

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ



<http://dergipark.gov.tr/sufefd>

Nisan 2022

Cilt: 48

Sayı: 1

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ
FEN DERGİSİ**

**SELÇUK UNIVERSITY FACULTY OF SCIENCE
JOURNAL OF SCIENCE**

1981'den beri Sayısal bilimlerin tüm ana bilim dallarına hizmet vermektedir.
Since 1981, devoted in all branches of Science.

e-ISSN: 2458-9411

Dergi Sahibi / Journal Owner
Prof. Dr. Semahat Küçükkolbaşı
(Fen Fakültesi Dekanlığı Adına)

Baş Editör / Editor-in-Chief
Doç. Dr. İsmail Tarhan

Alan Editörleri / Associate Editors

Prof. Dr. Haluk Özparlak, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Mustafa Özmen, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Rawil F. Fakhrullin, Kazan Federal Üniversitesi, Mikrobiyoloji Bölümü, Kazan, Tataristan
Prof. Dr. Adriano Mollica, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Prof. Dr. Mohamad Fawzi Mahomoodally, Mauritius Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Bölümü, Moka, Mauritius
Prof. Dr. Marcello Locatelli, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Doç. Dr. Gökhan Zengin, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Türkiye
Doç. Dr. Salih Zeki Baş, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye
Doç. Dr. Serdar Karakurt, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Türkiye
Doç. Dr. Halit Çavuşoğlu, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye
Doç. Dr. Teoman Öztürk, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye
Assist. Prof. Dr. Amro K.F. Dyab, Minia Üniversitesi, Kimya Bölümü, Mısır
Assist. Prof. Dr. Simone Carradori, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Dr. Öğr. Ü. Sinan Alkan, Selçuk Üniversitesi, Çumra Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Organik Tarım
İşletmeciliği, Türkiye

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Mustafa Küçüköyük, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Yavuz Bağcı, Selçuk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Rıza Oğul, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Kemal Aydın, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Coşkun Kuş, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Buğra Saraçoğlu, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Gülşin Arslan, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. İmren Hatay Patır, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü, Türkiye

İletişim / Correspondence

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı
Alaeddin Keykubat Kampusu, Selçuklu, 42130, Konya
Tel: +90 332 223 8853 Fax: +90 332 2412499

Web

<http://dergipark.gov.tr/sufefd>

E-posta / E-mail

selcukfendergi@gmail.com

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ YAYIN İLKELERİ

Makaleler, A4 (210 mmx297 mm) boyutunda 12 punto Times New Roman yazı tipinde ve çift satır aralıklı yazılmalıdır. Sayfanın sağında, solunda, altında ve üstünde 2.5'er cm boşluk bırakılmalı ve yazılar sağa-sola dayalı olmalıdır. Makalenin her sayfası ve satırları numaralandırılmalıdır. Yazar ad(lar)ı açık olarak yazılmalı ve akademik unvan belirtilmemelidir. Türkçe hazırlanan makaleler Türk Dil Kurumu'nun son yazım kılavuzu dikkate alınarak yazılmalıdır.

Makale: Türkçe Başlık, Türkçe Öz, Anahtar Kelimeler, İngilizce Başlık, Abstract, Keywords, Giriş, Materyal ve Metot, Araştırma Sonuçları, Tartışma, Teşekkür (varsa), Kaynaklar bölümlerinden oluşmalıdır. Bölüm adları koyu yazılmalıdır. Varsa her bir şekil ve tablolar makale içerisinde bahsedildikleri yerden sonra sırayla yerleştirilmelidir.

Başlık: Kısa ve açıklayıcı olmalı, 14 punto ve koyu, kelimelerin ilk harfi büyük olmalı, ortalanarak yazılmalı ve 15 kelimeyi geçmemelidir. İngilizce başlık Türkçe başlığı tam olarak karşılmalı, 14 punto ve koyu yazılmalıdır.

Öz: Türkçe ve İngilizce özlerin her biri 300 kelimeyi geçmemelidir. Türkçe ve İngilizce özlerde sırasıyla "Öz" ve "Abstract" kelimeleri kullanılmalıdır. Öz, çalışmanın amacını, nasıl yapıldığını, sonuçları ve sonuçlar üzerine yazar(lar)ın yaptığı değerlendirmeleri içermelidir. **Öz ve Abstract kısımlarında kesinlikle referans kullanılmamalıdır.**

Anahtar Kelimeler: Özlerin 1 satır altına, her anahtar kelimenin ilk harfi büyük diğerleri küçük harflerle, mümkünse başlıkta kullanılmayan, çalışmayı en iyi biçimde tanımlayacak en fazla 6 anahtar kelime yazılmalıdır.

Giriş: Bu bölümde; çalışma konusu, gerekçesi, konu ile doğrudan ilgili önceki çalışmalar ve çalışmanın amacı verilmelidir.

Materyal ve Metot: Bu bölümde makalede kullanılan materyal ve metot açıkça belirtilmelidir.

Araştırma Sonuçları: Elde edilen sonuçlar verilmeli, gerekirse çizelge, şekil ve grafiklerle desteklenerek bulgular açıklanmalıdır. Elde edilen bulgular tekrardan kaçınılması amacıyla ya çizelge ya da grafik olarak verilmelidir. İstatistiksel olarak önemli bulunan faktörler, uygulanan istatistik analiz tekniğine uygun karşılaştırma yöntemi ile yorumlanarak ilgili istatistikler üzerinde harflendirme yapılmalıdır. İstatistiksel analiz yönteminin doğru seçilmediği ve/ya analiz gereği gibi yapılmadığı durumlarda editörler kurulu makaleyi değerlendirme dışında tutabilir.

Tartışma: Bulgular çalışma ile ilgili güncel makalelerle tartışılmalı, ancak gereksiz tekrarlardan kaçınılmalıdır. Bulguların başka araştırmalarla benzerlik ve farklılıkları verilmeli, nedenleri açıklanmalıdır.

Teşekkür: Mümkün olduğunca kısa olmalı ve yapılan katkı ifade edilerek verilmelidir.

Kaynaklar: Eserde yararlanılan kaynaklara ilişkin atıf metin içinde "(Yazarın soyadı, yıl)" yöntemine göre yapılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay, 2006), (Yıldızıtugay ve Küçüködük, 2012). Yazara atıf yapılırsa sadece yayının yılı parantez içine alınmalıdır. Örnek: Yıldızıtugay (2006)'a göre ya da Bağcı ve Küçüködük (2000). Üç ya da daha fazla yazar için makale içindeki atıfta Türkçe makalelerde "ve ark."; İngilizce makalelerde "et al." kullanılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay ve ark., 2014), (Yıldızıtugay et al., 2014) veya Özfidan-Konakçı ve ark. (2015)'e göre. Aynı yazarın aynı yıl içinde 1'den fazla yayını varsa, yıldan sonra küçük harfler verilmelidir. Örnek: (Yıldızıtugay ve ark., 2014a). Aynı yazarın birden fazla yayınına atıf yapılacaksa yıldan sonra noktalı virgül (;) işareti ile ayırt edilmelidir. Örnek: (Yıldızıtugay, 2012; 2013; 2014). Birden fazla atıf yapılırsa atıflar arasında noktalı virgül (;) kullanılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay ve Küçüködük, 2012; Yıldızıtugay ve ark., 2014; Yıldızıtugay, 2006).

Kaynaklar bölümünde metin içinde atıf yapılan tüm kaynaklar alfabetik olarak (yazarların soyadlarına göre) ve orijinal dilinde verilir. Dergi isimleri italik yazılmalıdır. **Kongre kitaplarında Türkçe ya da yabancı dilde özeti yayımlanmış çalışmalara atıf yapılamaz.** Makaledeki yanlış atıf ve kaynak gösterimlerine ait sorumluluk yazar(lar) a aittir.

Dergi:

Asada K (2006). The water-water cycle in chloroplasts: scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 50: 601-639.

Madhava Rao KV and Sresty TVS (2000). Antioxidative parameters in the seedlings of pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millspaugh] in response to Zn and Ni stresses. *Plant Sci* 157: 113-128.

Liu ZJ, Guo YK, Bai JG (2010a). Exogenous hydrogen peroxide changes antioxidant enzyme activity and protects ultrastructure in leaves of two cucumber ecotypes under osmotic stress. *J Plant Growth Regul* 29: 171-183.

Kitap:

Kılınç M, Kutbay HG (2008). Bitki Ekolojisi. Palme Yayıncılık, Ankara.

Odum EP (1971). Fundamentals of Ecology, Third Edition, W.B. Saunders Company, London.

Kitabın Bir Bölümü:

Babaoğlu M, Yorgancılar M, Akbudak MA (2001). Doku kültürü: temel laboratuvar teknikleri. (Editörler M. Babaoğlu, E. Gürel, S. Özcan), *Bitki Biyoteknolojisi Cilt I Doku Kültürü ve Uygulamaları*, S.Ü. Vakfı Yayınları, Konya, s. 1-35.

Eteve G (1985). Breeding for tolerance and winter hardiness in pea. In Hebblethwaite PD, Heath MC, Dawkins TCK (Eds) *The pea Crop: A Basis for Improvement*. Butterworths, London. UK, pp. 131-136.

Yazarı Belirtilmeyen Kurum Yayınları:

TÜİK (2012). Tarım İstatistikleri Özeti. Türkiye İstatistik Kurumu, Yayın No: 3877, Ankara

İnternette Alınan Bilgi:

FAO (2013). Production and trade statistics. <http://www.fao.org/economic/ess/ess-trade/en/> (Erişim tarihi:02.10.2013)

Şekiller ve Tablolar: Şekil, grafik, fotoğraf ve benzerleri "Şekil", sayısal değerler ise "Tablo" olarak belirtilmelidir. Tüm şekil ve tablolar makalenin içine yerleştirilmelidir. Şekil ve tabloların boyu tek sayfa düzeninde en fazla 16x20 cm ve çift sütun düzeninde ise genişliği en fazla 8 cm olmalıdır. Şekil ve tabloların boyutu baskıda çıkabilecek çözünürlükte olmalıdır. Araştırma sonuçlarını destekleyici nitelikteki resimler 600 dpi çözünürlüğünde "jpeg" formatında olmalıdır. Her tablo ve şekle metin içerisinde atıf yapılmalıdır. Tüm tablo ve şekiller makale boyunca sırayla numaralandırılmalıdır (**Tablo 1** ve **Şekil 1**). Tablo ve şekil başlıkları ve açıklamaları kısa ve öz olmalıdır. Şekil ve tablo başlık yazıları 10 punto, şekil ve tabloların içindeki yazılar 9 punto, tablo altı yazılar 8 punto Times New Roman yazı karakterinde olmalıdır. Tablo ve şekillerde kısaltmalar kullanılmış ise hemen altına bu kısaltmalar açıklanmalıdır.

Birimler: Tüm makalelerde SI (System International d'Units) ölçüm birimleri kullanılmalıdır. Ondalık kesir olarak nokta kullanılmalıdır (1,25 yerine 1.25 gibi). Birimlerde "/" kullanılmamalı ve birimler arasında bir boşluk verilmelidir (m/s yerine m s⁻¹, J/s yerine J s⁻¹, kg m/s² yerine kg m s⁻² gibi). Sayı ile sembol arasında bir boşluk bırakılmalıdır (4 kg N ha⁻¹, 3 kg m⁻¹ s⁻², 20 N m, 1000 s⁻¹, 100 kPa, 22 °C gibi). Bu kuralın istisnaları düzlemsel açılar için kullanılan derece, dakika ve saniye sembolleridir (°, ' ve "). Bunlar sayıdan hemen sonra konmalıdır (10°, 45', 60" gibi). Litrenin kısaltması "l" olarak belirtilmelidir. Cümle sonunda değillerse sembollerin sonuna nokta konulmamalıdır (kg, değil kg).

Formüller: Formüller numaralandırılmalı ve formül numarası formülün yanına sağa dayalı olarak parantez içinde gösterilmelidir. Formüllerin yazılmasında Word matematik işlemcisi kullanılmalı, ana karakterler 12 punto, değişkenler italik, rakamlar ve matematiksel ifadeler düz olarak verilmelidir. Metin içerisinde atıf yapılacaksa "Eşitlik 1" biçiminde verilmelidir (...ilişkin model, Eşitlik 1' de verilmiştir).

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ
FEN DERGİSİ

SELÇUK UNIVERSITY FACULTY OF SCIENCE
JOURNAL OF SCIENCE

e-ISSN: 2458-9411
Cilt 48, Sayı 1, Nisan 2022
Volume 48, Issue 1, April 2022

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Derleme Makaleleri

- Propolis**1-9
Propolis
Semra Araba, Haluk Özparlak

Araştırma Makaleleri

- Çeşitli klinik örneklerden izole edilen *pseudomonas spp.* suşlarında antibiyotik direnç ve biyofilm özelliklerinin araştırılması**10-14
Investigation of antibiotic resistance and biofilm properties in *pseudomonas spp.* strains isolated from various clinical specimens
Mustafa Onur Aladağ, Osman Pekköl, Duygu Fındık

- Pancar şekeri üretiminde organik asitlerin giderilmesi ve renk iyileştirilmesi**15-18
Removal of organic acids in beet sugar production and color reduction
Ali Delikanlı, Münevver Sökmen, Ahmet Koç

- Lamiaceae* familyasına mensup bazı baharat bitkilerinin antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi**19-24
The determination of antimicrobial effects of some spices plants of *lamiaceae*
Çiğdem Kemer, Mehtap Akın, Hatice Taner Saraçoğlu

- Ultrasonik yöntemle ve mekanik deneylerle belirlenen malzeme sabitlerinin karşılaştırılması**25-33
Comparison of material constants determined by ultrasonic method and mechanical experiments
Hatice Güzel, Ersin Bozkurt

- Phase modulation of MoO₂-MoO₃ nanostructured thin films through W-Doping; utilizing UV photodetection and gas sensing applications**34-45
MoO₂-MoO₃ nanoyapılı ince filmlerin W-Doping yoluyla faz modülasyonu; UV foto ve gaz algılama uygulamalarını kullanma
Shrouk. E. Zaki, Mustafa Büyükharman, Mohamed A. Basyooni, Arife Efe Görmez, Ayşegül Sezgin, Yasin Ramazan Eker, Mücahit Yılmaz

- Elektrokimyasal putresin sensörü için nanomalzemelere dayalı elektrot materyallerinin geliştirilmesi**46-52
Development of electrode materials based on nanomaterials for electrochemical putresin sensor
Ayşe Betül Altun, Zehra Özden Erdoğan, İlker Akın, Semahat Küçükkolbaşı

Propolis

Semra Araba ^{a,1,*}, Haluk Özparlak ^{a,2}^a Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Selçuklu, Konya

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 4 Şubat 2022

Revizyon 16 Mart 2022

Kabul 17 Mart 2022

Anahtar Kelimeler

Antialerjik

Antienflamatuar

Antigenotoksik

Antikanser/Antitümör

Antimikrobiyal

Antioksidan

ÖZ

Propolis önemli bir arı ürünüdür. Propolis antimikrobiyal, antikanser/antitümör, antioksidan, antigenotoksik, antialerjik ve antienflamatuar aktiviteleriyle ve yapısında bulunan bileşiklerle insan sağlığında önemli derecede olumlu etkiye sahiptir. Bu makalede Covid-19 pandemisi dolayısıyla son günlerde daha çok popüler olmaya başlayan propolis hakkında en güncel bilgiler derlenmiştir.

Propolis

ARTICLE INFO

Article History

Received 4 February 2022

Revised 16 March 2022

Accepted 17 March 2022

Keywords

Antiallergic

Antiinflammatory

Antigenotoxic

Anticancer/Antitumor

Antimicrobial

Antioxidant

ABSTRACT

Propolis is an important bee product. Propolis has a significant positive effect on human health with its antimicrobial, anticancer/antitumor, antioxidant, antigenotoxic, antiallergic and antiinflammatory activities and compounds found in its structure. In this review, the most up-to-date information about propolis, which has become more popular in recent days due to the Covid-19 pandemic, has been compiled.

1. Giriş

Arı ürünleri denildiği zaman ilk olarak akla gelen bal, balmumu ve polendir ancak bu ürünler buz dağının sadece görünen bir kısmıdır. Bunlardan farklı olarak bal arısının arı sütü, arı ekmeği (perga), arı zehri, kovan havası, apilarnil ve propolis gibi biyolojik öneme sahip önemli ürünleri de bulunmaktadır (Şorucu ve Oruç 2019).

Propolis ilk olarak Yunanlılar tarafından keşfedilmiştir ve Yunancada pro 'ön' ile polis 'şehir anlamında olan

sözcüklerden türetilmiştir (Doğan ve Hayoğlu 2012, Pilario ve ark. 2022). Ghisalberti (1979)'nin yapmış olduğu çalışmalar propolis hakkındaki ilk çalışmalar olarak yayımlanmıştır (Doğan ve Hayoğlu 2012).

Bal arıları kovanlarının girişinde koruyucu kalkan yapmak için propolisi kullanmaktadırlar. Ayrıca kovandaki çatlakları doldurmak, çerçevelerin köşelerini kovandaki oluklara yapıştırmak ve petek hücrelerini cilalamak için kullanmaktadırlar. Kovanda ölen ölü kertenkele, yılan ve farelerin vücutları arı tutkalıyla duvara kapatırlar ve böylece

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: semraaraba1996@gmail.com (S. Araba), hozparlak@selcuk.edu.tr (H. Özparlak)

¹ ORCID: 0000-0002-3095-1355² ORCID: 0000-0002-2333-0219

koloniler çürüten cesetlerin nahş ve bakteri florasına karşı korunmuş olurlar (Çelemlı ve ark. 2016, Salleh ve ark. 2021, Sarıkahya ve ark. 2021, Song ve ark. 2021, Soós ve ark. 2022).

Bal arıları; kestane, atkestanesi, kavak türleri, kızılağaç, diş budak, huş, çam, erik, okalıptüs, fındık, erik, ıhlamur, söğüt, akasya, karaağaç, göknar ve meşe gibi bitkileri propolis kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Bal arılarının kullandıkları bitkilere ve coğrafi konumlarına göre propolislerin kimyasal ve biyolojik içerikleri değişmektedir (Çelemlı ve ark. 2016).

Propolis, doğal bileşenlerin oldukça karmaşık bir karışımıdır ve amino asitler, fenolik asitler, fenolik asit esterleri, sinnamik asit, terpenler, flavonoidler, kafeik asit vb. bileşenler içermektedir. Bu reçinemi maddenin, antienflamatuar, antimikrobiyal, antioksidan, antikanser-antitümör, antijenotoksik ve antialerjik özelliklere sahip olduğu rapor edilmiştir (Özcan 2011, Aydın ve ark. 2018, Memmedov ve ark. 2018, Ünal ve ark. 2020). Bu makalede Covid-19 pandemisi dolayısıyla son günlerde daha çok popüler olmaya başlayan propolis hakkında en güncel bilgiler derlenmiştir.

