarımları itibarıyla çok karmaşık olan bu yüksek binalarda söz konusu duman tahliye ve yangın algılama ve söndürme sistemlerinin herhangi bir yangın olayı esnasında etkin şekilde çalışabilmesi için bu sistemlerin, hem gerekli teknik hesaplar yapılarak teknik özelliklerinin belirlenmesi konusu hem de binaya yerleştirilmelerinde mimari olarak en etkili en optimum çözümlerin bulunması konuları oldukça önemlidir. Mimari tasarımlarda bu bahsi geçen çözümlere ışık tutması için günümüzde oldukça kullanışlı simülasyon programları mevcuttur ki bunlardan en yaygın olanı FDS (Fire Dynamics Simulator) için geliştirilmiş olan PyroSim programıdır. [1]

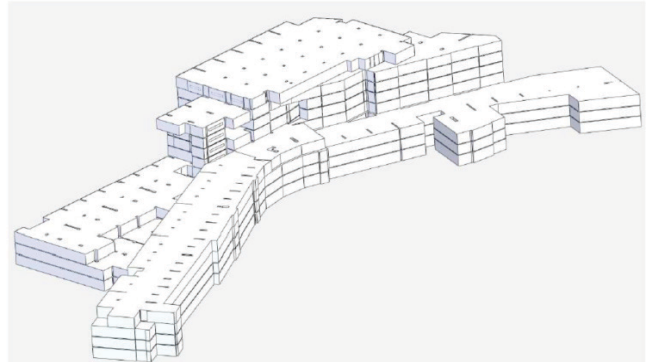
Bu çalışmamızda İstanbul İlçelerinden olan Sancaktepe Belediyesi Hizmet Binası iki boyutlu AUTOCAD çizimi referans alınarak PyroSim duman tahliye simülasyonu

programıyla tüm bina katları çizilip binanın üç boyutlu modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan üç boyutlu modelde yangın çıkma olasılığı yüksek olan otopark ve mutfak bölümlerinde sırasıyla araç ve yağ yangını olmak üzere iki farklı yangın tipi için dört farklı yangın senaryosu tasarlanmıştır. PyroSim programı yardımı ile bu dört senaryo için meydana gelecek duman tahliyesine ilişkin üç boyutlu hız, sıcaklık ve duman yayılımı analiz edilerek incelenmiş olup gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

Literatür taramaları ise gelişmiş duman kontrol sistemleri dumanların yangın çıkan yerden tamamen dışarı taşınmasını veya söndürülmesini değil insanların yapıdan rahat bir şekilde tahliye edilmesini için tasarlanmaktadır. Bir bina yaygınında asıl ölüme yol açan unsurun dumandan kaynaklanan zehirlenmelerden olduğu anlaşıldıktan sonra mimarlar, mülk sahipleri ve bu tüzüklerini oluşturan resmi kurumlar duman yönetim ve kontrol sistemlerinin üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Duman yönetim sisteminin amacı binada insan tahliyesi tamamlanana kadar geçen süreyi uzatarak çıkış için uygun bir iç ortam sağlamaktır. Yani duman yoğunluğu ile dumanın olduğu yerdeki insanların kolayca yangın bölgesinden tahliyesini sağlayacak nitelikte olmalıdır.

Böylelikle imar aşamasında olan binaların duman tahliye simülasyonları yapılarak dumanın doğru bir şekilde yönlendirmesini sağlanmaktadır.

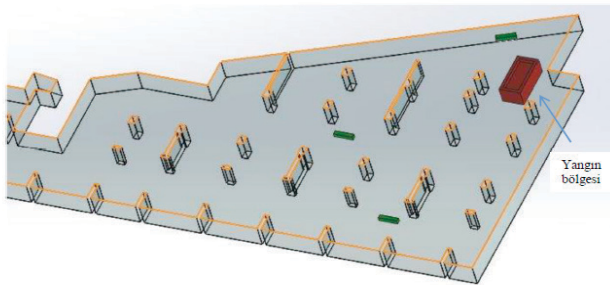
Senveli ve ark. yaptıkları çalışmada Şekil 1.1. de gösterilen İstanbul'daki önemli bir ticaret merkezinin 8 katlı kapalı otoparkında jet fanlarla dumanın kontrolü için CFD (Computational fluid dynamics) ile analizini yapmışlardır. Çalışma ile jet fanlarının konumunun ve seçiminin uygunluğunu Şekil 1.2. de gösterildiği gibi CFD analizi ile çözümlenerek uygun yöntemi ekonomik ve işlevsel yolla elde etmişlerdir. Çalışmalarını yaparken Autodesk Simulation CFD programını kullanmıştır [2].



Şekil 1.1. Binanın üç boyutlu görünümü

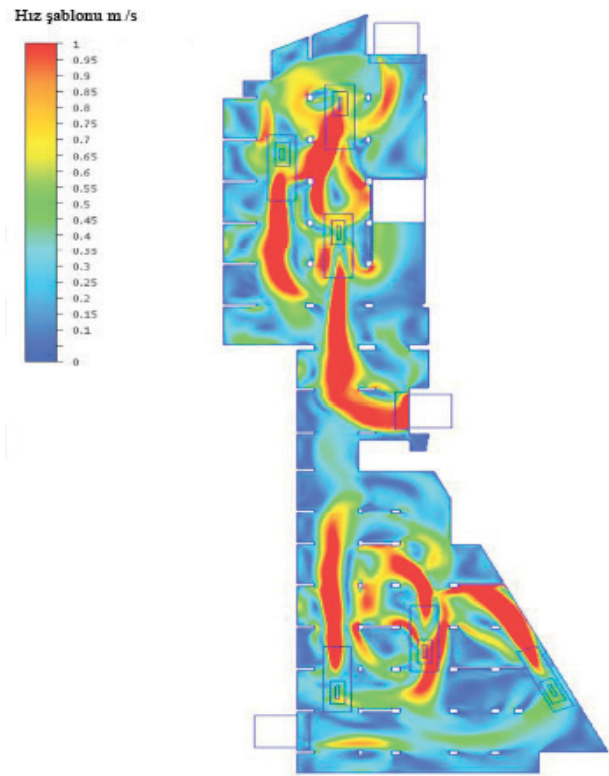


Şekil 1.2. Jet fan, taze hava ve egzoz menfezleri yerleşimlerinin gösterimi



Şekil 1.3. Yangın çıkan bölge

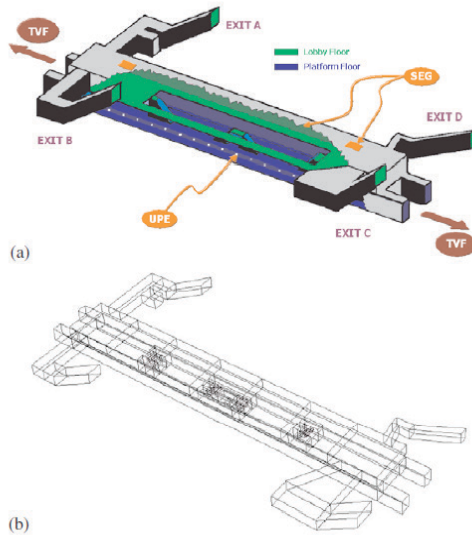
Ticaret merkezinde duman senaryosu için 3 bölgeye ayrılmış ve yangın kaynağı Şekil 1.3. te gösterildiği gibi 14 metre uzunlukta 2x5 m ölçüsünde gerçekleştirilmiştir. Yangın, 123 saniye sonra 4 MW'lık bir güce ulaşmış ve 550 sn sonra jet fanların yerleşimlerine göre yangın bittiğindeki sıcaklık, hız ve duman yayılımı incelemişlerdir.



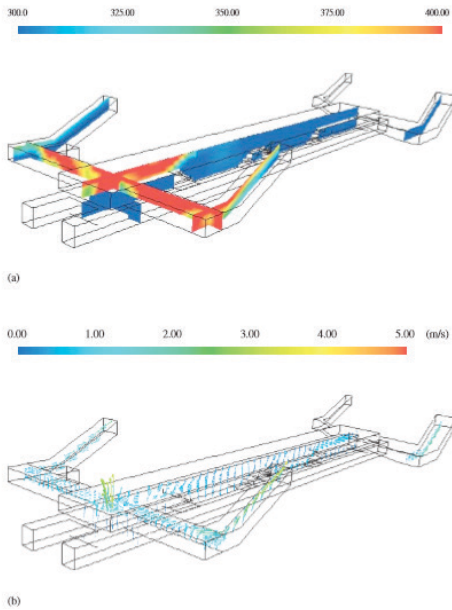
Şekil 1.4. Ticaret merkezindeki yangından hava akış hızı (1.7m)

Yaptıkları farklı analizler sonucunda gerçekleştirdikleri jet fan konumlandırmalarının uygun olduğunu Şekil 1.4'de görüldüğü gibi ortaya koyulmuştur. Duman akış hızının 0,1 m/s'nin altına düşmemesi akışın durmadığının bir kanıtıdır. Böylelikle senaryosu gerçekleştirilen kat içinde ölü hacim kalmadığını analizler sonucu görmüşlerdir.

Şekil 1.5. te London's King's Cross metro istasyonu için yapılmış hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) simülasyon sonuçlarından elde edilen veriler eşliğinde tipik bir metro istasyonu olan ve modern metro istasyonu tasarımında mekanik kontrol sistemleri standart olan Gong-Guan metro istasyonunun duman kontrol şemasının etkinliğini araştırılmıştır. Üç boyutlu duman akış alanları, çeşitli yangın türleri altında hesaplamalı akışkanlar dinamiği teknikleri kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar çeşitli düzlemlerde gösterilmiştir [3].



Şekil 1.5. Gung-Guan metro istasyonunun şematik çizimi



Şekil 1.6. Gung-Guan metro istasyonunun a) sıcaklık b) hız gösterimi

Yapılan farklı analizler sonucunda fanların yerleşimi ve yangına etkileri doğru konumlandırılmada ne kadar önemli olduğunu görmüşlerdir. Şekil 1.6 da görüldüğü üzere lobi katının iki uçundaki çıkacak bir yangında merdiven boşluklarından hızlı bir şekilde duman tahliyesi yapıldığı ikinci bir senaryo ise istasyon merkezinde çıkacak bir yangında duman tavana doğru ilerledikten sonra kenarlara yayılmaya başladığında

fanların dumanı emmesi sayesinde insanların tahliye kolaylaştığını görmüşlerdir. Modern metro istasyonlarında duman kontrol sistemleri standart olduğundan yapılan analizlerin olumlu sonuçlar vermesi çıkabilecek yangınların büyük ölçüde benzer konfigürasyonda olacağı düşünülerek metro istasyonu için standartların yeterli olduğunu görmüşlerdir.

II. TANIMLAR

- **Kamu Binası:** Bir çevrede ya da bölgede yaşayan halka, topluluğa, insanlığa hizmet maksadıyla inşa edilmiş olan okul, hastane, belediye hizmet binaları, havaalanı terminal binaları, camiler vb. gibi binalardır.
- **Yüksek Bina:** Ülkemizde yürürlükte olan Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmelik'te yüksek bina; yüksekliğin ilgili binaya ilişkin zemin kotundan çatı seviyesine kadar olan bina yüksekliğinin 21,50 m'den daha fazla olduğu veya yüksekliğin ilgili binanın en alt bodrum katından alınıp çatıdaki saçak seviyesine kadar aradaki mesafe olarak tanımlanan yapı yüksekliğinin 30,50 m'den fazla olan binalar olarak tanımlanmaktadır [4].
- **Duman Tahliyesi:** Yangın olayı esnasında oluşan ve insan ve diğer canlıların sağlığı açısından olumsuz sonuçların ortaya çıkmasına sebep olabilecek olan dumanın ilgili mahalden veya ortamlardan uzaklaştırılmasıdır.
- **Simülasyon:** Gerçek ya da herhangi bir araştırma konusu üzerine tasarlanan bir sistemin, bilgisayar ortamında çeşitli programlar vasıtasıyla modellendikten sonra oluşturulan modellerle sistemin çalıştırılması gayesine yönelik olarak, sistemin davranışını tespit edebilmek veya değişik olasılıkları değerlendirebilmek için deneyler yürütülmesi, bu sistemlerin özelliklerini ve davranışlarını bilgisayar aracılığıyla değerlendiren bir tekniktir.

III. DUMANIN ZARARLI ETKİLERİ

Dumanı; yangın olayı esnasında açığa çıkan katı, sıvı ve gaz taneçikleri ile dışarıdan taze havanın katılımıyla oluşan karışım olarak tanımlayabiliriz. Duman, içeriğinde bulunan zehirli gazlar ve maddelerden kaynaklı insan ve diğer canlıların hayatını ciddi şekilde doğrudan etkilemekte ve büyük zararlar verebilmektedir. Dumanın içinde ihtiva ettiği bazı gazlardan kaynaklı zehirleyici ve boğucu etki yarattığı ve bu durumun da solunum sistemlerine ciddi şekilde zarar vererek hayatı tehlikelere yol açtığı bilinen bir gerçektir. Duman ayrıca içinde ihtiva ettiği bu zararlı gaz ve taneçiklerden dolayı gözlerde ve deri tabakasında da aşırı tahriş edici etkiler ortaya çıkarabilmekte ve yanıklara sebebiyet verebilmektedir. Aşağıdaki tabloda dumanın içinde ihtiva ettiği bazı zehirli gazların tehlike sınırları belirtilmiştir [5].

Tablo 3.1. Bazı zehirli gazların tehlike sınırları [6,7]

Zehirli Gazlar	Tehlike Sınırı (ppm)
Karbonmonoksit	50-100
Formaldehit	2
Formikasıit	5
Metil Alkol	200
Asetik asit	10
Hidrojen Klorür	5
Hidrojen Siyanür	10
Azot oksit (ler)	5
Kükürt Dioksit	5
Kükürtlü Oksijen	10
Amonyak	25

IV. DUMAN KONTROL VE YANGIN SÖNDÜRME SİSTEMLERİ

Yangının erken algılanması ve bu algılama neticesinde yangına erken tepki verebilmek yangının söndürülmesi ve sonuçlarının her açıdan daha az zarar veya kayıp açısından oldukça önemlidir. Buna paralel olarak yangın olayında insan ve diğer canlıların hayatına birinci derecede olumsuz etki eden dumanın hızlı bir şekilde tahliyesi de hayati önem taşımaktadır. Aşağıda yangına erken tepki verilmesi, hızlı bir şekilde soğutulması amacıyla kullanılan otomatik yağmurlama sistemi (sprinkler sistemi) ve özellikle otopark, tünel vs. gibi kapalı alanlarda kullanımı oldukça yaygın olan mekanik duman tahliye (jet fan) sistemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

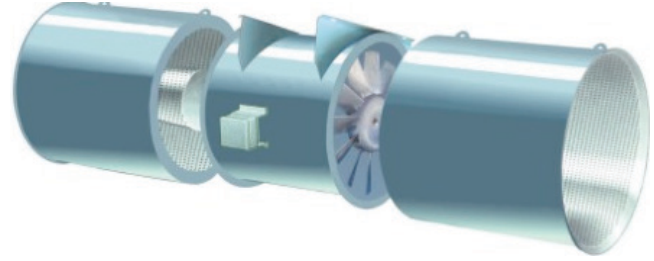
4.1. Otomatik Yağmurlama Sistemi (Sprinkler Sistemi)

Otomatik yağmurlama (sprinkler) sistemi, Şekil 4.1. de görseli sunulduğu şekilde yangına erken müdahale edebilmesi, yangını bastırma, bölgesel soğutmayı ve söndürme ekipleri olay yerine ulaşmaya kadar yangını sınırlamak amacı ile kurulan ve su püskürtmesi yapan otomatik sistemdir. Yağmurlama sistemi yağmurlama başlıkları, bağlantı ekipmanları, borular ve askılar, tesisat kontrol vanaları, akış göstergeleri, uyarı zilleri, su pompaları ve acil durum güç kaynağı gibi elemanlardan oluşmaktadır. Yağmurlama sistemlerinde uyulması gereken standart TS EN 12259 olmalıdır [8].

**Şekil 4.1.** Otomatik yağmurlama sistemi

4.2. Mekanik Duman Tahliye (Jet fan) Sistemleri

Mekanik duman tahliye sistemleri; Şekil 4.2. de örneği sunulduğu şekilde yangın esnasında oluşan dumanın hızlı bir şekilde tahliyesini sağlayan mekanik sistemlerdir. Pratikte en bilinen uygulaması jet fanlardır. Jet fanlar yarattıkları itme kuvveti ile ortamdaki hava kütlelerine hızlı bir şekilde vurarak geniş bir alandaki havayı iterek ve sürükleyerek harekete geçirmektedirler [9].

**Şekil 4.2.** Jet fan sistemi

V. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Boyutlu CAD Modeli İçin Kullanılan Yazılımlar

Üç boyutlu CAD modeli oluşturmak için AutoCad ve PyroSim programlarından faydalanılmıştır. AutoCad programıyla hazırlanmış Sancaktepe Belediye Binası tüm katların ayrıntılı ölçüleri 2 boyutlu olarak bulunmaktadır. PyroSim programı yardımı ile tüm bina katları çizilip 3 boyutlu bina modeli oluşturulmuştur. Bina 2 farklı bölgede ikişer durum için analize hazırlanmıştır.

Mutfakta çıkabilecek bir yağ yangının sprinkler aktif olduğunda ve sprinkler aktif olmadığındaki duman dağılımı incelenmiştir.

Bodrumda çıkabilecek bir araç yangınında jet fanlar aktif olduğundaki durum ve jet fanlar aktif olmadığı durumdaki duman dağılımı incelenmiştir.

5.2. PyroSim Yazılımı

Kullanılan PyroSim programı Fire Dynamics Simulator (FDS) için geliştirilmiş bir grafik ara yüz programıdır. Karmaşık yangın modellerinin tüm detaylarının hızlı bir şekilde oluşturulabilmesi ve yönetilebilmesini sağlar.

PyroSim de çoklu ağ yapısı ve bu yapının doğruluğunu teyit etmek için araçlar bulunur. PyroSim, FDS' te kullanılabilen birçok özelliğin kişiselleştirilebilir ve oluşturulan modele hazır olarak aktarılabilir reaksiyon, sıcaklık dedektörleri, malzeme, parçacık, yüzey parametreleri gibi model

parametreleri için geliştirilmiş kütüphaneleri bulunmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı model oluşturma süreci daha hızlı ve daha az hata ile yürütülmektedir. Bu ara yüz model oluştururken aşamaların hepsi 3 boyutlu olarak görüntülenebileceği için hatalar minimize edilmiş olur. PyroSim ara yüzü FDS programının mevcut tüm özelliklerini kısıtlama olmaksızın kullanımına imkân verdiği için kullanıcıya daha kolay, daha hızlı ve minimum hata ile modelleme yapma imkânı ve 3 boyutlu simülasyon imkanı sunmaktadır.

5.3. Ağ Yapısı (Mesh)

PyroSim programı ağ yapısını arka planda HAD çözücüsü olarak çalıştırmaktadır. HAD yazılımında akış çözümü Large Eddy Simulation (LES) türbülans modeli yapıldığı için katı modeli akış hacminden ayırarak dörtgenel ağ yapısı oluşturmaktadır. Böylelikle modeldeki kıvrımlı yüzeyler ağ yapısının büyüklüğüne göre dörtgenel olarak bölünmektedir.

PyroSim’de yangının simülasyon hassasiyetinin iyi olması için boyutsuz bir ifade olan D karakteristik yangın çapı tanımlanır. Alevin özelliği, aşağıdaki boyutsuz sayı olan D formülüne direkt bağlantılıdır.

$$D = \left(\frac{Q}{\infty c_p T_{\infty} g^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (5.1)$$

D^* : Karakteristik Yangın Çapı (m)

Q : Yangın Yüğü (kW)

∞ : Gaz Yoğunluğu (kg/m³)

c_p : Kirli Gazların Özgül Isısı (J/kg°C)

T_{∞} : Duman Ortam Sıcaklığı (Kelvin)

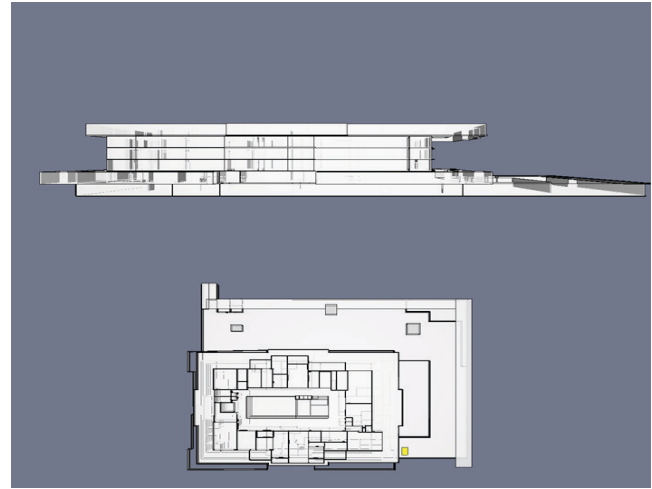
Farklı senaryolarda hassas ve yüksek doğrulukla çözülebilmesi için $\frac{D}{dx}$ oranının 4 ile 16 arasında olması tavsiye edilmektedir [10].

Pyrosim; Fire Dynamics Simulator (FDS) için geliştirilmiş karmaşık yangın modellerinin tüm detaylarının oluşturulabilmesini ve tanımlanan model doğrultusunda yangının analiz edilmesini sağlayan bir grafik ara yüz programıdır. PyroSim programı dahilinde yangın olayı için herhangi bir mekan 3 boyutlu olarak oluşturulabileceği gibi AutoCAD DXF ve DWG veya mevcut olan FDS uzantılı dosyaların programa aktarılması ile de model oluşturulması mümkündür. Tüm bunların yanında GIF, JPG veya PNG uzantılı dosyaların PyroSim’e aktarılıp oluşturulan modelde arka plan görseli olarak kullanmak da mümkündür [11].

5.4. Analizler

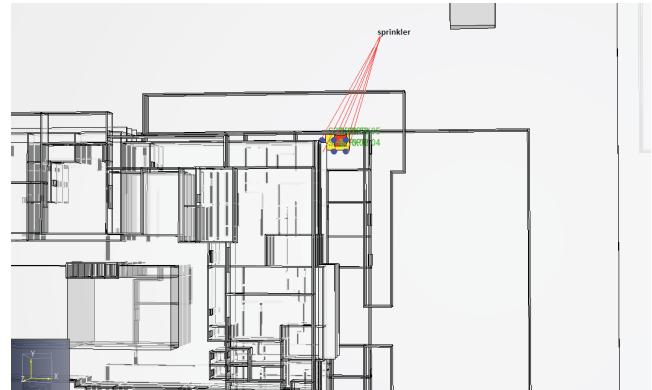
Yangın modellememiz, yüksek bina sınıfına giren içerisinde atriumlu alana sahip olan Sancaktepe Belediye Binası’nda, 2 farklı bölgede 4 farklı senaryo şeklinde tasarlanarak çözümlenmiştir.

Binanın teknik ölçüleri AutoCad programında çizilmiş mimarı projeden alınmıştır. Bu ölçüler kullanılarak Şekil 5.1. de gösterildiği gibi PyroSim programında üç boyutlu hale getirilmiştir. Üç boyutlu halde olan binanın yangın çıkma olasılığı yüksek olan mutfak ve otopark bölgesine yangının çıkabileceği yer çizilmiştir. Bina yangının, jet fanların ve sprinklerin özellikleri bu kısımda oluşturulmuş olup aşağıda görselleri sunulmaktadır.



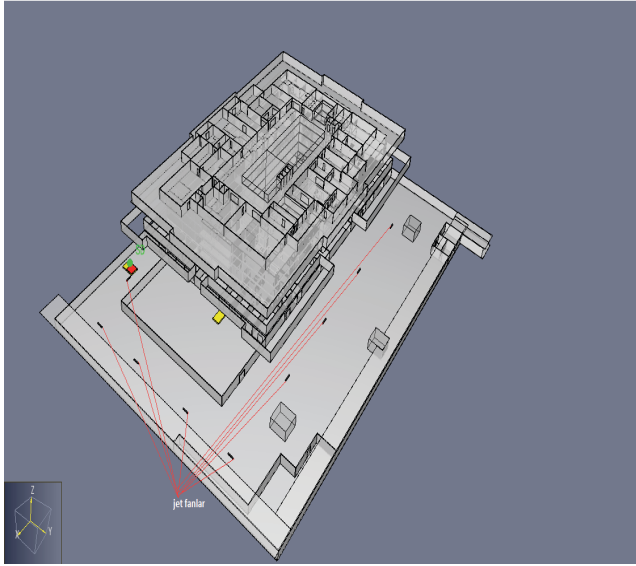
Şekil 5.1. Belediye binası görünüşü

Üç boyutlu halde modellenen binada sprinkler başlığıımız Şekil 5.2. de gösterildiği gibi tanımlanmıştır.



Şekil 5.2. Bina içerisindeki sprinkler gösterimi

Jetfanlar ise Şekil 5.3. de gösterildiği şekilde otopark bölgesinde konumlandırılmışlardır.



Şekil 5.3. Bina içerisindeki jet fan gösterimi

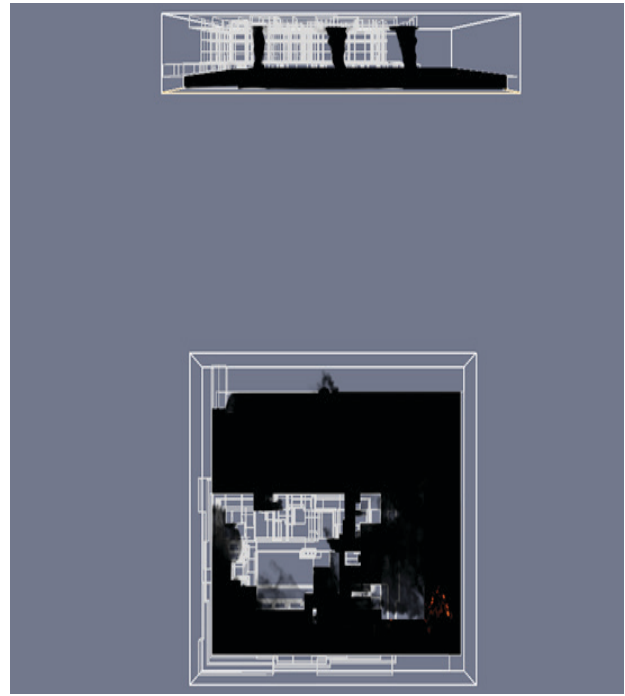
Analiz çalışmalarına başlamadan yapılan varsayımlar;

- Çizilen projede duman sızıntısı olmayacak şekilde bina tasarımı üç boyutlu şekilde modellenmiştir.
- Ortam sıcaklığı 20 °C olduğu kabul edilmiştir.
- Dış ortam basıncı ve rüzgar ihmal edilmiştir.
- Duman tahliyesi yapan 9 jet fanın aynı anda sorunsuz çalıştığı varsayılmıştır.
- Mutfakta bulunan sprinkler sisteminin ilgili sensörler ile bölgesel çalıştığı kabul edilmiştir.