2. Propolis ve Üretimi

Propolis, bal arıları (*Apis mellifera* L., 1758) tarafından çeşitli bitki kaynaklarından toplanarak üretilen reçineli maddenin genel adıdır (Kim ve ark. 2019, Rocha ve ark. 2021, Sarıkahya ve ark. 2021, İbrahim ve Alqurashi 2022, Neto ve ark. 2022). Bal arıları, ağaçların kabuklarından; bitkilerin tomurcuklarından, filizlerinden ve dallarından, reçinemi maddeler ve bitki salgıları toplamaktadırlar. Daha sonra baş kısımlarındaki salgı bezlerinden salgılamış oldukları enzimlerle bu maddeleri biyokimyasal değişliğe uğratarak, içine biraz bal mumu ekleyerek propolisi oluşturmaktadırlar (Kim ve ark. 2019, Salleh ve ark. 2021, Song ve ark. 2021). Propolis eski uygarlıklardan beri farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Örneğin; Mısırlılar propolisi çürüme önleyici özelliğinden dolayı ölülerini mumyalamak için kullanırken, Yunanlılar ve Romalılar cilt lezyonlarını iyileştirmek için antiseptik olarak kullanmışlardır. Ayrıca İnkalar ise propolisi ateş düşürücü olarak kullanmışlardır (Pilario ve ark. 2022). Propolis şu anda dünyanın çeşitli bölgelerinde sağlığı geliştirmek ve hastalıkları önlemek için ticari bir besin takviyesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hirata ve ark. 2021, Song ve ark. 2021). Arılar koloniler halinde yaşadıkları için enfeksiyonun bir arıdan diğerlerine yayılması hızlıdır. Propolis ise bu enfeksiyonun yayılmasını engellemektedir. Aynı zamanda propolis, kovadaki nem seviyesini ve sıcaklığı da dengelemektedir (Sarıkahya ve ark. 2021).

Genel olarak arılar üretmiş oldukları propolisi kovanın yoğun olarak örtü tahtaları arasına, uçuş deliği arkasına ve dip tahtasına biriktirmektedirler fakat uçuş deliği arkasına ve dip tahtasında biriktirilmiş olan propolis, içerisine mum kırıntıları ile artık maddelerin bulaşması sebebiyle saf değildir. Arıların örtü tahtalarına biriktirmiş oldukları propolis, uçuş deliği arkası ve dip tahtasında biriktirilen propolise göre daha temiz ve saftır (Kim ve ark. 2019).

Arılar tutkal kaynağı bitkilerden reçineleri toplayıp işleyerek propolisi oluşturmaktadırlar. Tutkal kaynağı bitkiler ise Dünya'nın bölgelerine göre farklılık göstermektedir ve dağılımları aynı değildir. Örneğin; tutkal kaynağı bitki olarak Rusya'da huş, kavak, çam; ABD'deki Hawaii adalarında *Apocynaceae* ve popülasyonu; Batı Avustralya'da çim ağacı, çam; Çin'de çamgiller, söğütgiller, servigiller, huşgiller; Brezilya'da *Baccharis spp.*, *Araucaria*

spp.; Türkiye'de ise kestane, at kestanesi, kavak türleri, kızılağaç, dişbudak, huş, çam, erik, okalıptüs fındık, ıhlamur, söğüt, akasya, karaağaç, göknar ve meşe hakimdir (Kumova 2002, Çelemlı ve ark. 2016, Cui ve ark. 2021). Günümüzde bitkilerin kökenine göre propolis *Populus* tipi, *Baccharis* tipi, *Clusia* tipi, *Macaranga* tipi ve Akdeniz tipi olarak beş ana gruba ayrılmaktadır (Cui ve ark. 2021).

Arıcılar propolisin miktarını yükseltmek için sert soğuşun başlamasına kadar örtü tahtalarının yerine plastik, metal veya naylondan yapılmış olan üzerinde arıların geçemeyeceği şekilde (3 mm genişlik) açıklıklar olduğu iç kapaklar kullanmaktadırlar. Üstüne bez gibi parçalar örtülmeden iç kapakların üzerine dış kovan kapağı kapatılıp yerleştirilir ve iç kapak kovanın üstlerine yerleştirilip monte edilerek, üstünde yer alan boşluklar işçi arılar tarafından propolisle kapatılır. İç kapağın propolisle dolmasıyla birlikte kapak alınıp dondurucuya konulur. Soğukta sertleşip kırılğan bir hal alan propolis, iç kapağın hafif bir şekilde bükülmesiyle birlikte ayrılır. Bu iç kapaklar propolis üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Macaristan'da bu iç kapakların plastikten yapılanlarının metalden yapılanlara göre daha olumlu sonuçlar gösterdiği belirtilmiştir. Japonya'da ise yine metal iç kapaklar yerine naylon iç kapakların kullanılması önerilmiştir (Kumova 2002).

3. Propolisin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Propolisin fiziksel özellikleri toplanmış oldukları bölgenin iklimine ve coğrafi özelliklerine göre farklılıklar göstermektedir (Çalışkol 2013). Propolis 25-45 °C sıcaklıklarda yumuşak, esnek ve oldukça yapışkan halde bulunur, aynı zamanda 60-70°C sıcaklıklarda eriyebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda propolis donmuş veya sert olabilir ve 0 °C'de kırılğandır (Çalışkol 2013, Onur ve ark. 2022). Propolisin renkleri bitki kaynaklarına göre değişmektedir ancak genel olarak yeşilden koyu sarıya, koyu sarıdan koyu kahverengine ve koyu kahverenginden siyaha doğru değişmektedir. Propolisin yaşı gençken yeşil ve sarı tonlarındadır ve yaşı arttıkça da koyulaşarak koyu kahverengine dönmektedir (Çalışkol 2013, Sarıkahya ve ark. 2021).

Propolisin kimyasal bileşimi bölgesel bitki ekolojisine ve coğrafyasına bağlı olarak oldukça karmaşıktır (Liao ve ark. 2021, İbrahim ve Alqurashi 2022). Ancak genel olarak propolis, %50 reçine ve bitkisel balzam, %30 balmumu, %10 esansiyel ve aromatik yağlar, %5 polen ve %5 organik bileşikler ve mineraller içeren diğer maddelerden oluşmaktadır (Rushdi ve ark. 2014, Salleh ve ark. 2021, Song ve ark. 2021, İbrahim ve Alqurashi 2022, Onur ve ark. 2022, Pilario ve ark. 2022). Propoliste şimdiye kadar yerel flora, fitocoğrafya ve iklim koşullarına göre değişen, farklı bitki kaynakları tarafından sağlanan, Dünya çapında 500'den fazla farklı bileşik tanımlanmıştır (Peixoto ve ark. 2021).

Propolis ham olarak kullanıldığında reçinemi yapısı sebebiyle biyoyararlılığı çok düşüktür. Bu nedenle propolis çeşitli çözücülerde çözündürülerek ekstraktlar halinde tüketmek daha uygun ve yararlıdır. Propolis eter, kloroform, aseton ve su da kısmen çözülürken, en iyi çözündüğü çözücü ise %70'lik etanoldür (Gülbol Duran 2007, Keskin 2018). Ancak etanol de propolisin tüketimini kısıtlamaktadır (Keskin 2018).

Flavonoidler, aromatik asitler, diterpenoid asitler, triterpenoidler ve fenolik bileşikler propolisin ana bileşenleridir (Rushdi ve ark. 2014).

Tablo 1

Propoliste Belirlenen Bileşik Grupları ve Sayıları (Doğan ve Hayoğlu 2012).

Tanımlanan Bileşikler	Bileşik Sayısı	Tanımlanan Bileşikler	Bileşik Sayısı
Flavonoidler	38	Alkoller, Ketonlar, Fenoller	8
Hidroksiflavonlar	27	Heteroaromatik Bileşikler	12
Hidroksiflavononlar	11	Terpen ve Sekuterpen ve Türevleri	7
Aminoasitler	24	Alifatik Hidrokarbonlar	6
Benzoik Asit ve Türevleri	12	Sekuterpen ve Triterpen Hidrokarbonlar	11
Asitler	8	Steroller ve Steroid Hidrokarbonlar	6
Esterler	4	Mineraller	22
Benzaldehit Türevleri	2	Şeker	7

Tablo 2

Propoliste tanımlanan yeni bileşikler (Kumova 2002).

Bileşikler	Bileşikler
Aromatik Bileşikler	Flavonoidler
1. 5-phenyl-trans, trans-2,4-pentadienoic acid	9. 5,7,4'-trihidroxy-6,8-dimethoxy flavone
2. 5-phenyl-trans-3-pentenoic acid	10. sideritiflavone
3. dodecyl caffeate	11. myricetin 3,7,4',5'-tetramethyl ether
4. tetradecenyl caffeate	12. quercetin 3,7,3'-trimethyl ether
5. tetradecyl caffeate	13. 5,6,7-trihidroxy-3,4'-dihydroxyflavon
6. hexadecyl caffeate	14. aromadendrine-4' methyl ether
7. (+)-treo-1-C-quayacylglycerol	15. 3,5,7-trihidroxy-6,4'-dimethoxyflavon
8.3-[4-hidroxy-3-(3-oxobut-1-enyl) phenyl]acrylic acid	
Prenylated p-coumaric asitler	Acetophenone türevleri
16. 3,5-diprenyl-4-hydroxycinnamic acid	23. 2-[1-methyl]-vinyl-5-acetylcumarane
17. 3-prenyl-4-dihydro-cinnamoyloxycinnamic acid	24. 2-[1-hydroxymethyl]-vinyl-6-acetyl-5-hydroxycumarane
18. 2,2-dimethyl-6-carboxyethenyl-2H-1-benzopyran	25. 2-[1-acetoxymethyl]-vinyl-6-acetyl-5-hydroxycumarane
19. 9-E-,2-dimethyl-6-carboxyethenyl-8-prenyl-2H1-benzopyran	
20. 3-prenyl-4-hydroxycinnamic acid	
21. 3-prenyl-4-(2-methoxypropionyl)-cinnamic acid	
22.(E)-3-[2,3-dihidro-2-(1-hidroxy-1 methylethyl) -prenyl-benzofuran-5-yl]-2-propenoic acid	
Caffeoylquinic asitler	Lignanlar
26. 3-caffeoylquinic (chlorogenic) acid	34. -(4-hidroxy-3-methoxyphenyl)1,2-bis-(4-[(E)-3-acetoxypren-1-yl]-2-methoxyphenoxy) propan-3-ol acetate
27. 4-caffeoylquinic acid	35. 1-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl)-2-(4-[(E)-3-acetoxypren-1-yl]-2-methoxyphenoxy) propan-1,3-diol 3-acetate (erythro- and treo)
28. 5-caffeoylquinic acid	36. 3-acetoxymethyl-5-[(E)-2-formylethen-1-yl]-2-(4-hidroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2,3-dihydrobenzofuran
29. 3,5-dicaffeoylquinic acid	37. sesamin
30. 4,5-dicaffeoylquinic acid	38. aschantin
31. 4,5-dicaffeoylquinic acid methyl ester	39. sesartenin
32. 3,4-dicaffeoylquinic acid	40. yangambin
33. 3,4-dicaffeoylquinic acid methyl ester	
Diterpenik asitler	Triterpenler
41. ent-17-hidroxy-3,13Z-clerodadien-15-oic acid	51. b-amyrin
42. 15-oxo-3,13Z-kolavadiene-17-oic acid and its Eisomer	52. cycloartenol
43. communic acid	
44. imbricatolic acid	
45. isocupressic acid	
46. acetylisocupressic acid	
47. 8(17),13E-labdadien-15,19-dioic acid	
48. 8(17),13E-labdadien-15,19-dioic acid 15-methyl ester	
49. 19-oxo-8(17),13E-labdadien-15-oic acid	
50. 13-hidroxy-8(17),14-labdadien-19-oic acid	
Uçucu Bileşikler (GS-MS ile)	
Monoterpenler	
53. a-pinene	
54. b-pinene	
55. g-terpinene	
56. geraniol	
57. linalyl propionate	
Sesquiterpenler	
58. ledol	

Tablo 1 ve Tablo 2'de propolisin bileşenleri verilmiştir. Sinamik asit türevleri ve flavonoid içeren fenolik bileşikler, bileşenleri ılıman bölgelerden toplanan propolislerde daha çok bulunmaktadır. Prenilatlı ve diterpenler gibi bileşikler

ılıman bölgelerden elde edilen propolislerde çok az miktarda bulunurken, Güney Amerika'da üretilen tropikal propolislerin içerisinde ise flavonoidler ve diğer gruptan

bileşikler ile lignan birlikte bulunduğu rapor edilmiştir (Kumova 2002, Doğan ve Hayoğlu 2012).

Bunlara ek olarak propolis içerisinde niasin, A, C, E, B1, B2, B5, B6 vb. vitaminler de yer almaktadır ve karoten açısından da oldukça zengindir (Güney ve Yılmaz 2013, Abdellatif ve ark. 2021). Amidler, proteinler, amino asitler ve aminler propoliste yer alan azotlu bileşiklerdir. Lösin, metiyonin, serin, valin, sistin, histidin, triptofan, aspartik, glutamik, fenilalanin, arginin, treonin, lizin, tirozin, prolin, alanin vb. amino asitlerde bulunan azot, % 0.7 oranında propolis içerisinde bulunmaktadır (Güney ve Yılmaz 2013).

Propoliste bulunan inorganik maddeler Sodyum (Na), Potasyum (K), Magnezyum (Mg), Kalsiyum (Ca), Baryum (Ba), Bor (B) (eser), Stronsiyum (Sr), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Alüminyum (Al), Silisyum (Si), Selenyum (Se) (eser), Demir (Fe), Nikel (Ni), Krom (Cr), Mangan (Mn), Titanyum (Ti), Gümüş (Ag), Kobalt (Co), Vanadyum (V) şeklindedir. Propolisin inorganik maddeleri üzerine yapılan son zamanlardaki çalışmalarda Makedonya örneklerinde Ca, Mg, K, Na, Fe ve Zn tespit edilmiştir. Küba örneklerinde ise Fe, Mn, Zn ve Co tespit edilmiştir (Çelik ve ark. 2017).

Tablo 3

Farklı Coğrafik Bölge Propolislerinin Karakteristik Özellikleri (Kumova 2002).

Coğrafik Orijin	Bitki Kaynağı	Asıl Bileşenler
Avrupa, Asya, Kuzey Amerika	<i>Populus spp.</i>	pinocembrin, pinobanksin, pinobanksin-3-O-acetate, chrysin, pinobanksin-3-O-acetate, chrysin, galangin, caffeates (benzyl, phenylethyl, prenyl) acacetin, apigenin, ermanin, rhamnositrin, kaempferid, a-acetoxibetulenol
Kuzey Rusya	<i>Betula verrucosa</i>	prenylated p-coumaric asitler prenylated acetophenones, diterpenic asitler
Brezilya	<i>Baccharis spp.</i> <i>Araucaria spp.</i>	furoruran lignanlar
Kanarya Adaları	Bilinmiyor	

Araştırmalar sonucunda Tablo 3' de görüldüğü gibi coğrafik bölge ve bitki kaynağı farkından dolayı propolislerin bileşik olarak içerikleri farklılık göstermektedir.

Bozkuş ve ark. (2021) 14 yıl süren bir çalışma sonunda propolisi suda çözmeyi başarmışlardır. Yaptıkları çalışmada Türkiye'nin çeşitli yörelerinden toplanan ve günümüzde önemi giderek daha fazla anlaşılma başlanan Türk propolisinin sulu ekstraktı ve etanolü ekstraktında HPLC-DAD ve GC-MS aracılığıyla içeriğinde bulunan bileşenlerin kalitatif ve kantitatif olarak belirlemeyi amaçlamışlardır. HPLC-DAD ile yapılan analizlerinde Türk propolisinin sulu ekstraktının fazla miktarda kafeik asitin (204.00 µg/mL) yanı sıra trans-sinamik, klorojenik ve kafeoilkuinik asitleri içerdiği, etanolü ekstraktın ise çok yüksek miktarda krisin (641.33 µg/mL), kafeik asit fenetil ester (630.67 µg/mL), pinosembriin (572.67 µg/mL), galangin (534.11 µg/mL), naringenin (372.39 µg/mL) ve aynı zamanda kaempferol, trans-sinamik asit, kafeik asit, mirisetin, kuersetin gibi diğer flavonoid ve fenolik asitleri içerdiği belirlenmiştir. Rtx-1 ve Rtx-5ms olmak üzere farklı iki kolon kullanılarak yapılan GC-MS analizlerinde ise Rtx-5ms kolonla sulu propolis ekstraktında çok daha fazla bileşen tespit edilmiştir. Rtx-5ms kolon ile yapılan analizde sulu propolis ekstraktının

kuinik asit ve ferulik asit içerdiği, Rtx-1 kolon kullanılarak yapılan analizde ise etanolü propolis ekstraktının kafeik asit bulundurduğu belirlenmiştir. Bu analizler neticesinde her iki kolon ile belirlenen sulu ve etanolü propolis ekstraktlarının şeker bakımından çok daha zengin içeriğe sahip olduğu saptanmıştır.

4. Propolisin Biyolojik Aktiviteleri

Propolisin fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi biyolojik aktiviteleri de bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir (Sarıkahya ve ark. 2021). Propolisin biyolojik aktivitesi, içerisindeki polifenoller, flavonoidler, flavanoller, flavononlar, aromatik asitler, fenolik asitler, kafeik asit fenil esterleri, antosiyaninler, lignanlar, triterpenler vb. bileşiklere bağlıdır (Çalışkol 2013, Ertürk ve Güler 2013). Bu bileşik gruplarının antimikrobiyal, antiinflamatuvar, antioksidan, antijenotoksik, antikanser-antitümör, antialerjik etkileri vardır (Albayrak ve Albayrak 2008, Ertürk ve Güler 2013, Ünal ve ark. 2020, Campoccia ve ark. 2021, Cui ve ark. 2021, Ibrahim ve Alqurashi 2022).

4.1. Propolisin antimikrobiyal aktivitesi

Birçok çalışma propolisin, parazitler, bakteriler, virüsler ve mayalar dahil olmak üzere farklı türdeki mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesini ortaya koymuştur (Almuhayawi 2020). Propolis, gram (+) bakteriler üzerinde önemli derecede bir etki gösterirken, gram (-) bakteriler üzerinde sınırlı düzeyde etki göstermektedir (Albayrak ve Albayrak 2008, Almuhayawi 2020, Mizuno ve ark. 2021, Vadillo-Rodríguez ve ark. 2021, Vică ve ark. 2021). Propolisin çoğunlukla gram (+) bakterilere karşı daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermesinin nedeni bu bakterilerin dış zar yapısından kaynaklandığı gösterilmiştir (Almuhayawi 2020, Vadillo-Rodríguez ve ark. 2021). Propolisin içerisinde bulunan basit fenoller, fenolik asitler, flavonoidler ve polifenoller aktif antimikrobiyal ajanlardır (Laleni ve ark. 2021, Ibrahim ve Alqurashi 2022). Propolisin etanol ekstraktı, su ve kloroform ekstraktlarına göre daha yüksek antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Bouchelaghem 2021).

Tablo 4

Propolisin etki ettiği bazı mikroorganizmalar (Doğan ve Hayoğlu 2012).

Hedef Organizma	Hedef Organizma
Bakteriyel Etkileri	Fungusiyel Etkileri
<i>Bacillus larvaları</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Staphylococcus türleri</i>	<i>Aspergillus niger</i>
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Botrytis cinerea</i>
<i>Streptococcus</i>	<i>Ascosphaera apis</i>
<i>Streptomyces</i>	<i>Plasmopara viticola</i>
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Antiviral Etkileri
<i>Escherichia coli</i>	<i>Herpes</i>
<i>Salmonella ve Shigella</i>	<i>Patates virüsü</i>
<i>Salmonella</i>	<i>Influenza</i>
<i>112 anaerobik suş</i>	Nematodiyel Etkileri
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Ascaris suum</i>
<i>B. subtilis ve diğerleri</i>	

Bir çalışmada propolisin 600 farklı bakteri suşuna karşı antibakteriyel aktivite gösterdiğiyle ilgili veriler analiz edilmiştir (Almuhayawi 2020). Propolisin antibakteriyel aktivitesi içerisindeki kafeik asit feniletik, flavanol, ester flavonoid, pinocembrin ve galangin gibi bileşenlerin etkisiyle ortaya çıkmaktadır (Almuhayawi 2020, Laleni ve ark. 2021). Bu bileşenler bakterilere, bakteriyel RNA polimerazı inhibe ederek etki etmektedir (Almuhayawi 2020, Kuley ve ark. 2021). Propolisin antibakteriyel etkinliğiyle ilgili birkaç olası

mekanizma önerilmiştir. Bunlar; nükleik asit sentezi inhibisyonu, sitoplazmik membran fonksiyon değişikliği, enerji metabolizması inhibisyonu, biyofilmlerin gelişimine afinitenin azaltılması, hücre zarı proteinlerinin inhibisyonu, zar geçirgenliğinden ödün verme ve bakteriyel direncin azaltılmasıdır (Almuhayawi 2020).

Yapılan bir çalışmada araştırmacılar, propolisin etanolle ekstrakte olmuş hallerinin eritromisininin antimikrobiyal etkisini değiştirmezken, vankomisin, seftriakson ve kloramfenikolün etkisini orta derece artırıp, streptomisin, gentamisin ve ampisil'inin etkisini yüksek oranda arttırdığını gözlemlemişlerdir (Albayrak ve Albayrak 2008). Propolis sentetik antibiyotiklerin aksine uzun süre kullanıldığı zaman zararlı bakterilerde direnç oluşturmamaktadır ve aynı zamanda yararlı bakterileri de olumsuz etkilememektedir (Kumova 2002).

Propolis içerisinde bulunan flavonoidler ve fenolikler gibi belirli yapıların, virüsler üzerinde antiviral aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir (Sarıkahya ve ark. 2021). Propolis içerisindeki bu bileşenler, virüsün replikasyonunu etkili bir şekilde kontrol etmektedir ve konak savunma sistemini aktive edebilmektedir (Cui ve ark. 2021, Sarıkahya ve ark. 2021). Tablo 4' de ismi verilen virüslerden farklı olarak propolis, *Pseudorabies* virüsüne, SARS-CoV-2 virüsüne, Retrovirüslere, Human Immunodeficiency Virus (HIV)'e ve çiftlik hayvanları ve kümes hayvanları bulaşıcı virüsüne de etki etmektedir (Cui ve ark. 2021, Liao ve ark. 2021, Silveira ve ark. 2021).

Yıldırım ve ark. (2004), Türk propolisinin tüberküloza karşı etkisini araştırmış ve sulu propolis ekstraktının farklı mikobakteri türlerine karşı antitüberküloz aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Silva ve ark. (2021), Brezilya kırmızı propolisinin *Schistosoma mansoni* üzerindeki etkilerini *ex vivo* ve bir hayvan modeli olan *Şistozomiyazis* de gözlemlemeye çalışmışlardır. *In vitro*, fenotipik ve tegumental değişikliklerin yanı sıra ham propolis ekstraktının eşleşme ve yumurta üretimi üzerindeki etkilerini izlemişlerdir. Hem olgunlaşmamış (erken enfeksiyon) hem de yetişkin (kronik enfeksiyon) solucanlarla enfekte olmuş bir fareye, propolisi oral gavaj yoluyla uygulamışlardır. Uygulanan propolis motiliteyi azalttığı ve *ex vivo* yetişkin parazitlerde %100 ölüme neden olduğu gözlemlenmiştir. Ölümcül olmayan konsantrasyonlarda ise yumurtlamada belirgin bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Ek olarak, taramalı elektron mikroskopunda da *Şistozomların* tegumentinde morfolojik değişiklikler tespit edilmiştir.

Propolis antiprotozoal aktivite olarak *Trichomonas*, *Toxoplasma*, *Giardia* ve *Plasmodium* gibi hastalık etkenlerine karşı da etkili olduğu belirtilmiştir (Ünal ve ark. 2020).

4.2. Propolisin antienflamatuar aktivitesi

Fagosit migrasyonu, monosit, nötrofil ve makrofaj birikimi sebebiyle doku fonksiyonu kaybıyla sonuçlanan olaylar zinciri bütününe enflamasyon denilmektedir (Memmedov ve ark. 2017). Bununla birlikte, şiddetli ve kronik enflamasyon, birçok hastalığın patolojisinde önemli bir rol oynamaktadır (Güzelmeric ve ark. 2021). Propolis çeşitli mediatörlerin salınımını engelleyerek, trombosit agregasyonu ve eikazonoidlerin sentezini inhibe ederek enflamasyonu engellemeye yardımcı olmaktadır (Memmedov ve ark. 2017). Propoliste antienflamatuar aktiviteden sorumlu olan bileşikler flavonoidler (kuersetin, krizin, galangin, kaempferol) ve fenolik asitlerdir (kafeik asit, kafeik asit fenil ester (CAPE), ferulik asit, sinamik asit vb.) (Aldemir ve Memmedov 2019, Cui ve ark. 2021). Propolisin

antienflamatuar aktivitesine dahil olan ana mekanizmalar; siklooksijenaz ve prostaglandin biyosentezinin inhibisyonu, serbest radikal süpürme, nitrik oksit sentezinin inhibisyonu ve azaltılmış enflamatuar sitokin salgılanmasını içermektedir (Conte ve ark. 2022).

Silveira ve ark. (2021), propolisin Covid-19'un olumsuz etkilerini azaltabileceğini düşünmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada zorlu bağışıklık ve enflamatuar fenomenleri teşvik eden şiddetli akut solunum sendromu koronavirüs 2 (SARS-CoV-2) üzerine propolisin etkilerini incelemeyi amaçlamışlardır. Hastanede yatan 124 hastanın 40'ına 400 mg/gün propolis, 42'sine 800 mg/gün propolis vermişlerdir. Diğer kalan 42 hastayı ise kontrol grubuna atamışlardır. Müdahale sonrası her iki propolis grubu hastaların hastanede kalış süreleri, kontrol grubuna göre daha kısa olduğu görülmüştür. Propolisin oksijen takviyesi ihtiyacını önemli ölçüde etkilemediği gözlemlenmiştir ancak yüksek doz propolis grubunda, kontrollere göre, daha düşük bir akut böbrek hasarı olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak propolisin hastanede yatan Covid-19 hastaları için klinik faydalar sağladığı tespit edilmiştir.

4.3. Propolisin antioksidan aktivitesi

Oksidasyonu engelleyen veya oluşumunu geciktiren her türlü bileşiğe antioksidan denilmektedir (Çalışkol 2013). Antioksidanlar, lipidlerin oksidasyonunu önleyebilme ya da yavaşlatabilme özelliğine sahiptirler (Coşkun ve İnci 2020). Kafeik asit, kafeik asidin türevleri, CAPE, ferulik asit gibi hidrosinnamik asitler, protokateşik asit ve gallik asit gibi hidrobenzoik asitler, lipid sisteminde ve emülsiyonda yüksek antioksidan aktiviteye sahip bileşenlerdir (Memmedov ve ark. 2017). Propolis ise yüksek polifenol ve flavonoid içeriğiyle güçlü antioksidan aktiviteye sahiptir (Shehata ve ark. 2020, Irigoiti ve ark. 2021, Ibrahim ve Alqurashi 2022). Ayrıca yüksek antioksidan kapasiteye sahip propolisler yüksek polen içeriğine de sahiptir (Çalışkol 2013). Propolisin antioksidan aktivitesi vitamin C'den daha güçlüdür (Ünal ve ark. 2020). Propolisin yapısındaki flavonoid bileşikler içerisindeki kuersetin en yüksek radikal temizleme özelliğine sahip bileşendir (Memmedov ve ark. 2017, Cui ve ark. 2021). Propolis içerisindeki bu bileşenler serbest radikalleri temizleyerek ve metal iyonlarını şelatlayarak antioksidan aktivite göstermektedir (Memmedov ve ark. 2017, Cui ve ark. 2021, Ibrahim ve Alqurashi 2022). Ayrıca propolis içerisindeki flavonoidler süperoksit dismutaz (SOD) ve glutatyon peroksidazı (GSH-PX) iyileştirmektedir, lipid peroksidasyonunu engellemektedir ve malondialdehit (MDA) içeriğini azaltmaktadır (Cui ve ark. 2021). Propolisin ana bileşenlerinden birisi olan CAPE, reaktif oksijen türlerinin üretimini bloklamaktadır (Seven ve ark. 2007). CAPE'nin antioksidan etkisi galanginden daha güçlüdür (Ünal ve ark. 2020).

Propolisin, canlı organizmada, radyasyon ve diğer elektromanyetik etkenlerin oluşturabileceği oksidatif hasara karşı koruyucu ve tedavi edici amaçla uygulanmasının, bazı antioksidanların aktivitelerinde artışa yönelik olumlu etkilerinin olduğu düşünülmekte ve kullanılması tavsiye edilmektedir (Şimşek ve ark. 2017).

4.4. Propolisin antitümör-antikanser aktivitesi

Kanser, genetik bozukluk veya çevresel mutajenler ve bu mutajenlerin farklı etkileşimleri sonucu ortaya çıkan bir tür hastalıktır. Kanserle savaşmak için immünoterapi, radyoterapi, kemoterapi veya tümörün cerrahi olarak

çıkartılması gibi kullanılan tedavi yolları vardır (Memmedov ve ark. 2018). Propolis, mesane, böbrek, prostat, kolon, karaciğer, pankreas, meme, cilt, kan, omurilik ve beyin, boyun ve baş kanserleri gibi kanser türlerine karşı etkili olduğu yapılan araştırmalar ve çalışmalar sonucu ortaya konmuştur (Seven ve ark. 2007, Memmedov ve ark. 2018, Acun ve Gül 2020). Propolis antikanser özellikleri, hücre proliferasyonu ve büyümesinin inhibisyonu, apoptozun indüklenmesi, hücre döngüsünün durdurulması ve mitokondriyal stresin indüklenmesi dahil olmak üzere çeşitli mekanizmalar yoluyla uygulanmaktadır (Sameni ve ark. 2021). Propolis antikanserojenik özellikleri, artırılmış bağışıklık gözetimine, güçlendirilmiş antioksidan duruma, kanser kök hücre popülasyonlarındaki azalmaya, proliferasyonun baskılanmasına, antianjiyogeneze, spesifik onkojenik sinyal yollarının tıkanmasına, kemoterapötiklerin geliştirilmesine, tümör mikroçevresinin modülasyonuna ve ilaçların sebep olduğu yan etkilerin hafifletilmesine dayanmaktadır (Memmedov ve ark. 2018).

Propolis içinde bulunan farklı bileşiklerin antikanser etkileri ele alındığında, antikanser etkiye sebep olan etkenlerin metabolik yollara müdahale, hücre döngüsü tutukluğu ve apoptoz neticesinde gerçekleştiği ortaya konmuştur (Memmedov ve ark. 2018, Sameni ve ark. 2021). Propolis yapısındaki fenolik bileşenler ve flavonoidler oksijen radikallerinin etkisini önlemekte, immunodulasyonu sağlayıcı ve metabolik enzim düzenleyici etkileri ile antitümör etki göstermektedirler (Memmedov ve ark. 2018).

Propolis içindeki klerodan, diterpenoid, krizin, kuersetin, kafeik asit fenil ester (CAPE) ve kafeik asit kanser gelişimini engelleyen bileşenlerdir (Yılmaz ve ark. 2004, Seven ve ark. 2007, Memmedov ve ark. 2018, Azarshinfam ve ark. 2021, Cui ve ark. 2021). Ayrıca propolis içerisinde bulunan Artepillin C'nin apoptoz ve olgunlaşmamış mitoz ve çok fazla nekroz ile oluşan malign melanoma hücreleriyle kanser hücrelerinin sitotoksitesini indüklediği kanıtlanmıştır (Güney ve Yılmaz 2013, Memmedov ve ark. 2018, Azarshinfam ve ark. 2021).

Yapılan bir çalışmada radyoterapi uygulanan göğüs kanseri hastalarına takviye gıda olarak propolis uygulanarak propolis radyasyona karşı koruyucu etkisi incelenmiştir. Bir grup hastaya kemoterapiden sonra radyasyon tedavisi, diğer gruba ise radyasyon tedavisine ek olarak propolis takviyesi yapılmıştır. Takviye gıda olarak propolis alan hastalarda radyasyonun sebep olduğu DNA hasarının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca demir, hemoglobin, trombosit ve beyaz hücre sayısının da arttığı tespit edilmiştir (Acun ve Gül 2020).

Propolis her kanser türünde olumlu etki göstermemektedir. Olumlu etkilerinin aksine olumsuz özellikler gösterdiği kanser türleri de vardır. Örneğin; propolis mesane kanseri üzerinde yüksek dozlarda kullanıldığı takdirde mutajen madde olarak mikronükleus (MN) oranını arttırmaktadır. Bu ise zararlı sonuçlar oluşturabilmektedir (Seven ve ark. 2007).

Propolis kanser tedavisinde tamamlayıcı destek tedavi olarak radyoterapi, kemoterapi ve konvansiyonel cerrahi eşliğinde sorumluluk ve etik anlayışı gözeterek, hekim kontrolünde, temkinli süre ve dozda kullanılmalıdır (Yücel ve ark. 2014).

Yapılan son çalışmalar propolisin karmaşık kimyasal bileşimiyle geniş bir biyolojik aktivite yelpazesine sahip olduğunu ve yeni antikanser ilaçlarının geliştirilmesi için potansiyel bir doğal ajan olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Memmedov ve ark. 2018, Sarıkahya ve ark. 2021).

4.5. Propolis genotoksik-antigenotoksik aktivitesi

Genotoksik maddelerin DNA'da oluşturduğu hasarlara genotoksisite denilmektedir (Atlı Şekeroğlu ve Şekeroğlu 2011). Genotoksik maddelerin DNA, kromozom ve nükleus yapısında meydana getirdikleri kromozom anormallikleri, DNA'daki kırıklar, eklentiler, genlerdeki mutasyonlar, anöploidi ve klastojenite gibi oluşan hasarlara ise genotoksik etki denilmektedir (Çelik 2016).

Canlılarda meydana gelen genetik hasarlar zamanla kanser, yaşlanma, genetik hastalıklar, doğum defektleri ve infertilite gibi sonuçlarla kendini göstermektedir (Atlı Şekeroğlu ve Şekeroğlu 2011). Toksik maddeler deney hayvanlarında *in vitro* ve *in vivo* olarak yaygın şekilde incelenmektedirler. Deney hayvanlarında yapılan genotoksisite incelemelerinin insanlarda da aynı etkiyi öngörme ihtimali yüksektir (Alakoç 2010). Genetik toksikoloji testlerinde ana hedef DNA molekülü olduğundan dolayı, elde edilen sonuçlar aynı zamanda insan sağlığı ile ilgili olarak ortaya çıkabilecek problemlerin tahmininde de kullanılmaktadır. Bu nedenle bir türde DNA hasarı oluşturduğu bilinen bir kimyasal maddenin, diğer türlerde de benzer etkiler gösterebileceğini söylemek mümkündür. Bugün genotoksik etkilerin incelenmesi amacı ile; mikroorganizmalar, böcekler, bitkiler ve omurgalı hayvanlar üzerinde uygulanabilecek olan 200'den fazla kısa süreli test metodu bulunmaktadır (Könen 2007).

Propolis içindeki flavanoidler, sinamik asit esterleri, alifatik asit esterleri, hidrokarbonlar ve uçucu yağların, propolise yüksek bir antimutajenik özellik kazandırmaktadır (Tavares ve ark. 2006, Özcan 2011). Propolis etkilerini açıklayabilmek için antioksidan özelliğine göre yorum yapılabilir. Antioksidanlar mutasyon oranını çeşitli mekanizmalar yoluyla azaltabilirler:

- 1) DNA'daki nükleofilik bölgelere bağlanmak için elektrofilik bir mutajenle yarışır,
- 2) Serbest radikalleri ortadan kaldırıp, oksidasyonu engellemek yoluyla promutajenin biyoaktivasyonunu önler,
- 3) Promutajenin elektrofilik metabolitiyle tepkimeye girer ve mutajenik ajanı ortadan kaldırmış olur. Etil Metan Sülfonat (EMS) gibi doğrudan mutasyona sebep olan mutajenik ajanlara karşı birinci mekanizma devreye girer. İkinci ve üçüncü mekanizma ile promutajenlerin biyoaktivasyonu yoluyla mutasyon oranı azalır.

Propolisin antigenotoksik etkisi antioksidan özelliklerinden kaynaklanır. Bu etkisi yukarıda adı geçen mekanizmalardan, ikincisi yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Özcan 2011). Propolisin olası genotoksik-antigenotoksik etkileriyle ilgili literatürde birçok çalışma vardır. Bu literatürlerden bazıları aşağıda verilmiştir:

Tavares ve ark. (2006), Çin hamsteri yumurtalık hücrelerini kullanarak Brezilya yeşil propolisinin mutajenik ve antimutajenik etkilerini değerlendirmişler ve kromozom aberasyonlarının frekansını ve mitotik indeks gibi parametreleri analiz etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, test edilen en yüksek propolis konsantrasyonunun bir yandan kromozom aberasyonlarının frekansında küçük ama önemli bir artış gösterdiğini, diğer yandan test edilen en düşük konsantrasyonun kromozom hasarını önemli ölçüde azalttığı göstermiştir. Bu sonuçlar, propolisin daha yüksek konsantrasyonlarda genotoksik olduğunu, daha düşük konsantrasyonlarda ise antigenotoksik olduğunu göstermektedir.