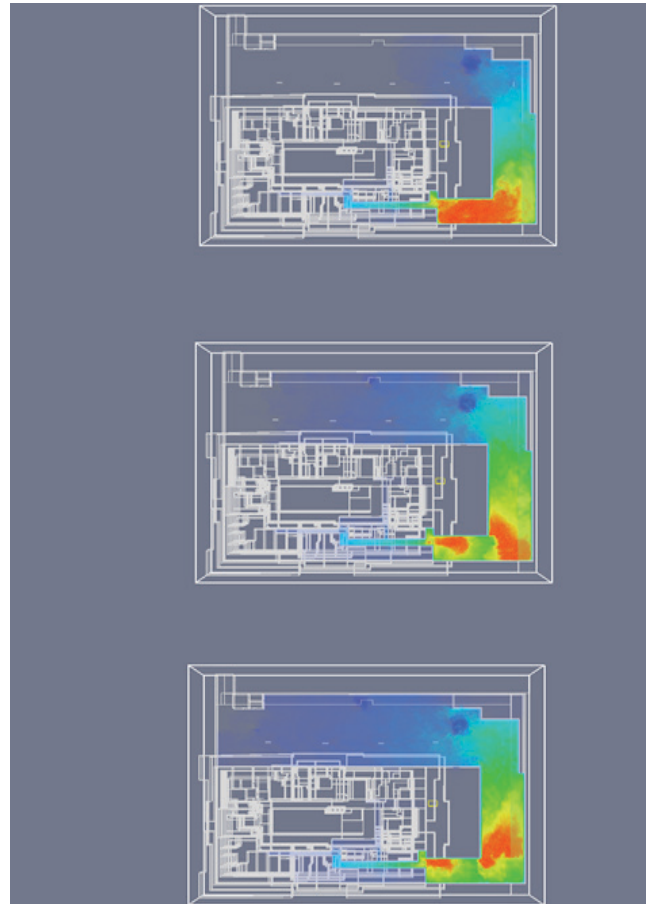
Analiz, 300 saniye için 2 Farklı bölge için 4 farklı senaryo tekrardan düzenlenmiştir. Bu senaryolar şunlardır:

- Binanın mutfak katında çıkacak bir yağ yangınında sprinkler sistemi aktif değilken
- Binanın mutfak katında çıkacak bir yağ yangınında sprinkler sistemi aktifken
- Binanın otopark katında çıkacak bir araç yangınında hiçbir sistem aktif değilken
- Binanın otopark katında çıkacak bir araç yangınında jet fanlar aktifken

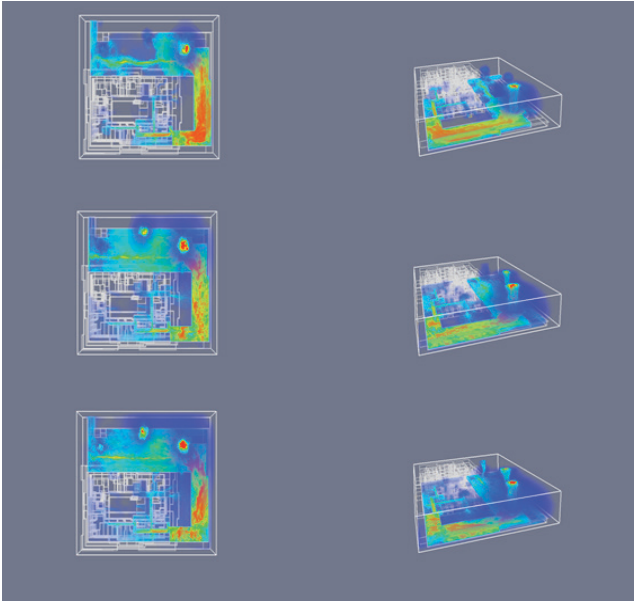
PyroSim programı yardımı ile bu dört senaryo için meydana gelecek duman tahliyesine ilişkin üç boyutlu hız, sıcaklık ve duman yayılımı analiz edilerek incelenmiş, incelemelere ilişkin bazı analiz durumları aşağıdaki şekillerle sunulmuş, devamında da gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.



Şekil 5.4. 0-300 saniyede bina içerisindeki duman dağılımı



Şekil 5.5. 0-300 saniyede bina içerisindeki 3D sıcaklık görünümü



Şekil 5.6. 0-300 saniyede bina içerisinde 3D hız görünümü

Belediye binasında duman analizleri incelendiğinde ilk senaryo olan mutfakta yağ yangını durumunda sprinklerin aktif olmadığı zaman dumanın 40 saniye sonra yemek yenilen bölgeye ulaştığı görülmüştür. Dumanın 120. saniyede ise otopark kısmına geçtiği ve 166. saniyede yemek masalarının olduğu personel yemek yeme alanının tamamen dumanla dolmakta olduğu görülmüştür.

Belediye binasında duman analizleri incelendiğinde ikinci senaryo olan mutfakta yağ yangını durumunda sprinklerin aktif olduğu zaman dumanın 52. saniyede yemek yeme alanına ulaştığı görülmektedir. Duman 140 saniye sonunda otoparka çıkmaya başlamış ve 181. saniye sonunda personel yemek yeme alanının tamamen dumanla kaplandığı görülmektedir. 253. saniyede otopark yaya girişi için açılmış olan 3 girişinden biri olan sağdaki girişinden çevreye duman çıkışı ve bina içindeki atriumlu alana dumanın dolmaya başladığı görülmektedir.

Belediye binasında duman analizleri incelendiğinde üçüncü senaryo olan otoparkta araç yangını durumunda jet fanlar aktif olmadığı zaman duman yangınının 50. saniyesinde zemin kata, otopark yaya girişi için açılmış olan 3 girişten sağ taraftaki girişten de çevreye (dışarıya) ulaştığı görülmektedir. Dumanın 140 saniye sonunda binadaki atriumlu alana dolduğu görülmektedir.

Belediye binasında duman analizleri incelendiğinde dördüncü senaryo olan otoparkta araç yangını durumu jet fanlar aktif olduğu zaman dumanın yangınının 56. saniyesinde otopark yaya girişi için açılmış olan 3 girişinden biri olan sağdaki girişten çevreye (dışarıya) çıktığı görülmektedir. 300

saniye sonunda dumanın bina içindeki atriumlu alana sirayet etmediği, otopark çıkışlarından tahliye edildiği görülmektedir.

VI. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Farklı senaryolar için düzenlenmiş yangın analizlerinde dumanın nasıl yayıldığı, hangi yolları kullandığı görülmüştür. Yangın durumlarında sprinklerin çalışarak dumanı baskılaması ve yangını yavaşlatması sayesinde insan tahliyesi için %15'lik zaman kazanımı olduğu görülmektedir. Jet fanlı yangın durumlarında 9 fanın eş zamanlı çalışmasıyla bina içerisindeki atriumlu alana duman dolmadığı ve insan tahliyesi için % 25.4'lük zaman kazanımı olduğu görülmektedir.

Mutfakta yağ kaynaklı çıkacak yangın için mutfakın yemekhane ve otoparkla bağlantısını sağlayan kapılar yangına karşı korunaklı hale getirilip olası insan yoğunluğundan dolayı özellikle yemekhane ve yüksek yangın yükünden dolayı otoparka yangının sirayet etmesinin geciktirilerek yangın güvenliği açısından iyileştirmeler sağlanmalıdır.

Gerek bodrum kattaki otopark bölümünde araçlardan kaynaklı gerekse yine bodrum kattaki mutfak bölümünde (yağ yangını) çıkacak yangınların binanın zemin katına (atriumlu alan) ulaşmaması için binanın bodrum kattan zemine geçişleri sağlayan merdivenlerinin olduğu bölümde binanın merkezi yangın sistemiyle irtibatlı sadece yangın halinde aldığı elektronik sinyaller doğrultusunda kapanan elektromanyetik yangın kapıları takılmalıdır.

Otopark araç yangınında jet fanlar aktif olmadığı zaman atriumlu bölüme dolan dumanın hızlı ve güvenli şekilde tahliyesini sağlamak için atriumlu alanın üst kısmındaki cam çatı bölümünde binanın merkezi yangın kontrol sistemine elektronik sinyallerle bağlı uygun ebatlarda duman tahliye kapakları yerleştirilmelidir.

Otoparkta jet fanlı veya jet fan olmadığı durumlarda meydana gelebilecek herhangi bir yangın esnasında yangının (dumanın) binanın iç kısımlarına sirayet etmemesi veya sürenin geciktirilmesi adına otoparktan binaya geçiş noktalarındaki kapılar yangına karşı korunaklı hale getirilmelidir ayrıca bu bölümlerde bina içini koruma adına basınçlandırma uygulamaları da yapılmalıdır.

Yangın; başlı başına insan ve diğer canlıları maddi ve manevi açıdan büyük zararlara uğratabilen olumsuz bir olayken her yaşta, her kesimden ve her kültürden insanların ve insanlarla birlikte diğer canlıların da içinde bulunabileceği yüksek kamu binalarında meydana gelecek karmaşa ve kaostan ötürü çok daha felaketlere ve vahim sonuçlara yol açma riskini fazlaca taşımaktadır. PyroSim programı veya literatürde bilinen diğer simülasyon programlarının

kullanılması vasıtasıyla bu tarz yüksek binalar; daha tasarım aşamasındayken yangın senaryoları dahilinde analiz edilmeleri imkanıyla gerektiğinde mimari detaylar revize edilerek binanın yangın güvenliği konusunda iyileştirmeler yapılabilmekte, binaya uygulanacak olan tüm yangın güvenlik sistemlerinin hem konumlandırılmaları hem de en etkin şekilde çalışmalarına yönelik teknik özellikleri noktasında optimum çözümler elde edilebilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada desteğini ve kıymetli olurlarını bizden esirgemeyen çok değerli Sancaktepe Belediye Başkanımız Sn. Av. Şeyma DÖĞÜCÜ Hanımefendiye teşekkür ve şükranlarımızı arz ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] ARPACIOĞLU, Ü., Eriç, M., Ekim 2005, Yangın Olgusu ve Yüksek Yapılarda Yangın Güvenliği, Yangın Güvenlik Dergisi, (90): 62-75.
- [2] Nükleer Güç Santralı Uygulamalarında Seçilen Yangın Modellerinin Doğrulanması ve Onaylanması NUREG 1824, ABD Nükleer Düzenleme Komisyonu, 2007.
- [3] Chow, T.T., Zhang, L., and Tsang, C.F., Building Energy & Environmental Technology Research Unit, International Journal on Architectural Science, Volume 7, 2006.
- [4] KILIÇ, M. (2003). Yapılarda Yangın Güvenliği ve Söndürme Sistemleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 8, (1), s. 59 – 70.
- [5] Çebi, F. (2013) Atrium İçeren Çok Katlı Binalarda Duman Dağılımının Sayısal İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, s. 17.
- [6] Küçük, S., “Yanma Sırasında Oluşan Yanma Ürünleri ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Olumsuz Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 7-69 (2001).
- [7] NFPA-720 “Carbonmonoxide Risks at Home”, National Fire Protection Association, Denver, USA (1988).
- [8] BYKHY, 2009, Binaların Yangından Korunması Hakkında Yönetmelik.
- [9] Cvsair, Car Park Ventilation System, Jet Fan Sistemi, <https://cvsair.com.tr/wp-content/uploads/2018/05/JETFANLI-OTO-PARK-HAVALANDIRMA-SI%CC%87STEMI%CC%87.pdf>, (Ocak.2019).
- [10] İnternet: <https://www.thunderheadeng.com/?s=mesh> (Ocak.2019).
- [11] Altay, M. (2016) Tünel Yangınlarının Modellenmesi Ve Etkin Parametrelerin Modellemedeki Gerçekçiliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, s. 22-23.

Manyetoreolojik (MR) Akışkanların Kapalı Durum Viskozitesinin İncelenmesi

Investigation of Off-State Viscosity of Magnetorheological (MR) Fluids

Seval GENÇ 

Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722, İstanbul, Türkiye.

Öz

Bu çalışmada silikon yağ ve demir (Fe) bazlı manyetoreolojik (MR) akışkanlarının kapalı durum (off-state) viskozite özellikleri incelenmiştir. Farklı oranlardaki manyetik faz miktarı (hacmen %5, 10, 20, 30 ve 40) ile hazırlanan MR akışkanlarının rölatif viskozitesinin (η_{rel}) – manyetik faz miktarına (ϕ) olan ilişkisi deneysel olarak tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Mooney ve Krieger-Dougherty modelleriyle karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar MR akışkanın viskozitesinin manyetik faz miktarı ile önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Ayrıca viskozite profilleri Mooney modeli ile uyumlu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Manyetoreolojik (MR) akışkanlar, viskozite

Abstract

In this study the off-state viscosity characteristics of silicone oil and iron (Fe) based magnetorheological (MR) fluids were investigated. The relationship between relative viscosity (η_{rel}) and the amount of magnetic phase (ϕ) of MR fluids that were prepared with various concentrations of magnetic phase (5, 10, 20, 30, 40 vol%) was determined experimentally. The data obtained from experimental study were compared with Mooney and Krieger-Dougherty models. The experimental results showed that the viscosity had a shear thinning behavior and it increased significantly with increasing magnetic phase. Besides, the viscosity profile was found to be in good agreement with Mooney model.

Keywords: Magnetorheological (MR) Fluids, viscosity

I. GİRİŞ

Manyetoreolojik (MR) akışkanlar, manyetik alan altında hızla değişen reolojik özellikleri sebebiyle akıllı malzemeler sınıfına girmektedir. Manyetik alanın sıfır olduğu kapalı durumda serbest bir şekilde akarken, manyetik alanın uygulanması ile birlikte akma gerilmesi birkaç milisaniye içinde önemli ölçüde artar ($\sim 10^6$ kez). Bu değişim, manyetik alanın sıfırlandığı anda tersinir ve MR akışkanı tekrar sıvı hale geçer. Manyetik alan uygulandığı zaman mikro boyuttaki partiküller manyetik akı yönünde sıralanırlar. İki kutup arasında (genellikle 0,5-3 mm aralık) oluşan zincir, akışkanın hareketini manyetik alan yönünde engeller ve sonuç olarak viskozitesi ve akma gerilmesinde artışa sebep olur. Genç ve Phule %40 demir tozu içeren MR akışkanında akma gerilimini 100 kPa olarak ölçmüşlerdir [1].

MR akışkanları, tane boyutu 0,05-10 μm arasında değişen, manyetik olarak yumuşak, çok domainli manyetik partiküllerin taşıyıcı bir sıvı içerisinde dağıtılması ile elde edilirler. Kullanılan manyetik tozlar genellikle demir, kobalt, nikel, demir-kobalt alaşımı, mangan-çinko ferrit, kobalt ferrit, nikel ferrit gibi manyetik seramik malzemeler olarak sayılabilir. Doğunluk mknatıslanmasının yüksek olmasından dolayı, demir, en çok tercih edilen manyetik tozdur. Taşıyıcı faz, manyetik partiküllere sıvı bir ortam sağlar. Bu taşıyıcı fazın, kaynama noktası yüksek olmalı, reaktif ve toksik olmamalıdır. Ayrıca ucuz ve kolay erişilir olmalıdır. Sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı sıvının viskozitesinin değişmesi MR akışkanının uygulama alanları için önemli bir faktördür. Taşıyıcı sıvı olarak genellikle organik sıvılar kullanılır. Silikon yağı ve hidrokarbon yağlar, en

çok kullanılan taşıyıcı sıvılar arasındadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunan LORD firması MR akışkanlarını genellikle hidrokarbon ve silikon yağı ile sentezlemektedirler.

Manyetoreolojik akışkanlar ilk olarak 1949 yılında Jacob Rabinow (Rabinow 1948) tarafından geliştirilse de bu konudaki araştırmalar 1990'lerden sonra önem ve hız kazanmıştır. MR akışkanların kullanım alanı genel olarak titreşim sönmüleyiciler üzerine olmuştur. Bu nedenle MR akışkanlarının birçok süspansiyon sistemlerinde, fren ve kavrama sistemlerinde kullanılmaya potansiyeli yaygın olarak araştırılmaktadır.

MR akışkanlarının özelliklerini anlamak ve kontrol etmek, cihaz tasarımını geliştirmek, üretim maliyetini azaltmak ve ürünün mikro-yapısını koşullara uygun hale getirmek için birinci derecede önemlidir. MR akışkanlarının uygulamaları açısından birkaç önemli anahtar konu vardır. Bu konulardan bir tanesi bu akışkanların manyetik alana duyarlı kayma gerilimini arttırmak, ikinci kritik konu ise kapalı durumda viskoziteyi düşürmektir. Manyetik alan altındaki akma geriliminin kapalı durumdaki viskoziteye oranı "yükseltme oranı (turn-up ratio)" olarak ifade edilir. Kontrol edilebilir sıvı aktüatörlerin tasarımında amaç, bu yükseltme oranını belirlenen çalışma koşulları altında maksimuma çıkartmaktır. MR akışkanlarının bu reolojik özellikleri, manyetik süspansiyonların optimum üretim koşullarını belirlemede çok önemlidir.

Nano-partikül bazlı manyetik akışkanların viskoziteleri çeşitli bilim adamlarınca incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlu manyetik sıvıların viskoziteleri, topaklanma durumları incelenmiş ve Mooney ve Krieger-Dougherty gibi modellerle karşılaştırılmıştır [2, 3]. Jeon ve Koo poliakrilik sıvıların içerisine monodispers manyetik partiküllerin dağıtılması ile elde edilmiş seyreltik dispersiyonların viskozite ve dağılılabilmek durumlarını incelemiştir [4]. Sundar ve çalışma arkadaşları Fe_3O_4 nanopartiküllerinin etilen glikol içerisine dağıtılmasıyla elde edilen seyreltik dispersiyonların reolojik özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada viskozitenin manyetik faz miktarının artması ile arttığı görülmüştür [5]. Nano partikül bazlı seyreltik manyetik akışkanların viskoziteleri ile ilgili birçok çalışma yapıldıysa da, yüksek konsantrasyonlu, mikron boyutta manyetik partiküller ile sentezlenen MR akışkanlarının kapalı durum viskozite modelleme çalışmaları fazlaca yapılmamıştır. MR akışkanları için temel araştırma konuları, partiküllerin manyetik alan altındaki etkileşimleri ve akma gerilimleri ve sönmüleme özelliklerinin belirlenmesi konularında olmaktadır [6-9].

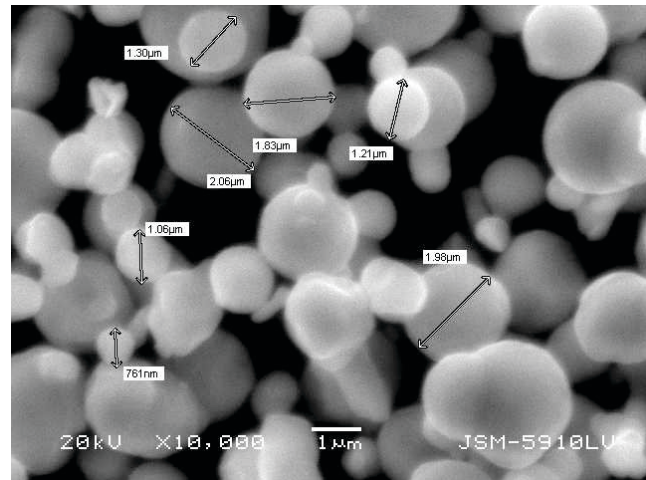
Fakat yukarıda da bahsedildiği gibi kapalı durum viskoziteleri uygulamalarda araştırılması gereken anahtar konulardan biridir.

MR akışkanlarının süspansiyon özelliklerinin değerlendirilmesinde açık durum akma gerilmesi ve kapalı durum viskozitesi çok yararlı olduğu için ve ayrıca bir başarı ölçütü olarak kabul edildiği için bu makalede MR akışkanlarının kapalı durum viskozitesi ile manyetik faz miktarı arasındaki ilişki incelenmiş ve sonuçlar çeşitli modellerle karşılaştırılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

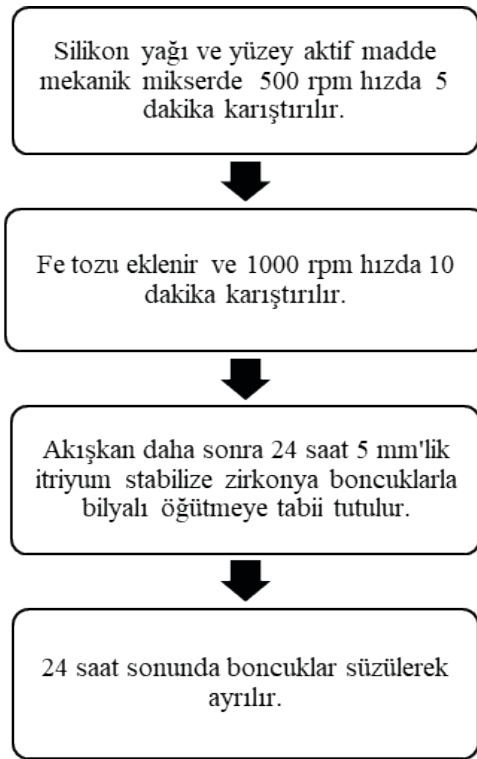
2.1. MR Akışkanının Sentezlenmesi

Bu çalışmada BASF firmasından temin edilen 99,5 saflıktaki, partikül boyutu ortalama 3,0-4,0 μm olan SQ sınıf karbonil demir tozu kullanıldı. Şekil 1'de demir partiküllerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL, JSM-5910LY) ile elde edilmiş görüntüsü yer almaktadır. Görüldüğü üzere, demir tozu küresel ve polidisperse bir morfolojiye sahiptir. Aynı zamanda bir miktar topaklanma da görülmektedir. Taşıyıcı sıvı olarak kinematik viskozitesi 100 cSt olan silikon yağı kullanılmıştır. Demir tozunun çökmesini engellemek için yüzey aktif madde eklendi.



Şekil 1. Demir tozunun morfolojisi

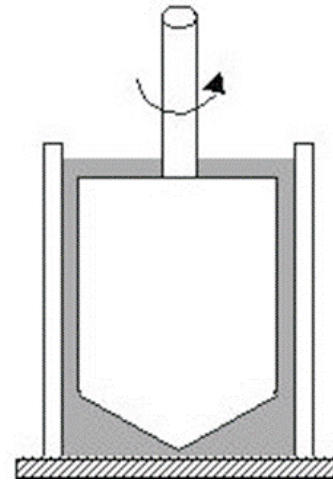
MR akışkanları hacmen %5, 10, 20, 30, ve 40'lük demir tozu kullanılarak hazırlandı. Bu akışkanlar geleneksel seramik üretim yöntemleri kullanılarak üretildi. Üretim akış şekli Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. MR akışkanı sentezleme akış şeması

2.2. Viskozite Ölçümleri

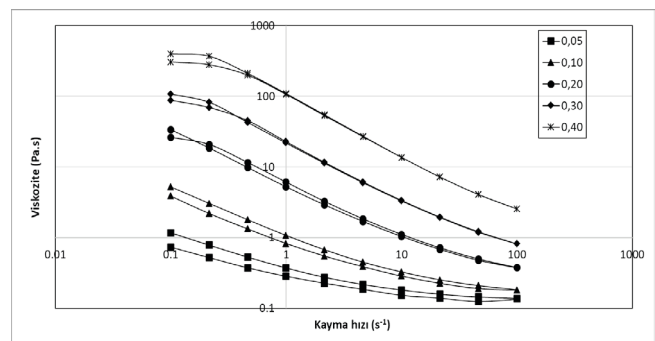
Sentezlenen MR akışkanlarının kapalı durum viskoziteleri Şekil 3'de fotoğrafı ve çizimi verilen konsantrik silindirik geometrisi (Bohlin Gemini Reometre) kullanılarak ölçüldü. Ölçümler 25 °C'de ve 0,1-100 s⁻¹ ve 100-0,1 s⁻¹ kayma hızı aralığında gerçekleştirildi. MR akışkanlar ölçüm yapılacak silindirin içerisine bir şırınga yardımı ile konulduktan sonra, homojen ve kararlı hale gelebilmesi için 50 s⁻¹ hızda 10 saniye karıştırıldı.



Şekil 3. (a) Bohlin Gemini Reometre (b) Konsantrik Silindirik Geometrisi

III. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Çeşitli seramik süspansiyonlar için konsantrasyona bağlı viskozite modelleri 20. yüzyılın başından beri incelenmektedir. Einstein aynı boy küresel sert partiküllerden oluşan süspansiyon için bir model geliştirdi. Lakin bu model seyreltilmiş (hacmen <2%) süspansiyonlar için geçerliydi. Daha sonra yapılan çalışmalarda bu model orta derecedeki konsantrasyonlar için modifiye edildi. Fakat, viskozite ile partikül konsantrasyonunun arasındaki ilişkinin belirlenmesi yüksek konsantrasyonlu süspansiyonlar için çok daha zor olmaktadır. Bu uyumsuzluk da, süspansiyona yüklenebilecek maksimum katı fazın dikkate alınmasıyla giderildi [10]. Şekil 4'de farklı demir tozu konsantrasyonundaki MR akışkanlarının viskozite eğrileri verilmiştir. Tablo 1'de ise en düşük ve en yüksek kayma hızlarındaki viskoziteler verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi kayma hızı ile viskozitenin azaldığı, yani kayma incelmeye gösterdiği gözlemlendi. Kayma incelmeye derecesi demir konsantrasyonu azaldıkça düşüş göstermiştir. Hacmen $\phi = 0,05$ olan MR akışkanı Newtonian özellik göstermiştir.



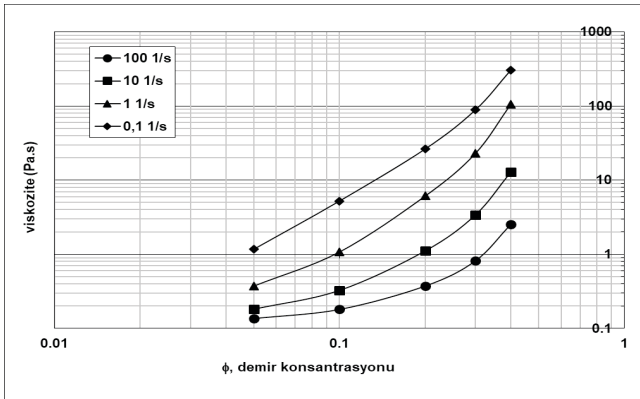
Şekil 4. Farklı Fe konsantrasyonundaki MR akışkanlarının viskozite eğrileri

Tablo 1. 0,1 and 100 s⁻¹ kayma hızlarında viskozite değerleri

Hacim oranı (%)	Viskozite (Pa.s)	
	0,1 s ⁻¹	100 s ⁻¹
5	0,173	0,14
10	5,24	0,18
20	26,36	0,38
30	88,40	0,82
40	305,79	2,56

3.1. Viskozitenin Modellenmesi

Katı fazın konsantrasyonu süspansiyonun viskozitesini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Şekil 5’de görüldüğü gibi demir tozunun konsantrasyonun artması ile viskozite de artmaktadır. Bu artışlar 4 farklı kayma hızında verilmiştir.