Ozkul ve ark. (2006), Bursa propolisinin insan lenfositlerindeki *in vitro* genotoksik potansiyelini kardeş kromatit değişimi (SCE) testiyle araştırmışlardır. On sağlıklı (beş kadın ve beş erkek), sigara içmeyen ve alkol

kullanmayan gönüllüden kan örnekleri alarak inkübe etmiş ve bu örnekleri artan konsantrasyonlarda propolise (5, 25, 50 ve 250 mg/ml) maruz bırakmışlardır ve ortalama SCE oranlarını 10.398–21.522 tespit etmişlerdir. Kontrol ve maruz kalan hücreler arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuş ($p < 0.05$), artan SCE oranları, propolisin yüksek konsantrasyonlarda genotoksik etkileri olabileceğini göstermiştir.

Pereira ve ark. (2008), Brezilya yeşil propolisinin *in vivo* mutajenitesine ilişkin veri eksikliğini vurgulamışlar ve bu doğal ürünün DNA'ya zarar verme kapasitesini, periferik kanda alkalın Single cell gel electrophoresis-tek hücreli jel elektroforez deneyi (SCGE assay-COMET assay) ve Mikronükleus (MN) testini kullanarak değerlendirmişlerdir. MN testi ve SCGE deneyleri, yeşil propolisin farelerin periferik kan hücrelerinde DNA hasarında artışa neden olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada elde edilen dozlar ve sonuçlar göz önüne alındığında, yeşil propolisin akut tüketimi, farelerin kan hücreleri üzerinde bazı mutajenik etkiler üretmiştir.

Demir (2010), fibroblast hücre serileri kullanılarak Trabzon propolisinin etanolik ekstraktlarının 50 µg/ml' lik konsantrasyonda, H₂O₂'le indüklenmiş DNA hasarı üzerine etkisini COMET testiyle incelemiştir. Hücrelerin, 50 µg/ml etanolik propolis ekstraktıyla; genotoksik ajandan önce, genotoksik ajanla aynı anda ve genotoksik ajandan sonra muamelesi sonucu DNA hasarındaki azalma oranı sırasıyla; %96, %98.92 ve %99.84 olarak saptamıştır. Sonuç olarak propolisin etanolik ekstraktlarının; fibroblast hücre serilerinde, H₂O₂ kaynaklı DNA hasarını engellediği ve antigenotoksik aktiviteye sahip olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bayram ve ark. (2016), Hakkâri bölgesinden toplanan propolis ekstraktının AFB1'e (Aflatoxin B1) karşı insan lenfosit hücrelerinde *in vitro* olarak antisitotoksik ve antigenotoksik etkileri araştırmışlardır. Propolisin kimyasal içeriği GC-MS (Gaz kromatografi- Kütle spektrometre) kullanılarak araştırılmış ve yüksek oranda flavonoid içeriği belirlenmiştir. Mutajenite test sonuçları AFB1'in SCE frekansını arttırdığını ve DNA hasarına neden olduğunu göstermiştir. Propolis ise *in vitro* ortamda AFB1'e karşı insan lenfositlerinde güçlü antimutajenik etki göstermiş ve SCE frekansını azaltmıştır. Buna ek olarak propolisin sitotoksik ve antisitotoksik etkisi LDH (Laktat dehidrogenaz) enzim salınım testi ile belirlenmiştir. Testler sonucunda propolisin AFB1'e karşı antisitotoksik ve antigenotoksik etkiye sahip olduğu görülmüştür.

4.6. Propolisin antialerjik aktivitesi

Propolis ve bileşenleri alerjik enflamatuvar reaksiyonları da baskılamaktadır (Kashiwakura ve ark. 2021). Propolisin yapısında bulunan kaempferol ve krisin gibi bileşikler, bazofil ve mast hücrelerini etkileyerek antialerjik etki göstermektedir. Propolis içerisinde bulunan bioflavonoidler alerjik reaksiyon oluşturacak kimyasallara karşı bariyer oluşturmaktadır. Yapılan bir çalışmada farelerde adhezyon moleküllerini azaltıp karaciğer ve sinir hücre hasarını azalttığı gösterildiğinden septik şok tedavisinde kullanılabilirliği öngörülmektedir (Ünal ve ark. 2020). Brezilya propolisinin Cry j 1 (Cryptomeria japonica polen alerjeni) ile indüklenen sitokin üretimini ve alerjik rinitli hastaların periferik kan mononükleer hücrelerinden, sisteinil-lökotrienler ve histamin salınımını engellediği bildirilmiştir. Ayrıca propoliste bulunan CAPE, reaktif oksijen türlerinin aracılık ettiği MAPK/Akt (Mitogen-Activated Protein Kinase/Akt PKB-protein kinase B olarakta

bilinir) yolu aktivasyonunu baskılayarak astımlı farelerde hava yolu inflamasyonunu inhibe etmektedir ve buna ek olarak insan akciğer fibroblastlarında STAT6 (Signal transducer and activator of transcription 6)'nın IL-4/TNF-α (interleukin-4/Tumour necrosis factor alpha) kaynaklı eotaksin üretimini ve fosforilasyonunu modüle etmektedir. Propoliste önemli bir flavonoid bileşen olan pinocembrin ise NF-κB (Nuclear Factor kappa B) yolunu baskılamaktadır ve antijen kaynaklı hava yolu iltihabını hafifletmektedir (Kashiwakura ve ark. 2021).

5. Sonuç

Propolis elde edildiği coğrafi bölgenin şartlarına, bitki kaynaklarına göre farklı içeriklere sahiptir. Her propolisin kimyasal yapısı bu nedenle aynı değildir. Aynı şekilde biyolojik aktiviteleri de farklı olabilir. Bu yüzden propolisin işlenmesi, pazarlanması, tüketimi ve tıpta kullanımı çok farklı disiplinlerin birlikte çalışmasını gerektirmektedir. Propolisin etkilerini belirleyebilmek, biyolojik aktivitelerini gözlemlemek amacıyla genelde hayvanlar üzerinde deneyler yapılmaktadır. Bu deneyler sonucunda da olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Arı ürünleri günümüzde değişik hastalıklara karşı koruyucu ve tıbbi tedaviyi tamamlayıcı olan özellikleriyle şifa kaynağı olarak görülmektedir. Propolis ise bir ilaç değildir. Tıpta tıbbi tedaviyi desteklemek amacıyla doktor kontrolünde kullanılmalıdır. Ülkemiz büyük bir arıcılık potansiyeline sahiptir. Kaliteli ve çeşitli arı ürünlerinin üretilmesiyle birlikte doktor gözetiminde klinik uygulamaların ve araştırmaların gerçekleştirileceği apiterapi merkezlerinin kurulması büyük önem taşımaktadır.

Kaynaklar

- Abdellatif MM, Elakkad YE, Elwakeel AA, Allam RM, ve Mousa MR (2021). Formulation and characterization of propolis and tea tree oil nanoemulsion loaded with clindamycin hydrochloride for wound healing: In-vitro and in-vivo wound healing assessment. *Saudi Pharmaceutical Journal* **29**:1238-1249.
- Acun S, ve Gül H (2020). Fonksiyonel bir ürün olan propolisin sağlık üzerine etkisi. *Uludağ Arıcılık Dergisi* **20**:189-208.
- Alakoç C (2010). Gazaltı kaynağından çıkan gazlara maruz kalan kişilerin periferik kan lenfositlerindeki mitotik indeks, replikasyon indeksi ve mikronükleus parametrelerinin değerlendirilmesi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Albayrak S, ve Albayrak S (2008). Propolis: doğal antimikrobiyal madde. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi* **37**:201-215.
- Aldemir O, ve Memmedov H (2019). Propolisin bileşenlerinden olan kafeik asit fenil esterinin antiinflamatuvar etkileri. *Arıcılık Araştırma Dergisi* **11**:43-47.
- Almuhayawi MS (2020). Propolis as a novel antibacterial agent. *Saudi journal of biological sciences* **27**:3079.
- Atlı Şekeroğlu Z, ve Şekeroğlu V (2011). Genetik toksisite testleri. *TÜBAV Bilim Dergisi* **4**:221-229.
- Aydın E, Hepokur C, Mısır S, ve Yeler H (2018). Effects of propolis on oxidative stress in rabbits undergoing implant surgery. *Cumhuriyet Dental Journal* **21**:136-144.
- Azarshinfam N, Tanomand A, Soltanzadeh H, ve Rad FA (2021). Evaluation of anticancer effects of propolis extract with or without combination with layered double hydroxide nanoparticles on Bcl-2 and Bax genes expression in HT-29 cell lines. *Gene Reports* **23**:101031.

- Bayram S, Bayram NE, Gerçek YC, ve Sorkun K (2016). Anticytotoxic and antimutagenic effects of propolis on human lymphocytes *in vitro*. *Mellifera* **16**:38-46.
- Bouchelaghem S (2021). Propolis characterization and antimicrobial activities against *Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*: a review. *Saudi journal of biological sciences*.
- Bozkuş TN, Değer O, ve Yaşar A (2021). Chemical characterization of water and ethanolic extracts of turkish propolis by HPLC-DAD and GC-MS. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **44**:77-86.
- Campoccia D, Ravaioli S, Santi S, Mariani V, Santarcangelo C, De Filippis A, Montanaro L, Arciola CR, ve Daglia M (2021). Exploring the anticancer effects of standardized extracts of poplar-type propolis: *In vitro* cytotoxicity toward cancer and normal cell lines. *Biomedicine & Pharmacotherapy* **141**:111895.
- Conte FL, Pereira AC, Brites G, Ferreira I, Silva AC, Sebastiao AI, Matos P, Pereira C, Batista MT, Sforcin JM, ve Cruz MT (2022). Exploring the antioxidant, anti-inflammatory and antiallergic potential of Brazilian propolis in monocytes. *Phytomedicine Plus*.
- Coşkun P, ve İnci H (2020). Propolisin kimyasal içeriği ile antibakteriyel, antiviral ve antioksidan aktivitesi. *ISPEC Journal of Agricultural Sciences* **4**:1053-1070.
- Cui J, Duan X, Ke L, Pan X, Liu J, Song X, Ma W, Zhang W, Liu Y, ve Fan Y (2021). Extraction, purification, structural character and biological properties of propolis flavonoids: a review. *Fitoterapia*:105106.
- Çalışkol MM (2013). Azerbaycan yöresine ait propolis örneklerinin antioksidan özelliklerinin belirlenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Çelemlı ÖG, Temizer İK, Gölşan Z, ve Sorkun K (2016). *Castanea sativa*; a source of turkish propolis: plant anatomy, palynology and chemistry. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* **44**:7-14.
- Çelik B (2016). Türkiye'deki yabancı *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst'ın genotoksik-antigenotoksik etkilerinin tavuk yumurtası mikronükleus testiyle belirlenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Çelik K, Demir E, Baytekin H, Yılmaz M, Kroll B, Palkova Z, Dautarte A, Slupczynska M, Kalmış H, Çelik H, Çömez Yİ, Saran MS, ve Özcan MA (2017). Apiterapi el kitabı, Ankara.
- Demir S (2010). Propolis ekstraktlarının fibroblast hücre serilerinde H₂O₂ ile uyarılmış DNA hasarı (genotoksisite) üzerine etkisinin comet assay yöntemi ile araştırılması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Doğan N, ve Hayoğlu İ (2012). Propolis ve kullanım alanları. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi* **16**:39-48.
- Ertürk Ö, ve Güler N (2013). Halk ilaçlarında propolisin tarihi kullanımı ile onun biyolojik aktivitesi ve kimyasal kompozisyonu. *Uludağ Arıcılık Dergisi* **13**:33-40.
- Ghisalberti E (1979). Propolis: a review. *Bee world* **60**:59-84.
- Gülbol Duran G (2007). *In vitro* koşullarda propolisin antibakteriyel, antifungal ve leiyşmanyasidal etkilerinin araştırılması, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya/Hatay.
- Güney F, ve Yılmaz M (2013). Propolisin kimyasal içeriği ile antibakteriyel, antiviral, antitümör, antifungal ve antioksidan aktivitesi. *Arıcılık Araştırma Dergisi* **10**:25-28.
- Güzeller E, Yüksel PI, Yaman BK, Sipahi H, Çelik C, Kırmızıbekmez H, Aydın A, ve Yeşilada E (2021). Comparison of antioxidant and anti-inflammatory activity profiles of various chemically characterized Turkish propolis sub-types: which propolis type is a promising source for pharmaceutical product development? *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **203**:114196.
- Hirata Y, Motoyama M, Kimura S, Takashima M, Ikawa T, Oh-Hashi K, ve Kamatari YO (2021). Artepillin C, a major component of Brazilian green propolis, inhibits endoplasmic reticulum stress and protein aggregation. *European journal of pharmacology* **912**:174572.
- Ibrahim MEE-D, ve Alqurashi RM (2022). Anti-fungal and antioxidant properties of propolis (bee glue) extracts. *International Journal of Food Microbiology* **361**:109463.
- Irigoitı Y, Navarro A, Yamul D, Libonatti C, Tabera A, ve Basualdo M (2021). The use of propolis as a functional food ingredient: a review. *Trends in Food Science & Technology* **115**:297-306.
- Kashiwakura J-i, Yoshihara M, Saitoh K, Kagohashi K, Sasaki Y, Kobayashi F, Inagaki I, Kitai Y, Muromoto R, ve Matsuda T (2021). Propolis suppresses cytokine production in activated basophils and basophil-mediated skin and intestinal allergic inflammation in mice. *Allergology International* **70**:360-367.
- Keskin M (2018). Alginat-propolis mikrokapsüllerin *in vitro* sindirim sisteminde salınımının ham propolis ile kıyaslanması. *Uludağ Arıcılık Dergisi* **18**:94-100.
- Kim CH, Kim MY, Lee S-W, ve Jang K-S (2019). UPLC/FT-ICR MS-based high-resolution platform for determining the geographical origins of raw propolis samples. *Journal of Analytical Science and Technology* **10**:1-12.
- Könen S (2007). Triflularin ve askorbik asit kombinasyonlarının *oreochromis niloticus* üzerindeki genotoksik ve antigenotoksik etkilerinin mikronükleus testi kullanılarak araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Kuley E, Yazgan H, Özogul Y, Ucar Y, Durmus M, Özyurt G, ve Ayas D (2021). Effectiveness of Lactobacilli cell-free supernatant and propolis extract microcapsules on oxidation and microbiological growth in sardine burger. *Food Bioscience* **44**:101417.
- Kumova U (2002). Önemli bir arı ürünü: propolis. *Uludağ Arıcılık Dergisi* **2**:10-24.
- Laleni NC, Gomes PDC, Gkatzionis K, ve Spyropoulos F (2021). Propolis particles incorporated in aqueous formulations with enhanced antibacterial performance. *Food hydrocolloids for health* **1**:100040.
- Liao N, Sun L, Wang D, Chen L, Wang J, Qi X, Zhang H, Tang M, Wu H, ve Chen J (2021). Antiviral properties of propolis ethanolic extract against norovirus and its application in fresh juices. *LWT* **152**:112169.
- Memmedov H, Aldemir O, ve Aliyev E (2017). Propolisin antioksidan ve antiinflamatuvar Etkisi. *Arıcılık Araştırma Dergisi* **9**:56-62.
- Memmedov H, Aldemir O, ve Aliyev E (2018). Propolisin antikanser etkisi. *Arıcılık Araştırma Dergisi* **10**:20-27.
- Mizuno S, Miyata R, Mukaide K, Honda S, Sukito A, Sahlan M, Taniguchi T, ve Kumazawa S (2021). New compound from the plant origin of propolis from Lombok, Indonesia and its antibacterial activity. *Results in Chemistry*:100276.
- Neto JC, Paulino ET, Rodrigues AKBF, da Silva JCG, Bernardino AC, dos Santos Oliveira JM, do Nascimento TG, de Souza Oliveira W, Santos JCC, ve Smaniotta S (2022). Cardioprotective effect of hydroalcoholic extract of Brazilian red propolis against isoproterenol-induced myocardial infarction in rats. *Phytomedicine Plus* **2**:100190.

- Onur E, Gökmen GG, Nalbantsoy A, ve Kışla D (2022). Investigation of the supportive therapy potential of propolis extract and Lactobacillus acidophilus LA-5 milk combination against breast cancer in mice. *Cytokine* **149**:155743.
- Ozkul Y, Eroglu HE, ve Ok E (2006). Genotoxic potential of Turkish propolis in peripheral blood lymphocytes. *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences* **61**:638-640.
- Özcan PÖ (2011). Propolisin antimutajenik etkilerinin *Drosophila melanogaster*'de araştırılması, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Peixoto M, Freitas AS, Cunha A, Oliveira R, ve Almeida-Aguiar C (2021). Antioxidant and antimicrobial activity of blends of propolis samples collected in different years. *LWT* **145**:111311.
- Pereira AD, de Andrade SF, de Oliveira Swerts MS, ve Maistro EL (2008). First *in vivo* evaluation of the mutagenic effect of brazilian green propolis by comet assay and micronucleus test. *Food and chemical toxicology* **46**:2580-2584.
- Pilario KE, Tielemans A, ve Mojica E-RE (2022). Geographical discrimination of propolis using dynamic time warping kernel principal components analysis. *Expert Systems With Applications* **187**:115938.
- Rocha MP, Amorim JM, Lima WG, Brito JCM, ve da Cruz Nizer WS (2021). Effect of honey and propolis, compared to acyclovir, against Herpes Simplex Virus (HSV)-induced lesions: a systematic review and meta-analysis. *Journal of Ethnopharmacology*:114939.
- Rushdi AI, Adgaba N, Bayaqoob NI, Al-Khazim A, Simoneit BR, El-Mubarak AH, ve Al-Mutlaq KF (2014). Characteristics and chemical compositions of propolis from ethiopia. *SpringerPlus* **3**:1-9.
- Salleh SNAS, Hanapih NAM, Johari WLW, Ahmad H, ve Osman NH (2021). Analysis of bioactive compounds and chemical composition of malaysian stingless bee propolis water extracts. *Saudi journal of biological sciences* **28**:6705-6710.
- Sameni HR, Yosefi S, Alipour M, Pakdel A, Torabizadeh N, Semnani V, ve Bandegi AR (2021). Co-administration of 5FU and propolis on AOM/DSS induced colorectal cancer in BALB-c mice. *Life Sciences* **276**:119390.
- Sarıkahya NB, Gören AC, Okkalı GS, Çöven FO, Orman B, Kırıcı D, Yücel B, Kışla D, Demirci B, ve Altun M (2021). Chemical composition and biological activities of propolis samples from different geographical regions of Turkey. *Phytochemistry Letters* **44**:129-136.
- Seven İ, Taylan A, ve Seven PT (2007). Propolis ve hayvan beslemede kullanımı. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi* **18**:79-84.
- Shehata MG, Ahmad FT, Badr AN, Masry SH, ve El-Sohaimy SA (2020). Chemical analysis, antioxidant, cytotoxic and antimicrobial properties of propolis from different geographic regions. *Annals of Agricultural Sciences* **65**:209-217.
- Silva MP, Silva TM, Mengarda AC, Salvadori MC, Teixeira FS, Alencar SM, Luz Filho GC, Bueno-Silva B, ve de Moraes J (2021). Brazilian red propolis exhibits antiparasitic properties *in vitro* and reduces worm burden and egg production in a mouse model harboring either early or chronic *Schistosoma mansoni* infection. *Journal of Ethnopharmacology* **264**:113387.
- Silveira MAD, De Jong D, Berretta AA, dos Santos Galvão EB, Ribeiro JC, Cerqueira-Silva T, Amorim TC, da Conceição LFMR, Gomes MMD, ve Teixeira MB (2021). Efficacy of Brazilian green propolis (EPP-AF®) as an adjunct treatment for hospitalized COVID-19 patients: a randomized, controlled clinical trial. *Biomedicine & Pharmacotherapy* **138**:111526.
- Song M, Wang K, Lu H, Yan S, Wu L, ve Xue X (2021). Composition and distribution of α -dicarbonyl compounds in propolis from different plant origins and extraction processing. *Journal of Food Composition and Analysis* **104**:104141.
- Soós Á, Bódi É, Várallyay S, Molnár S, ve Kovács B (2022). Element composition of propolis tinctures prepared from hungarian raw propolis. *LWT* **154**:112762.
- Sorucu A, ve Oruç HH (2019). Determination of biologically active phenolic compounds in propolis by LC-MS/MS according to seasons and altitudes. *Journal of Food Measurement and Characterization* **13**:2461-2469.
- Şimşek H, Kaya E, ve Özçelik M (2017). Radyasyona maruz bırakılan ratlarda lipid peroksidasyonu ve bazı antioksidan parametreler üzerine propolisin etkisi. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi* **12**:296-303.
- Tavares DC, Barcelos GRM, Silva LF, Tonin CCC, ve Bastos JK (2006). Propolis-induced genotoxicity and antigenotoxicity in chinese hamster ovary cells. *Toxicology in vitro* **20**:1154-1158.
- Ünal M, Öztürk O, Selçuk MY, ve Oruç MA (2020). Propolis-literatür ne diyor? *Bozok Tıp Dergisi* **10**:215-223.
- Vadillo-Rodríguez V, Cavagnola MA, Pérez-Giraldo C, ve Fernández-Calderón MC (2021). A physico-chemical study of the interaction of ethanolic extracts of propolis with bacterial cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **200**:111571.
- Vică ML, Glevitzky M, Tit DM, Behl T, Hegheduş-Mîndru RC, Zaha DC, Ursu F, Popa M, Glevitzky I, ve Bungău S (2021). The antimicrobial activity of honey and propolis extracts from the central region of Romania. *Food Bioscience* **41**:101014.
- Yıldırım Z, Hacıevliyagil S, Kutlu NO, Aydın NE, Kürkçüoğlu M, Iraz M, ve Durmaz R (2004). Effect of water extract of Turkish propolis on tuberculosis infection in guinea-pigs. *Pharmacological Research* **49**:287-292.
- Yılmaz L, Özcan Yılsay T, ve Akpınar Bayazit A (2004). Propolisin kimyasal bileşimi, biyolojik özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkisi. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi* **6**:34-38.
- Yücel B, Topal E, Akçiçek E, ve Kösoğlu M (2014). Propolisin insan sağlığına etkileri. *ANADOLU Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi* **24**:41-49.

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd

Araştırma Makalesi

Çeşitli klinik örneklerden izole edilen *pseudomonas spp.* suşlarında antibiyotik direnç ve biyofilm özelliklerinin araştırılmasıMustafa Onur Aladağ^{a,1,*}, Osman Pekköl^{b,2}, Duygu Fındık^{c,3}^a Selçuk Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Kampüs, Konya, Türkiye^b Selçuk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Diyaliz Ünitesi, Kampüs, Konya, Türkiye^c Selçuk Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Mikrobiyoloji ABD, Kampüs, Konya, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 16 Aralık 2021
Revizyon 12 Ocak 2022
Kabul 18 Ocak 2022

Anahtar Kelimeler

Pseudomonas
Antibiyotik direnci
Biyofilm

ÖZ

Pseudomonas spp. aerobik, gram negatif, *Pseudomonaceae* ailesinin üyesi bir cins olup hastane enfeksiyonları arasında önemli bir yer tutan ve yoğun bakım ünitelerinde çözülmesi gereken bir sorun haline gelen bakteri cinsidir. Çalışmamızda çeşitli klinik örneklerden izole edilen toplam 54 adet *Pseudomonas spp.* suşunda antibiyotik direnç ve biyofilm özellikleri araştırıldı. Bu suşların % 24'ü anestezi ve reanimasyon ünitesinde, % 22'si yenidoğan yoğun bakım ünitesinde, % 15'i çocuk yoğun bakım ünitesinde, % 13'ü iç hastalıkları servisinde, % 9'u acil tıp servisinde, % 6'sı ortopedi servisinde, % 4'ü nöroloji yoğun bakım ünitesinde, % 4'ü iç hastalıkları yoğun bakım ünitesinde, % 4'ü genel cerrahi yoğun bakım ünitesinde yatmakta olan hastalardan izole edildi. *Pseudomonas spp.* suşlarının antibiyotiklere karşı dirençleri disk difüzyon yöntemi ile test edildi. Aztreonama karşı %94,4, piperasiline %59,3, meropeneme %27,8, levofloksasine %18,5, gentamisin ve imipeneme %16,7, sefepim ve piperasilin tazobaktama % 14,8, netilmisin ve siprofloksasine %13,0, amikasine %11,1 ve seftazidime %7,4 dirençlilik tespit edildi. Suşların biyofilm oluşturma yeteneği kongo kırmızı agar fenotipik tespit yöntemi ile değerlendirildi ve suşların %19'unda biyofilm üretimi pozitif olarak tanımlandı. Elde edilen sonuçlar antibiyotik kullanımına yönelik politikalar geliştirilmesinin önemini, invaziv işlemlerde biyofilm oluşmasını engelleyecek önlemlerin alınmasını ve biyofilm oluşumunun moleküler yöntemlerle araştırılmasının önemini ortaya koymuştur.

Research Article

Investigation of antibiotic resistance and biofilm properties in *pseudomonas spp.* strains isolated from various clinical specimens

ARTICLE INFO

Article History

Received 16 December 2021
Revised 12 January 2022
Accepted 18 January 2022

Keywords

Pseudomonas
Antibiotic resistance
Biofilm

ABSTRACT

Pseudomonas spp. is aerobic gram negative a bacterium, which is a member of the *Pseudomonaceae* family, an important cause of hospital infections and has become a problem to be solved in intensive care units. In our study, a total of 54 *Pseudomonas spp.* antibiotic resistance properties and biofilm were investigated. These samples were from 24% anesthesia and reanimation unit, 22% from newborn intensive care unit, 15% from child intensive care unit, 13% from internal medicine, 9% from emergency medicine, 6% from orthopedics medicine, 4% from neurology intensive care unit, 4% internal medicine intensive care unit, 4% general surgery intensive care unit isolated. *Pseudomonas spp.* strains were tested for antibiotic resistance by disk diffusion method. Resistance to aztreonam was 94.4%, piperacillin 59.3%, meropenem 27.8%, levofloxacin 18.5%, gentamicin and imipenem 16.7%, cefepime and piperacillin tazobactam 14.8%, netilmicin and ciprofloxacin 13.0%, amikacin and ceftazidime 7.4% resistance. The ability of the strains to form biofilm was evaluated by the congo red agar phenotypic detection method and 19% of the strains were positive for biofilm production. It was concluded that policies should be developed to be careful in the use of antibiotics which are common in our country, taking measures to prevent biofilm formation in invasive procedures and investigating biofilm formation by molecular methods.

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: moaladag@selcuk.edu.tr (M. O. Aladağ), osman.pekgul@selcuk.edu.tr (O. Pekköl), dfindik@selcuk.edu.tr (D. Fındık)¹ ORCID: 0000-0003-2528-1892² ORCID: 0000-0002-3890-3470³ ORCID: 0000-0002-0342-0364Doi: [10.35238/sufefd.1036431](https://doi.org/10.35238/sufefd.1036431)

E-ISSN: 2458-9411

1. Giriş

Hastane enfeksiyonları; morbidite ve mortalite oranlarındaki sürekli artış ve neden olduğu ekonomik maliyetle, dünyada olduğu gibi ülkemizde de sağlık problemlerinin başında gelir (Yalçın, 2000).

Pseudomonas aeruginosa (*P. auroginosa*) hastane enfeksiyonlarının oluşmasında önemli etkenlerden bir tanesidir (Rossolini ve Mantengoli, 2005). Ventilasyon cihazı ile ilgili kistik fibrozisli hastalarda pnömoni, intravenöz tedavi alanlarda endokardit, lens kullanan ve korneası bozulan hastalarda göz enfeksiyonları, yanık yeri enfeksiyonları, kıl kökü enfeksiyonları ve yumuşak doku enfeksiyonları gibi deri hastalıkları, şeker hastası olan ve yaşlı hastalarda kulak enfeksiyonları, üriner sistem enfeksiyonları *P. aeruginosa*'nın neden olduğu enfeksiyonlardandır (Acar, 2013).

Pseudomonas enfeksiyonlarında antimikrobiyal mekanizmalara direncin hızlı gelişmesi ve bu oranların giderek artması önemli bir problemdir. Doğru yerde kullanılmayan bu ajanlar çoklu ilaç direnci gösteren izolatların miktarını gittikçe artırmakta ve buna bağlı olarak yapılan tedavilere yanıt alma güçleşmektedir (Fidan ve ark., 2005).

P. aeruginosa, özellikle hastanede yatan ve immün sistemi zayıf hastalarda istenmeyen klinik tablolara neden olmaktadır. Hastanelerde çokça ve geniş çapta antibiyotik ajan kullanımı dirençli suşların artmasına ve tedavide büyük problemlere yol açmaktadır. Antibiyotik dirençlerinin hastaneden hastaneye ve hatta aynı hastanede bölümden bölüme farklılıklar gösterebilmesi nedeni ile her hastanenin özgül olarak kendi hedeflerine ulaşabilmesi için ampirik antibiyotik tedavisi planlanmaktadır (Gönüllü ve ark., 2003).

P. aeruginosa enfeksiyonlarında kısa zamanda ve etkin antibiyotiklerle tedaviye başlanmasının öneminin yanında, doğru antibiyotik kullanımı ile etkin tedavinin yapılması, antibiyotik direncinde, buna bağlı olarak mortalite ve morbidite sayısında azalmaya neden olacağı belirtilmektedir (Acar, 2013).

Bakterilerin endüstriyel ve tıbbi açıdan problem olmasının en büyük nedeni tüm yüzeylere yapışarak biyofilm oluşturmalarıdır. *P. aeruginosa*'nın oluşturduğu biyofilmlerde çeşitli enfeksiyonlara neden olmaktadır. Mikroorganizmaların biyofilm oluştururken birbirlerine yapışma yetenekleri, virülansı, konak savunmasından kaçması ve antibiyotiklerin etkilerinden korunması, biyofilm enfeksiyonları ile mücadelede yeni ve etkili yöntemlerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Kazanılan tüm bu özellikler, biyofilm enfeksiyonlarında mikroorganizmaların yok edilmesini oldukça güçleştirmektedir (Bayrakal, 2008, Öztürk ve ark., 2008). Bu çalışmada çeşitli klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas* spp. suşlarında antibiyotik direnç ve biyofilm özelliklerinin araştırılarak *Pseudomonas* enfeksiyonu tedavisi ile uğraşan sağlık çalışanlarına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Örneklerin toplanması

Çalışmaya çeşitli klinik örneklerden izole edilen 54 adet *Pseudomonas* spp. suşu dâhil edildi. Bunlar en sık yoğun bakım ünitelerinden izole edilmiştir. Bu örneklerin çoğunluğu yoğun bakım üniteleri olmakla birlikte 9 farklı

bölümden elde edilmiştir (Tablo 1). İzole edilen bakteriler en çok aspirat olmakla beraber 11 farklı kültürden elde edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 1

Pseudomonas spp. suşlarının kliniklere göre dağılımı.

Örnek Alınan Servis	Örnek Sayısı	Örnek Yüzdesi (%)
Anestezi ve Reanimasyon YB	13	24,1
Yenidoğan Yoğun Bakım	12	22,2
Çocuk Yoğun Bakım	8	14,8
İç Hastalıkları Servisi	7	13
Acil Tıp Servisi	5	9,3
Ortopedi Servisi	3	5,6
Nöroloji Yoğun Bakım	2	3,7
İç Hastalıkları Yoğun Bakım	2	3,7
Genel Cerrahi Yoğun Bakım	2	3,7
TOPLAM	54	100

Tablo 2

Bakteri kültür çeşitleri ve oranları.

Kültür	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
Aspirat kültürü	15	27,8
Yara kültürü	11	20,4
Kan kültürü	8	14,8
İdrar kültürü	5	9,3
BAL kültürü	4	7,4
Konjektiva kültürü	4	7,4
Balgam Kültürü	2	3,7
Drenaj Kültürü	2	3,7
Kateter kültürü	1	1,86
Abse kültürü	1	1,86
Periton sıvısı kültürü	1	1,86
TOPLAM	54	100

2.2. Uygulanan testler

Selçuk Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarında çeşitli klinik örneklerden izole edilen 54 adet *Pseudomonas* spp. olarak tespit edilen bakteri izolatları katı besiyerlerine pasajlanarak üremesi sağlandı. Bu izolatlar Selçuk Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu araştırma laboratuvarına uygun taşıma koşullarında getirildi. Elde edilen izolatların çeşitli antibiyotiklere karşı duyarlılıklarını belirlemek için disk difüzyon yöntemi ile antibiyotik duyarlılık testleri ve biyofilm oluşturma özelliklerini belirlemek için ise Kongo kırmızısı agar yöntemi testleri yapıldı.

2.3. Disk difüzyon yöntemi

İzolasyon ve identifikasyonları yapılan *Pseudomonas* spp. suşlarının çok sayıda antibiyotiğe karşı duyarlılıklarının belirlenmesi için Tablo 3'de verilen antibiyotik diskleri kullanılarak KirbyBauer tarafından açıklanmış disk difüzyon yöntemi uygulandı (Kirby ve ark., 1956).

Tablo 3
Kullanılan Antibiyotik Diskleri.

Antibiyotik diskleri	mcg	Kısaltmalar	Antibiyotik diskleri	mcg	Kısaltmalar
İmipenem	10	IPM	Sefepim	30	FEP
Meropenem	10	MEM	Seftazidim	30	CAZ
Aztreonam	30	ATM	Siprofloksasin	5	CIP
Gentamisin	10	CN	Levofloksasilin	5	LEV
Netilmisin	30	NET	Piperasilin	30	PRL
Amikasin	30	AK	Piperasilin/tazobaktam	100/10	TPZ

2.4. Kongo kırmızısı agar (KKA) ile fenotipik tespit yöntemi

Çalışmada, Kongo Kırmızısı Agar besiyeri plakları hazırlandı. Kongo Kırmızısı Agar besiyerinin hazırlanmasında 37 g Brain Heart Infusion buyyon, 50 g Sükroz, 10 g Agar agar ve 0,8 g Kongo kırmızısı boyası kullanıldı (Freeman ve ark., 1989).

Uygun şartlarda üreyen koyu kırmızı-siyah renkli koloni oluşturanlar pozitif, pembe, kırmızı yada bordo renkte koloni oluşturanlar negatif kabul edildi.

3. Sonuçlar

3.1. Antibiyotik dirençlilik test sonuçları

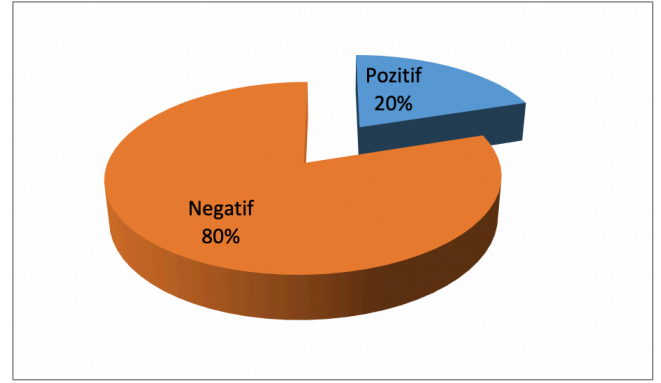
Çeşitli klinik örneklerden izole edilen 54 adet *Pseudomonas* spp. suşlarının antibiyotik dirençliliklerini belirlemek için 12 farklı antibiyotik diski kullanıldı. Antibiyotik dirençliliği belirlemek için büyük oranda EUCAST (2013) kriterleri ile değerlendirme yapıldı. Sefalosporin grubundan sefepim ve seftazidim karşı 4 (%7,4) izolatın sefepime 4 (%14,8) izolatında seftazidime dirençli olduğu belirlendi. Aminoglikozid grubundan gentamisin, netilmisin ve amikasin ise direnç gösteren izolat sayı ve yüzdeleri sıra ile 9 (%16,7), 7 (%13,0) ve 6 (% 11,1) olarak tespit edildi. Karbapenem grubundan meropeneme 8 (14,8), imipeneme ise 6 (%11,1) izolat direnç göstermiştir. Monobaktam olan aztreonam (%94,4) ise çalışmamızda izolatların en yüksek oranda direnç gösterdiği antibiyotik olmuştur. En düşük direnç antibiyotik ise seftazidimdir (Tablo 4).

Tablo 4
P.aeruginosa suşunun antibiyotik direnç oranları.

Antibiyotikler	Dirençli Suş Sayısı	%
Aztreonam	51	94,4
Piperasilin	32	59,3
Meropenem	15	27,8
Levofloksasin	10	18,5
Gentamisin	9	16,7
İmipenem	9	16,7
Sefepim	8	14,8
Piperasilin/Tezobaktam	8	14,8
Netilmisin	7	13,0
Siprofloksasin	7	13,0
Amikasin	6	11,1
Seftazidim	4	7,4

3.2. Biyofilm test sonuçları

Çalışmamızda çeşitli klinik örneklerden izole edilen 54 adet *Pseudomonas* spp. suşunda biyofilm varlığı Kongo kırmızılı agar yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu suşların 10'unda (% 20) biyofilm oluşumu tespit edilmiş olup, 44'ünde (% 80) tespit edilememiştir (Şekil 1).

**Şekil1.** *Pseudomonas* spp.'lerin biyofilm oluşturma oranları.

Kongo kırmızılı agar yöntemi ile biyofilm pozitifliği tespit edilen 11 bakteri izolatından 4'ü aspirat (% 36), 3'ü kan (%27) ve 4'ü diğer kültürlerden (periton sıvısı, yara, balgam, abse) (% 36) oluşmaktadır. Ayrıca bu bakteriler 7'si yoğun bakım servisinde yatan hastalardan alınmıştır (% 64).