Şekil 5. Farklı kayma hızlarında viskozitenin demir konsantrasyonu ile ilişkisi

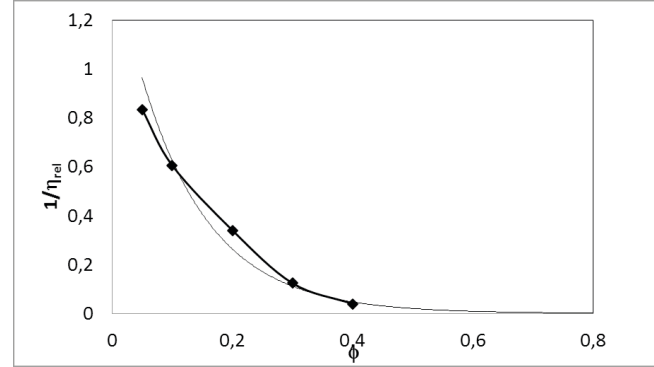
Rölatif viskozite (η_{rel}) belli bir kayma hızında süspansiyonun viskozitesinin taşıyıcı sıvının viskozitesine (η) oranı olarak tanımlanır. Kayma hızı 100 s⁻¹ ‘de $1/\eta_{rel}$ ‘nin manyetik faz konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 6’da verilmiştir. Demir yüklemesi arttıkça $1/\eta_{rel}$ deki ekspanansiyel azalma Eşitlik 1’de gösterilmiştir.

$$1/\eta_{rel} = 1.4879 \exp(-8.65 \phi) \quad (1)$$

ve korelasyon faktörü R = 0.9791’dir.

Ekspanansiyel eğri, ϕ yaklaşık olarak 0,7’yi aştığı zaman asimptotik olarak sıfıra yaklaşmakta, bunun sebebi ise, partiküllerin paketlenme konfigürasyonundan ve birbirleriyle kontak halde bulunmalarından kaynaklanan direncin süspansiyonun akmasına engel teşkil etmesidir. Böylece maksimum katı faz oranı ϕ_m , η_{rel} sonsuza ya da $1/\eta_{rel}$ sıfıra yaklaştığı noktadaki katıların hacimsel oranıdır. Şekil 6’da 100 s⁻¹ kayma hızında $1/\eta_{rel}$ ile ϕ arasındaki ilişki verilmektedir. Aynı boydaki küreler için en yüksek paketlenme faktörü 0,74 olduğu için ve grafikte de 0,7’yi aştığı zaman asimptotik olarak sıfıra yaklaştığı için bu çalışmadaki hesaplamalar sırasında maksimum katı faz yüklemesi 0,74 olarak

belirlendi. Her ne kadar kullanılan demir tozu polidispers olsa da tek bir partikül büyüklüğünün dominant olacağı ve çerçeveyi oluşturacağı düşünüldü.

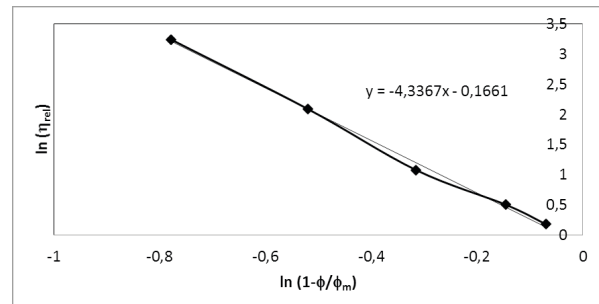


Şekil 6. Rölatif viskozitenin tersi ile demir (Fe) partikül konsantrasyonunun arasındaki ilişkinin 100 s⁻¹ kayma hızındaki grafiği

Partikül konsantrasyonu arttıkça partiküller arasındaki mesafe azalmaktadır ve bunun sebebi olarak hidrodinamik etkileşimler artmaktadır. Bizim hesaplarımızda hidrodinamik etkileşimlerin hesaplanması oldukça karmaşık olduğu için süspansiyon viskozitesinin konsantrasyona olan bağımlılığını tanımlamak için göreceli daha basit ilişkiler uygulandı. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyondaki süspansiyonların reolojik davranışlarının belirlenmesinde hem teorik hem de empirik denklemler geliştirilmiştir. Bunların içinde en iyi bilineni Krieger –Dougherty denklemidir ve Eşitlik 2’deki gibi verilir [12].

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (2)$$

Bu denklemde ϕ partiküllerin hacimsel oranı, ϕ_m , partiküllerin maksimum hacimsel oranı, $[\eta]$ intrinzik viskozitedir. Deneysel verilerimizden yola çıkarak $[\eta]$ değeri, $\ln[\eta] - \ln[1 - \phi/\phi_m]$ grafiğindeki (Şekil 7) doğrusal uyumdan 4,3 olarak hesaplandı [14].



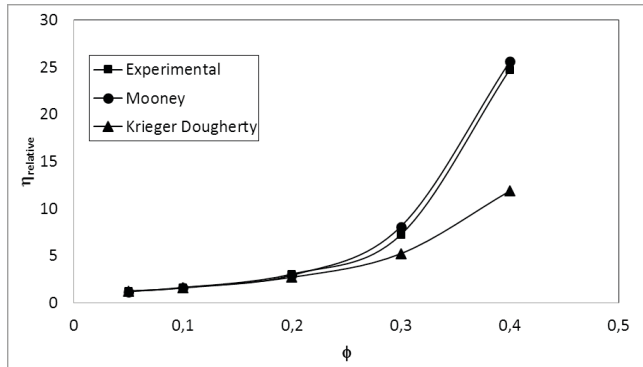
Şekil 7. $\ln[\eta] - \ln[1 - \phi/\phi_m]$ grafiğinin doğrusal uyumu

Başka bir model de Eşitlik 3’de verilen Mooney denklemidir.

$$\eta_{rel} = \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1-K\phi}\right) \quad (3)$$

Bu eşitlikte ϕ partiküllerin hacimsel oranı, $[\eta]$ intrinzik viskozite ve K ise ayarlanabilir parametredir. Mooney denkleminin maksimum katı yüklemesini içermediği dikkat çekmektedir. $[\eta]$ değeri için deneysel veriler kullanılarak Eşitlik 2 ile hesaplanan 4,3 değeri alınmıştır. K değeri ise Eşitlik 3 kullanılarak 1,6 olarak hesaplanmıştır.

Hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen η_{rel} Şekil 8’de verilmiştir. Mooney modeli hacmen %5 – 40 konsantrasyon aralığında rölatif viskoziteyi oldukça yakın tahmin etmiştir. Krieger Dougherty Modeli ise hacmen %30 konsantrasyondan düşük MR akışkanları için geçerlidir. Bu modeldeki uyumsuzluk, özellikle konsantrasyonun %30’dan büyük olduğu durumlarda, partiküllerin aynı boyutta sert küre olarak kabul edilmesinden kaynaklanabilir. Aynı zamanda, polidispersite ve hidrodinamik etkileşimler bu tahminlerdeki uyumsuzluklarda rol oynamış olabilirler [14, 16].



Şekil 8. Mooney ve Krieger Dougherty Modellerinin deneysel veriler ile karşılaştırılması

IV. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada hacmen farklı demir konsantrasyonu ($\phi = 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40$) ile sentezlenen MR akışkanlarının kapalı durum viskozitesi incelendi. Konsantrasyonun hacmen %5den büyük olduğu durumlarda kayma hızının artması ile süspansiyonların viskozitelerinin azaldığı, yani akma incelmeleri özelliği sergilediği gözlemlendi. Hacmen %5’lik MR akışkanı ise Newtonian bir akış özelliği gösterdi. Maksimum katı faz yüklemesi, $\phi=0,74$ olarak kabul edildi. Bu aynı zamanda aynı boydaki kürelerin en sıkı paket

orandır. İntrinzik viskozite $[\eta]$ deneysel verilerden 4,3 olarak hesaplandı. Viskozitenin partikül konsantrasyonuna bağlılığı rölatif viskozite (η_r) ile hacimsel oran (ϕ) arasındaki ilişki incelenerek tespit edildi. $\eta_{rel} - \phi$ arasındaki uyum Mooney ve Krieger-Dougherty modelleri ile karşılaştırıldı. Mooney Modeli bütün konsantrasyonlarda deneysel sonuçlarla uyum içindeydi. Krieger-Dougherty Modeli ise sadece hacmen %30’luk ($\phi < 0,30$) orandan küçük oranlar için geçerliydi. Bu çalışma sonunda demir ve silikon yağ bazlı MR akışkanlarının kapalı durum viskoziteleri için en uygun modelin Mooney Modeli olduğu belirlendi.

REFERANSLAR

- [1] Genc, S ve Phule, P.P., (2002). Rheological properties of magnetorheological fluids. *Smart Materials and Structures*, 11(1), 140-146.
- [2] Choi H. J., Taeg, M., Kwon, M. Jhon, S. (2000). Viscosity of Magnetic Particle Suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209, 228-230.
- [3] Smith, T. L. ve Bruce C. A., (1979). Intrinsic viscosities and other rheological properties of flocculated suspensions of non-magnetic and magnetic ferric oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 72, 13-26.
- [4] Jeon, J. ve Koo, S., (2012). Viscosity and dispersion state of magnetic suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(4), 424-429.
- [5] Sundar, L. S., Ramana, E. V., Singh, M. K., & De Sousa, A. C. M. (2012). Viscosity of low volume concentrations of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. *Chemical physics letters*, 554, 236-242.
- [6] Rich, J. P., Doyle P.S., ve McKinley G.H., (2012). Magnetorheology in an aging, yield stress matrix fluid. *Rheologica Acta*, 51(7), 579-593.
- [7] Jolly M.R., Bender, J.W., ve Carlson, J.D., (1999). Properties and applications of commercial magnetorheological fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 10(1), 5-13.
- [8] Ginder, J. M., Davis, L.C., ve Elie L.D., (1996). Rheology of magnetorheological fluids: Models and measurements. *International Journal of Modern Physics B*, 10(23-24), 3293-3303.
- [9] Carlson, J.D., Catanzarite, D.M. ve StClair, K.A., (1996). Commercial magnetorheological fluid devices. *International Journal of Modern Physics B*, 10(23-24), 2857-2865.
- [10] Yuanling, S., Xiaolin L., and Jianfeng C., (2004). The maximum solid loading and viscosity estimation of ultra-fine BaTiO₃ aqueous suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 247(1), 27-34.
- [11] Falk, V. ve D’Ortona, U. A., (2002). Polydisperse sedimentation and polydisperse packing model. *Powder technology*, 128(2), 229-235.

- [12] Krieger, I.M., ve Dougherty, T.J., (1959). A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Journal of Rheology*, 3, 137.
- [13] Liu, D. M. ve Tseng, W. J., (2000). Rheology of injection-molded zirconia-wax mixtures. *Journal of Materials Science*, 35(4), 1009-1016.
- [14] Bergström, L., Shinozaki, K., Tomiyama, H., & Mizutani, N., (1997). Colloidal processing of a very fine BaTiO₃ powder-effect of particle interactions on the suspension properties, consolidation, and sintering behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(2), 291-300.
- [15] Mooney, M., (1951). The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, 6(2), 162-170.
- [16] Tseng, W.J. ve Li, S.Y., (2002). Rheology of colloidal BaTiO₃ suspension with ammonium polyacrylate as a dispersant. *Materials Science and Engineering: A*, 333(1), 314-319.

Grafit ve Ömrünü Tamamlamış Atık Lastikten Elde Edilen Karbon Siyahının İyileştirilmiş Hummers Yöntemi ile Oksidasyonu

Oxidation of the Graphite and Carbon Black Obtained From Worn Out Waste Tires Using Improved Hummers Method

Recep Berk ALP , Ömer Faruk DİLMAÇ , Barış ŞİMŞEK 

Çankırı Karatekin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 18100, Uluyazı, Çankırı, Türkiye

Öz

Grafen oksidin kimyasal sentezinde grafitin yüksek maliyeti nedeni ile kömür veya karbon siyahı gibi düşük maliyetli alternatif karbon kaynakları üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile grafit ve ömrünü tamamlamış atık lastikten piroliz ile karbon siyahının oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit (GO) ve okside karbon siyahının (CBO) ürün özellikleri – yapısal kusurluluğu, karbon içeriği, özgül ısı kapasitesi – belirlenmiş ve kıyaslanmıştır. Raman desenleri ile yapılan analiz ile ömrünü tamamlamış atık lastikten piroliz ile elde edilen karbon siyahının, nano boyutta ve yüksek saflıkta karbon siyahına (ID/IG=2,66) ve grafen okside (ID/IG=1,40) karşın daha kusurlu bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (ID/IG=5,65). Buna karşın X-Ray Saçılım analizleri ile okside karbon siyahının grafen tabakalarında düzeninin grafen okside göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Okside karbon siyahının atomik karbon içeriği 83,1% iken grafen oksidin atomik karbon içeriği 73,0% olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar okside karbon siyahının daha yüksek karbon içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Çalışmadaki dikkat çekici sonuçlardan biri okside edilen karbon tabanlı malzemelerin özgül ısı değerleridir. Grafen oksidin, – 40°C ve 50°C arasında ölçülen tüm özgül ısı kapasitesi değerleri okside karbon siyahından yüksek olarak bulunmuştur. İyileştirilmiş Hummers yönteminde grafit yerine karbon siyahının belli miktarlarda kullanılmasının ürün özelliklerinin grafen oksitten çok uzaklaşmaması için gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, okside karbon siyahının grafen oksit ile su arıtma ve elektronik uygulamalar gibi potansiyel endüstriyel uygulamalar bakımından kıyaslanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: İyileştirilmiş Hummers Yöntemi, Grafen Oksit, Karbon Siyahı, Kimyasal Oksidasyon, Ömrünü Tamamlamış Atık Lastikler

Abstract

Due to the high cost of graphite in the chemical synthesis of graphene oxide, studies on low-cost alternative carbon sources such as coal or carbon black have intensified. In this study; oxidation of graphite and carbon black obtained by pyrolysis from worn out waste tires, was oxidized using the Improved Hummers method. The product properties – structural defect, carbon content, specific heat capacity of graphene oxide (GO) and oxidized carbon black (CBO) was determined and compared each other. When the Raman patterns are analysed, it was determined that carbon black obtained by pyrolysis from worn out waste tires has a more defective structure (ID / IG = 5.65) than nano-sized and high-purity carbon black (ID / IG = 2.66) and graphene oxide (ID / IG = 1.40). However, X-Ray Diffraction analyses showed that oxidized carbon black had higher regular graphene layer content than graphene oxide. While the atomic carbon content of oxidized carbon black was found as 83.10%, the atomic carbon content of graphene oxide was determined as 73.10%. These results show that carbon black has higher carbon content even if oxidized. One of the remarkable results in the study is the specific heat values of oxidized carbon based materials. All specific heat capacity values of graphene oxide measured between – 40 ° C and 50 ° C were found to be higher than the oxidized carbon black. In the improved Hummers method, it was concluded that the use of certain amounts of carbon black instead of graphite is necessary for the product properties not to be too far away from graphene oxide. In addition, it was concluded that oxidized carbon black should be compared with graphene oxide in terms of potential industrial applications such as water treatment and electronic applications.

Keywords: Improved Hummers Method; Graphene oxide; Carbon Black, Chemical Oxidation; Worn out Waste Tires

I. GİRİŞ

Yüksek teknoloji ve yoğun endüstriyel üretim, katı atıklar oluşturmakta ve bu atıkların kontrolsüz ayrıştırılması ile çok büyük ölçekte çevresel problemler ortaya çıkmaktadır [1]. Çoğu gelişmiş ülkede dahi katı atıklar özellikle insan sağlığını tehdit eden bir noktaya gelmiştir [2]. Çevresel problemlere neden olan endüstriyel atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesiyle çevre kirliliğine bir miktar çözüm sağlanabileceği gibi ülke ekonomisine de girdi sağlanacağı düşünülmektedir [3]. 2030 yılına kadar yılda 5000 milyon lastik düzenli olarak atık hale gelecektir [4-6]. Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin toksik ve çözülebilir içeriğe sahip olması, bu malzemelerin depolanmasını yahut yakılmasını çevre için tehdit haline getirmektedir [7, 8]. Bu nedenle, ömrünü tamamlamış atık lastiklerin bertarafı da çevre için önemli bir problem haline gelmiştir [9, 10]. Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin örneğin yapı malzemeleri içerisinde kullanılması bu malzemelerin doğadan kaybolmasını engellemektedir. Ömrünü tamamlamış atık lastiklerin bertaraf yöntemleri arasında piroliz teknolojisi son yıllarda öne çıkmaktadır [11]. Yakma ile karşılaştırıldığında, atık lastiğin pirolizi, yanıcı gaz, pirolitik yağ ve karbon siyahı gibi üç değerli ürünün üretilmesi ile daha çevre dostu ve ekonomik açıdan daha rekabetçi bir yöntem olarak kabul edilebilir [12]. Ayrıca, kapalı piroliz üniteleri ile tehlikeli yan ürünler azaltılabilir ve emisyon engellenebilir [13]. Yanıcı gaz yakıt olarak, pirolitik yağ motorin olarak, karbon siyahı ise plastik ve kablo sanayinde kullanılmaktadır [13]. Karbon siyahı yüksek yüzey alanı, zengin fonksiyonel grupları ile absorban [14, 15], katalizör [16] veya dolgu maddesi olarak sanayinde kullanılmaktadır [17].

Son yıllarda karbon siyahının iletken polimer üretimi için dolgu malzemesi olarak [18], elektrokimyasal özellikleri artırmada lityum-iyon pillerde [19] ve biyosensörler de [20] kullanımı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bununla birlikte karbon siyahının su itici olması, topaklaşmaya meyilli olması ve çözücüler içerisinde zayıf çözünürlüğü onun boya ve mürekkep gibi sektörlerde kullanımını kısıtlamaktadır [21]. Özellikle oksidasyon ile karbon siyahının yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar artırabilir²². Böylece karbon siyahının suyu seven özelliği artırılır, boya ve mürekkep sektörleri için gerekli olan kararlı dispersiyonlar elde edilebilir [22]. Başta nitrik asit ile olmak üzere asidik oksidasyon yöntemleri karbon siyahının oksidasyonu için en çok kullanılan yöntemlerden biridir [23]. Asidik oksidasyon yöntemlerinde sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum permanganat (KMnO_4), sodyum nitrat (NaNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) kimyasalları kullanılmıştır [24]. Yuan vd. [25] nitrik asit (HNO_3) ile karbon siyahını okside etmişler ve karbonun oksijene ağırlıkça

oranının 8,64'den 2.66 değerine düştüğünü belirlemişlerdir. Numunelerin elementel analizini Taramalı Elektron Mikroskopu Enerji Yayımlı X-Işını (SEM-EDX) kullanarak belirlemişlerdir. Amornwachirabodee vd. [24] karbon siyahının 1,25 olan ID/IG değerini (D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı) Hummers yöntemi kullanarak oksidasyon ile 1,56 değerine ulaştırmışlardır. Alfaè vd. [25] nitrik asit ile okside ettiği karbon siyahının, karbonun oksijene ağırlıkça oranının 167,6 değerinden 1,22 değerine düştüğünü belirlemişlerdir. Numunelerin elementel analizini "CHNSO" elementel analizör kullanarak belirlemişlerdir. ID/IG değerinde ise karbon siyahı ile okside karbon siyahı arasında bir fark belirlememişlerdir.

Novoselov ve ark. [26] tarafından mekanik pullanma yöntemi ile elde edilen tek tabakalı grafenin üstün mekanik, elektrik ve optik özellikleri [27] son yıllarda grafeni en çok araştırılan nano malzemelerden biri yapmıştır [28]. Diğer sentez yöntemlerine göre homojenitesi düşük olmasına rağmen; büyük ölçekte grafen oksidin daha düşük maliyetle üretimi için tercih edilen yöntem öncelikle Hummers yöntemi yöntemidir [29]. Daha sonra NaNO_3 yerine (H_3PO_4) fosforik asit kullanımı ile daha yeşil bir grafen oksit üretimi sağlanmış ve iyileştirilmiş Hummers yöntemi olarak anılmıştır [30]. İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile grafen oksit üretiminde maliyeti yükselten malzeme grafitir [31]. Üretim maliyetini düşürmek için araştırmacılar grafit yerine alternatif karbon kaynakları araştırmaktadır [32]. Bu amaçla araştırmacılar düşük kalite kömürden grafen oksidin Hummers yöntemi ile eldesi [33] ve kömür katranından alınan kok'dan modifiye Hummers yöntemi ile grafen oksit [34] eldesi üzerine çalışmışlardır. Fernández-García vd. [33] farklı katran içeren sıvı haldeki kömürden karbonizasyon ve Modifiye Hummers yöntemini içeren iki aşamalı bir yöntem bilim ile grafen oksit elde etmişler ve ID/IG değerini (D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı) $<0,90$ olarak, karbonun oksijene ağırlıkça oranı ise 0.88 olarak belirlemişlerdir. Sierra vd. [34] kok'dan elde ettikleri grafen oksidin ID/IG değerini 0,93 olarak, C/O değerini (Karbonun oksijene atomik oranı) ise 3,5 olarak belirlemişlerdir.

Bu amaçla çalışmada, İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile okside edilen karbon siyahının Raman spektroskopisi ile ID/IG değeri, X-Ray Saçılım (XRD) cihazı ile mikro yapısı, SEM-EDX analizi ile C/O değeri ve son olarak termal analiz cihazı ile özgül ısı değerleri belirlenmiştir. Çalışmanın ilk katkısı, İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile okside edilen atık lastik kaynaklı karbon siyahının karakterizasyonu ve oksidasyon derecesinin analizidir. Çalışmanın ikinci katkısı ise ömrünü tamamlamış atık lastiklerden edilen karbon siyahının İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile okside edilmesi durumunda ürün özelliklerinin, grafiten elde edilen grafen

oksit özellikleri ile ne kadar benzeştiğinin saptanmasıdır. Böylece grafit oksit elde etmede grafit yerine ömrünü tamamlamış atık lastiklerden edilen karbon siyahının kullanılabilirliğinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

II. MALZEME VE METOT

2.1. Malzeme

Deneylerde karbon kaynağı olarak Merck firmasından temin edilen ekstra saf grafit (>%99) ve Marmore Yeşil Kimya firmasından temin edilen karbon siyahı kullanılmıştır (Tablo 1). Deney sırasında sıcaklığın 5C°'nin aşağısında tutulması için deneylerin her aşamasında Polyscience 15L soğutmalı su sirkülatörü kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilen sülfürik asit H₂SO₄ (95-98%), orto-fosforik asit H₃PO₄ (85%) ve potasyum permanganat KMnO₄ (99%) grafitin oksidasyonu için kullanılmıştır. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için hidroklorik asit HCl (37% Sigma Aldrich) ve reaksiyonun sonlandırılması için hidrojen peroksit (H₂O₂, 30 wt. %) kullanılmıştır. Numunelerin termal analizi TA Instruments Q200 cihazı ile yapılmıştır. Raman spektroskopisi, SEM-EDX ve XRD analizi, Namık Kemal Üniversitesi Merkez Laboratuvarı (NABİLTEM), Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi ve Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

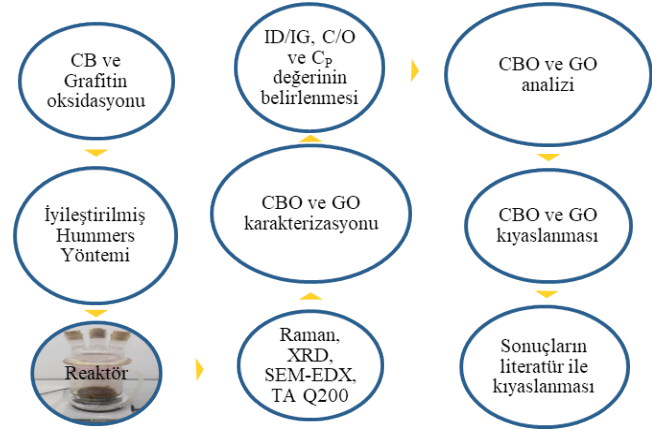
Tablo 1. Karbon siyahı özellikleri

ÖZELLİK	DEĞERLER
Kaynak	Ömrünü tamamlamış atık lastik
Parçacık boyutu	<50µm
Yüzey alanı	<90 m ² /g
Dökme yoğunluğu	~400kg/m ³
pH	5-9
Sülfür içeriği	<%1,0
Kül içeriği	<%0,5

2.2. Karbon siyahı ve grafitin oksidasyonu

120 ml H₂SO₄ ve 13 ml H₃PO₄ çözeltisine 1 g karbon tabanlı malzeme (grafit veya karbon siyahı) ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 5°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra 6 g potasyum permanganat (KMnO₄) yavaşça reaktöre eklenmiş ve reaktör sıcaklığı soğutmalı su sirkülatörü ile 5°C'nin altında tutulmuştur. Çözelti sıcaklığı önce 35 °C'ye çıkarılmış ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Ardından ultra saf su yavaşça reaktöre eklenmiştir. Daha sonra çözelti sıcaklığı 85°C ye çıkarılmıştır ve 12 saat daha karıştırılan çözeltiye reaksiyonu durdurmak için %30'luk 10 mL hidrojen peroksit (H₂O₂)

içeren 400 mL su çözeltiye eklenmiştir. Son olarak metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile 100 ml HCl çözeltisi (1/10 v/v) ilave edilmiş ve numune 3 defa yıkanarak etüvde 50°C'de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen okside karbon siyahı (CBO) ve grafit oksit (GO) 200 ml distile su içerisinde 3 saat ultrasonik banyoda dispers edilmiş daha sonra filtre, santrifüj işlemlerine tabi tutulmuştur [30, 35 ve 36]. Karbon siyahı (CB) ve grafit oksidasyonu için aşağıda yer alan yöntem bilim uygulanmıştır (Şekil 1).

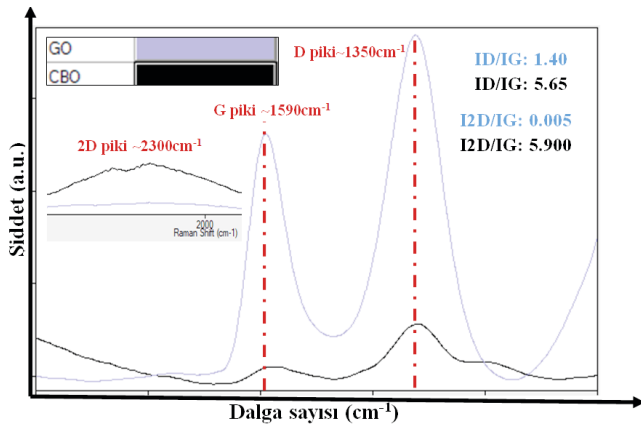


Şekil 1. Akış diyagramı

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

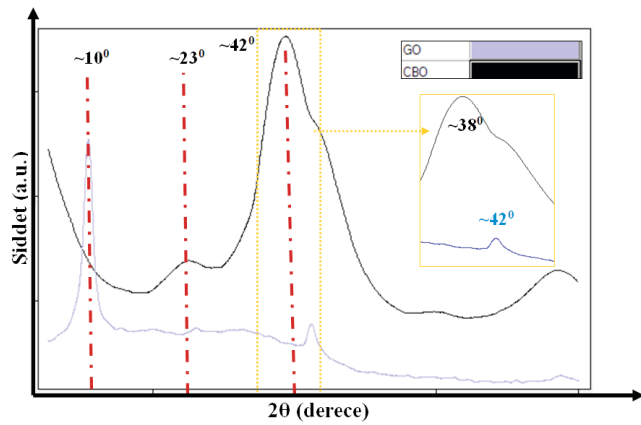
3.1. Spektral Analizler

CBO ve GO numunelerin Raman spektrumları sırasıyla 1350 cm⁻¹'de D bandı ve 1590 cm⁻¹'de G bandı göstermektedir [24, 25, 35-37]. Uyarı dalga boyu ve uyarı lazer enerjisi 532nm ve 10mV olarak seçilmiştir. Raman deseninde D ve G bandı şiddeti GO'nun başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir [38]. GO için ID/IG değeri 1,40 olarak belirlenmiştir ve D pikindeki artış nispeten ürünün kusurluluğunun fazla olduğunu göstermektedir. Beklendiği gibi GO Raman deseninde 2D piki görünmemektedir (2D piki yoğunluğunun G piki yoğunluğuna oranı I2D/IG değeri 0,005). Özellikle kullanılan oksidanların miktarca çok olması D piki şiddetini artırmıştır (Şekil 2). CBO ile GO Raman desenleri D ve G bandı şiddeti arasında pek bir fark bulunmamaktadır [25]. Bununla birlikte karbon siyahının başarılı bir şekilde okside olduğunu gösteren pik 2D pikidir. Karbon siyahının Raman deseninde görülmeyen bu pik oksidasyon sırasında yayvanlaşır ve şiddeti artar [24]. CBO Raman desenindeki I2D/IG değeri 5.90 olarak belirlenmiştir ve oksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir (Şekil 2). Ayrıca yüksek oksidasyonun göstergesi ürün kusurluluğu yani D piki şiddetidir ve CBO Raman desenindeki ID/IG değeri 5.65 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. CBO ve GO numunelerin Raman analizi

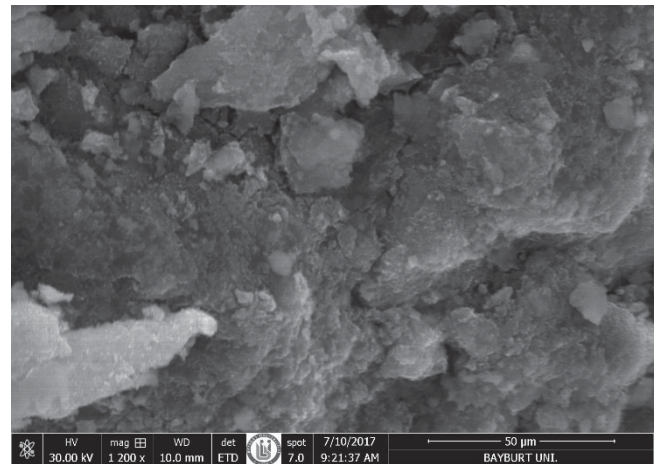
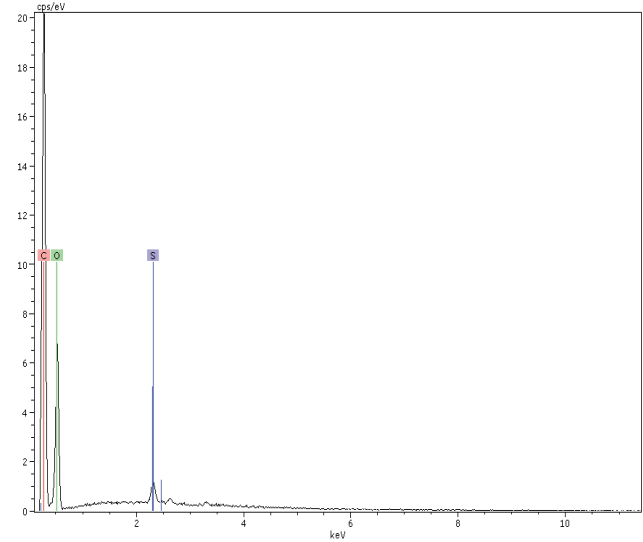
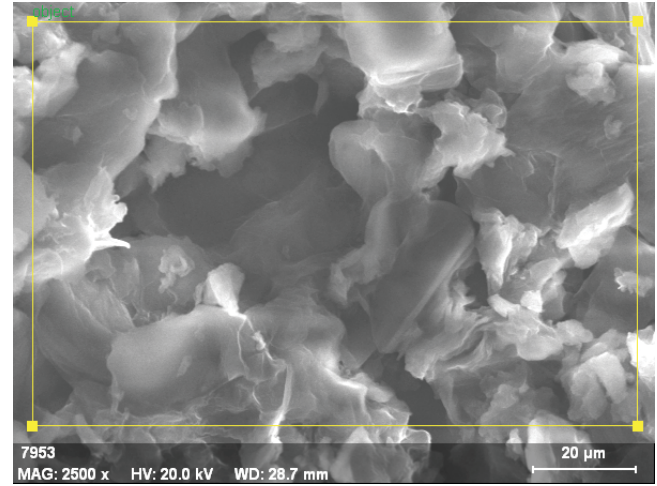
GO numunelerin X-Işını kırınım desenleri (XRD) incelendiğinde (002) düzlemini 10° civarında oldukça şiddetli bir pik ve (100) düzlemini 42° civarında zayıf bir pik göstermektedir [39] (Şekil 3). 10° ve 42° civarında yer alan pikler GO sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir [35, 36]. CBO numunelerin XRD desenleri incelendiğinde (002) düzlemini 23° civarında yer alan yayvan pik ise şekilsiz karbon yapısına işaret etmektedir. Bu pikin şiddetindeki düşüklük grafen tabakalarının daha az düzenli yığıldığını göstermektedir [21]. CBO numunelerin XRD desenlerinde yer alan 43° civarındaki çok şiddetli ve yayvan pik ürün kusurluluğuna işaret eder ve oksidasyonun beklenen bir sonucudur [21]. XRD desenleri hem grafit hem de karbon siyahının başarılı bir şekilde okside edildiğinin göstergesidir (Şekil 3).

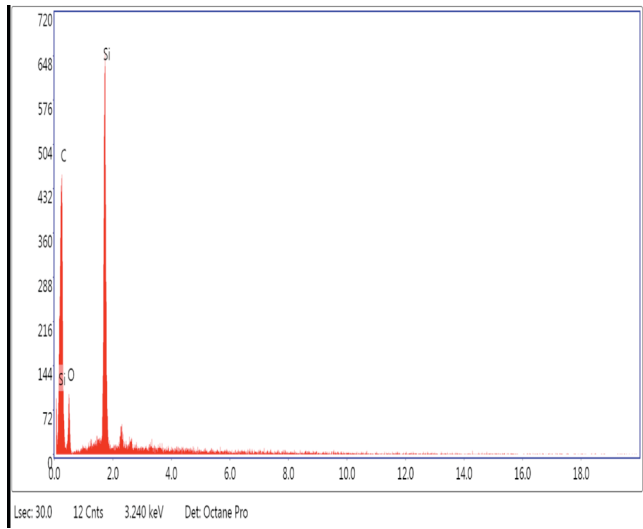


Şekil 3. CBO ve GO numunelerin XRD analizi

CBO ve GO için SEM-EDX analizleri yapılmış ve C/O değeri 20 ve 50 µm için elementel analiz yapılarak belirlenmiştir. C/O değeri GO için 2,75 ve CBO için ise 6,15 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur ve CBO

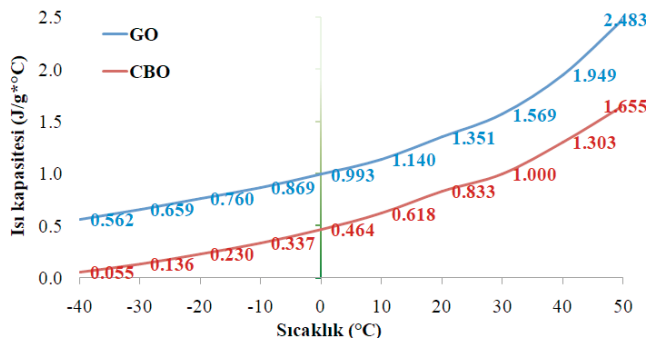
EDX analizinde yer alan 3%'lük silisyum, karbon siyahının yapısında bulunmaktadır.





Şekil 4. GO ve CBO numunelerin SEM-EDX analizi

Özgül ısı kapasitesi enerji depolama yeteneğinin bir ölçüsüdür [40]. GO ve CBO numunelerin termal analizleri yapılmış ve özgül ısı değerleri belirlenmiştir. GO ve CBO numunelerin oda sıcaklığında özgül ısı değerleri kıyaslandığında sırası ile 1,351 ve 0,833 J/g*°C değerleri elde edilmiştir (Şekil 5).



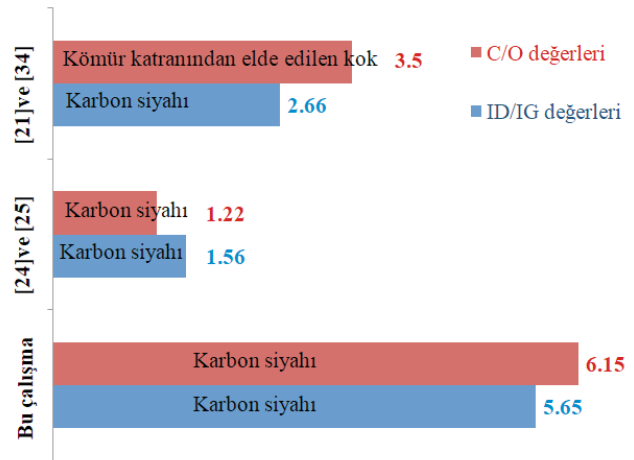
Şekil 5. GO ve CBO numunelerin ısı kapasiteleri

3.2. Oksidasyon Performansının Kıyaslanması

CBO numunesinin ID/IG değeri GO numunesinin ID/IG değerinden yaklaşık %303 daha yüksek bulunmuştur. Karbon kaynağı olarak seçilen karbon siyahının daha yüksek ID/IG değerine sebep olduğu, bu nedenle CBO'nun daha çok yapısal kusur içerdiği söylenebilir. İki ürünün Raman desenleri incelendiğinde GO'dan farklı olarak CBO Raman deseninde 1200 cm⁻¹ civarında zayıf bir pik görülmektedir ve yine yapısal kusura işaret eder. XRD spektrumları kıyaslandığında CBO numunelerin (002) düzlemini 23° civarında yer alan

pikin GO numunelerin (002) düzlemini 23° civarında yer alan pike göre daha yayvan ve şiddetli olduğu görülmektedir. GO'dan farklı olarak CBO numunelerinde 38° civarında gözlenen şiddetli pikin karbonizasyon sonucu oluşan silisyum karbürden (SiC) kaynaklandığı söylenebilir. CBO'nun SEM-EDX analizinde silisyumun yer alması yine ürün için istenmeyen bir durumdur. GO ve CBO özgül ısı değerleri kıyaslandığında GO'nun daha yüksek özgül ısı kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

Çalışma sonuçları literatür ile kıyaslandığında karbon kaynağının karbon siyahı olarak tercih edildiği çalışmalara kıyasla daha kusurlu CBO elde edilmiştir. Bunun sebebi bu çalışmalarda kullanılan karbon siyahının daha saf olması ve nano boyutta olmasıdır. Bu çalışmada kullanılan ömrünü tamamlamış atık lastiklerden elde edilen karbon siyahının ID/IG değerinin literatürdeki çalışmalara yakınlığı dikkat çekicidir (Şekil 6). Benzer şekilde kullanılan ömrünü tamamlamış atık lastiklerden elde edilen karbon siyahının C/O değeri, karbon siyahı kullanılan diğer çalışmalara göre yüksektir ve sebebinin karbon siyahı saflığı olduğu düşünülmektedir. Özgül ısı kapasitesi grafit için literatürde 20°C'de 0.71 J/g*°C civarında yer almaktadır [41]. GO ve CBO numunelerin oda sıcaklığında özgül ısı değerleri sırası ile 1,351 ve 0,833 J/g*°C belirlenmiştir



Şekil 6. ID/IG ve C/O değerleri (ID/IG and C/O values)

IV. SONUÇLAR

İyileştirilmiş Hummers yöntemi ile okside edilen karbon siyahının ve grafitin Raman spektroskopisi, XRD, SEM-EDX ve termal analizinin yapıldığı bu çalışmada aşağıda yer alan sonuçlar elde edilmiştir.

1. Literatürde karbon siyahının okside edildiği çalışmalar dikkate alındığında bu çalışmada ömrünü tamamlamış atık lastikten piroliz ile elde edilen karbon siyahının başarılı bir şekilde okside edildiği belirlenmiştir. Ancak diğer çalışmalarda kullanılan nano boyutta ve saf karbon siyahına (Yuan et al. [21] ID/IG=2,66) karşın daha kusurlu bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (ID/IG=5,65).
2. Çalışmadaki dikkat çekici sonuçlardan biri özgül ısı değerleridir. Grafen oksidin, -40°C ve 50°C arasında ölçülen tüm özgül ısı kapasitesi değerleri okside karbon siyahından yüksektir ve bu nedenle enerji depolama çalışmalarında karbon kaynağı olarak grafitin tercih edilmesi önerilmektedir.
3. Ömrünü tamamlamış atık lastikten piroliz ile elde edilen karbon siyahının kusurlu yapıya sahip olması nedeni ile tek başına karbon kaynağı olarak grafit yerine grafen oksit üretiminde kullanılmasının yararlı olmadığı sonucuna varılmıştır. İyileştirilmiş Hummers yönteminde grafit yerine karbon siyahının belli miktarlarda kullanılmasının ürün özelliklerinin grafen oksitten çok uzaklaşmaması için gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.
4. Ömrünü tamamlamış atık lastikten piroliz ile elde edilen karbon siyahının okside halinin hem grafit (Bu çalışma: C/O=2,75) hem de kömür katranından elde edilen kokun (Sierra et al. [34] C/O=3,5) okside haline göre daha yüksek karbon içeriğine sahip olması nedeni ile ilerideki çalışmalarda CBO'nun diğer özelliklerinin de analiz edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.
5. Grafen oksit ve grafenin Brodie, Hummers, Modifiye Hummers, İyileştirilmiş Hummers veya Tour metodu gibi kimyasal yöntemler ile elde edilmesinde en yüksek maliyete sahip girdi grafit olarak görünmektedir. Elbette farklı koşullarda üretilen karbon siyahı farklı özelliklere sahip olacaktır. Oksidasyon prosesinin farklılığı da yine okside edilmiş karbon siyahı özelliklerini değiştirecektir. Bununla birlikte grafit yerine farklı karbon kaynaklarının araştırılması bu maliyetin azaltılmasında önemli bir rol oynayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] García-Gen, S., Sousbie, P., Rangaraj, G., Lema, J. M., Rodriguez, J., Steyer, J.-P., and Torrijos, M. (2015) Kinetic modeling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes, *Waste Management* 35, 96-104.
- [2] Wilson, D. C., Rodic, L., Cowing, M. J., Velis, C. A., Whiteman, A. D., Scheinberg, A., Vilches, R., Masterson, D., Stretz, J., and Oelz, B. (2015) 'Wasteaware' benchmark indicators for integrated sustainable waste management in cities, *Waste Management* 35, 329-342.
- [3] Murathan, A., Asan, A., and Abdulkarem, T. A. (2013) Çevresel Atıkların Yapı Malzemesinde Değerlendirilmesi, *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University* 28.
- [4] Thomas, B. S., Gupta, R. C., and Panicker, V. J. (2016) Recycling of waste tire rubber as aggregate in concrete: durability-related performance, *Journal of Cleaner Production* 112, 504-513.
- [5] Azevedo, F., Pacheco-Torgal, F., Jesus, C., Barroso de Aguiar, J. L., and Camões, A. F. (2012) Properties and durability of HPC with tyre rubber wastes, *Construction and Building Materials* 34, 186-191.
- [6] Eiras, J. N., Segovia, F., Borrachero, M. V., Monzó, J., Bonilla, M., and Payá, J. (2014) Physical and mechanical properties of foamed Portland cement composite containing crumb rubber from worn tires, *Materials & Design* 59, 550-557.
- [7] Wang, W.-C., Bai, C.-J., Lin, C.-T., and Prakash, S. (2016) Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine, *Applied Thermal Engineering* 93, 330-338.
- [8] Thomas, B. S., Gupta, R. C., Mehra, P., and Kumar, S. (2015) Performance of high strength rubberized concrete in aggressive environment, *Construction and Building Materials* 83, 320-326.
- [9] Shu, X., and Huang, B. (2014) Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview, *Construction and Building Materials* 67, 217-224.
- [10] Abbaspour, M., Aflaki, E., and Moghadas Nejad, F. (2019) Reuse of waste tire textile fibers as soil reinforcement, *Journal of Cleaner Production* 207, 1059-1071.
- [11] Wang, M., Zhang, L., Li, A., Irfan, M., Du, Y., and Di, W. (2019) Comparative pyrolysis behaviors of tire tread and side wall from waste tire and characterization of the resulting chars, *Journal of Environmental Management* 232, 364-371.
- [12] Dai, M., Xu, H., Yu, Z., Fang, S., Chen, L., Gu, W., and Ma, X. (2018) Microwave-assisted fast co-pyrolysis behaviors and products between microalgae and polyvinyl chloride, *Applied Thermal Engineering* 136, 9-15.
- [13] Moulin, L., Da Silva, S., Bounaceur, A., Herblot, M., and Soudais, Y. (2017) Assessment of Recovered Carbon Black Obtained by Waste Tires Steam Water Thermolysis: An Industrial Application, *Waste and Biomass Valorization* 8, 2757-2770.
- [14] Saleh, T. A., and Gupta, V. K. (2014) Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: a review, *Advances in colloid and interface science* 211, 93-101.
- [15] Trubetskaya, A., Kling, J., Ershag, O., Attard, T. M., and Schröder, E. (2019) Removal of phenol and chlorine from wastewater using steam activated biomass soot and tire carbon black, *Journal of Hazardous Materials* 365, 846-856.
- [16] Sánchez-Olmos, L., Medina-Valtierra, J., Sathish-Kumar, K., and Sánchez Cardenas, M. (2017) Sulfonated char from waste tire rubber used as strong acid catalyst for biodiesel

- production, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 36, 619-626.
- [17] Feng, Z.-g., Rao, W.-y., Chen, C., Tian, B., Li, X.-j., Li, P.-l., and Guo, Q.-l. (2016) Performance evaluation of bitumen modified with pyrolysis carbon black made from waste tyres, *Construction and Building Materials* 111, 495-501.
- [18] Du, X., Zhang, Y., Pan, X., Meng, F., You, J., and Wang, Z. (2019) Preparation and properties of modified porous starch/carbon black/natural rubber composites, *Composites Part B: Engineering* 156, 1-7.
- [19] Wang, R., Li, W., Liu, L., Qian, Y., Liu, F., Chen, M., Guo, Y., and Liu, L. (2019) Carbon black/graphene-modified aluminum foil cathode current collectors for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performances, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 833, 63-69.
- [20] dos Santos Pereira, T., Mauruto de Oliveira, G. C., Santos, F. A., Raymundo-Pereira, P. A., Oliveira, O. N., and Janegitz, B. C. (2019) Use of zein microspheres to anchor carbon black and hemoglobin in electrochemical biosensors to detect hydrogen peroxide in cosmetic products, food and biological fluids, *Talanta* 194, 737-744.
- [21] Yuan, J. J., Hong, R. Y., Wang, Y. Q., and Feng, W. G. (2014) Low-temperature plasma preparation and application of carbon black nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 253, 107-120.
- [22] Zhu, L., Lu, Y., Wang, Y., Zhang, L., and Wang, W. (2012) Preparation and characterization of dopamine-decorated hydrophilic carbon black, *Applied Surface Science* 258, 5387-5393.
- [23] Razdyakonova, G. I., Kokhanovskaya, O. A., and Likholobov, V. A. (2015) Influence of Environmental Conditions on Carbon Black Oxidation by Reactive Oxygen Intermediates, *Procedia Engineering* 113, 43-50.
- [24] Amornwachirabodee, K., Tantimekin, N., Pan-In, P., Palaga, T., Pienpinijtham, P., Pipattanaboon, C., Sukmanee, T., Ritprajak, P., Charoenpat, P., and Pitaksajjakul, P. (2018) Oxidized Carbon Black: Preparation, Characterization and Application in Antibody Delivery across Cell Membrane, *Scientific reports* 8, 2489.
- [25] Alfè, M., Gargiulo, V., Di Capua, R., Chiarella, F., Rouzaud, J.-N., Vergara, A., and Ciajolo, A. (2012) Wet Chemical Method for Making Graphene-like Films from Carbon Black, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 4491-4498.
- [26] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004) Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306, 666-669.
- [27] Brycht, M., Leniart, A., Zavašnik, J., Nosal-Wiercińska, A., Wasiński, K., Półrolniczak, P., Skrzypek, S., and Kalcher, K. (2018) Synthesis and characterization of the thermally reduced graphene oxide in argon atmosphere, and its application to construct graphene paste electrode as a naptalam electrochemical sensor, *Analytica Chimica Acta*.
- [28] Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., and Seop Kim, H. (2015) Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide, *Scientific Reports* 5, 10160.
- [29] Chen, J., Yao, B., Li, C., and Shi, G. (2013) An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon* 64, 225-229.
- [30] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., and Tour, J. M. (2010) Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano* 4, 4806-4814.
- [31] Korucu, H., Şimşek, B., and Yartaşı, A. (2018) A TOPSIS-Based Taguchi Design to Investigate Optimum Mixture Proportions of Graphene Oxide Powder Synthesized by Hummers Method, *Arabian Journal for Science and Engineering* 43, 6033-6055.
- [32] Hoang, V. C., Hassan, M., and Gomes, V. G. (2018) Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications, *Applied Materials Today* 12, 342-358.
- [33] Fernández-García, L., Álvarez, P., Pérez-Mas, A. M., Blanco, C., Santamaría, R., Menéndez, R., and Granda, M. (2017) Peculiarities of the production of graphene oxides with controlled properties from industrial coal liquids, *Fuel* 203, 253-260.
- [34] Sierra, U., Álvarez, P., Blanco, C., Granda, M., Santamaría, R., and Menéndez, R. (2016) Cokes of different origin as precursors of graphene oxide, *Fuel* 166, 400-403.
- [35] Korucu, H., Şimşek, B., and Yartaşı, A. (2018) A TOPSIS-Based Taguchi Design to Investigate Optimum Mixture Proportions of Graphene Oxide Powder Synthesized by Hummers Method, *Arabian Journal for Science and Engineering*.
- [36] Şimşek, B., Ultav, G., Korucu, H., and Yartaşı, A. (2018) Improvement of the graphene oxide dispersion properties with the use of TOPSIS based Taguchi application, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 62, 323-335.
- [37] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K. (2006) Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters* 97, 187401.
- [38] Skákalová, V., Kotrusz, P., Jergel, M., Susi, T., Mittelberger, A., Vretenár, V., Šiffalovič, P., Kotakoski, J., Meyer, J. C., and Hulman, M. (2018) Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties, *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 929-935.
- [39] Guerrero-Contreras, J., and Caballero-Briones, F. (2015) Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Mater Chem Phys* 153, 209-220.
- [40] Ferrer, G., Barreneche, C., Solé, A., Martorell, I., and Cabeza, L. F. (2017) New proposed methodology for specific heat capacity determination of materials for thermal energy storage (TES) by DSC, *Journal of Energy Storage* 11, 1-6.
- [41] Susanne, P., David, T. B., and Philippe, R. (2007) Determination of the specific heat capacity of a graphite sample using absolute and differential methods, *Metrologia* 44, 294.

İnsan Protein Etkileşim Ağı Kullanarak Tiroid Karsinomu İle İlgili Moleküler Hedef ve Biyoişaretçi Adayların Belirlenmesi

Identification of Thyroid Carcinoma Related Molecular Targets and Signatures Using Human Protein Interaction Network

Esra GÖV 

Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, 01250, Adana, Türkiye

Öz

Tiroid kanseri görülme sıklığı yüksek olan ve ölümcül bir kanser türüdür. Dolayısıyla tiroid kanserinde etkin rol alan moleküllerin belirlenmesi hastalığın erken tanı ve tedavi stratejilerinin oluşturulması için çok önemlidir. Bu çalışmada yüksek boyutlu işlevsel genomik verilerinin sistem biyolojisi araçları ile bütünleştirilerek analizi sonucu tiroid kanserine özgü moleküler hedefler ve biyoişaretçi adaylar belirlenmiştir. Zenginleştirme analizi sonucunda önemli kanser yollarının, metabolik yolların ve immun sistem ilgili yolların aktifleştiği belirlenmiştir. İleri istatistiksel analizler ile belirlenen gen anlatımı farklılık gösteren genlerin protein etkileşim ağı oluşturulmuş ve tiroid kanserine özgü moleküler hedefler ve biyoişaretçi adaylar JUN, LRRK2, BCL2, CCND1, TLE1, MET, ICAM1, DDB2 ve RXRG olarak belirlenmiştir. Bağımsız bir veri setinin analizi ile, bu genlerin tümör ve normal dokuları ayırt edebileceği belirlenmiştir. Bu proteinler arasından JUN, TLE1 ve DDB2'nin yeni moleküler hedef ve biyoişaretçi aday olabileceği bulunmuştur. Belirlenen hedeflerin papiller tiroid kanserinin teşhis ve tedavi stratejilerinin oluşturulmasında kullanılabileceği öngörülmektedir. Ancak söz konusu adayların eş zamanlı PCR ile deneysel çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

Anahtar kelimeler: Sistem biyotıbbı, istatistiksel analiz, kanser, biyobelirteç

Abstract

Thyroid cancer is a fatal disease has a high incidence. Therefore, the determination of molecules involved in thyroid cancer is very crucial for early diagnosis and treatment strategies of the disease. In this study, high-dimensional functional genomic data were integrated with system biology tools and the molecular targets and signatures in thyroid cancer were determined. As a result of enrichment analysis, it was determined that important cancer pathways, metabolic pathways and immune system related pathways were activated. The protein – protein interaction network was reconstructed using differential gene expression is determined by advanced statistical analysis and the molecular targets and signatures in thyroid cancer were determined as JUN, LRRK2, BCL2, CCND1, TLE1, MET, ICAM1, DDB2 and RXRG. It was determined that these genes can differentiate tumor samples and normal thyroid tissues via independent data analysis. Among these proteins, JUN, TLE1 and DDB2 were found to be novel molecular targets. It is predicted that these molecular targets can be used in the diagnosis and treatment strategies of papillary thyroid cancer. However, it is necessary to perform experimental studies with real time-PCR.