4. Tartışma

Ülkemizde ve dünyada çevre koşullarına kolay adaptasyonu, değişik virülans faktörleri ve antimikrobiallere karşı gelişen hızlı direnç durumu nedeniyle en fazla görülen fırsatçı patojen olma özelliğini devam ettirmektedir (Ekşi ve ark., 2007). *Pseudomonas* enfeksiyonları çoğunlukla hastane enfeksiyonlarında rol oynarlar (Özdemir ve ark., 2009). Çoklu antibiyotik alan immün sistemi zayıf hastalarda hızlı ve kolay bir şekilde kolonize olabilmektedir (Atilla ve ark., 2012).

Pseudomonas'ların tanımlanması ve antibiyotik dirençliliğinin belirlemek için çoğunlukla solunum sistemi örnekleri kullanılmıştır. Yapılan benzer çalışmalarda da aynı şekilde izolatlar çoğunlukla solunum sistemi örneklerinden elde edilmiştir (Kireççi ve Sevinç 2008, Yücel ve ark., 2006, Yücel ve ark., 2006, Akçay ve ark., 2003).

Sefepim üçüncü kuşak antibiyotiklere göre daha stabil olması nedeniyle *P.aeruginosa*'ya karşı daha yüksek aktiviteye sahiptir (Yücel ve ark., 2006). Ülkemizde yapılan çeşitli çalışmalarda sefepime direnci % 13 ile % 87, seftazidim direnci % 11 ile % 60,6 arasında değişkenlik göstermektedir (Gayyurhan ve ark., 2008, Eyigör ve ark.,

2009, Özyurt ve ark., 2010, Üstün, 2010, Çiftçi ve ark., 2005, Öztürk ve ark., 2010, Üstün, 2010). Çalışmamızda ise sefepim direncinin %14,8 ve seftazidim direncinin % 7,4 olduğu görülmüştür. Gerek sefepim gerekse seftazidim direnci yapılan diğer çalışmalara oranla daha düşüktür.

Piperasilin tazobaktamın son yıllarda yapılan geniş kapsamlı çalışmalarında *P.aeruginosa* bakterilerine karşı en etkili anti bakteriyel ajan olduğu, bunu sırasıyla meropenem ve piperasilinin izlediği görülmüştür (Jones ve ark., 2009, Rhomberg ve Jones, 2009, Turner, 2009). Elde ettiğimiz sonuçlarda da çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalarda olduğu gibi piperasilin tazobaktam (%14,8), meropenem (%27,8) ve piperasilin (%59,3) şeklinde sıralanmıştır.

Florokinolonlar grubu antibiyotikler, özellikle siprofloksasin *Pseudomonas* enfeksiyonlarının tedavisinde fazlaca kullanılmaktadır (Eyigör ve ark., 2009). Kullandığımız antibiyotikler arasında siprofloksasin %13,0 direnç oranıyla en az dirençli 3. antibiyotik iken, levofloksasin ise % 18,5 direnç oranıyla daha üst sıralardadır (Tablo 4).

Beta laktam antibiyotikler içinde, bakteriyel dirence karşı geliştirilmiş en geniş spektrumlu ajan olan karbapenemler etkin olarak bilinmekle birlikte, özellikle son dönemlerde *Pseudomonas* örneklerinde görülen karbapenem direnci artmaktadır. Karbapenemazların çoğu plazmidlerce taşındığı ve kolayca aktarılabildiği için, bu enzimleri oluşturan çoğul dirençli *Pseudomonas* türlerinin hızlı ve kesin bir biçimde belirlenmesi, enfeksiyon kontrolü açısından son derece önemlidir (Eraksoy, 2014). Ülkemizdeki çalışmalarda meropeneme karşı direnç oranları % 9,5 ile % 49,3 arasında, imipeneme karşı direnç oranları % 7,8 ile 38,3 arasında olduğu gözlemlenmiştir (Cesur ve ark., 2002, Çiftçi ve ark., 2005, Tunçoğlu ve ark., 2009, Özyurt ve ark., 2010). Çalışmamızda ise meropeneme % 27,8 imipeneme ise % 16,7 oranında direnç tespit edilmiştir. Bu sonuçlar elde ettiğimiz verilerle uyumludur.

Aminoglikozidler *Pseudomonas* enfeksiyonlarında tek başlarına değil kombine tedavinin bir parçası olarak kullanılmaktadır (Gültekin ve ark., 2004). Öztürk ve arkadaşlarının çalışmasında amikasine % 4 gentamisine % 25 (Öztürk ve ark., 2010), Üstün'ün çalışmasında amikasine % 31 gentamisine % 61 (Üstün, 2010), Eyigör ve ark. çalışmasında amikasine % 1 gentamisine % 4 oranında dirence rastlanmıştır (Eyigör ve ark., 2009). Bizim çalışmamızda ise amikasine % 11,1 gentamisine ise % 16,7 oranında direnç bulunmuştur.

Rewatkar ve Wadher yaptıkları bir çalışmada gram negatif bakteri olan *Pseudomonas*'ları kullanmışlar ve biyofilm tespit yöntemlerinden Kongo kırmızısı agar yöntemini kullanmışlardır. 30 suştan 27'sinde biyofilm tespit etmişler, 3'ünde tespit edememişlerdir (Rewatkar ve Wadher, 2013).

Nonfermatif gram negatif bakterilerde biyofilm oluşumu ile ilgili yapılan bir çalışmada biyofilm tespitinde Kongo kırmızısı agar yöntemi kullanılmış, 42 örnekten 25'inde biyofilm tespit edilmiştir (Tursun, 2018).

Çalışmamızda çeşitli klinik örneklerden izole edilen 54 adet *Pseudomonas* spp. suşunda biyofilm varlığı Kongo kırmızılı agar yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu suşların 10'unda biyofilm oluşumu tespit edilmiş olup, 44'ünde tespit edilememiştir.

Kronik ve yabancı cisim enfeksiyonlarının oluşumunda biyofilmin tedaviye direnç oluşturması, günümüzde enfeksiyonların tedavilerinde, bakterilerin hala çözülmesi gereken çok önemli gizemlerinin olduğunu ortaya

koymaktadır. Bakterilerin olası tedavi hedeflerinin belirlenmesinde, biyofilmin yapısı ve mekanizmasının daha iyi anlaşılması gerekmektedir (Sakarya, 2005).

Pseudomonas türleri biyofilm oluşturması nedeniyle dezenfektanlardan etkilenmediğinden antibiyotiklere dirençlidirler. Bu özelliklerinden dolayı yoğun bakım üniteleri başta olmak üzere hastane enfeksiyonlarının en önemli etkenlerinden biridir. Bu sebeple özellikle ülkemizde bilinçsiz antibiyotik kullanımında tedbirler alınmasına yönelik politikalar gözden geçirilmesi tavsiye edilir. Antibiyotiklerin uygunsuz kullanımı nedeniyle hastane enfeksiyon etkeni olan mikroorganizmalara karşı direnç gelişimi artmaktadır. Ayrıca invazif işlemlerde biyofilm oluşmasını engelleyecek önlemlerin alınması ve biyofilm oluşumunun moleküler yöntemlerle araştırılması da önem arz etmektedir.

Sonuç olarak *Pseudomonas* türlerinin antibiyotiklere dirençlilikleri, ESBL ve biyofilm yapma özelliklerini araştırdığımız çalışmamızın hastane enfeksiyonlarının önlenmesine ve klinisyenlere tedavi süresinde katkı sağlayacağı kanaatindeyiz.

Kaynaklar

- Acar O (2013). Çeşitli klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında per-1, oxa-10 ve veb-1 tip genişlemiş spektrumlu beta laktamaz enzimlerinin varlığının araştırılması, Uzmanlık Tezi Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Akçay SŞ Topkaya A Oğuzoğlu N Küçükercan M Ertem SA Göktaş P (2003). Hastane enfeksiyonu etkeni *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında imipenem ve meropenem duyarlılığı. *İnfeksiyon Derg* 17(4): 465-469.
- Atilla A Eroğlu C Esen Ş Sünbül M Leblebicioğlu H (2012). Hastane kaynaklı *Pseudomonas aeruginosa* izolatlarında PER-1 tipi beta-laktamaz sıklığının ve antibiyotiklere direnç oranlarının araştırılması. *Mikrobiyol Bul* 46(1): 1-8.
- Bayrakal V (2008). *Pseudomonas aeruginosa* enfeksiyonu gelişiminde, etken-konak etkileşiminin karşılıklı kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Cesur S Albayrak F Birengel S Kolcu Z Tekeli E (2002). Çeşitli klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının karbapenem ve diğer beta-laktam antibiyotiklere duyarlılıkları. *Türk Mikrobiyol Cem Derg* 33(3): 203-206.
- Çiftçi İH Çetinkaya Z Aktepe OC Arslan F Altındış M (2005). Klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının antibiyotiklere duyarlılıkları. *Türk Mikrobiyol Cem Derg* 35(2): 98-102.
- Ekşi F Bayram A Balcı İ Özer G (2007). *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında indüklenebilir beta-laktamaz aktivitesinin ve antibiyotiklere direncin araştırılması. *Türk Mikrobiyol Cem Derg* 37(3): 142-146.
- Eraksoy H (2014). Karbapeneme Dirençli *Pseudomonas aeruginosa*/Carbapenem-Resistant *Pseudomonas aeruginosa*. *Klinik Derg* 27(2): 37-38.
- Eyigör M Telli M Tiryaki Y Okulu Y Aydın N (2009). Yatan hastalardan izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının antibiyotik duyarlılıkları. *Ankem Derg* 23(3) 101-105.
- Fidan I Çetin F Yüksel S Sultan N (2005). *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında antibiyotik direnci ve metallo-beta-laktamaz sıklığı. *Ankem Derg* 19(2): 68-70.

- Freeman DJ Falkiner FR Keane CT (1989). New method for detecting slime production by coagulase negative staphylococci. *J. Clin. Pathol* 42(8): 872-874.
- Gayyurhan E Zer Y Mehli M Akgün S (2008). Yoğun bakım ünitesi hastalarından izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının antibiyotik duyarlılıkları ve metallo-beta laktamaz oranlarının belirlenmesi. *İnfeksiyon Derg* 22(1): 49-52.
- Gönüllü N Gürol Y Bülüş M Bal Ç (2003). *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında görülen beta-laktam direnç fenotipleri ve antibiyotik duyarlılıkları. *Hastane İnf Derg* 7: 141.
- Gültekin B Eyigör M Aydın N (2004). Klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas* kökenlerinin antibiyotik direnci. *Ankem Derg* 18(1): 1-4.
- https://www.eucast.org/clinical_breakpoints/
- Jones RN Stilwell MG Rhomberg PR Sader HS (2009). Antipseudomonal activity of piperacillin/tazobactam: more than a decade of experience from the SENTRY Antimicrobial Surveillance Program (1997-2007). *Diagn Micr Infec Dis* 65(3): 331-334.
- Kirby W Yoshihara G Sundsted K Warren J (1956). Clinical usefulness of a single disc method for antibiotic sensitivity testing. *Antibiotics Annual*, 892.
- Kireççi E ve Sevinç İ (2008). Klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının çeşitli antibiyotiklere in-vitro duyarlılıkları. *Ankem Derg* 22(4): 209-212.
- Özdemir M Erayman İ Dağı HT Baykan M Baysal B (2009). Hastane infeksiyonu etkeni *Pseudomonas* suşlarının antibiyotiklere duyarlılıkları. *Ankem Derg* 23(3): 122-126.
- Öztürk C Türkmen H Altınöz A Ankaralı H (2010). *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında antibiyotiklere direnç ve beta-laktamaz oranları. *Ankem Derg* 24(3): 117-123.
- Öztürk Ş Sakarya S Öncü S Ertuğrul M (2008). Biyofilmler ve yabancı cisim infeksiyonları. *Klimik Derg* 21(3): 79-86.
- Özyurt M Haznedaroğlu T Baylan O Hoşbul T Ardıç N Bektöre B (2010). Yatan hastalardan izole edilen *Pseudomonas* izolatlarında antibiyotik direnci. *Ankem Derg* 24(3): 124-129.
- Rewatkar A and Wadher B (2013). *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*-biofilm formation methods. *J Pharm Biol Sci* 8(5): 36-40.
- Rhomberg PR Jones RN (2009). Summary trends for the meropenem yearly susceptibility test information collection program: a 10-year experience in the United States (1999-2008). *Diagn Micr Infec Dis* 65(4): 414-426.
- Sakarya S (2005). Biyofilm yapısı ve infeksiyon hastalıklarının virülans ve tedavisindeki rolü. *Klimik Derg* 18(1): 3-8.
- Tunçoğlu E Yenişehirli G Bulut Y (2009). Klinik örneklerden izole edilen *Pseudomonas aeruginosa* suşlarında antibiyotik direnci. *Ankem Derg* 23(2): 54-58.
- Turner PJ (2009). MYSTIC Europe 2007: activity of meropenem and other broad-spectrum agents against nosocomial isolates. *Diagn Micr Infec Dis* 63(2): 217-222.
- Tursun MF (2018). Non-fermantatif gram negatif bakterilerde biyofilm oluşumu ve antibiyotik duyarlılıklarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Üstün C (2010). *Pseudomonas aeruginosa* suşlarının çeşitli antibiyotiklere direnç oranları. *Ankem Derg* 24: 1-6.
- Yalçın N (2000). Nozokomiyal Gram-negatif çomak infeksiyonları. *Klimik Derg* 13: 23-25.
- Yücel M Yavuz T Kaya D Behçet M Öztürk C Şahin İ (2006). *Pseudomonas aeruginosa* izolatlarının antibiyotiklere direnç oranlarının yıllar içinde değişimlerinin izlenmesi. *Ankem Derg* 20(3): 152-155.

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd

Araştırma Makalesi

Pancar şekeri üretiminde organik asitlerin giderilmesi ve renk iyileştirmesi

Ali Delikanlı ^{a,1,*}, Münevver Sökmen ^{b,2}, Ahmet Koçak ^{a,3}^a Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya^b Konya Gıda ve Tarım Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Konya

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 7 Ocak 2022

Revizyon 12 Ocak 2022

Kabul 20 Ocak 2022

Anahtar Kelimeler

Pancar şekeri

Organik asit

Renk iyileştirilmesi

ÖZ

Pancardan şeker üretimi yapan fabrikalarda şerbet pH'ına etki edip, sakkarozun parçalanması sonucu invert şeker oluşumuyla birlikte, sakkarozun kristallenmesini engelleyen önemli faktörlerden biri organik asitlerdir. Bu çalışmada, kristal şeker üretim rafinerisi koyu şerbet aşamasında aktif karbon ve modifiye pomza taşı kullanılarak adsorpsiyon işlemiyle önemli bir kalite faktörü olan renk sorununun iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Konya Şeker Fabrikası 2020/2021 kampanya dönemi üretim hattından belirli zamanlarda şerbet numuneleri alındıktan sonra asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit miktarları belirlenmiştir. Asit miktarları HPLC cihazı ile nicel olarak tayin edilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında pH ve ICUMSA metodları kullanılarak şerbet rengi karşılaştırması yapılmıştır.

Research Article

Removal of organic acids in beet sugar production and color reduction

ARTICLE INFO

Article History

Received 7 January 2022

Revised 12 January 2022

Accepted 20 January 2022

Keywords

Beet sugar

Organic acid

Color enhancement

ABSTRACT

Organic acids are one of the important factors preventing the crystallization of sucrose, together with the formation of invert sugar as a result of the decomposition of sucrose and affecting the pH of the syrup in factories producing sugar from beet. In this study, it is aimed to improve the color problem, which is an important quality factor, by adsorption process using activated carbon and modified pumice stone during the dark syrup stage of the crystal sugar production refinery. After the syrup samples are taken from the Konya Sugar Factory 2020/2021 campaign production line at certain times, the amounts of acetic acid, propionic acid and butyric acid are determined. Acid amounts have been determined quantitatively by HPLC device. Also, syrup colors have been compared using pH and ICUMSA methods before and after adsorption.

1. Giriş

Şeker, insan besin kaynaklarından en önemli gıda maddelerindedir. Kolay sindirimi vücut için iyi bir enerji kaynağı olması anlamına gelmektedir. Şekerin kimyasal adı sakkaroz veya diğer adlarıyla sukroz veya çay şekeri, C₁₂H₂₂O₁₁ formülüyle gösterilen ve bir glukoz ve bir fruktoz molekülünün bir araya gelmesiyle oluşan disakkarittir. Sistemik kimyasal adı β-D-fruktofuranozil-α-D-glukopiranosit şeklindedir (Saldamlı, 1998). Teknolojik olarak şekerin üretimi sakaroz içeren bitkisel kaynaktan (seker kamışı, seker pancarı v.s.) su ile ekstraksiyon ile başlar ve su ortamına geçen şeker dışı maddelerin

uzaklaştırılması şeklindeki arıtım işlemleri ile sürdürülür. Elde edilen beyaz şekerin verimi ve kalitesi bakımından arıtım işlemleri çok büyük bir öneme sahiptir (Godshall, M.A., 1999).

Rafine şeker eldesi prosesindeki arıtım sürecinde üretim tesisinde uygulanan kimyasal maddelerden gelebileceği gibi şeker pancarının içerisinde bulunan ve işlemler sonucu şeker şerbetine geçen maddelerin yanında şekerin bozunması sonucu ortaya çıkan şeker dışı safsızlıkların da uzaklaştırılması büyük bir önem sahiptir. Bu şeker dışı maddelerden nem, invert şeker, kül (çeşitli anyonlar ve katyonlar), renkli maddeler, polisakkaridler, metal iyonları (özellikle demir) çeşitli organik maddeler (uçucu organik

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: alidelikanli88@gmail.com (A. Delikanlı), munevver.sokmen@gidatarim.edu.tr (M. Sökmen), akocak@selcuk.edu.tr (A. Koçak)

¹ ORCID: 0000-0002-9443-7240² ORCID: 0000-0002-7671-4160³ ORCID: 0000-0002-2487-2431

maddeler ve organik asitler dahil) elde edilen şekerin saflığını ve kalitesini önemli derecede etkilerler. Bu gibi safsızlıklar elde edilen üründe bulunabileceği gibi kötü depolama şartları sonucu zamanla miktarlarını artırmakta ve şekerin yapısını bozabilmektedirler (Godshall, M.A., 1999).