Keywords: Sytems Biomedicine, statistical analysis, cancer, biomarker

I. GİRİŞ

Tiroid kanserleri dünyada sıklıkla görülen endokrin malignitedir ve bu tümörler farklı klinik ve histolojik özelliklere sahiptir. Tiroid bezinde kansere neden olabilecek hücreler foliküler, parafoliküler, bağ dokusu ve bağışıklık sistemi hücreleridir. Foliküler hücrelerden papiller tiroid karsinomu, foliküler tiroid karsinomu ve anaplastik tiroid karsinomu; parafoliküler hücrelerden medüller tiroid karsinomu; bağ dokusu hücrelerinden sarkomlar; bağışıklık sistemi hücrelerinden ise lenfoma gelişir [1]. Tiroid kanserlerinin %90-95'i folikül hücrelerinden köken alır. Folikül hücrelerinden kaynaklanan tiroid kanserlerinin yaklaşık %80'i papiller tiroid kanseridir (PTK). Dolayısıyla PTK en sık görülen tiroid kanseridir [2].

PTK genetik analizinde RET/PTC ve RAS-BRAF gibi tanı koydurucu ve hedefe yönelik tedavi ajanlarının geliştirilmesine yol gösterici pek çok mutasyon tespit edilmiştir. RET proto onkogeni, MAP kinaz yolağını aktive eder ve birçok büyüme faktörünün reseptöre bağlanmasından sorumludur. Bu mutasyon ve beliteçlerin üzerinde en çok çalışılan, en iyi bilineni BRAFV600E mutasyonudur [3,4]. Ayrıca tedavi için bu yolakları hedef alan tirozin kinaz inhibitörleri kısmen hastalık kontrolü sağlarken hastalığın teşhisine yönelik bilinenler kısıtlıdır. Bu yüzden tanı, prognoz ve tedavi için yol gösterici daha iyi hasta yönetimi sağlayacak yeni biyoışaretçi adaylara ihtiyaç vardır.

Yüksek giriş çıkışlı moleküler etkileşim verileri ve genomik veri setleri, bir hastalığa bağlı olan aday genlerin tüm genom, metilom, transkriptom, proteom ve metabolom düzeyinde değerlendirilmesi için etkin olarak kullanılabilir. Bu veriler biyolojik sistemi bir bütün içinde anlayabilmemiz için büyük bir potansiyel taşır. Tiroid kanserinin çoğul transkriptom analizlerinin bütüncül bakış açısı ile değerlendirilmesi ve hedef genlerinin işlevsel analizi hala nadirdir.

Literatürde bugüne kadar gerçekleştirilen PTK ile ilişkili RNA düzeyindeki Sistem Biyolojisi temelli çalışmaların geneli değerlendirildiğinde, transkriptomik düzeyindeki çalışmaların kısıtlı sayıda olduğu görülmektedir. Yüksek yoğunluklu sentetik oligonükleotid mikroarrayleri kullanılarak, normal ve kanserli örnekler karşılaştırılmış ve anlatımı artan ve azalan genler belirlenmiştir [5,6]. PTK'nin invazyon mekanizmasını anlamaya ilişkin gerçekleştirilen çalışmada çeşitli invazyon bölgeleri ve normal dokulardan örnekler alınarak, mikroçip ile anlatımı değişen genler araştırılmıştır [7]. Diğer az sayıdaki çalışmalarda ise; mutant sıçanlar kanser modeli olarak kullanılarak, anlatımı değişen gen ifadeleri belirlenmiştir [8,9]. Son zamanlarda yayınlanan birkaç makalede bu çalışmaya benzer yaklaşımlar kullanılmıştır. Zhao ve Li beş veri setinin INMEX denilen bir program ile meta analizini yapmışlar, sonuçta FN1 ve TRAF6'yı hub protein olarak sunmuşlardır [10]. Diğer makalede ise bir veri setinin analizi yapılarak C3, PPARG, PAX8, JUN and MMP9 hedef biyobelirteç olarak belirlenmiştir [11]. Bir diğer yakın zamanda gerçekleştirilen çalışmada dört veri setinin analizini yapılarak normalize merkezi ölçüm adında bir metod ile belirlenen anlatımı değişen genlerinin etkileşim ağı kurulmuştur [12]. Literatürde bulunan çalışmalar değerlendirildiğinde, bu çalışmada kullanılan dört veri setinin bir arada çalışıldığı ve protein etkileşim ağının oluşturulduğu bir çalışmaya rastlanmamıştır. Hastalığın oluşum ve seyirinde önemli olabilecek yeni gen adaylarının tespit edilmesi açısından bu çalışma literatüre katkı sağlayacaktır.

Bu makale de farklı populasyon gruplarından elde edilen 100'ün üzerinde hastayı kapsayan yüksek sayıda veri setleri bütünleştirilmiştir. Tiroid dokusuna ait yüksek boyutlu işlevsel genomik verilerin ileri istatistiksel analizi gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar insan protein etkileşim ağı ile bütünleştirilmiştir. Her bir veri setinin zenginleştirme analizleri yapılarak hastalıkla ilgili yolaklar belirlenmiş; hedef moleküller ve biyoışaretçi adaylar belirlenmiştir. Analizlerde kullanılan veri setlerinden bağımsız bir veri seti ile belirlenen genlerin biyoışaretçi olabilme potansiyeli araştırılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

PTK hastalarının transkriptom profilleri ile ilgili veri setleri (GSE35570, GSE29265, GSE3467, GSE6004) National Center for Biotechnology Information Gene Expression Omnibus (NCBI-GEO) [13] veri bankasından elde edildi (Tablo 1). Papiller tiroid kanserine ait tümör dokuları kanser örnekleri olarak seçilmiş ve normal doku grupları ise genellikle tümörün çevresinden alınan sağlıklı dokular seçilmiştir. Veri setleri içerisinde, GSE35550 de, direkt radyasyona maruz kalmış tiroid kanseri dokuları çalışmaya dahil edilmemiştir. Radyasyonun direkt etkisi incelenmediği için örneklemden çıkarılmıştır. Çernobil sonrası gelişen tiroid kanseri örnekleri ya da sporadik tiroid kanseri dokuları örneklem içerisinde yer almaktadır. Çünkü çalışmanın amacı tümör ve tümör çevresinde bulunan normal dokularının incelenmesidir. Dolayısıyla tümörün radyasyon sonucu oluştuğu veya sporadik tümör mü olduğu ile bilgiler bu çalışmada dikkate alınmamıştır. Toplamda 68 tümör dokusu ve 54 sağlıklı tiroid dokuları ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu veri setleri Affymetrix İnsan Genomu U133 Plus 2 Array platformunda yapılmış deneylerin sonuçlarıdır. Dizin farklılığından oluşabilecek yanlışları azaltmak amacıyla aynı platformda gerçekleştirilen çalışmalar kullanılmıştır. Toplanan veri setlerinin içerdiği ham veriler, ön istatistik testleri ile aykırı değerler tespit edilerek ileri analize uygun formata getirilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan veri setleri

Veri setleri	Örnekler	Örnek sayısı	Array tipi	Kaynaklar
GSE35570	Radyasyona uğramayan PTC dokuları ve normal tiroid dokuları	32 kanser ve 21 normal tiroid dokusu	Affymetrix İnsan Genomu U133-2.0 Array	[14]
GSE29265	PTC ve tümör çevresinden alınan normal dokular	20 kanser ve 20 normal doku	Affymetrix İnsan Genomu U133-2.0 Array	-

GSE3467	PTC ve tümör çevresinden alınan normal dokular	9 kanser ve 9 normal doku	Affymetrix İnsan Genomu U133-2.0 Array	[15]
GSE6004	PTC'nin merkezinden alınan dokular ve tümör çevresinden alınan normal dokular	7 kanser ve 4 normal doku	Affymetrix İnsan Genomu U133-2.0 Array	[16]

2.2. Yöntem

2.2.1. Anlatımı farklılık gösteren genlerin belirlenmesi

Anlatımı farklılık gösteren genlerin bulunması için her veri seti bağımsız olarak Bioconductor yazılım platformu altında yer alan “limma” metodu ile [17] istatistiksel olarak analiz edildi. Gen anlatımı değişikliği gösteren genler hesaplanmış p-değerlerine ($p < 0,05$) göre ve değişikliğin yönü (gen anlatımı artan/azalan) ve kat değişimlerine (FC) göre hesaplandı. Gen anlatım düzeyi artan genler $FC > 2$, azalan genler $FC < 0,5$ olarak alındı.

2.2.2. Biyolojik proses ve yolların belirlenmesi

Anlatımı değişen genlerin hangi biyolojik proses ve yollarında yer aldığını belirlemek için zenginleştirme analizleri yapıldı. Bu analizler için DAVID [18] programı kullanıldı. P değeri 0,05 den küçük olan terimler belirlendi ve sonuçlar görselleştirildi.

2.2.3. Tiroid kanseri ile ilgili protein-protein etkileşim (PPI) ağı oluşturulması

Daha önceden kurulan 21052 protein arasında 288033 fiziksel etkileşim gösteren detaylı insan protein-protein etkileşim ağı (PPI) ağı kullanıldı [19]. Ortak anlatımı değişen genlerin ve birincil komşularıyla zenginleştirilen ortak anlatımı değişen genlerin PPI ağı çizildi. Ağın görselleştirilmesi ve topolojik özelliklerin hesaplanması Cytoscape v3.6 [20] ile yapıldı..

2.2.4. Biyoışaretçi adayların belirlenmesi

Ortak anlatımı değişen genlerin ve birincil komşularıyla zenginleştirilen ortak anlatımı değişen genlerin protein etkileşim ağı oluşturulmuştur. Bu etkileşim ağında topolojik olarak ön plana çıkan proteinler belirlenmiştir. Ağdaki diğer proteinlerle etkileşim sayısına bakılarak daha önceki çalışmalarımızda da kullandığımız bir metodla [21] diğer proteinler ile etkileşim sayısı ve bilgi akışı skoru olarak adlandırılan ‘degree ve betweenness centrality’ değerlerine göre belirlenen proteinler biyoışaretçi aday olarak sunulmuştur.

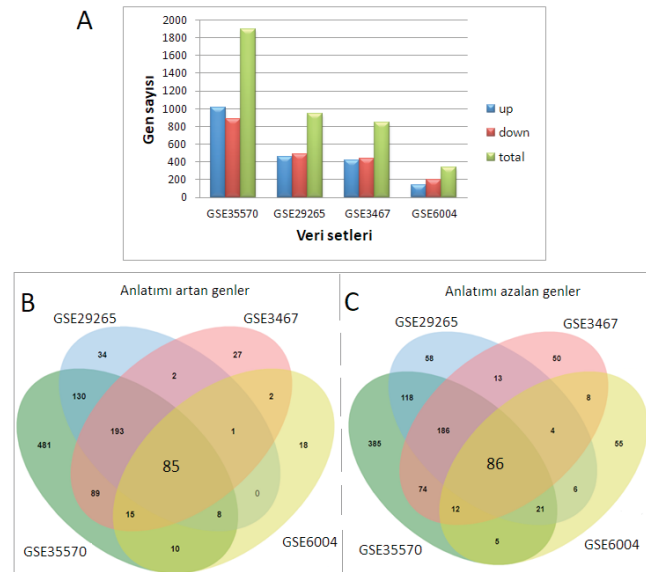
2.2.5. Biyoışaretçi aday olma potansiyelinin araştırılması

Gene ifadesi analizinde kullanılan veri setlerinden bağımsız olarak seçilen GSE3678 veri seti kullanılarak belirlenen biyoışaretçi adayların tümör ve sağlıklı dokuları birbirinden ayırma potansiyelleri incelenmiştir. Gen ifadesi değerleri ham verilerden alınan biyoışaretçi adayların CIMminer programı ile öklit mesafesine göre ısı haritası çizdirilmiştir (<https://discover.nci.nih.gov/cimminer/home.do>).

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Anlatımı Değişen Genler

Her bir veri setinin tek tek istatistiksel analizi yapılarak anlatımı azalan ve artan genler belirlenmiştir (Şekil 1). Anlatımı değişen gen sayısı en fazla olan veri setinde, GSE35570, 1011 artan, 887 azalan gen tespit edilmiştir. Anlatımı değişen gen sayısı en az olan veri setinde, GSE6004, 139 artan, 197 azalan gen tespit edilmiştir. Diğer 2 veri setinin gen sayıları birbirine yakın bulunmuştur. GSE29265 veri setinde artan 453 gen, azalan 492 gen belirlenirken, GSE3467 veri setinde 414 artan, 433 azalan gen belirlenmiştir. Bütün veri setleri incelendiğinde anlatımı artan ve azalan gen oranlarının her bir veri seti içerisindeki dağılımlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür (Şekil 1.A). Ayrıca anlatımı değişen ortak genler de tespit edilmiş ve venn diagram ile bu sonuçlar görselleştirilmiştir. Anlatımı artan 85 gen ve anlatımı azalan 86 gen ortak bulunmuştur. (Şekil 1.B, C) Bu genler dört farklı veri setinin analizi sonucunda bulunduğu için bu gen setleri has-talıkla ilgili güçlü bilgiler verecektir.



Şekil 1. İstatistiksel analizler sonucunda **A)** anlatımı artan, azalan ve toplam değişen genler, **B)** anlatımı artan genlerin veri setlerinde dağılımları, **C)** anlatımı azalan genlerin veri setlerinde dağılımları

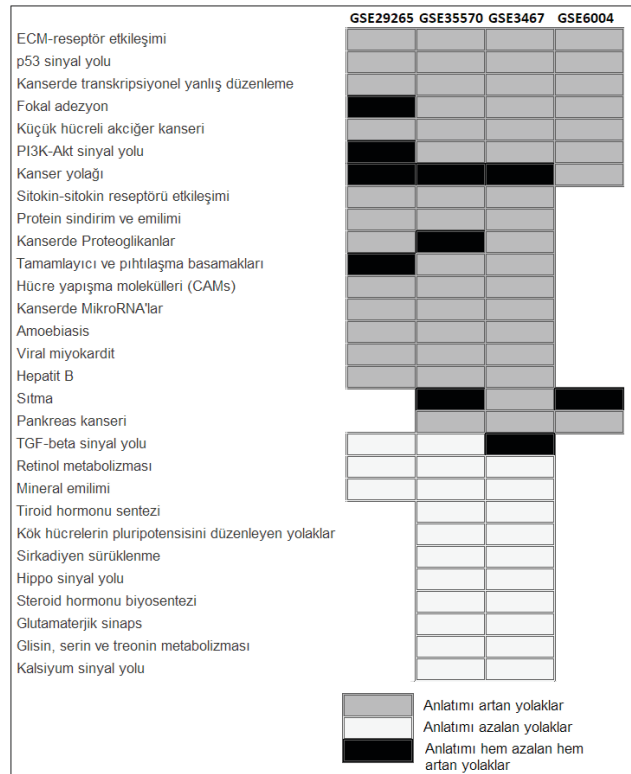
3.2. Tiroid Kanserinde Aktifleşen Sinyal Yolakları

Papiller tiroid kanserinde aktifleşen yolakları belirlemek amacıyla DAVID biyoinformatik programı kullanılarak her bir veri setinde anlatımı değişen genlerin rol aldığı yolaklar belirlenmiştir. Anlatımı azalan ve artan genlerin zenginleştirme analizleri ayrı ayrı yapılmış ve sonuçlar ısı haritası ile görselleştirilmiştir (Şekil 2). Anlatımı artan genlerin zenginleştirme analizleri sonucunda hücrelerin yapışma özellikleri ve reseptör hücre etkileşimi ile ilgili yolaklar ön plana çıkmaktadır. Mesela fokal adezyon, hücre yapışma molekülleri, ECM – reseptör etkileşimi, sitokin sitokin reseptör etkileşim yolakları tiroid kanser dokularında hücreler arasındaki sinyal iletişiminin arttığını göstermektedir. Ayrıca kanserle ilgili yolakların hem azalan hem de artan genlerin zenginleştirme analizlerinde bulunduğu belirlenmiştir. Çünkü hücrede meydana gelen sinyalizasyon olayında görev alan olası proteinlerin miktarı hem artacak hem de azalacaktır. Dolayısıyla bir yolağın proteinlerinin ifadesinin sadece azalması veya sadece artması söz konusu değildir. Isı haritası büyük oranda artan veya azalan proteinlerin analizi sonucunu vermektedir. Kanser yolağı ve kanserde transkripsiyonel yanlış düzenleme yolakları tüm veri setlerinde anlamlı olarak değişmiş ve kanserde mikroRNA'lar yolağının 3 veri setinde anlamlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Bunun yanında kanserle ilişkili önemli sinyal yolaklarının mesela p53 sinyal yolağı, PI3K-Akt sinyal yolağı, TGF-beta sinyal yolağı ve Hippo sinyal yolağının tiroid kanseri zenginleştirme analizlerinde önemli olduğu bulunmuştur. Diğer yolakların bağışıklık sistemi ile ilgili ve metabolizma ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Analiz edilen veri setleri kanser örnekleri olması sebebi ile küçük hücreli akciğer kanseri ve pankreas kanseri yolaklarının çıkması şaşırtıcı değildir. Ayrıca viral miyokardit, sıtma, hepatit B gibi hastalıkların sonuçların içerisinde yer alması bu hastalıklarla tiroid kanseri arasında ilişki olabileceği sonucunu sunmaktadır. Anlatımı azalan genlerin zenginleştirme analizi sonuçlarında retinol metabolizması, steroid hormon metabolizması, aminoasit metabolizması gibi çoğunlukla metabolizma ile ilişkili yolakların ön plana çıktığı belirlenmiştir.

Anlatımı değişen ortak genlerin (171 gen) biyolojik olarak anlamlandırılabilmesi için zenginleştirme analizleri yapılmıştır. KEGG biyoinformatik veri tabanı kullanılarak p değeri 0,05 den küçük olan sonuçlar değerlendirmeye alınmıştır. Anlatımı artan genlerin genellikle kanserde önemli olan yolaklarla ilgili olduğu bulunmuştur. Bu yolaklar p53 sinyal yolağı, kanserde transkripsiyonel yanlış düzenleme, kanser yolağı, PI3K-Akt sinyal yolağı, küçük hücreli akciğer kanseri, hücre yapışma molekülleri ve glioma olarak tespit edilmiştir.

Anlatımı azalan genlerin zenginleştirme analizleri sonuçları ilginç olup enfeksiyon ile ilintili hastalıklarla ilişkili çıkmıştır (Afrikan trypanosomiasis ve sıtma). Gen sayılarının az olduğundan dolayı kanserden farklı hastalıklarla ilişkili sonuç vermiş olabilir ama her bir veri setinin tek tek zenginleştirme analiz sonuçlarında da bu tarz hastalıkların çıkması tiroid kanseri ile aralarında bir ilişki olabileceği sonucunu çıkarmaktadır.

Anlatımı değişen 171 genin zenginleştirme analizleri yapıldığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar sıtma, Afrikan trypanosomiasis, ksenobiyotiklerin sitokrom P450 ile metabolizması, kanser yolağı, kanserde mikroRNA'lar ve p53 sinyal yolağı olarak belirlenmiştir. Enfeksiyon hastalıklar ve kanser ile ilişkili yolakların aktifleştiğine dikkat çekmektedir.

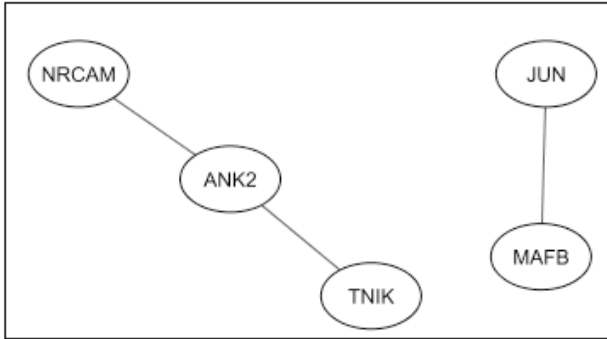


Şekil 2. Zenginleştirme analizi sonuçlarına göre her bir veri seti için anlatımı artan, azalan ve hem artıp hem azalan biyolojik yolaklar

3.3. Tiroid Kanseri İlintili Protein Etkileşim Ağı

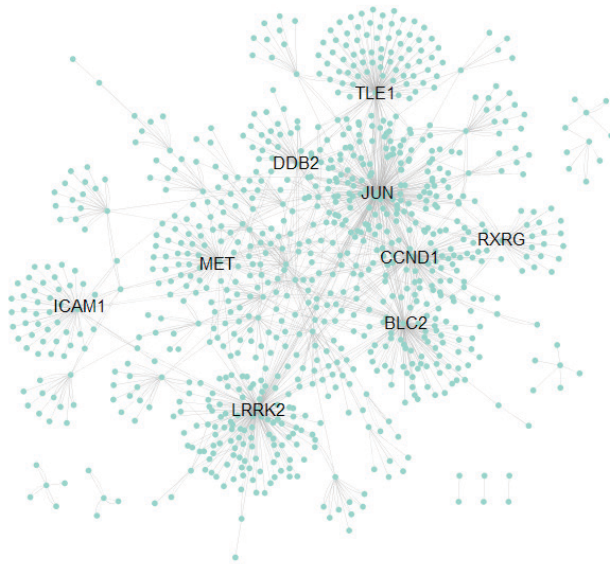
Metot kısmında belirtilen güvenilir insan protein – protein etkileşim ağı kullanılarak ortak 171 genin protein etkileşim ağı incelendi. Bu proteinler arasında etkileşim sayısı düşük

çıkmıştır (Şekil 3). NRCAM, ANK2, TNİK arasında iletişim ve JUN ile MAFB arasında iletişim olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. Anlatımı değişen ortak proteinlerin etkileşim ağı

Protein-protein etkileşim ağları sinyalizasyon ve hücrel proseslerin gerçekleşmesi için önemli işlemlerdir. Bu açıdan geniş ağların olması beklenmektedir. Ortak olan 171 proteinin etkileşimde olduğu ilk proteinler alınarak daha geniş hastalığa özel protein etkileşim ağı oluşturulmuştur (Şekil 4). Bu tiroid kanserine özgü ağda 904 protein ve bu proteinler arasında 1698 etkileşim olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. Tiroid kanserine özel geniş protein protein etkileşim ağı

Bu etkileşim ağında çok sayıda proteinle etkileşimde olan hub diye adlandırılan proteinler belirlenmiştir. Ağ Biyotıbbi çalışmalarında hub proteinler belirlenirken genellikle 2 tip metrik kullanılır. Birisi ağdaki diğer proteinlerle etkileşim sayısına bakılarak hesaplanan 'degree centrality',

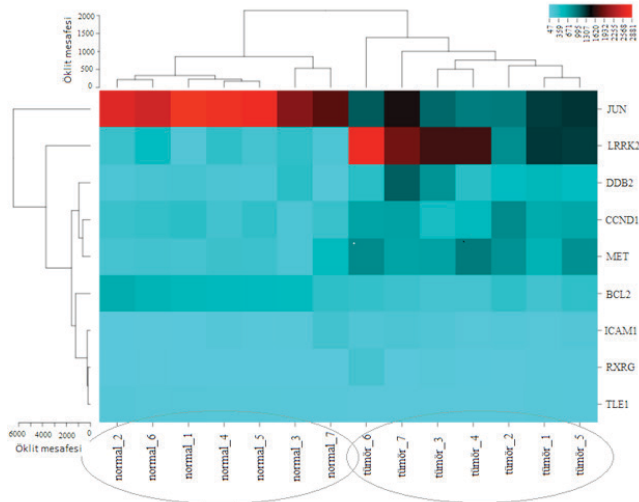
diğeri ise bir proteinin ağdaki bilgi akışı üzerindeki etkisinin miktarının saptanması yani bir bölümünden diğerine köprü görevi gören proteinleri bulmak için kullanılan 'betweenness centrality'dir. Etkileşimi en yüksek olandan aza doğru belirlenen hub proteinler JUN, LRRK2, BCL2, CCND1, TLE1, MET, ICAM1, DDB2 ve RXRG olarak bulunmuştur. Bu proteinlerin tiroid kanserine özgü PPI ağındaki topolojik özellikleri ve biyolojik proses ve yollardaki rolleri GeneCards [22] veri tabanı aracılığıyla belirlenmiştir (Tablo 2). Bu proteinlerin genellikle transkripsiyon faktörü oldukları veya transferaz aktivitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Rol aldıkları yollara bakıldığında 3 tanesinin apoptozla ilişkili yollarda bulunduğu ve diğer bir çoğunda kanserle ilişkili mesela MAPK, Wnt, NOTCH1 gibi sinyal iletiminden sorumlu yollarda ve protein, hormon metabolizması ile ilgili yollarda yer aldıkları belirlenmiştir.

Tablo 2. Hub proteinlerin protein etkileşim ağındaki topolojik özellikleri ve biyolojik rolleri

	Diğer proteinlerle etkileşim sayısı	Bilgi akışı skoru	Gen ontolojisi açıklaması	İlişkili yolak
JUN	318	0,379	Transkripsiyon faktörü, DNA ya bağlanma	Apoptoz Modülasyonu ve Farmakodinamik
LRRK2	210	0,264	Protein homodimerizasyon ve transferaz aktivitesi	MAPK sinyal yolağı ve Wnt Sinyal Yolağı (pluripotensi ilişkili)
BCL2	151	0,163	Protein homodimerizasyon ve özdeş protein bağlanması	Apoptozis Modülasyonu ve HGF sinyal yolağı
CCND1	149	0,148	Protein kinaz aktivitesi ve enzim bağlanması	Glioma ve CDK aracılı fosforilasyon ve Cdc6'nın çıkarılması
TLE1	139	0,181	Özdeş protein bağlanması ve transkripsiyon faktörü bağlanması	NOTCH1 sinyal yolağı ve Notch ve Wnt sinyallerinde Presenilin eylemi
MET	82	0,109	Transferaz aktivitesi ve protein tirozin kinaz aktivitesi	Sinovyal fibroblastlarda apoptotik yollar ve TCPTP'nin aracılık ettiği sinyal yolları
ICAM1	57	0,095	Hücre içi adezyon molekülü, transmembran molekülü	Tromboksan A2 reseptörü sinyali ve İnterlökin-10 sinyal yolağı

DDB2	45	0.044	Ubiquitin-protein transferaz aktivitesi ve hasarlı DNA bağlanması	Glioma ve proteinlerin metabolizması
RXRG	45	0.043	Transkripsiyon faktörü ve RNA polimeraz II düzenleyici bölge dizisine özgü DNA bağlanması	Paratiroid hormon sentezi, sekresyon ve Glioma

Bağımsız bir veri seti kullanılarak, tümör ile normal dokudaki hub genlerin ifadeleri öklit mesafesi ile hesaplanarak ısı haritası olarak çizdirilmiştir (Şekil 5). Tümör ve sağlıklı dokuların 2 ana gruba ayrıldığı belirlenmiş ve bu dokuz genin tümör ve normal tiroid dokularını ayırt edebileceği belirlenmiştir. Söz konusu genlerin biyoışaretçi aday olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5. Biyoışaretçi adayların gen ifadelerinin öklit mesafesine göre kümelene sonucunu

3.4. Tartışma

Tiroid kanseri görülme sıklığı yüksek olan ve ölümcül bir kanser türüdür. Tiroid kanseri insidansı özellikle PTK vakaları olarak son birkaç on yılda hızla artmıştır. Özellikle bu insidansın artış nedeni sigara içme ve obezite olarak belirtilmektedir [23]. 2013 Türkiye halk sağlığı verilerine göre kadınlarda en sık tanı konulan 2. malignitedir [24]. Dolayısıyla tiroid kanserinde etkin rol alan moleküllerin belirlenmesi hastalığın erken tanı ve tedavi stratejilerinin oluşturulması için çok önemlidir.

Sistem biyotıp (systems biomedicine), insanlarda, hayvanlarda ve hücresel modellerde gelişimsel ve patolojik süreçlerin anlaşılması için sistem biyolojisi veri, araç, yöntem, uygulama ve yaklaşımlarının kullanılması olarak tanımlanmaktadır [25]. Farklı seviyelerden hiyerarşik yapıya ait (molekül, organel, hücre, doku, mikroçevre, organ, organizma, çevresel faktörler, popülasyon, ekosistem) verilerin keşfi ve bütünleştirilmesi neticesinde, incelenmekte olan biyolojik süreçlerin bütünsel bir yaklaşım içinde anlaşılmasını hedefler. Bu kapsamda temel araçları hücresel ağlardır (metabolizma ağı, protein-protein etkileşim ağı, gen ekspresyon düzenleme ağı, vb.). Bu çalışmada anlatımı azalan ve artan genler benzer özelliklere sahip örnekleri içeren 4 farklı çalışmanın analizi sonucunda belirlenmiştir. Meta analiz diye adlandırılan veri birleştirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle daha yüksek popülasyon sayısına ulaşılarak istatistiksel testlerin doğruluğu güçlendirilmiştir. İnsan protein-protein etkileşim ağı oluşturmak üzere protein-protein etkileşim bilgileri halka açık çeşitli veri bankalarında sunulmaktadır. Veri bankalarından elde edilen etkileşim verilerinden insan protein-protein etkileşim ağı daha önceden oluşturulmuş ve tip 2 diyabet [26], polikistik over sendromu, endometriyozis [21] ve over kanseri [27] gibi hastalıkların incelenmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada ise veri bankalarında mevcut mRNA ekspresyon verilerinin ileri istatistiksel analizleri yapılarak, sonuçlar bütünleştirilmiş ve interaktom (protein-protein etkileşim ağı) oluşturulmuştur. Hastalıkta önemli olabilecek bir takım moleküler hedefler ve biyoışaretçi adaylar belirlenmiştir. Literatürde yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak, farklı deneysel çalışmalardan elde edilen yüksek sayıda veri setlerinin bütünleştirilmesi, 100'ün üzerinde hastayı kapsayacak genişlikte bir çalışma olması, farklı doku örneklerini içermesi, insan protein etkileşim ağı ile sonuçların birleştirilmesi ve veri setlerinin sistem biyolojisi bakış açısından bütünleştirilerek değerlendirilmesi açılarından önemlidir.

Bütün veri setleri incelendiğinde anlatımı artan ve azalan gen oranlarının her bir veri seti içerisindeki dağılımlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca her biri veri setinin ayrı ayrı zenginleştirme analizleri sonucu bize hastalıkla aktifleşen ilgili yollar hakkında önemli bilgiler verecektir. Anlatımı artan genlerin zenginleştirme analizleri sonucunda tüm veri setlerinde hücrelerin yapışma özellikleri ve aralarındaki sinyal iletimi ile ilgili yollar ön plana çıkarken, anlatımı azalan genlerin zenginleştirme analizi sonucunda metabolizma ile ilişkili yolların ön plana çıktığı belirlenmiştir. Kanser ile ilişkili yollar hem azalan hem de artan genlerin zenginleştirme analizi sonucunda çıkmıştır. Önemli sinyal yolları olan p53 sinyal yolağı, PI3K-Akt sinyal yolağı, TGF-beta sinyal yolağı ve Hippo sinyal

yolağının tiroid kanserinde etkin yollar olabileceği bulunmuştur. P53 proteinin ve etkileşimde bulunduğu üyelerinin (p63, p73) tiroid kanserinin gelişmesinde etkin olduğu bilinmektedir [28]. Birçok çalışmada PI3K-Akt sinyal yolağının tiroid kanserinin aktifleşmesinde etkin olduğu rapor edilmiş hatta son zamanlarda bu yolları düzenleyen miRNA'lar sunulmuştur [29,30]. TGF-beta'nın BRAF mutasyonuna sahip tiroid kanserinde epitelyal mezankimal geçişi (EMT) etkileştirdiği sunulmuştur [31]. Zenginleştirme analizi sonuçlarına göre Afrikan trypanosomiasis, sıtma, hepatit b ve viral miyokardit gibi hastalıklarla tiroid kanseri arasında ilişki olabileceği söylenebilir ancak literatürde tiroid kanserinin bu hastalıklarla ilişkisine dair çalışmaya rastlanmamıştır. Sadece anti-maleryal bir ilacın tümör hipoksisini azaltarak radyosensitiviteyi arttırdığı rapor edilmiştir [32].

Anlatımı değişen ortak genlerin protein etkileşim ağında NRCAM, ANK2, TNK1 arasında iletişim ve JUN ile MAFB arasında iletişim olduğu bulunmuştur. Papillary tiroid kanserinde NrCAM'ın anlatımının attığı ve diyagnostik biyoışaretçi olabileceği raporlanmıştır. Ayrıca NrCAM anlatımının azaltılması ile farelerde kanser hücrelerinin büyüme, invaziv ve tümorojenik potansiyellerinin azaldığı sunulmuştur [33]. ANK2 sıklıkla anlatımı değişen genler arasında rapor edilmektedir [34]; ancak direkt tiroid kanseri ile ilişkili çalışmaya rastlanmamıştır. Traf2 ve Nck1 etkileşime giren protein kinaz (TNK1), β katenin ve T hücre faktörü 4 (TCF4) transkripsiyon kompleksinin düzenleyici bir bileşeni olarak tanımlanmaktadır. Bu protein kinazı hedef alan bazı küçük moleküllerin çeşitli kanserlere karşı anti-tümör etkileri olduğu gösterilmiştir [35]. Tümörün gelişimi ve devamında AP1 (JUN) transkripsiyon faktörünün önemli rol aldığı belirlenmiştir [36]. MAFB transkripsiyon faktörü olup tiroid kanseriyle ilgili rapor edilmiş bir bilgiye rastlanmamıştır.

Ortak olan 171 proteinin etkileşimde olduğu ilk proteinler alınarak daha geniş tiroid kanserine özel protein etkileşim ağında hub proteinler JUN, LRRK2, BCL2, CCND1, TLE1, MET, ICAM1, DDB2 ve RXRG olarak bulunmuştur. LRRK2'nin PTK dokularında anlatımının arttığı ve kültürdeki tümör hücrelerinde LRRK2'nin anlatımının azaltılması ile MET aktivasyonunun azaldığı ve MET sinyalinin mTOR ve STAT3'e geçişinin azaldığı bildirilmiştir [37]. BCL2 ise anti-apoptotik özelliklere sahip iyi bilinen bir apoptoz düzenleyicisidir. Koreli insanların dokuları alınarak gerçekleştirilen çalışmada BCL2'nin tek nükleotid polimorfizmlerinin (SNP) PTK'de etkin olduğu belirlenmiştir [38]. Benzer şekilde CCND1 geni polimorfizmi Türk insanların daha yaşlı ve/veya kadın olan deneklerde PTK'de belirlenmiştir [39]. TLE1 ailesi proteinleri, birçok transkripsiyon faktörünün ortak baskılayıcıları olarak görev yapar ve anahar sinyalizasyon yollarına katılırlar. Çalışmalar TLE1'in

tanısal bir belirteç olarak kullanılabilmesini ve çeşitli malignitelerde olası bir terapötik hedef olduğunu göstermektedir [40]. Ancak PTK ile ilişkisine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır, bu nedenle TLE1 potansiyel yeni biyoışaretçi aday olabilir. MET proto-onkogen ve reseptör tirozin kinazdır; kanser sinyal yollarında etkin rol alan bir proteindir. Tiroid tümörlerinde XL184'ün MET'i inhibe etmesiyle ilgili ilişkili birçok çalışma mevcuttur [41, 42]. Papiller tiroid kanserinde ICAM-1'in anlatımının arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, ICAM-1'in anlatımının artması, BRAF V600E mutasyonu ve lenf nodu metastazı gibi agresif tümör özellikleri ile korele olduğu bulunmuştur. ICAM-1 in tiroid kanserinin ilerlenmesinde etkin olduğu raporlanmıştır [43]. DDB2'nin birçok kanser çeşidinde anlatımının değiştiği belirlenmiş ve malignansi üzerinde düzenleyici etkilerinin olduğu belirlenmiştir; örnek olarak meme kanseri [44], over kanseri [45], mide kanseri [46] ve kolon kanseri [47] verilebilir. Ancak tiroid kanserinde etkinliği ile ilgili çalışmaya rastlanmamıştır, DDB2 yeni biyoışaretçi aday olabilir. RXRG'nin ise PTK örneklerinde anlatımının arttığı eş zamanlı-PCR ile belirlenmiş ve de-diferensiyasyon ve metastazla ilişkili olabileceği rapor edilmiştir [48].

3.5. Sonuç ve Değerlendirmeler

PTK'de pek çok mutasyon ve biyoışaretçi aday çalışılmasına rağmen henüz tam anlamıyla tanı koydurucu ve tedavi hedefi olabilecek bir belirteç ya da mutasyon bulunamamıştır. Bu çalışmada tiroid dokusuna ait farklı yüksek boyutlu işlevsel genomik verilerin analizi ile elde edilen sonuçlar bütünleştirilmiştir. Zenginleştirme analizleri ile p53, PI3K-Akt, TGF-beta ve Hippo sinyal yolağının tiroid kanserinde etkin yollar olabileceği bulunmuştur. Tiroid kanserine özgü protein etkileşim ağı kurularak, JUN, LRRK2, BCL2, CCND1, TLE1, MET, ICAM1, DDB2 ve RXRG hedef moleküller ve biyoışaretçi adaylar olarak belirlenmiştir. Bağımsız bir veri setinden alınan bu genlerin ifadelerinin, tümör ve sağlıklı dokuları ayırdığı belirlenmiştir. Ayrıca JUN, TLE1 ve DDB2'nin yeni moleküler hedefler ve biyoışaretçi adaylar olabileceği bulunmuştur. Bu moleküler hedeflerin PTK'nin teşhis ve tedavi stratejilerinin oluşturulmasında kullanılabilmesi öngörülmektedir. Ancak sözkonusu adayların validasyonu için deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 17103030 numaralı Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi BAP Araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Carling, T. & Udelsman, R. (2005). Thyroid tumors. *Annual Review of Medicine*, 9, 1457-1472.
- [2] Xing, M. (2013). Molecular pathogenesis and mechanisms of thyroid cancer. *Nature Reviews Cancer*, 13(3), 184.
- [3] Elisei, R., Ugolini, C., Viola, D., Lupi, C., Biagini, A., Giannini, R., Romei, C., Miccoli, P., Pinchera, A. & Basolo, F. (2008). BRAF(V600E) mutation and outcome of patients with papillary thyroid carcinoma: a 15-year median follow-up study. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 93, 3943-3949.
- [4] Yip, L., Nikiforova, M.N., Carty, S.E., Yim, J.H., Stang, M.T., Tublin, M.J., Lebeau, S.O., Hodak, S.P., Ogilvie, J.B. & Nikiforov Y.E. (2009). Optimizing surgical treatment of papillary thyroid carcinoma associated with BRAF mutation. *Surgery*, 146,1215-1223.
- [5] Handkiewicz-Junak, D., Swierniak, M., Rusinek, D., Oczko-Wojciechowska, M., Dom, G., Maenhaut, C., Unger, K., Detours V., Bogdanova, T., Thomas, G., Likhtarov, I., Jaksik, R., Kowalska, M., Chmielik, E., Jarzab, M., & Swierniak A. (2016). Gene signature of the post-Chernobyl papillary thyroid cancer. *European journal of nuclear medicine and molecular imaging*, 43(7), 1267-1277.
- [6] Chien, M. N., Yang, P. S., Lee, J. J., Wang, T. Y., Hsu, Y. C. & Cheng, S. P. (2017). Recurrence-associated genes in papillary thyroid cancer: An analysis of data from The Cancer Genome Atlas. *Surgery*, 161(6), 1642-1650.
- [7] Vasko, V., Espinosa, A. V., Scouten, W., He, H., Auer, H., Liyanarachchi, S., Larin, A., Savchenko, V., Francis, G. L. de la Chapelle, A., Saji, M. & Ringel M.D. (2007). Gene expression and functional evidence of epithelial-to-mesenchymal transition in papillary thyroid carcinoma invasion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(8), 2803-2808.
- [8] Burniat, A., Jin, L., Detours, V., Driessens, N., Goffard, J. C., Santoro, M., Rothstein, J. Dumont, J. E., Miot F. & Corvillain, B. (2008). Gene expression in RET/PTC3 and E7 transgenic mouse thyroids: RET/PTC3 but not E7 tumors are partial and transient models of human papillary thyroid cancers. *Endocrinology*, 149(10), 5107-5117.
- [9] McFadden, D. G., Vernon, A., Santiago, P. M., Martinez-McFaline, R., Bhutkar, A., Crowley, D. M., McMahon, M., Sadow P. M. & Jacks, T. (2014). p53 constrains progression to anaplastic thyroid carcinoma in a Braf-mutant mouse model of papillary thyroid cancer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(16), E1600-E1609.
- [10] Zhao, H. & Li, H. (2018). Network-based meta-analysis in the identification of biomarkers for papillary thyroid cancer. *Gene*, 661, 160-168.
- [11] Yu, J., Mai, W., Cui, Y. & Kong, L. (2016). Key genes and pathways predicted in papillary thyroid carcinoma based on bioinformatics analysis. *Journal of endocrinological investigation*, 39(11), 1285-1293.
- [12] Shang, J., Ding, Q., Yuan, S., Liu, J.X., Li, F. & Zhang, H. (2019). Network Analyses of Integrated Differentially Expressed Genes in Papillary Thyroid Carcinoma to Identify Characteristic Genes. *Genes*, 10 (11), 45.
- [13] Barrett, T., Troup, D.B., Wilhite, S.E., Ledoux, P., Evangelista, C., Kim, I. F., Tomashevsky, M., Marshall, K.A., Phillippy, K.H., Sherman, P.M., Muetter, R.N., Holko, M., Ayantbule, O., Yefanov, A. & Soboleva, A. (2011). NCBI GEO: archive for functional genomics data sets-10 years on, *Nucleic Acids Research*, 39(Database issue): D1005—D1010.
- [14] Handkiewicz-Junak, D., Swierniak, M., Rusinek, D., Oczko-Wojciechowska, M., Dom, G., Maenhaut, C., Unger, K., Detours, V., Bogdanova, T., Thomas, G., Likhtarov, I., Jaksik, R Kowalska, M., Chmielik, E., Jarzab, M., Swierniak, A. & Jarzab, B. (2016). Gene signature of the post-Chernobyl papillary thyroid cancer. *European journal of nuclear medicine and molecular imaging*, 43(7), 1267-1277.
- [15] He, H., Jazdzewski, K., Li, W., Liyanarachchi, S., Nagy, R., Volinia, S., & Kloos, R. T. (2005). The role of microRNA genes in papillary thyroid carcinoma. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(52), 19075-19080.
- [16] Vasko, V., Espinosa, A. V., Scouten, W., He, H., Auer, H., Liyanarachchi, S., Larin, A., Savchenko, V., Francis, G. L., Chapelle, A., Saji, M. & Ringel, M.D. (2007). Gene expression and functional evidence of epithelial-to-mesenchymal transition in papillary thyroid carcinoma invasion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(8), 2803-2808.
- [17] Smyth G.K. (2005). Limma: linear models for microarray data. In: *Bioinformatics and Computational Biology Solutions using R and Bioconductor*, R. Gentleman, V. Carey, S. Dudoit, R. Irizarry, W. Huber (eds.), Springer, New York, 397-420.
- [18] Huang D.W., Sherman, B.T., Tan, Q., Kir, J., Liu, D., Bryant, D., Guo, Y., Stephens, R., Baseler, M. W., Lane, H. C. & Lempicki, R.A. (2007). DAVID Bioinformatics Resources: expanded annotation database and novel algorithms to better extract biology from large gene lists, *Nucleic Acids Research*, 35(Web Server issue), W169—W175.
- [19] Karagoz, K., Sevimoglu, T. & Arga, K. Y. (2016). Integration of multiple biological features yields high confidence human protein interactome. *Journal of theoretical biology*, 403, 85-96.
- [20] Shannon, P., Markiel, A., Ozier, O., Baliga, N.S., Wang, J.T., Ramage, D., Amin, N., Schwikowski, B. & Ideker, T. (2003). Cytoscape: a software environment for integrated models of biomolecular interaction networks, *Genome Research*, 13(11), 2498-504.
- [21] Kori, M., Gov, E. & Arga, K. Y. (2016). Molecular signatures of ovarian diseases: Insights from network medicine perspective. *Systems biology in reproductive medicine*, 62(4), 266-282.

- [22] Stelzer, G., Rosen, R., Plaschkes, I., Zimmerman, S., Twik, M., Fishilevich, S., Iny Stein, T., Nudel, R., Lieder, I., Mazor, Y., Kaplan, S., Dahary, D., Warshawsky, D., Guan – Golan, Y., Kohn, A., Rappaport, N., Safran, M., & Lancet D. (2016). The GeneCards Suite: From Gene Data Mining to Disease Genome Sequence Analysis, *Current Protocols in Bioinformatics*, 54, 1.30.1.
- [23] Kitahara, C. M. & Sosa, J. A. (2016). The changing incidence of thyroid cancer. *Nature Reviews Endocrinology*, 12(11), 646.
- [24] TC Sağlık Bakanlığı, Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, Kanser istatistikleri, (2016).
- [25] Liu, E. T. (2010). Foundations for Systems Biomedicine: an Introduction. In Systems Biomedicine Academic Press, Singapore. 1-13
- [26] Calimlioglu, B., Karagoz, K., Sevimoglu, T., Kilic, E., Gov, E. & Arga, K. Y. (2015). Tissue-specific molecular biomarker signatures of type 2 diabetes: an integrative analysis of transcriptomics and protein–protein interaction data. *Omics: a journal of integrative biology*, 19(9), 563-573.
- [27] Gov, E., Kori, M. & Arga, K. Y. (2017). Multiomics analysis of tumor microenvironment reveals Gata2 and miRNA-124-3p as potential novel biomarkers in ovarian cancer. *Omics: a journal of integrative biology*, 21(10), 603-615.
- [28] Manzella, L., Stella, S., Pennisi, M., Tirrò, E., Massimino, M., Romano, C., & Vigneri, P. (2017). New insights in thyroid cancer and p53 family proteins. *International journal of molecular sciences*, 18(6), 1325.
- [29] Ramirez-Moya, J., Wert-Lamas, L. & Santisteban, P. (2018). MicroRNA-146b promotes PI3K/AKT pathway hyperactivation and thyroid cancer progression by targeting PTEN. *Oncogene*, 37(25), 3369.
- [30] Zhao, J., Li, Z., Chen, Y., Zhang, S., Guo, L., Gao, B. & Zhang, X. (2019). MicroRNA 766 inhibits papillary thyroid cancer progression by directly targeting insulin receptor substrate 2 and regulating the PI3K/Akt pathway. *International journal of oncology*, 54(1), 315-325.
- [31] Knauf, J. A., Sartor, M. A., Medvedovic, M., Lundsmith, E., Ryder, M., Salzano, M. & Fagin, J. A. (2011). Progression of BRAF-induced thyroid cancer is associated with epithelial–mesenchymal transition requiring concomitant MAP kinase and TGF β signaling. *Oncogene*, 30(28), 3153.
- [32] Ashton, T. M., Fokas, E., Kunz-Schughart, L. A., Folkes, L. K., Anbalagan, S., Huether, M. & Stratford, M. (2016). The anti-malarial atovaquone increases radiosensitivity by alleviating tumour hypoxia. *Nature communications*, 7, 12308.
- [33] Zhang, Y., Sui, F., Ma, J., Ren, X., Guan, H., Yang, Q. & Hou, P. (2016). Positive feedback loops between NrCAM and major signaling pathways contribute to thyroid tumorigenesis. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 102(2), 613-624.
- [34] Liang, W. & Sun, F. (2018). Identification of key genes of papillary thyroid cancer using integrated bioinformatics analysis. *Journal of endocrinological investigation*, 41(10), 1237-1245.
- [35] Yamada, T. & Masuda, M. (2017). Emergence of TNIK inhibitors in cancer therapeutics. *Cancer science*, 108(5), 818-823.
- [36] Lopez-Bergami, P., Lau, E. & Ronai, Z. E. (2010). Emerging roles of ATF2 and the dynamic AP1 network in cancer. *Nature Reviews Cancer*, 10(1), 65.
- [37] Looyenga, B. D., Furge, K. A., Dykema, K. J., Koeman, J., Swiatek, P. J., Giordano, T. J. & MacKeigan, J. P. (2011). Chromosomal amplification of leucine-rich repeat kinase-2 (LRRK2) is required for oncogenic MET signaling in papillary renal and thyroid carcinomas. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(4), 1439-1444.
- [38] Eun, Y. G., Hong, I. K., Kim, S. K., Park, H. K., Kwon, S., Chung, D. H. & Kwon, K. H. (2011). A polymorphism (rs1801018, Thr7Thr) of BCL2 is associated with papillary thyroid cancer in Korean population. *Clinical and experimental otorhinolaryngology*, 4(3), 149.
- [39] Aytakin, T., Aytakin, A., Maralcan, G., Gokalp, M. A., Ozen, D., Borazan, E. & Yilmaz, L. (2014). A cyclin D1 (CCND1) gene polymorphism contributes to susceptibility to papillary thyroid cancer in the Turkish population. *Asian Pac. J. Cancer Prev*, 15, 7181-7185.
- [40] Da Yuan, X. Y., Yuan, Z., Zhao, Y. & Guo, J. (2017). TLE1 function and therapeutic potential in cancer. *Oncotarget*, 8(9), 15971.
- [41] Salgia, R., Sherman, S., Hong, D. S., Ng, C. S., Frye, J., Janisch, L. & Kurzrock, R. (2008). A phase I study of XL184, a RET, VEGFR2, and MET kinase inhibitor, in patients (pts) with advanced malignancies, including pts with medullary thyroid cancer (MTC). *Journal of Clinical Oncology*, 26(15_suppl), 3522-3522.
- [42] Bentzien, F., Zuzow, M., Heald, N., Gibson, A., Shi, Y., Goon, L. & Zhao, L. (2013). In vitro and in vivo activity of cabozantinib (XL184), an inhibitor of RET, MET, and VEGFR2, in a model of medullary thyroid cancer. *Thyroid*, 23(12), 1569-1577.
- [43] Buitrago, D., Keutgen, X. M., Crowley, M., Filicori, F., Aldailami, H., Hoda, R. & Fahey, T. J. (2012). Intercellular adhesion molecule-1 (ICAM-1) is upregulated in aggressive papillary thyroid carcinoma. *Annals of surgical oncology*, 19(3), 973-980.
- [44] Ennen, M., Klotz, R., Touche, N., Pinel, S., Barbieux, C., Besancenot, V. & Domenjoud, L. (2013). DDB2: a novel regulator of NF- κ B and breast tumor invasion. *Cancer research*, 73(16), 5040-5052.
- [45] Han, C., Zhao, R., Liu, X., Srivastava, A., Gong, L., Mao, H. & Wang, Q. E. (2014). DDB2 suppresses tumorigenicity by limiting the cancer stem cell population in ovarian cancer. *Molecular Cancer Research*, 12(5), 784-794.
- [46] Qiao, S., Guo, W., Liao, L., Wang, L., Wang, Z., Zhang, R. & Chen, Y. (2015). DDB2 is involved in ubiquitination and degradation of PAQR3 and regulates tumorigenesis of gastric cancer cells. *Biochemical Journal*, 469(3), 469-480.

- [47] Huang, S., Fantini, D., Merrill, B. J., Bagchi, S., Guzman, G. & Raychaudhuri, P. (2017). DDB2 is a novel regulator of Wnt signaling in colon cancer. *Cancer research*, 77(23), 6562-6575.
- [48] Liu, Z., Zhou, G., Nakamura, M., Bai, Y., Li, Y., Ozaki, T. & Kakudo, K. (2011). Retinoid X receptor γ up-regulation is correlated with dedifferentiation of tumor cells and lymph node metastasis in papillary thyroid carcinoma. *Pathology international*, 61(3), 109-115.

Structure and Magnetic Properties $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ Nanoparticles

$Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ Nanoparçacıkların Yapısal ve Manyetik Özellikleri

Adil GÜLER 

Marmara University, Ataturk Faculty of Education, Department of Computer and Instructive Technology Teacher, 34722 Goztepe, Istanbul, Turkey.

Abstract

$Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanoparticles were prepared by sol-gel technique and annealed under wide temperature range (450, 500, 550, 600, 700, 800, and 900 °C). To figure out the possible structural phases X-ray diffraction technique (XRD) was used. The lattice parameters were calculated by Rietveld analysis and correlated by annealing temperatures. For the synthesized nanoparticles, the optimum annealing temperatures were achieved at 450, 500, and 550 °C and further annealing temperature increment gave rise to secondary NiO peaks. The Scanning Electron Microscope (SEM) images show random ball-shaped particle distribution. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) showed only the peaks belong to the composition. Magnetic measurements were performed using Quantum Design Vibrating Sample Magnetometer (QDVSM) tool for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanosystems. From the DC magnetic field dependent magnetization curves, clear paramagnetic behavior was revealed for all Cu-Ni co-doped ZnO nanoparticles.

Keywords: Sol-gel method, Cu, Ni, and ZnO nanosystems, Magnetic properties.

Öz

$Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanoparçacıkları, sol-gel tekniği ile hazırlanıp geniş sıcaklık aralığında (450, 500, 550, 600, 700, 800, 900 °C) tavlandı. Olası yapısal fazları belirlemek için X-ışını kırınım tekniği (XRD) kullanılmıştır. Kafes parametreleri Rietveld analizi ile hesaplanmış ve tavlama sıcaklıkları ile ilişkilendirilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklar için, optimum tavlama sıcaklıkları 450, 500 ve 550 °C’de elde edildi ve ayrıca tavlama sıcaklığı artışı ikincil NiO fazlarına yol açmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri rastgele küre şeklindeki parçacık dağılımını göstermektedir. Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) sadece kompozisyona ait pikleri göstermektedir. $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanoparçacıkları için manyetik ölçümler, Kuantum Dizayn Titreşen Örnek Manyetometresi (QDVSM) kullanılarak yapıldı. DC manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrilerinden, tüm Cu-Ni ortak katkılı ZnO nanoparçacıklarının net paramanyetik davranışı gösterildi.

Anahtar Kelimeler: Sol-gel metot, Cu, Ni, ve ZnO nanosistemleri, Manyetik özellikler.