Şeker şerbetlerine renk veren maddeler, pancarın yapısında bulunan bitkisel pigmentlerin çeşitli reaksiyonlarıyla ve şekerin termik bozunması sonucu oluşan fenolik maddeler, karamelizasyon ürünleri, fruktozun alkali bozunma ürünleri, melanin ve melonoidlerdir (Godshall, 1999; Coca ve dig., 2004). Ayrıca Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi şeker pancarında olan ve üretim prosesine geçen katyonlar ortam viskozitesini artırmakta ve şeker kristalizasyonunu zorlaştırmaktadır. Bunun sonucu olarak hem üretilen rafine şekerin kalitesi düşmekte hem de son ürün olarak elde edilen melasın bünyesindeki şeker konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca şeker şerbetlerinde, pancarın bünyesinden gelen nitrat, fosfat ve sülfat gibi anyonlar da mevcuttur (Bozok ve dig., 1971; Nouruzhan, 1955; Nouruzhan, 1956). Bu sebeple yüksek kaliteye sahip bir rafine şeker üretimi kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu bağlamda, bu çalışmada pancar şeker üretiminde mevcut olan organik asitlerin giderimi ve renk iyileştirmesi için adsorpsiyon metodu kullanılmıştır. Koyu şerbet numuneleri işlem görmemiş durumdayken organik asitlerin tespiti ve renk tespiti yapılmıştır. Değişen sürelerde adsorpsiyon işlemine tabi tutulan şerbet numuneleri, değişkenlerin tespiti için tekrar analizleri yapılarak organik asit giderimi ve renk iyileşmeleri gözlemlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma kapsamında hammadde olarak Konya Şeker Fabrikası 2020 kampanyasında üretim hattından alınan koyu şerbet numuneleri kullanılmıştır. Değişen sürelerde adsorpsiyon işlemine tabi tutulan şerbet numuneleri, değişkenlerin tespiti için tekrar analizleri yapılarak organik asit giderimi ve renk iyileşmeleri gözlemlenmiştir.

2.1. Kullanılan adsorbanlar ve yapılan işlemler

Koyu şerbet numuneleri; 80°C'de sıcak su banyosunda karıştırmak suretiyle; 5, 10 ve 15 dakika olmak üzere değişen sürelerde, ağırlıkça % 3 oranında adsorban kullanılarak işlemine tabi tutulmuştur. İlk olarak 0,200 µ Merck üretimi olan aktif karbon kullanılmıştır.

Pomza taşının modifikasyonu için piyasadan temin edilen pomza taşı havanda dövülerek 0,200 µ elekten geçirilip, 0,1 N NaOH ile bir gün boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Bir günün sonunda süzülerek etüvde kurutulmuştur.

2.2. Organik Asit Analizi

Asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit analizlerinde HPLC-UV metodu kullanılmıştır. Bu metot hayvan yeminde 8 ayrı organik asit analizlerinin yapılmasında geliştirilmiştir. Cihaz olarak Thermo Dionex Ultimate 3000 kullanılmıştır. Kolon; thermo hypersil gold 250x4.6_5µm, mobil faz, 0,01n H2SO4 aq, flow: 1.000 ml/min, dedektör; RID / UV (210 nm). Bu çalışmada her bir numune üç kez test edildi ve standart maddenin alıkonma süresi ve UV spektrumları aracılığıyla üç bileşik miktarları tanımlandı.

2.3. Kullanılan standartlar

Asetik asit (Sigma Aldrich, CAS Number 64-19-7 / Product Number 27225), Propiyonik asit (Sigma Aldrich, CAS Number 79-09-4 / Product Number 94425), Bütirik asit (Sigma Aldrich, CAS Number 107-92-6 / Product Number 19215).

2.4. Standartların hazırlanması

Çalışma solüsyonu; asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit 5.0, 10.0, 50.0 ve 100.0 mg/L olmak üzere stok çözelti hazırlandı. Daha sonra cihaza 10 µL solüsyon enjekte edildi ve standart bir kalibrasyon yapıldı. Kromatogramın tepe alanına dayalı olarak eğri oluşturuldu.

2.5. Örnek Hazırlama

1 g homojenize numune bir tüpte tartıldı ve enjeksiyonla eklenen 20 mL %0.4 HCl ile karıştırıldı. Karışım 20 dakika boyunca bir ultrasonik ekstraktör kullanılarak ekstrakte edildi ve sabit hacimde santrifüjlendikten sonra (3000 rpm, 10 dakika, 4°C) sonra süzüldü.

2.6. Renk analizi

Renk analizlerinde kullanılan, ICUMSA (Tekdüzen Şeker Analizleri Uluslararası Komisyonu) tarafından belirlenen ve dünyada şekerlerde çözelti rengi hesaplamada kullanılan formül Eşitlik 1.1 verilmiştir. Spektrofotometrede yapılan absorpsiyon ölçümleri 420 nm dalga boyunda ve 1cm'lik küvetlerde yapılmıştır.

$$\text{Çözelti Rengi (IU)} = 10^5 \frac{As}{s \times d \times b} \quad \text{Eşitlik 1.1}$$

As : Numunenin ölçülen absorpsiyonu

b : Küvet boyu, cm

S : Numunenin refraktometrede ölçülen kuru maddesi, %

d : Numunenin görünür yoğunluğu, g/mL,

Adsorpsiyonla renk giderimi yapılan numunelerde % renk giderimi Eşitlik 1.2.'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Renk giderimi} = \frac{IU_{a0} - IU_{as}}{IU_{a0}} \times 100 \quad \text{Eşitlik 1.2}$$

IU_{a0} = Adsorpsiyon öncesinde çözelti rengi, IU₄₂₀

IU_{as} = Adsorpsiyon sonrasında çözelti rengi, IU₄₂₀

3. Sonuçlar

3.1. İşlem görmemiş koyu şerbet analizlerinin sonuçları

İşlem görmemiş koyu şerbette yapılan organik asit analizlerinde; asetik asit : 958 mg/L, propiyonik asit : 846 mg/L, bütirik asit : 684 mg/L olarak tespit edilmiştir. Ranalizinde ise IU₄₂₀ = 3890 bulunmuştur (Şekil 1). İşlem görmemiş koyu şerbetin pH'sı ise 8,13 olarak ölçülmüştür.



Şekil 1. İşlem görmemiş koyu şerbet numunesi.

3.2. Adsorpsiyon işlemi sonrasında yapılan analizlerde bulunan sonuçlar

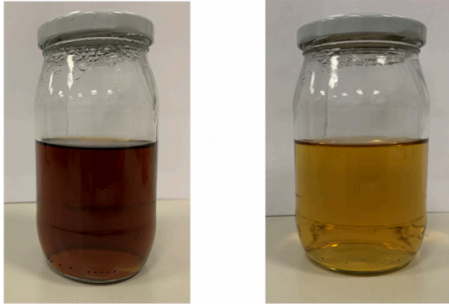
Aktif karbon ve modifiye pomza taşı adsorpsiyonu sonrasında analizi yapılan organik asitlerin sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1

Adsorpsiyon sonrası organik asit derişimleri.

Adsorpsiyon Süresi	Asetik asit (mg/L)		Propiyonik Asit (mg/L)		Bütirik Asit (mg/L)	
	Aktif Karbon	Modifiye Pomza Taşı	Aktif Karbon	Modifiye Pomza Taşı	Aktif Karbon	Modifiye Pomza Taşı
5 dakika	835	882	781	788	104	141
15 dakika	702	786	760	787	80	95
30 dakika	335	650	697	725	57	72

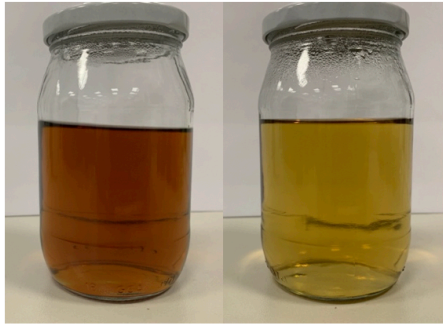
Aktif karbon ve modifiye pomza taşı adsorpsiyonu sonrasında yapılan renk analiz sonuçları ve görselleri ise Şekil 2, 3 ve 4'de verilmiştir.



MOD. POMZA İLE 5 dk
RENK IU₄₂₀: 3680

AKTİF C İLE 5 dk
RENK IU₄₂₀: 1063

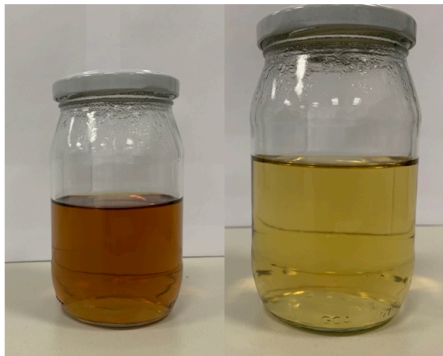
Şekil 2. İşlem süresi 5 dakika sonrası koyu şerbet numuneleri.



MOD. POMZA İLE 15 dk.
RENK IU₄₂₀: 2785

AKTİF C İLE 15 dk
RENK IU₄₂₀: 826

Şekil 3. İşlem süresi 15 dakika sonrası koyu şerbet numuneleri.



MOD. POMZA İLE 30 dk.
RENK IU₄₂₀: 2488

AKTİF C İLE 30 dk
RENK IU₄₂₀: 688

Şekil 4. İşlem süresi 30 dakika sonrası koyu şerbet numuneleri.

Adsorpsiyon işlemi sonrasında numunelerde % renk giderimi Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2

Adsorpsiyon sonrası % renk giderimleri.

Adsorpsiyon Süresi	Aktif Karbon	Modifiye Pomza Taşı
5 dakika	72,67	5,39
15 dakika	78,76	28,40
30 dakika	82,31	36,04

Adsorpsiyon sonrasında numunelerde yapılan pH ölçümleri ise Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3

Adsorpsiyon sonrası pH.

Adsorpsiyon Süresi	Aktif Karbon	Modifiye Pomza Taşı
5 dakika	8,50	8,67
15 dakika	8,66	8,74
30 dakika	8,72	8,79

4. Tartışma

Şerbetin arıtılması, şeker üretim prosesinde yer alan basamaklardan en önemlileri arasında yer almaktadır. Önemli ürünlerin elde edildiği bu proses için şeker pancarı tarımı faaliyeti ve bu faaliyetin dolaylı bir ürünü olan şeker şerbetinin ticari değeri ilgili prosese etki bakımından dikkate alınması gereken bir husustur. Şekerin rafinasyonu esnasında şerbete geçen şeker dışı safsızlıkların hem türleri hem de miktarları, elde edilecek olan şerbet ürününün renginin kararmasına sebep olmakta ve ilgili proses sonucu ele geçen melasın miktarını ve buna bağlı olarak nihai ürün olan rafine şekerin verimini etkilemektedir.

Rafine şeker üretimi prosesi, arzu edilen açık renkli rafine şeker eldesi amacıyla içerdiği arıtım işlemleri açısından sürekli gelişim göstermiş ve özellikle renkli safsızlıkların giderilmesi konusunda birçok girdinin potansiyelinin denendiği dinamik bir süreç olarak karşımıza çıkmıştır. Söz konusu girdilerin seçiminde rafine şeker zarar vermemesi, yeni safsızlıklar meydana getirmemesi, kolay uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi özellikler ön planda tutulmuştur.

Rafine şeker üretim prosesinde kullanılan difüzyon suyunun içerdiği SO₂, şeker şerbetinin rengini açmakta ve ortam pH'sını düzenleyebilmektedir. Bu sebeple bir dönem sulu şeker şerbetine SO₂ uygulanması ile ilgili şerbet doyurulmuş ve bu basamak kükürtleme adı ile anılmıştır. Şeker şerbetinden gaz fazında SO₂ geçirimini içeren bu süreç sayesinde ortamda oluşan asidik karakterli sülfid bileşiğinin sahip olduğu indirgen özellik ile renkli safsızlıkları indirgeyerek parçaladığı ve renksiz formlara dönüştürdüğü tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra ortamdan geçirilen SO₂ gazının şeker şerbetinin rengini açmaya ilave olarak ileri

basamaklarda da (buharlaştırma) kararmaya engel olduğu görülmüştür (Bozok ve dig., 1971). Fakat bu indirgenme reaksiyonları sonucu ortamdan geçirilen SO₂ gazının çözeltilde sülfat anyonu oluşturduğu ve bunun da bazik olan ortam pH'sını nötre yaklaştırdığı gözlemlenmiş; oluşma ihtimali olan asidik çözeltilerin ise şekeri istenmeyen invert formuna dönüştürebileceği ifade edilmiştir (Mutluay, 1963).

Ayrıca yine bir sülfite türevidir olan blankit (Na₂S₂O₄), indirgeme kabiliyeti ile renkli safsızlıkları giderdiği ve şerbet arıtımında faydalanılan bir kimyasal olarak kullanıldığı bilinmektedir (Nouruzhan, 1955). Daha önceki zamanlarda ise açık renkli şerbetlerin elde edilmesi amacıyla belirli süre kemik kömürü olarak bilinen girdi de kullanılmıştır. Bu girdi daha çok ham şeker rafinasyonu sonucu ele geçen şuruplarda ve klerelerin içerdiği renkli safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Gözenekli yapısı sayesinde yüksek adsorban özelliği olan aktif kömür ve çeşitli kömürler de bu amaçla kullanılmıştır. Bu amaçla şeker şerbetinin rengini açılması için kullanılan bir diğer adsorban ise talaşın derişik sülfirik asitle muamelesi sonucu oluşan Collaktivittir. Kieselguhr ya da diatome toprağı olarak bilinen adsorban da aynı zamanda filtre yardımcı maddesi olarak işlev görmüştür (Nouruzhan, 1955; Bozok ve dig., 1971).

Daha eski yıllarda ise iyon değıştirme kabiliyeti olan fenol kondensasyon ürünleri ve sülfone kömürler, şeker rafinasyonu sonucu elde edilen şeker şerbetindeki renkli safsızlıkların gideriminde kullanılmıştır. Sonraki zamanlarda ise polikondanse yapıya sahip bu iyon değıştiricilerin kullanımından vazgeçilmiş ve daha kararlı olan metakrilat, stiren ve akrilat gibi polimerize reçinelerin uygulanması benimsenmiştir (Bozok ve dig., 1971).

Almanya, iyon değıştirici özelliğe sahip kimyasalların şeker şerbetlerine uygulandığı ilk ülke olmuş ve daha çok sulu şerbette bulunan kalsiyum iyonlarının sodyum iyonlarıyla yer değıştirmesine dayalı bir uygulama olarak faydalanılmıştır. Sodyum katyonları varlığında şeker şerbetinden elde edilen melasın miktarı aynı orandaki kalsiyuma göre daha verimli olduğundan melas bünyesindeki şeker kaybı artmıştır. Quentin usülü olarak bilenen ve magnezyum katyonun değıştirilmesi esasına dayanan uygulamada ise melas miktarının azaltılması hedeflenmiştir. Bu metotta kullanılan iyon değıştiriciler proses sonunda bilinen tekniklerle rejenere edilerek tekrar kullanılabilmiştir. İyonik yapıda olan ve şeker dışı safsızlık olarak nitelendirilen maddelerin, farklı iyon değıştiricilerin bir arada kullanılması ile ilgili birçok araştırma yapılmış ve hatırı sayılır derecede uygulanmıştır. Şeker şerbetinde bulunan renkli safsızlıklardan bazılarının ise yapısında sahip olduğu iyonojen gruplar sebebiyle katyon/anyon değışimi esnasında renklerinin de açıldığı tespit edilmiştir (Bozok ve dig., 1971).

Bu çalışmada, şerbet içeriğinde varlığı bilinen organik asitlerin olabildiğince azaltılması ve proses için önemli faktörlerden biri olan renk parametresinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Prosese uygulanabilirliği ve temin kolaylığı açısından adsorban olarak aktif karbon ve pomza taşı kullanılmıştır. Değışen sürelerde numuneler adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve organik asitler açısından en önemli etki bütirik asit için gözlemlenmiştir. Renk parametresi açısından adsorpsiyon süreleri dikkate alındığında kayda değıer iyileştirme gerçekleşmiştir. Proses için ideal pH seviyelerinde olumsuz bir durum olmaksızın, kısmi olarak pH artışı olmuştur. Aynı zamanda yapılan şeker safiyeti analizlerinde herhangi bir düşüş yaşanmamıştır.

Teşekkür

Çalışma sürecimde destek ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. İsmail TARHAN'a ve Arş. Gör. Ayşen IŞIK'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Kaynaklar

- Bozok, O., Gökdag, C., Oyman, E., Sendökmen, N., Taygun, N., Üçok, O., 1971, Şekerin Teknolojisi, (Schneider, F., Technologie Des Zuckers, 2.Ed., çeviri), TSFAS Yay. Sayı: 168, Ajans Türk Mat. San., Ankara.
- Coca, M., Garcia, M.T., Gonzales, G., Pena, M., Garcia, J.A., 2004, Study of coloured components formed in sugar processing, Food Chemistry, 86, 421-433.
- Godshall, M.A., 1999, Removal of colorants and polysaccharides and the quality of white sugar, Assosiation AVH, 6th Symposium, 28-35, Reims.
- Kavas M. F. ve Leblebici M.J. 2004. Kalite ve İşletme Kontrol Laboratuvarları El Kitabı, T.Ş.F.A.Ş. Yayın No: 224, 130s.
- Mutluay, M., 1963, Şeker Endüstrisinde Teknoloji El Kitabı, TSFAS Yay. Sayı: 99, Yeni Desen Matbaası.
- Nouruzhan, H., 1955, Pancar Şekeri Fabrikasyonu Teknolojisi, Cilt 1 (M.P. Silin'den tercüme), TSFAS Yay., Sayı: 31-1, Yıldız Matbaası, Ankara.
- Nouruzhan, H., 1956, Pancar Sekeri Fabrikasyonu Teknolojisi, Cilt 2 (M.P. Silin'den tercüme), TSFAS Yay., Sayı: 31-2, Güzel Sanatlar Matbaası, Ankara.
- Saldamlı, İ., 1998. Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 527 s.

Lamiaceae familyasına mensup bazı baharat bitkilerinin antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi

Çiğdem Kemer ^{a,1,*}, Mehtap Akın ^{b,2}, Hatice Taner Saraçoğlu ^{b,3}

^a Yıldırım Belediyesi İmam Hatip Ortaokulu, Yıldırım, Bursa, Türkiye

^b Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kampüs, Konya, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 29 Aralık 2021
Revizyon 3 Mart 2022
Kabul 18 Mart 2022

Anahtar Kelimeler

Lamiaceae
Uçucu yağlar
Bakteriler
Mikrodilüsyon
Antimikrobiyal etki

ÖZ

Bu çalışma hidrodistilasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiş olan *Origanum vulgare*, *Salvia officinalis*, *Rosmarinus officinalis* ve *Mentha piperita* bitkilerinin uçucu yağlarının *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 mikroorganizmaları üzerindeki antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Antimikrobiyal etki mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Uçucu yağlara karşı en hassas bakterinin *Escherichia coli* ATCC 25922, en dirençli bakterinin ise *Salmonella typhimurium* ATCC 14028 olduğu tespit edilmiştir. Uçucu yağ konsantrasyonu düştükçe antimikrobiyal etkinin azaldığı da gözlemlenmiştir. En etkili uçucu yağın *Origanum vulgare*'ye ait olduğu ve yüksek antimikrobiyal etki gösterdiği belirlenmiştir. *Rosmarinus officinalis* ve *Mentha piperita*'nın *Origanum vulgare*'den sonra en etkili uçucu yağlar olduğu, bunu *Salvia officinalis* uçucu yağının izlediği tespit edilmiştir.