I. Introduction

The application and the researches on Zinc oxide (ZnO) and its doped forms have an increasing interest due to offering controllable varying physical properties [1-6]. The usage of ZnO and its doped forms exhibit board range industrial applications in biomaterials, spintronics, optoelectronics, and cosmetics. ZnO and its doped forms also offer an extra opportunity with the property of adjusting size and band gap [4-12]. ZnO is in the one of the dilute magnetic semiconductor (DMS) materials’ family with a wide band-gap (3.37 eV) and a large exciton binding energy (60 meV). The magnetic and the optical properties of ZnO and its doped forms strongly depends on the defects and impurities in the synthesized matrix of ZnO and to optimize the desired physical properties some certain elements especially transition metals (TM) (Fe, Co, Cu, Ni, and Mn) are needed to be introduced into ZnO. Adding TM into the ZnO matrix is also used in adjusting band gaps [3]. The reports in the literature show the significance of Ni and Cu elemental dopes into ZnO due to observing the room temperature (RT) ferromagnetism [13, 14]. Due to the property of near radius to ZnO (0.74 Å), Copper (0.73 Å) and Nickel (0.69 Å) elements are known

both affecting magnetic properties and not to distort hexagonal Wurtzite structure [15-17]. It is known in the literature that Ni exhibits RT ferromagnetism and Cu has the property of deep level impurity [18, 19].

In this presented study, the effect of annealing temperature on structural, morphological, and the magnetic properties were revealed for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanosystems and the correlations between the obtained physical results were established.

II. Materials and Methods

Sol-gel synthesizing technique was used to obtain $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanoparticles annealed at a wide range from 450 to 900 °C. In the synthesizing stage, the chemicals as precursor materials, nickel acetate tetra hydrate, copper acetate tetra hydrate, and zinc acetate dehydrate. For homogeneous and clear solutions, methanol and acetyl acetone were added into the final mixture. The obtained final solution was stirred at RT by means of a magnetic stirrer. The solvents in the stirred solutions were then removed and preheated at 200–350 °C for 10 min under air [1, 4]. Heat treatment was applied for each $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ sample separately using a wide temperature range (450, 500, 550, 600, 700, 800, and 900 °C). To reveal the structural phases and indexes of $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ samples X-Ray diffraction measurement (Rigaku diffractometer with $Cu K_{\alpha}$ radiation source) together with Rietveld analysis was provided. The morphology properties were determined for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanosystems by means of JEOL, JSM-5910LV model SEM tool. The presented magnetic properties were obtained by using QDVSM tool for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanosystems.

III. Results and discussions

To reveal the possible phases XRD studies were performed and exhibited in Fig. 1 (a), (b), and (c) for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ nanosystems. As seen in Fig. 1 (a) the measurement was taken between 20° and 80° region and the maximum peak was indexed as (101) almost at the position of $\Theta=36.693^{\circ}$. The samples annealed at different temperatures depicted almost the same XRD pattern with a small ignorable NiO peak revealed at $\Theta=43.061^{\circ}$ and the rest of the peaks belong to the pure ZnO peaks with the space group of P63mc. To figure out the possible peak shifts and together with structural distortion in $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ samples, Fig. 1 (b) was presented and figured out that except for the sample annealed at 450 °C, the peak position are at the same 2Θ angle position and the shift in the sample annealed at 450 °C is almost 0.02° which is small enough to be ignored.

These results were also confirmed by c/a rates which are almost 1.6 for all samples. As given in Table 1. Rietveld refinement was provided by means of GSAS program for the sample annealed at 700 °C to clarify the possible phases and lattice parameters in Fig. 1 (c). As shown in Fig. 1 (c), the difference patterns' peaks given by blue colour is small enough and the observed (black colour) and the calculated (red colour) peaks match well with the other peaks. This result is an indication of the well-prepared and refined sample.

Table 1. Average particle size, cell volumes, c/a rates, and lattice parameters.

Temperature (°C)	D (nm)	a(Å)	c(Å)	c/a	Volume, V (Å ³)
450	22.894	3.242	5.198	1.603	54.634
500	23.522	3.248	5.205	1.602	54.910
550	24.133	3.244	5.213	1.607	54.860
600	24.758	3.250	5.207	1.602	54.998
700	24.864	3.249	5.202	1.601	54.912
800	26.891	3.247	5.203	1.602	54.890
900	28.182	3.241	5.187	1.600	54.484

The temperature-dependent particle size, lattice parameters, c/a rates, and cell volume variations were demonstrated in Table 1. As seen in Table 1 and Fig. 2, while the maximum value was obtained at 600 °C annealing temperature for in-plane lattice parameter, out of plane lattice parameter c and the cell volume V values exhibited the maximum at 550 °C annealing temperature. After the reached maximums, c , a , and V parameters showed a decrement with increasing annealing temperature. The decrement in V values might be an indication of increasing chemical pressure in the unit cell. The average particle size (D) in Table 1 was calculated by Debye-Sherrer formula:

$$D = \frac{Kl}{bC\cos q} \quad (1)$$

Where 0.9 and 0.15406 nm are the constants attributed to K and X-ray wavelength l , b is the intensity of the full width at the half-maximum (FWHM) at the q position, and the Bragg diffraction angle is q . The average particle size variations due to annealing temperature were exhibited in Table 1.

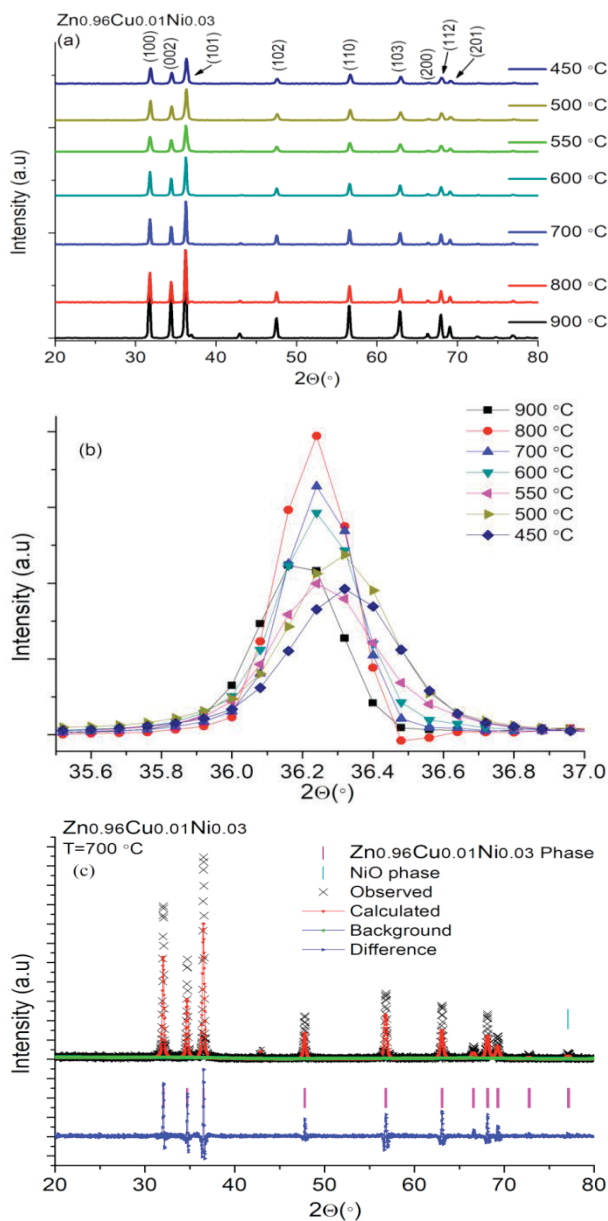


Fig 1. X-ray diffraction of $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ samples in (a), the demonstration of the peak positions in (b), and Rietveld analysis of $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ sample annealed at 700 °C in (c).

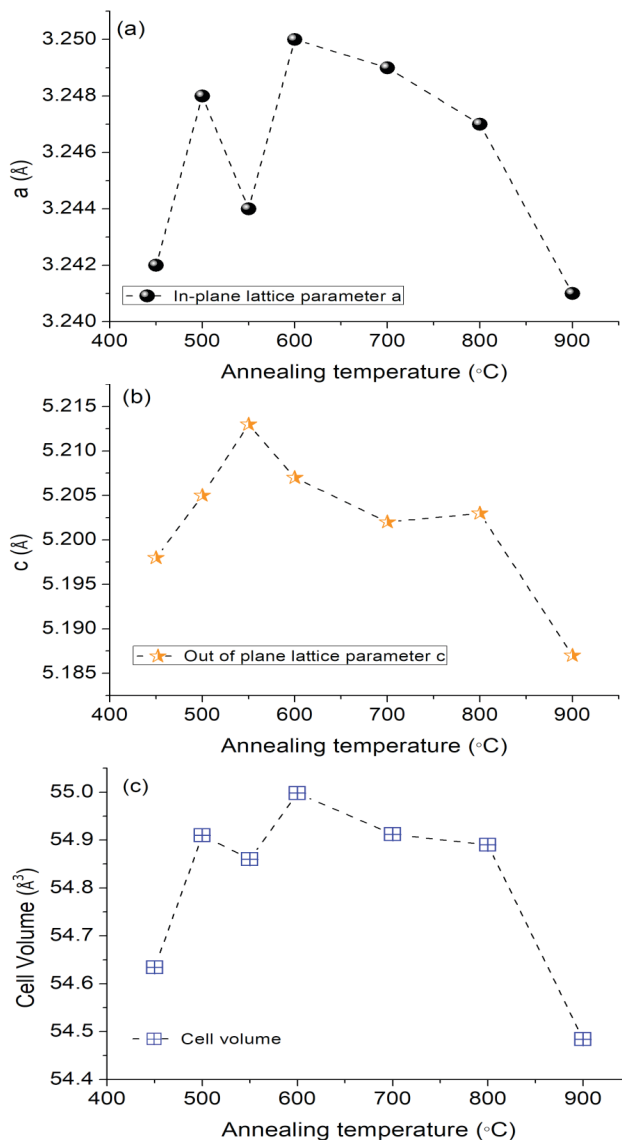


Fig 2. The variation of annealing temperature-dependent a and c lattice parameters and cell volume variations for $Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O$ samples in (a), (b), and (c) respectively.

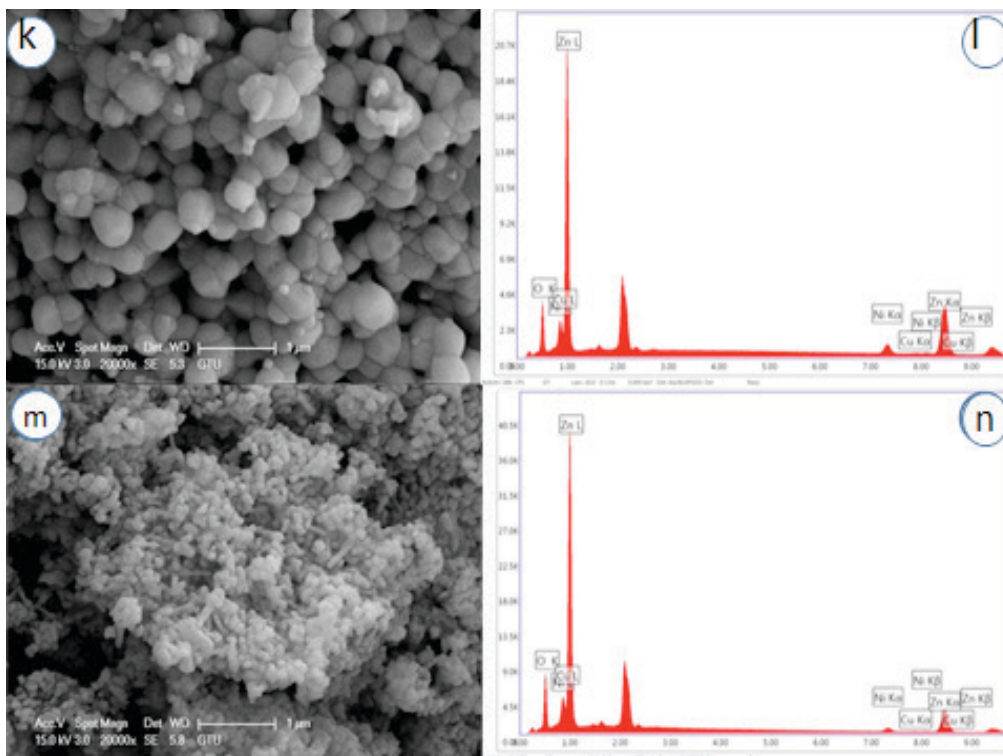


Fig 3. SEM images in (a), (c), (e), (g),(k), and (m) and EDX figures in (b), (d), (f), (h),(l), and (n) for Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O samples.

To figure out the particle distribution, SEM study was performed for Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O samples annealed at 500, 550, 600, 700, 800, and 900 °C which was demonstrated in Fig. 3 (a), (c), (e), (g), (k), and (m) respectively. All SEM images were presented in 1 μm magnifications. As seen in all SEM images in Fig. 3, cluster type random particle agglomeration is dominant with spherical type particle shapes. The elemental compositions of the Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O nanosystems annealed at varying temperatures were provided by EDX measurements in Fig. 3 (b), (d), (f), (h), (l), and (n). All peaks belonged to the Zn, Ni, Cu, and O elements and no other elemental contribution was detected in EDX measurements. The desired stoichiometry was provided for Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O samples and presented in Table 2.

Table 2. The atomic percentages of all Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O nanoparticles provided by EDX system.

Zn _{0.96} Cu _{0.01} Ni _{0.03} O Annealing Temp. (°C)	Elements and Atomic Ratios (%)			
	ZnK	CuK	NiK	OK
500	74.42	4.59	2.38	18.61
550	73.89	3.43	2.71	19.97
600	74.02	3.89	2.67	19.42
700	71.50	5.54	2.99	19.97
800	72.57	4.32	3.08	20.03
900	70.91	2.57	7.81	18.71

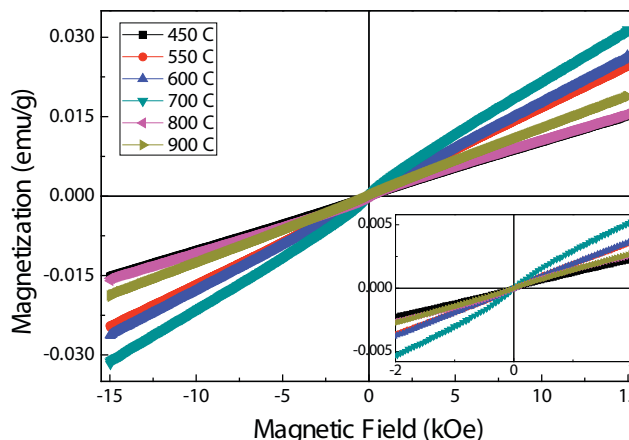


Fig 4. M-H curves at 300 K for Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O samples annealed at different temperatures.

According to the literature, the magnetic properties of any system greatly depend on doping elements and synthesis methods [19, 20]. The DC magnetic field-dependent magnetization curves (M vs. H) exhibited a clear paramagnetic behavior for all Cu-Ni co-doped ZnO nanoparticles. ZnO is diamagnetic, Copper is non-magnetic and it can generate

ferromagnetism in ZnO [21]. Otherwise, it is also known that the magnetic properties of NiO nanoparticles are very sensitive to size, crystal structure, and morphology [22]. For instance, the bulk NiO was found antiferromagnetic [23] but pure and Fe doped NiO nanoparticles and NiO nanotube were found ferromagnetic [22]. The origin of paramagnetism in Ni-Cu doped ZnO has a number of possibilities which are the oxygen vacancies, impurities, and zinc interstitial in the crystal structure. Actually, the main source of the paramagnetic curve in this system is the paramagnetic ZnO [24].

Table 3. Annealing temperature-dependent magnetic parameter variations.

Magnetic parameters	Annealing Temperature (°C)					
	450	550	600	700	800	900
Saturation Magnetization (emu/g)	0.0154	0.025	0.027	0.032	0.016	0.018
Remanent Magnetization (emu/g)	1.3×10^{-5}	0.7×10^{-5}	5×10^{-5}	4.5×10^{-5}	1.8×10^{-5}	1.25×10^{-5}
Coercivity Field (Oe)	8	3	20	11	7	3

Magnetic properties of samples were demonstrated in Table 3. The samples cannot reach saturation even in the presence of 15 kOe magnetic field. It is obvious that the highest magnetization value is observed in the case of 700 °C annealing temperature. While the saturation magnetization value is changing between 0.0154-0.032 emu/g. As can be seen in Table 3, there is no correlation variation between saturation magnetization, remanent magnetization and coercivity field with annealing temperature.

Conclusion

Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O nanoparticles were synthesized in nanoparticle form by sol-gel technique and annealed at a wide temperature range (450, 500, 550, 600, 700, and 900 °C). While there was no trace of secondary peaks in Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O nanoparticles annealed at 450, 500, and 550°C, we observed ignorable secondary NiO peaks further increasing the annealing temperatures. From the light of this result, we figured out that up to 550 °C there is an optimum annealing temperature for Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O nanoparticles. In and

out of plane lattice parameters were calculated using Rietveld refinement and c/a ratio showed that there was no structural deformation because of annealing effect. In all frames of SEM images, we observed random cluster shape particle distributions. The EDX results emphasized that the desired stoichiometry was achieved and all peaks in the EDX frames belonged to Zn_{0.96}Cu_{0.01}Ni_{0.03}O samples. A clear paramagnetic behavior was observed for all Cu-Ni co-doped ZnO nanoparticles from the DC magnetic field dependent magnetization curves (M vs. H). The origin of paramagnetism in Ni-Cu doped ZnO has a number of possibilities which are the oxygen vacancies, impurities, and zinc interstitial in the crystal structure.

References

- [1] Boyraz, C., Doğan, N. Arda, L. (2017). Microstructure and magnetic behavior of (Mg/Ni) co-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. 43, 15986-15991.
- [2] Korbecka, A. Majewski, J. A. (2009). Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. *Low Temp. Phys.* 35(53), 28-32.
- [3] Arda, L. Dogan, N. Boyraz, C. (2018). Effects of Annealing Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Ni_{0.05}Zn_{0.95}Fe₂O₄ Nanoparticles. *J. Supercond. Nov. Mag.* 31(2), 365-371.
- [4] Prater, J. T. Ramachandran, S. Tiwari, A. Narayan, J. J. (2006). Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor. *Electron. Mater.* 35, 852.
- [5] Boyraz, C. Yesilbas, B. Arda, L. (2017). The temperature effect on structural and magnetic properties of Zn_{0.95}Fe_{0.05}O nanoparticles. *Journ. of Supercon. Nov. Mag.* 30(6), 1691-1698.
- [6] Karmakar, D. Mandal, S. K. Kadam, R. M. Paulose, P. L. Rajarajan, A. K. Nath, T. K. Das, A. K. Dasgupta, I. Das, G. P. (2007). Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory. *Phys. Rev. B.* 75, 144404.
- [7] Senol, S. D. Boyraz, C. Ozugurlu, E. Gungor, A. Arda, L. (2019). Band Gap Engineering of Mg Doped ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. *Crystal Research and Technology.* 54 (3), 1800233.
- [8] Dorpe, P. V. Motsnyi, V. F. Nijboer, M. Goovaerts, E. Safarov, V. I. Das, J. Das et al. (2003). Highly efficient room temperature spin injection in a metal-insulator-semiconductor light emitting diode. *Jpn. J. Appl. Phys.* 42(5B) 502 – L504.
- [9] Guler, A. Arda, L. Dogan, N. Boyraz, C. Ozugurlu, E. (2019). The annealing effect on microstructure and ESR properties of (Cu/Ni) co-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International.* 45(2), 1737-1745.
- [10] Goano, M. Bertazzi, F. Penna, M. Bellotti, E. (2007). Electronic structure of wurtzite ZnO: Nonlocal pseudopotential and *ab initio* calculations. *Journal of Applied Physics.* 102, 083709.

- [11] Senol, S. D. Guler, A. Boyraz, C. Arda, L. (2019). Preparation Structure and Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. DOI: 10.1007/s10948.019.5030-7.
- [12] Guler, A. Tosun, M. Gungor, A. Boyraz, C. Arda, L. (2019). Effect of Annealing Temperature on Structure and Magnetic Properties of $Zn_{0.94}Mg_{0.01}Mn_{0.05}O$ Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. DOI: 10.1007/s10948.019.5024-5.
- [13] Venkatesan, M. Fitzgerald, C. B. Lunney, J. G. J. M. Coey, D. (2004). Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.* 93, 177206.
- [14] Liu, X. X. Lin, F. T. Sun, L. L. Cheng, W. J. Ma, X. M. Shi, W. Z. (2006). Doping concentration dependence of room-temperature ferromagnetism for Ni-doped ZnO thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 88, 062508.
- [15] Cheng, C. W. Xu, G. Y. Zhang, H. Luo, Q. Y. (2008). Hydrothermal synthesis Ni-doped ZnO nanorods with room-temperature ferromagnetism. *Mater. Lett.* 62, 1617.
- [16] Wu, D. W. Yang, M. Z. Huang, B. G. Yin, F. Liao, X. M. Y. Kang, Q. X. Chen, F. Wang, H. (2009). Preparation and properties of Ni-doped ZnO rod arrays from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 330, 380.
- [17] Ghosh, S. Srivastava, P. Pandey, B. Saurav, M. Bharadwaj, P. Avasthi, D. K. Kabiraj, D. Shivaprasad, S. M. (2008). Study of ZnO and Ni-doped ZnO synthesized by atom beam sputtering technique. *Appl. Phys. A.* 90, 765.
- [18] Arda, L. Açıköz, M. Doğan, N. Akcan, D. Çakıroğlu, O. (2014). Synthesis, characterization and ESR studies of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanoparticles. *J. Supercond Nov Magn.* 27, 799-804.
- [19] Tang, G. Shi, X. Huo, C. Wang, Z. (2013). Room temperature ferromagnetism in hydrothermally grown Ni and Cu co-doped ZnO nanorods. *Ceramics International.* 39, 4825-4829.
- [20] Zhu, M. Zhang, Z. Zhong, M. Tariq, M. Li, Y. Li, W. Jin, H. Skotnicova, K. Li, Y. (2017). Oxygen vacancy induced ferromagnetism in Cu-doped ZnO. *Ceramics International.* 43(3), 3166-3170.
- [21] Srinivasan, G. Seehra, M. S. (1984). Magnetic susceptibilities, their temperature variation, and exchange constants of NiO. *Physica Review B.* 29, 6295-6298.
- [22] Ponnusamy, P. M. Agilan, S. Muthukumarasamy, N. Senthil, T. S. Rajesh, G. M. Venkatraman, R. Velauthapillai, D. (2016). Structural, optical and magnetic properties of undoped NiO and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by wet-chemical process. *Materials Characterization.* 114, 166-171.
- [23] Tadic, M. Nikolic, D. Patjan, M. Blake, G. R. (2015). Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds.* 647, 1061-1068.
- [24] Dinesha, M. L. Jayanna, H. S. Ashoka, S. Chandrappa, G. T. (2009). Effect of Fe doping concentration on electrical and magnetic properties of ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 11, 964-969.

Kilis Devlet Hastanesi Kanalizasyon Suyundan İzole Edilen *Enterobacteriaceae* Suşlarının Antibiyotik Dirençlilik Profilleri

Antibiotic Resistance Profiles of *Enterobacteriaceae* Strains Isolated from Kilis State Hospital Sewage Water

Hatice Aysun MERCİMEK TAKCI¹ , Pemra BAKIRHAN² , Melike KAPTANOĞLU³ , Sema GENÇ¹ 

¹ Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 79000, Kilis, Türkiye

² Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Anabilim Dalı, 79000, Kilis, Türkiye

³ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı, 46040, Maraş, Türkiye

Öz

Kilis Devlet Hastanesi kanalizasyon suyundan MacConkey besi ortamı kullanılarak *Enterobacteria* familyasına ait suşlar izole edilmiştir. Laktozu parçalama özelliklerine göre toplamda 30 bakteri suşu seçilmiştir. Seçilen suşlar morfolojik karakterleri ve biyokimyasal aktivitelerine göre tanımlanmıştır. Biyokimyasal test sonucuna göre *Escherichia coli* (Biyotip I ve II)-(Ara tip I ve II), *Klebsiella* spp. ve *Citrobacter* spp. suşları içeren 20 suşun kısmi tiplendirilmesi yapılmıştır. Tiplendirilen 20 suştan farklı aktiviteler gösteren 8 suş seçilerek antibiyotik dirençlilik profilleri belirlenmiştir. Seçilen 8 bakteri suşu için farklı etki mekanizmalarına sahip 11 antibiyotik test edilmiştir (klindamisin, trimetoprim, kloramfenikol, eritromisin, tetrasiklin, streptomisin, amfisilin, sefotaksim, vankomisin, gentamisin ve sefoperazon). Test tüm suşlar için MAR indeksi 0.2'nin üzerinde olduğu bulunmuş olup, en yüksek ÇAD indeksi *Escherichia coli* Biyotip I ve *Citrobacter* spp suşlarında 0.75 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kanalizasyon suyu, Antibiyotik dirençlilik, ÇAD indeksi, *Enterobacteriaceae*

Abstract

Enterobacteria strains were isolated from the sewage water of Kilis State Hospital by using MacConkey medium. A total of 30 bacterial strains were selected according to their lactose degradation properties. The selected strains were identified by their morphological characteristics and biochemical activities. Association with the biochemical tests, 20 strains including *Escherichia coli* (Biotype I, II), *Klebsiella* spp and *Citrobacter* spp strains were partially identified. Antibiotic resistance profiles were determined by selecting 8 strains with different activities from 20 isolates. 11 antibiotics with different effect mechanisms were tested against the selected 8 bacterial strains (clindamycin, trimetoprim, chloramphenicol, erythromycin, tetracycline, streptomycin, ampicillin, cefotaxime, vancomycin, gentamicin and cefoperazone). The MAR index for all tested strains was found to be over 0.2 and the highest MAR index was 0.75 for *Escherichia coli* Biotype I and *Citrobacter* spp.

Keywords: Sewage water, Antibiotic resistance, MAR index, *Enterobacteriaceae*

1. GİRİŞ

Bakteriler bölünmelerine devam edebilmeleri için ekolojik niş açısından oldukça geniş yelpazeye sahip mikroorganizmalardır. Hayatımızın bir parçası haline gelen bu mikroorganizmalar çoğu zaman yararlı halde bulunurken bazen ise zararlı bir hal alabilmektedirler. Topraklarda, denizlerde, sıcak su kaynakları gibi doğal ortamlarda bulunan bu mikroorganizmaların kanalizasyon suyunda da bulunma olasılıkları oldukça yüksektir. Kanalizasyon sularında bulunan katı atıklar, önemli miktarda inorganik maddeyle birlikte biyolojik olarak çözünebilir organik maddeleri içermelerinden dolayı bakteri suşlarının büyüüp gelişmesi için önemli bir ortam özelliği taşımaktadır [1]. Bu kadar organik, inorganik madde ve patojen mikroorganizmanın

bol olduğu ortam insan ve diğer canlıların sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Sadece bunlarla sınırlı kalmayıp içerisinde bulundurduğu bakterilerin bazı toksik maddeleri üretmesiyle de çeşitli hastalıklara sebebiyet ve rebilmektedir [2].

Enterobacteriaceae kanalizasyon suyunda, insan ve hayvanların intestinal florasında sıkça rastlanan, klinik örneklerden de enfeksiyon etkeni olarak sıkça izole edilmektedir [3]. Gram negatif (-) çomak şeklinde çok geniş olan bu aile grubunda yer alan bazı suşlar zararsız olabilecekleri gibi, yatan hastalarda, immün sistemi baskılanmış kişilerde, geriyatir gruplarda ya da invaziv işlem geçiren kişilerde ciddi enfeksiyonlara yol açabilirler [4]. Ayrıca *Enterobacteriaceae* türleri fakültatif aneorob olup şekeri fermente edebilen katalaz pozitif, oksidaz negatif ve nitratı nitrite indirgeme kapasitelerine sahip bakterilerdir [5]. *Enterobacteriaceae* ailesine ait *E. coli* ilk kez 1885 yılında keşfedilmiş olup günümüzde hala birçok çalışmada kullanılan bakteri suşudur. Fakültatif aerobik gram negatif *E. coli*'nin yanı sıra idrar yolu enfeksiyonuna neden olan *Salmonella* ve *Klebsiella* spp. aynı ailenin farklı grupları olarak örnek gösterilebilir. Birçok türü beta laktamaz üreticisi olan bu bakteriler klinik açıdan ve laboratuvar araştırmaları açısından sıklıkla tercih edilmektedirler. Bu bakterilerin genişlemiş spektrumlu beta laktamaz ve metallo-beta laktamaz üretimi hastalıkların tedavi sürecini yavaşlatarak çoklu antibiyotik dirençli suşların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

Bu çalışmada Kilis Devlet hastanesi kanalizasyon suyundan izole edilen *Enterobacteriaceae* suşlarının çeşitli etki mekanizmalarına sahip antibiyotiklere karşı dirençliliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL METOD

Kilis Devlet Hastanesinden steril koşullarda alınan kanalizasyon suyu örneği bakteri izolasyonu için laboratuvara getirilmiştir. Kanalizasyon suyundan fizyolojik tuzlu su (%0.9 NaCl) kullanılarak bir seri sulandırmalar hazırlanmış ve 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-5} ve 10^{-7} sulandırmaların 100 μ L'si MacConkey ve EMB besiyerlerine steril drigalski özesi ile inoküle edilip 37°C 'de 12-24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonra MacConkey besiyerinde laktozu fermente eden tek düşmüş koloniler seçilmiştir. Bakteri suşları gram boyanma, metil kırmızı, voges proskauer, sitrat, 4-Methylumbelliferyl- β -D-Glucuronide (MUG) ve Triple Sugar Iron (TSI) testi gibi biyokimyasal testlerine tabii tutularak tanımlanmıştır.

Antibiyotik dirençlilik testleri Kirby-Bayer disk difüzyon yöntemi kullanılarak sürdürülmüştür. Luria Bertani besiyerinde geliştirilen 24 saatlik kültürlerin optik yoğunluğu

steril fizyolojik tuzlu su ile 0.5 Mac Farland standard bulanıklığına ayarlanmıştır. Bu süspansiyon steril eküvyon çubuğu ile Mueller Hinton agar besiyerine inoküle edilmiştir. Klindamisin (CD) (2 mcg/disk), Trimethoprim (TR) (5 mcg/disk), Kloramfenikol (C) (30 mcg/disk), Eritromisin (E) (15 mcg/disk), Tetrasiklin (TE) (30 mcg/disk), Streptomisin (S) (10 mcg/disk), Ampisilin (AMP) (10-mcg/disk), Sefotaksim (CTX) (30-mcg/disk), Vankomisin (VA) (30-mcg/disk), Gentamisin (GEN) (10-mcg/disk), Sefaparazom (CPZ) (75-mcg/disk) antibiyotik diskleri eşit aralıklarla besiyerine yerleştirilmiştir. 37°C 'de 18-24 saat inkübasyonu takiben disklerin etrafında bakterilerin üremediği şeffaf zonların varlığı incelenmiştir.

European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST) tarafından ifade edilen hassasiyet/direnç zon çaplarına göre kullanılan antibiyotiklerin söz konusu klinik izolat üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Antibiyotik dirençlilik test sistemi için EUCAST referans değerleri

	Duyarlılık (S)	Orta Dirençli (I)	Dirençlilik (R)
Kloramfenikol (30 mcg/disk)	≥ 18	13-17	≤ 12
Klindamisin (2 mcg/disk)	≥ 21	15-20	≤ 14
Sefotaksim (30 mcg/disk)	≥ 26	23-25	≤ 22
Sefaparazom (75 mcg/disk)	≥ 21	16-20	≤ 15
Amfisilin (10 mcg/disk)	≥ 17	14-16	≤ 13
Vankomisin (30 mcg/disk)	≥ 17	15-16	≤ 14
Streptomisin (10 mcg/disk)	≥ 15	12-14	≤ 11
Tetrasiklin (30 mcg/disk)	≥ 15	12-14	≤ 11
Trimethoprim (5 mcg/disk)	≥ 18	16-17	≤ 15
Gentamisin (10 mcg/disk)	≥ 17	15-16	≤ 14
Eritromisin (15 mcg/disk)	≥ 23	14-22	≤ 13

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

MacConkey besi yerinde koloni görünümü renksiz, yarı-saydam olanlar *Salmonella*, *Shigella*; büyük, kırmızı, etrafı bulanık zon ile çevrili olanlar *Escherichia coli*; büyük, pembe, mukozlu olanlar *Enterobacter*, *Klebsiella*; çok küçük opak tek koloniler ise *Enterococci*; olarak değerlendirilmiştir. Laktozu kullanan bakteriler, asidik ürünler nedeniyle besiyeri pH'sının düşmesine ve pH indikatörünün renk değiştirmesine bağlı olarak koyu renkli koloniler oluşturmuştur. Bu koloniler laktoz pozitif koloniler olarak değerlendirilmiştir. Laktozu kullanmayan bakteriler ise bu besiyerlerinde renksiz, şeffaf koloniler oluştururlar ve laktoz negatif olarak tanımlanmıştır. Laktozu parçalayan 30 kanalizasyon izolatu seçilmiş ve nutrient agar çizgi ekim şeklinde

stoklanmıştır. Bakteri suşlarının gram boyanma davranışları test edilmiş ve gram negatif (-) basil oldukları belirlenmiştir.

IMVIC (Indol, Metil kırmızısı, Voges Proskauer ve Sitrat) testi sonuçlarına göre benzer biyokimyasal aktivite gösteren izolatlardan 20'si seçilmiş ve TSI testi uygulanmıştır. İzolatların karbonhidratı parçalayıp ortamın pH'sını asitleştirerek sarı renk oluştururken, besiyerinde parçalanma görülmesi gaz oluşumunu göstermiştir. TSI sonuçlarına göre M1, M14, M15, M24, M25, M34, K35, OS51, OS54, OS55 ve OS57 olarak isimlendirilen izolatlar TSI agarda karbon kaynağını parçalamış ve oluşturduğu asit ürünleri ile fenol kırmızısı indikatörünün rengini değiştirerek besiyerini sarı renge çevirmiştir. M16, M17, M21, M26, M27, K31 ve K36 izolatları ise besiyerindeki karbon kaynağını parçalamış fakat oluşturdukları nötral ürün sebebiyle besiyerinde renk değişimi gözlenmemiştir.

TSI agarda karbohidrat fermentasyonu incelenmiş 20 izolata MUGaz testi uygulanmıştır. MUG enzimi substratı MUG (4-Methyleumbelliferyl-β-D-glucuronide) transimilatörde 365-366 nm dalga boyuna sahip UV ışığı altında floresan ışığı veren bir bileşiğe (methyumbelliferone) parçalamaktadır. MUGaz aktivitesi, izolatlar arasında *E. coli*'nin tanımlanması amacıyla test edilmiştir. MUG sonuçlarına göre: M1, M2, M14, M15, M23, M24, M25, K34, K35, OS51, OS54, OS55 ve OS57 izolatlarının kültürleri UV ışığı altında floresan ışımaya vermiştir. M16, M17, M21, M26, M27, K31 ve K36 suşlarının kültürleri ise UV ışığı altında floresans renk vermemiştir.

Gr boyanma, IMVIC, TSI ve MUG testlerinden elde edilen sonuçlara göre kanalizasyon izolatları kısmi olarak tiplendirilmiştir. Buna göre M1, M24, M25, OS54, OS55, OS57 ve K34 *E. coli* (Biyotip I); M2 ve M15 *E. coli* (Biyotip II); K35 ve OS51 *E. coli* (Aratip II); M14 *E. coli* (Aratip I); M16, M17 ve M27 *Klebsiella* spp.; M21, M26, K31 ve K36 ise *Citrobacter* spp. olarak tanımlanmıştır.

M16, M17 ve M27 izolatlarının nigrosin çözeltisi ile kapsül boyaması yapılmıştır. Boyama sonrası M16, M17, M27 izolatlar da siyah zemin üzeri parlak zon şeklinde görüntülenmiştir. Bu izolatlar besi ortamında mukoid koloni oluşturmaları ve kapsüllü olmaları sebebiyle *Klebsiella* spp. olarak tanımlanmıştır.

Tarımsal ve endüstriyel uygulamalardan elde edilen atık sular, kanalizasyon patojenleri arasındaki koliform bakterilerin yayılması için önemli bir kaynaktır. Bu nedenle literatürde belirtildiği gibi söz konusu çalışmalar genelde şebeke suları veya endüstriyel atık suların mikrobiyal kalitesinin belirlenmesine yönelmiştir. Muş ve Çetinkaya tarafından (2015) yapılan çalışmada Bursa ili ve ilçelerinde tüketim ve kullanım sularının mikrobiyolojik yükü belirlenmiştir. Toplam 200 adet

su örneğinden fekal indikatör bakterilerin varlığı tespit edilmiştir. Kurt ve ark. (2009) 7132 adet içme-kullanma suyu örneklerinden 844'ünün koliform bakteri içerdiğini bildirmiştir. 2495 içme suyu örneğinin incelendiği diğer bir çalışmada ise 119 örnekte *E. coli* (fekal koliform) ve 223 örnekte ise total koliform tespit edilmiştir [8]. Beheshti Maal ve ark. (2015) İsfahan belediye atık su uygulama tesisinde *E. coli* varlığına işaret etmektedir. Farklı arıtma tesislerinden alınan örneklerde Zwenger ve Gillock (2009) moleküler teknikler kullanılarak koliform ve fekal koliform bakterilerin varlığını ortaya koymuşlardır [2]. Nandyal Kurnool belediye atık sularında gram negatif basil ve kok, gram pozitif kok ve basil bakterileri izole etmişlerdir.

Biyokimyasal test sonuçlarına göre benzer metabolik aktivite gösteren 20 izolatın M14, M15, M16, M21, M26, K36, OS51 ve OS57 olarak isimlendirilen izolatlar seçilmiş ve bu izolatlar ile antibiyogram analizi sürdürülmüştür. Antibiyotik zon çapları Tablo 1'de verilen EUCAST verilerine göre değerlendirilmiştir. Suşların test edilen standart antibiyotiklere karşı gösterdiği davranışlar Şekil 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Standart antibiyotiklerin suşlara karşı antibakteriyel aktivitesi (mm cinsinden zon çapı)

	S	E	TR	C	CPZ	GEN	VA	TE	AMP	CTX	CD
M14	18 ^S	- ^{*R}	- ^{*R}	23 ^S	18 ^R	15 ^R	30 ^S	23 ^S	- ^{*R}	15 ^R	- ^{*R}
M15	15 ^S	18 ^R	28 ^S	23 ^S	18 ^R	2 ^R	13 ^R	2 ^R	- ^{*R}	15 ^R	- ^{*R}
M16	19 ^S	31 ^S	28 ^S	7 ^R	28 ^S	7 ^R	7 ^R	6 ^R	18 ^S	- ^{*R}	- ^{*R}
M21	3 ^R	5 ^R	5 ^R	28 ^S	3 ^R	22 ^S	9 ^R	2 ^R	- ^{*R}	- ^{*R}	3 ^R
M26	15 ^S	15 ^R	5 ^R	3 ^R	2 ^R	3 ^R	11 ^R	12 ^R	- ^{*R}	- ^{*R}	6 ^R
K36	15 ^S	8 ^S	- ^{*R}	32 ^S	18 ^R	2 ^R	12 ^R	18 ^S	- ^{*R}	18 ^R	- ^{*R}
OS51	25 ^S	- ^{*R}	25 ^S	27 ^S	- ^{*R}	15 ^R	15 ^R	2 ^R	- ^{*R}	- ^{*R}	- ^{*R}
OS57	11 ^R	7 ^R	- ^{*R}	- ^{*R}	- ^{*R}	17 ^S	18 ^S	2 ^R	- ^{*R}	- ^{*R}	- ^{*R}

*: Zon çapı gözlemlenmemiştir.

S: European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST)'a göre belirlenmiş hassasiyet

R: European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing (EUCAST)'a göre belirlenmiş dirençlilik

Tablo 2'de gözlemlendiği gibi amfisiline karşı M16 hariç diğer test bakterileri dirençlilik gösterirken, sefotaksim ve klindamisin'e karşı tüm bakteriler direnç göstermektedir. Kloramfenikol'e karşı M16, M26, OS57 izolatları dirençlilik gösterirken diğer test bakterileri hassasiyet göstermiştir. Sefaparozom'a M14, M15, M21, M26, OS51 ve OS57 suşları dirençlilik göstermiş M16 suşu ise hassasiyet göstermiştir. Vankomisin'e M14 ve OS57 suşları hassasiyet gösterirken diğerleri dirençlilik göstermiştir. Tetrasiklin'e karşı M14 ve K36 izolatları hassasiyet göstermiştir. Diğer test organizmaları ise dirençlidir. Streptomisin'e karşı M21 ve OS57 suşları dirençlilik gösterirken diğer test organizmaları antibiyotiğe karşı hassastır. Eritromisine karşı M16 hariç tüm bakteriler dirençlidir. Trimetropim'e karşı M15,

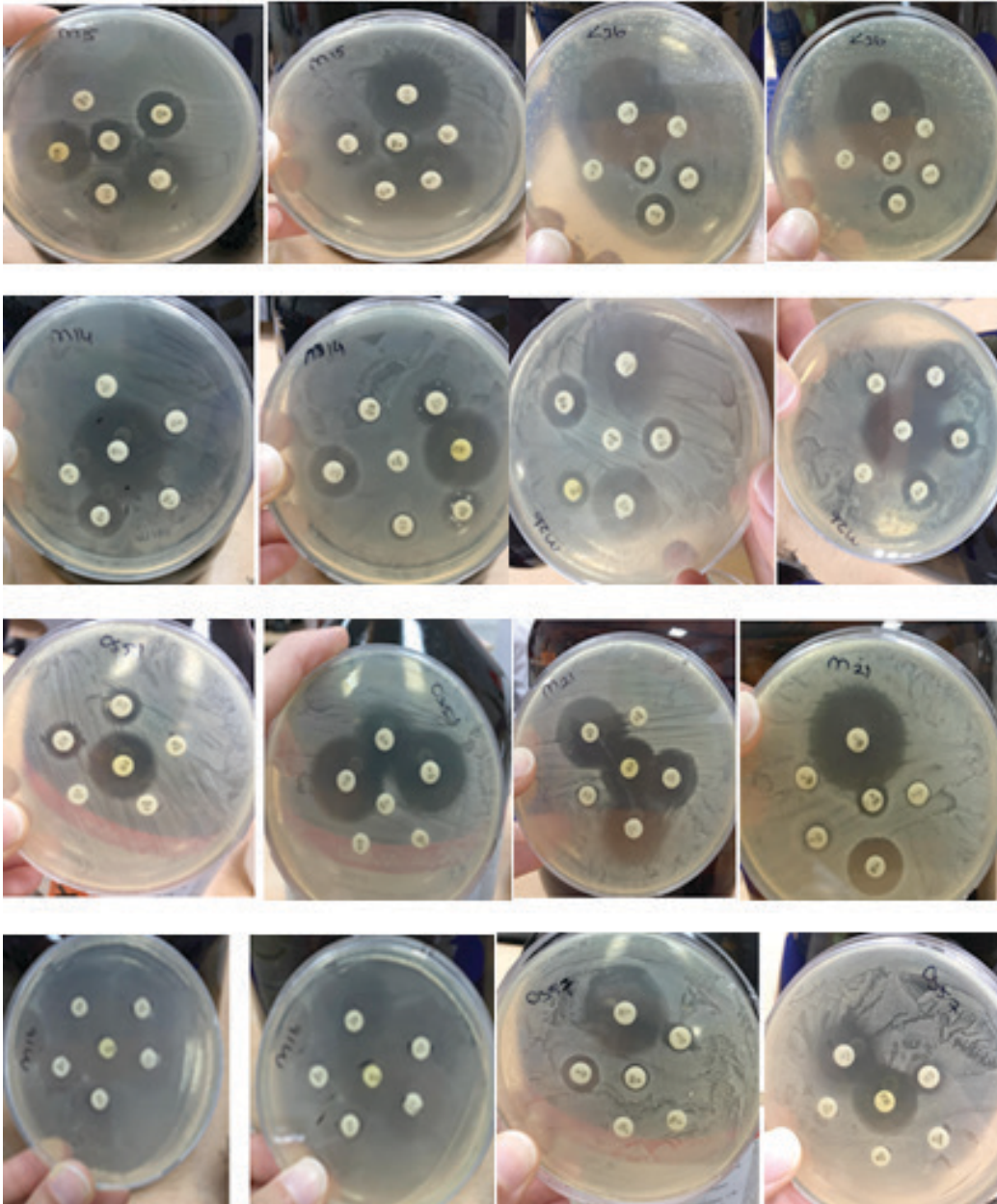
M16 ve OS51 suşları; Gentamisin'e karşı ise M21 ve OS57 suşları hassastır (Şekil 1).

Test bakterilerinin dirençli olduğu antibiyotik sayısının total incelenen antibiyotik sayısına oranlanması ile belirlenen MAR (multiple antibiotic resistance) indeksi hesaplanmıştır (Tablo 3).

MAR indeksi en yüksek bakteriler OS57 ve M21 olup kanalizasyon izolatlarının MAR indeksi 0.2 referans değerinin üzerindedir. MAR indeksinin 0.2'nin üzerinde olması kanalizasyon izolatlarının çoklu antibiyotik direnci gösterdiklerini ifade etmektedir.

Tablo 3. İzolatların MAR indeksi

	MAR indeksi
M14	0.41
M15	0.50
M16	0.50
M21	0.75
M26	0.67
K36	0.58
OS51	0.58
OS57	0.75



Şekil 1. Kanalizasyon izolatların antibiyotik dirençlilik profilleri

Reinthal ve ark., (2003) atık su arıtım tesislerinden izole ettikleri 767 *E. coli* suşunun 26 farklı antibiyotiğe karşı dirençlilik profillerini belirlemişlerdir. Test edilen antibiyotikler arasında en yüksek direnç oranı çalışmamıza benzer şekilde amfisiline karşı gözlenmiştir. 2004-2005 kış periyodu süresince hastane atık sularından *Klebsiella* spp., *Citrobacter* spp. ve *E. coli* suşlarını içeren 69 enterik bakteri izole edilmiş ve 51 enterik suşun sonuçlarımızı destekler nitelikte amfisiline karşı dirençli olduğu ortaya konmuştur [12]. Çalışmamızın sonuçlarına benzer olarak diğer bir çalışmada ise 13 atık su arıtım tesisinde tetrasiklin ve beta-laktam dirençli *E. coli* popülasyonuna rastlanmıştır [13].

Bolaji ve ark. (2011) Nijerya’da seçilen hastane atık sularından izole ettikleri enterik bakterilerin kloramfenikol, streptomisin ve gentamisin antibiyotiklerine karşı dirençli olduklarını gözlemişlerdir. Benzer sonuçlar Nikaragua’da hastane atık sularından amfisilin, kloramfenikol ve trimetropimin test edildiği çalışmada kaydedilmiş olup, yüksek seviyede antibiyotik dirençliliği gösteren *E. coli* suşları izole edilmiştir [15]. Tayvan’da sürdürülen diğer bir çalışmada ise hastane atık suyu ve klinik izolatların dirençlilik profilleri karşılaştırılmış ve atık su izolatlarının daha yüksek antibiyotik direnç oranına sahip olduğu ortaya konmuştur. Çalışmamıza benzer şekilde amfisilin antibiyotiğine karşı yüksek dirence işaret edilmiştir [16]. Moges ve ark (2014), Kuzeybatı Etiyopya’daki hastane atık sularından *Klebsiella* spp., *Pseudomonas* spp., *E. coli*, *Citrobacter* spp. ve *Staphylococcus* spp. suşlarını içeren 65 izolatın antibiyotik dirençlilik profillerini araştırmıştır. Çalışmamıza benzer olarak test edilen antibiyotiklere karşı çoklu ilaç direncine işaret edilmiştir. Hastane atık sularından izole edilen 3 adet suşun amoksisilin, amfisilin, tetrasiklin, ofloksasin, kloramfenikol ve siprofloksasin antibiyotiklerinin tümüne karşı dirençli olduğu tespit edilmiştir [18]. Akkan ve ark. (2011) hastane atık sularının deşarj edildiği deniz suyundan izole ettikleri 85 gram negatif bakterinin sefalosporin grubu antibiyotiklere karşı direnç düzeylerini; sefazoline %85, sefuroksime %28, sefotaksime %8 ve sefepime %5 oranında rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada Kilis ili Devlet Hastanesi hastane atık sularından *E. coli* (Biyotip I-II ve Aratip I-II) *Klebsiella* spp. ve *Citrobacter* spp. suşlarını içeren 8 izolatın antibiyotik dirençlilik profilleri test edilmiştir. Test edilen klindamisin, trimetoprim, kloramfenikol, eritromisin, tetrasiklin, streptomisin, amfisilin, sefotaksim, vankomisin, gentamisin ve sefaparazom antibiyotiklere karşı suşlar direnç göstermiş ve çoklu antibiyotik direncine sahip oldukları ortaya konmuştur. İnsan ve endüstriyel kaynaklı atık suların çevreye verilmesi ve yer altı sularına karışması sonucu, çalışmamızda elde edilen çoklu ilaç direncine sahip bakterilerin içme suyu

olarak değerlendirilen kuyu suları ile etkileşimi mikrobiyal kirliliğin yayılmasına sebep olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Wan Ishak, W.M.F., Jamek S., Jalanni N.A., & Mohd Jamaludin, N.F., (2011). Isolation and Identification of Bacteria from Activated Sludge and Compost for Municipal Solid Waste Treatment System. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 24, 450-454.
- [2] Mahesh, S., Aleem Basha, P., & Kavitha B., (2017). Isolation and Characterization of Bacteria Isolated From Municipal Sewage Water of Nandyal Kurnool, A.P., India. *Asian Journal of Microbiology, Biotechnology and Environmental Sciences*, 19(3), 772-777.
- [3] Kılıç, Ü., (2018). Karbapenemaz Üreten Enterobacteriaceae Kökenlerinde Çeşitli Antibiyotik Kombinasyonlarının *in vitro* Etkinliklerinin Araştırılması. Uzmanlık tezi, Sakarya Üniversitesi, Türkiye, 81.
- [4] Halipçi Topsakal, H.N., (2018). İnvazif Enfeksiyonlara Neden Olan Genişlemiş Spektrumlu Beta-Laktamaz (GSBL) Oluşturan Enterobacteriaceae İzolatlarının Hızlı Teşhisi için DNA Aptamerlerinin Geliştirilmesi. Doktora tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Türkiye, 106.
- [5] Abdünnur, V., (2016). İstanbul’da Satışa Sunulan Donduruların *Listeria monocytogenes* ve Enterobacteriaceae Varlığı Yönünden İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, Türkiye, 107.
- [6] Elal Mus, T., & Cetinkaya, F., (2015). Investigation of the Presence of Indicator and Some Pathogenic Bacteria in Drinking and Usage Waters in Bursa. *Soil Water Journal*, 6(1), 1-6.
- [7] Kurt, A.Ö., Şaşmaz, Tç, Buğdaycı, R., Öner, S., & Kızılok, A., (2009). Mersin ili içme kullanma suyu numunelerinin bakteriyolojik yönden değerlendirilmesi. *Türkiye Halk Sağlığı Dergisi*, 7(1), 23-31.
- [8] Avcı, S., Bakıcı, M.Z., & Erandaç, M., (2016). A Research on Drinking Water in Tokat in Terms of Coliform Bacteria. *Cumhuriyet Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 28(4), 107-112
- [9] Behesheti Maal, K., Soleimani Delfan, A., & Salmanzadeh, S., (2015). Isolation and Identification of Two Novel *Escherichia coli* Bacteriophages and Their Application in Wastewater Treatment and Coliform’s Phage Therapy. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 8(3), e14945
- [10] Zwenger, S.R., & Gillock, E.T., (2009). Bacteria Isolated from Sewage Influent Resistant to Ciprofloxacin, Chloramphenicol and Tetracycline. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44, 123-129.
- [11] Reinthaller, F.F., Posch, J., Feierl, G., Wüst, G., Haas, D., Ruckebauer, G., Mascher, F., & Marth, E., (2003). Antibiotic resistance of *E. coli* in sewage and sludge. *Water Research*, 37, 1685-1690.

- [12] Alam, M.Z., Aqil, F., Ahmad, I., & Ahmad, S., (2013). Incidence and Transferability of Antibiotic Resistance in the Enteric Bacteria Isolated from Hospital Waste Water. *Brazilian Journal of Microbiology*, 44(3), 799-806
- [13] Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., & Nestępski, S., (2019). Quantitative Occurrence of Antibiotic Resistance Genes among Bacterial Populations from Wastewater Treatment Plants Using Activated Sludge. *Applied Sciences*, 9(387), 1-15.
- [14] Bolaji, A.S., Akande, I.O., Iromini, F.A., Adewoye, S.O., & Opasola, O.A., (2011). Antibiotic resistance pattern of bacteria spp isolated from hospital waste water in Ede South Western, Nigeria. *European Journal of Experimental Biology*, 1(4), 66-71.
- [15] Amaya, E., Reyes, D., Paniagua, M., Calderón, S., Rashid, M.U., Colque, P., Kühn, I., Möllby, R., Weintraub, A., & Nord, C.E., (2012). Antibiotic Resistance Patterns of *Escherichia Coli* Isolates from Different Aquatic Environmental Sources in León, Nicaragua. *Clinical Microbiology and Infection*, E347–E354
- [16] Yang, C.M., Lin, M.F., Liao, P.C., Yeh, H.W., Chang, B.V., Tang, T.K., Cheng, C. Sung, C.H., & Liou, M.L., (2009). Comparison of Antimicrobial Resistance Patterns Between Clinical and Sewage Isolates in a Regional Hospital in Taiwan. *Letters in Applied Microbiology*, 48, 560-565.
- [17] Moges, F., Endris, M., Belyhun, Y., & Worku, W., (2014). Isolation and characterization of multiple drug resistance bacterial pathogens from waste water in hospital and non-hospital environments, Northwest Ethiopia. *BMC Research Notes* 7(215), 1-6.
- [18] Pandey, A., Afsheen, Ara, F., & Tiwari, S.K., (2011). Isolation and Characterization of Multi Drug Resistance Cultures from Waste Water. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, (JPBMS) 13(14), 1-15.
- [19] Akkan, T., Kaya, A., & Dinçer, S., (2011). Rate of Cephalosporin Resistance in Gram-Negative Bacteria Isolated from Hospital Sewage Contaminated Seawater. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 41(1), 18-21. doi:10.5222/TMCD.2011.018