Research Article

The determination of antimicrobial effects of some spices plants of *lamiaceae*

ARTICLE INFO

Article History

Received 29 December 2021
Revised 3 March 2022
Accepted 18 March 2022

Keywords

Lamiaceae
Essential oils
Bacteria
Microdilution
Antimicrobial activity

ABSTRACT

This present research was performed to determine the antimicrobial effect of essential oils produced by the hydro-distillation method of *Origanum vulgare*, *Salvia officinalis*, *Rosmarinus officinalis* and *Mentha piperita* on *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. Antimicrobial effect was achieved by means of the microdilution method. It was determined that the most sensitive bacteria against essential oils was *Escherichia coli* ATCC 25922 and the most resistant bacteria *Salmonella typhimurium* ATCC 14028. It was found that the antimicrobial effect reduced as the essential oil concentration reduced. The most effective essential oil was *O. vulgare*, and it showed the highest overall antimicrobial effect. Besides *O. vulgare*, essential oils from *R. officinalis* and *M. piperita* were the second most effective, followed by the essential oil of *S. officinalis*, respectively.

1. Giriş

Baharat bitkileri antik çağlardan bu yana gıdalara tat, koku ve renk vermek için kullanılmaktadır. Baharat bitkilerinin bu kullanımlarının yanı sıra pek çok baharattan tedavi amaçlı da yararlanılmaktadır (Akgül, 1993). Hastalıkların tedavisinde bitkilerin kullanımı, insanoğlunun yerleşik hayata geçmesiyle birlikte gerçekleşen eski bir gelenektir (Njume ve ark., 2009).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından baharat ve tıbbi amaçlı kullanılan yaklaşık olarak 20.000 bitki türü olduğunu bildirilmiştir (Maregesi ve ark., 2008). Günümüzde de Dünya nüfusunun çoğunluğu ilaç hammaddesi olarak bitkileri kullanmakta ve gün geçtikçe bu oran artmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaşayanların %80'inin temel sağlık ihtiyaçları için çoğunlukla bitkisel kökenli olan geleneksel ilaçlara güvendikleri Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporlarına göre belirlenmiştir (Sekar ve Kandavel, 2010).

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: cgkemer@gmail.com (Ç. Kemer), makin@selcuk.edu.tr (M. Akın), htaner@selcuk.edu.tr (H. T. Saraçoğlu)

¹ ORCID: 0000-0003-3139-771X

² ORCID: 0000-0003-2554-236X

³ ORCID: 0000-0001-9502-3739

Örneğin; Dünya'nın birçok ülkesinde *Mentha piperita* bitkisinden binlerce ton yağ elde edilmektedir ve bu yağlar ilaç sanayiinde kullanılmaktadır (Kumar ve ark., 2011).

İçinde bulunduğumuz Dünya şartları içinde insanların sağlıklarını koruyabilmek adına tükettikleri bitkisel ve hayvansal gıdaların yetiştirilme şartlarına ve bunlardan elde edilen hazır gıda ürünlerinin içeriklerine dikkat etmeleri önem kazanmıştır. Bu ürünlerin üretimi için gıda sektöründe kullanılan katkı maddelerinin güvenilir olup olmadığı ve sağlık açısından uzun vade de gösterebilecekleri etkileri bilinmemektedir. Bu nedenle son yıllarda gıdalarda kalite ve güvenliği sağlayacak doğal antimikrobiyal ürünler üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir (Fisher ve Phillips, 2008; Tajkarimi, 2010).

Tıbbi aromatik bitkilerin, gıdalarda olan antimikrobiyal etkisi, besiyeri üzerinde gösterdiği antimikrobiyal etkiye göre daha düşük olmaktadır. Bundan dolayı da antimikrobiyal etkileri gıdanın bileşimine ve kullanılan uçucu yağca zengin bitkinin miktarına bağlıdır (Özen F, 2008).

Gıda endüstrisinde kullanılacak doğal antimikrobiyal etkili bitkisel kaynakların diğer birçok antimikrobiyal ürüne kıyasla daha güvenilir olduğu belirtilmektedir (Nostro ve ark., 2000; Gyawali ve Ibrahim, 2012; Hayek ve ark., 2013). Bu ürünlerin doğal olmaları ve kalıntı sorununa sebep olmamaları nedeniyle bitkilerin ve baharatların, organik gıda üretiminde önemli bir antimikrobiyal olarak değer bulacağı düşünülmektedir (Cerit, 2008).

Uçucu yağlar, bitkisel droglardan veya aromatik bitkilerden farklı yöntemlerle elde edilen, bitkiler aleminde çoğunlukla bulunan, kendine özel koku, tat, renk ve görünümü olan, oda sıcaklığında sıvı halde olan, ancak açık bırakıldıklarında oda sıcaklığında bile buharlaşabilecek özellikte olan, uçucu özelliğe sahip, su buharı ile sürüklenebilen aromatik sıvı yağlardır (Şengezer ve Güngör, 2008).

Özellik ve içerik bakımında her bitkiye özel olan bu yağlar bitkilerin yaprak, gövde, çiçek, tomurcuk, meyve, dal, tohum ve kök gibi kısımlarında bulunabilir. Doğada uçucu yağlar, bitkilerin mikroorganizmalara ve böceklere karşı korunmasında da rol oynar (Sainz P ve ark, 2019). Ayrıca farmasötik, yiyecek ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılan değerli doğal bileşiklerdir (Zuzarte ve Salgueiro, 2015).

Bitkiler; saponinler, kumarinler, terpenoitler, alkaloitler, flavonoitler, tiyosülfatlar, fenolikler ve organik asitler gibi çeşitli antimikrobiyal etkiye sahip bileşikler içermektedir (Lai ve Roy 2004; Tiwari ve ark., 2009; Hayek ve ark., 2013; Gyawali ve Ibrahim, 2014). Uçucu yağların biyolojik etkinliği kalıtsal yapısı tarafından belirlenen, çevresel ve tarımsal koşullardan da etkilenen kimyasal bileşimine bağlıdır. (Rota ve ark., 2008)

Ülkemiz doğal florasında bulunan 9000 bitki türü içerisinde 500 tanesi tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır. Halk arasında Ballıbabagiller olarak bilinen, Lamiaceae familyasına ait olan bu bitkilerin çoğunluğu doğal olarak yetişmekte, çok az bir kısmının kültürü yapılmaktadır. Birçok alanda faydaları saymakla bitmeyen bu bitkilerin içerdikleri başta uçucu yağlar, çeşitli kimyasal bileşikler ekonomik açıdan da kıymetlidirler (Ellialtıoğlu ve ark., 2007).

Lamiaceae familyasına ait olan bitkilerin en çok araştırma yapılan yönü sahip oldukları uçucu yağların antimikrobiyal aktiviteleridir. Bu yağların aktiviteleri içerdikleri etken maddelerin çeşitlerine ve miktarlarına bağlı olarak değişmektedir (Toroğlu ve Çenet., 2006).

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar ve aromatik yağ bileşikleri, yeni antimikrobiyal ve terapötik ürünlere kaynak

olarak gösterilir (Burt, 2004; Geetha ve Chakravarthula, 2018).

Uçucu yağca zengin bitkiler ve bu bitkilerin uçucu yağları; hazır tüketilen gıdaların içeriğine girdiklerinde antimikrobiyal etki göstermeleriyle birlikte yiyeceklerin muhafaza sürelerini uzatabilmektedir (Faray ve ark, 2016).

Bakteri ve küflere karşı antimikrobiyal etki gösteren uçucu yağlar, mercanköşk, kekik, adaçayı, biberiye, karanfil, çörekotu, sarımsak ve soğan da yüksek miktarlarda bulunmaktadır (Barker AV, 2019).

Bu çalışmanın amacı, Lamiaceae familyasına mensup olan bazı baharat bitkilerinden elde edilen uçucu yağların farklı bakteri suşları üzerindeki antimikrobiyal etkilerinin araştırılıp gözlemlenmesidir. Herkesin alabildiği ve genellikle kullanım şekilleri bakımından hep tek yönlü düşündüğümüz baharat bitkilerinin özelliklerinin öğrenilmesi ve bu özellikleri açısından nasıl kullanılabilirliğinin bilinmesi aslında çok önemlidir. Bu özellikler ve gerçekleştirdiği etkiler sebebiyle baharatların kullanım şekillerine olan ilgi giderek artmaktadır. İlginin artması buna bağlı olarak araştırmaların ve yapılan çalışmaların artmasına, baharat bitkileri de dahil olmak üzere bitkilerin sağlık açısından hastalıkların tedavisi amacıyla kullanılmasına neden olmuştur. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen verilerin ve gözlemlenen sonuçların mevcut bilgilere katkı sağlaması ve ileride yapılacak olan çalışmalarda temel olabilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki numuneleri

Çalışmamızda uçucu yağ elde etmek için kullandığımız bitkiler Konya'dan temin edilmiştir. Lamiaceae familyasına ait bitki türlerinden olan mercanköşk (*Origanum vulgare* L.) ve nane (*Mentha piperita* L.), adaçayı (*Salvia officinalis* L.), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkilerinin kuru halde olan ve baharat olarak kullanılan yaprakları kullanılmıştır.

Bu baharat bitkilerinin antimikrobiyal etkilerini belirleyebilmek için yaptığımız çalışmada insan, hayvan ve gıdalarda patojen olan 4 adet bakteri suşu kullanılmıştır. Bu suşlar; *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923' tür.

2.2. Uçucu yağların eldesi

Bitkilerin baharat olarak kullanılan kısımları gerekli şekilde temizlenmiş, küçük parçalar haline getirilerek damıtma işlemine hazır hale getirilmiştir. Hazırlık işlemlerinden sonra Clevenger cihazında 6 saat süre kaynatılarak yapılan hidrodistilasyon işlemi ile bitkilerin uçucu yağları elde edilmiştir (Guenther, 1948; Baytop, 1983). Uçucu yağlar, koyu renkli şişelere konulup çalışmanın gerçekleşeceği zamana kadar +4°C sıcaklıkta saklanmıştır.

2.3. Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması

Liyofilize halde temin edilen kültürler pasajlanarak -20°C'de saklanan stok kültürler hazırlanmıştır. Bu kültürler Brain Heart Infusion Broth (% 15 gliserol) içinde saklanmıştır. Elde edilen kültürlerden, Yatık Nutrient Agar içeren ependorf tüpleri kullanılarak çalışma kültürleri oluşturulmuştur. Bu işlemten sonra kültürler +4°C'de buzdolabında muhafaza edilmişlerdir.

2.4. Antimikrobiyal etkinin belirlenmesi

Çalışmamızda uçucu yağlarının antimikrobiyal aktivitesini tespit edebilmek amacıyla mikrodilüsyon yöntemini kullanılmıştır (Koneman ve ark., 1997).

Antimikrobiyal testler (denemeler); 96 adet "U" tipi kuyucuklara sahip, steril, dibi düz olan mikrotitrasyon petriplerinde (Brand) yani plaklarda yapılmıştır. Tüm uçucu yağlar 0.06-4.0% µl/ml konsantrasyon aralığında test edilmiştir. Uçucu yağların 0.4 µl/ml'den 0.000390625 µl/ml'ye kadar seri konsantrasyonları elde edilmiştir. Seri haldeki seyreltmeler tamamlandıktan sonra test organizmaları ilave edilmiştir. Gentamicin (20 mg/ml); kontrol antibiyotiği olarak kullanılmıştır.

Çalışma sonucunda MİK (Minimum inhibisyon konsantrasyonu) değeri belirlenirken; bakteri çoğalmasının olmadığı, uçucu yağın en düşük konsantrasyonda olduğu kuyucuk tespit edilerek oradaki değer MİK değeri olarak kullanılmıştır.

3. Sonuçlar

Çalışmada kullanılan bitkilerin uçucu yağlarının MİK metodu (1 numaralı kuyucukdan başlayarak 12 numaralı kuyucuğa kadar seyreltme işlemi gerçekleştirilmiştir) ile belirlenen antimikrobiyal etkilerinin sonuçları Tablo 1-5'de verilmiştir.

Tablo 1

Salvia officinalis uçucu yağının antimikrobiyal etkileri.

Plak kuyucukları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
B	-	-	-	-	•	•	•	•	•	•	+	-
C	-	•	•	+	+	+	+	+	+	+	+	-
D	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-

Tablo 2

Rosmarinus officinalis uçucu yağının antimikrobiyal etkileri.

Plak kuyucukları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-
B	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-
C	-	-	-	-	•	+	+	+	+	+	+	-
D	-	-	-	-	•	•	+	+	+	+	+	-

Tablo 3

Mentha piperita uçucu yağının antimikrobiyal etkileri.

Plak kuyucukları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-
B	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-
C	-	-	-	-	•	+	+	+	+	+	+	-
D	-	-	-	-	•	•	+	+	+	+	+	-

Tablo 4

Origanum vulgare uçucu yağının antimikrobiyal etkileri.

Plak kuyucukları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
C	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-
D	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-

Tablo 5

Gentamicin'in (kontrol antibiyotiği) antimikrobiyal etkileri.

Plak kuyucukları	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A. *Escherichia coli* ATCC 25922

B. *Bacillus cereus* ATCC 14579

C. *Salmonella typhimurium* ATCC 14028

D. *Staphylococcus aureus* ATCC 25923

(-) etki var, üreme yok, şeffaf

(•) Az bulanık

(+) etki yok, üreme var, bulanık

E. coli bakterisi en fazla *O. vulgare* uçucu yağından etkilenmiştir. Bu bakteriye daha sonra etki eden uçucu yağlar *M. piperita*, *R. officinalis* ve *S. officinalis* olduğu belirlenmiştir.

B. cereus bakterisinin ise en fazla *O. vulgare* uçucu yağından etkilendiği tespit edilmiştir. Diğer uçucu yağların etkileri ise *S. officinalis*, *M. piperita* ve *R. officinalis* sıralaması ile gerçekleşmiştir.

S. typhimurium bakterisine karşı en etkili olan yine *O. vulgare* uçucu yağdır. *M. piperita* ve *R. officinalis* uçucu yağları ise birbirlerine yakın etki göstermişleridir. Tespit edilen en az etki ise *S. officinalis* uçucu yağında gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

S. aureus bakterisine karşı en etkili uçucu yağ *O. vulgare* uçucu yağdır. *S. officinalis*, *M. piperita* ve *R. officinalis* uçucu yağlarının ise birbirlerine benzer oranda etki ettiği belirlenmiştir.

Çalışmamızda bakterilere karşı en kuvvetli ve geniş etkiyi gösteren uçucu yağın *O. vulgare* bitkisinden elde edilen uçucu yağ olduğu belirlenmiştir. Bütün bakterilere karşı *O. vulgare* uçucu yağı diğer uçucu yağların etki ettiği belirlenen konsantrasyonlarından daha etkili olmuştur.

Çalışmamızın sonuçlarına bakarak kontrol antibiyotiğine (Gentamicin) en benzer etki *O. vulgare* bitkisi uçucu yağında gözlemlenmiştir.

Bu çalışma ile incelenmiş uçucu yağ örneklerinin tüm bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterdiği görülmüştür. Tüm bakteriler arasından uçucu yağlardan en çok etkilenen bakteri *Escherichia coli* ATCC 25922'dir. Uçucu yağlara karşı diğer bakterilere göre daha dayanıklı olan bakteri ise *Salmonella typhimurium* ATCC 14028'dir.

4. Tartışma ve Sonuç

Elyemni ve ark., (2022)'de mikrodilüsyon yöntemini kullanarak yaptıkları çalışmada *Rosmarinus officinalis*'in Fas'ın iki farklı bölgesinden toplanan örneklerinden (Kemotip 1 ve Kemotip 2) elde edilen uçucu yağlarının *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 8739 gibi bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkilerini çalışmıştır. *R. officinalis*'in iki örneğinin de en fazla etkiyi *B. subtilis* ATCC 6633 bakterisine karşı Kemotip 1 (0.315 mg/l) örneğinin gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca *S. aureus* ATCC 25923 bakterisinde her iki örneğin de (0.625 mg/l) benzer antimikrobiyal etkiyi yaptığı tespit edilmiştir. En az etki *E. coli* ATCC 8739 bakterisine karşı Kemotip 2 (2.5 mg/l) örneğinde gözlemlenmiştir. Sonuçlarda ki farklılık bu bitkilerin yetişme alanlarının farklı olması nedeniyle uçucu yağların kimyasal içeriklerinin de değişiklik göstermesi olabilir.

Pereira ve ark., (2020) yılında Origanum vulgare bitkisinin uçucu yağının antimikrobiyal etkisini gözlemlenmek için mikrodilüsyon yöntemini kullanarak Staphylococcus aureus ATCC 6538 ve Escherichia coli ATCC 25922 mikroorganizmaları üzerinde çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda uçucu yağın her iki mikroorganizma da yüksek antimikrobiyal etki gösterdiği tespit edilmiştir. Yapılan iki çalışmada da birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Sayın (2019)'ın agar kuyu difüzyon yöntemi kullanarak gerçekleştirdiği araştırma da nereden elde edilen uçucu yağın 3 farklı miktarda etkisini bazı mikroorganizmalar üzerinde etkilerini incelemiştir. 25 µl ve 50 µl düzeyinde uygulanan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki saptanmamıştır. Ancak 75 µl düzeyinde uygulanan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki en çok B. cereus üzerinde olduğu, S. aureus, E. coli O157:H7 ve S. typhimurium üzerine etkileri istatistik olarak benzer bulunmuştur. Yine aynı çalışmada biberiyeden elde edilen uçucu yağın 25 µl ve 50 µl düzeyinde uygulanan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki en fazla S. aureus, B. cereus, E. faecalis, S. typhimurium, üzerine olurken, en az E. coli O157:H7 üzerine göstermiştir. 75 µl düzeyinde uygulanan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki, en az E. coli O157:H7 üzerine göstermiştir. S. aureus, L. monocytogenes ve S. typhimurium üzerine etkileri istatistik olarak benzer bulunmuştur. Mikrodilüsyon yöntemi uyguladığımız çalışmamızda ise Mentha piperita (nane) uçucu yağının en fazla antimikrobiyal etkiyi E.coli ATCC 25992'e karşı gösterdiği belirlenmiştir. Daha sonra S. aureus ATCC 25923 da etki belirlenmiştir. B. cereus ATCC 14579 ve S. typhimurium ATCC 14028 üzerinde benzer etkilerde bulunmuştur. Rosmarinus officinalis (biberiye) uçucu yağının en fazla etkiyi yine E. coli ATCC 25992 ye karşı gösterdiği belirlenmiştir. İkinci sırada S. aureus ATCC 25923 da etki belirlenmiştir. B. cereus ATCC 14579 ve S. typhimurium ATCC 14028 üzerinde benzer etkilerde bulunmuştur. Uçucu yağ elde edilen bitkilerin temin yerini farklı olması, kullanılan yöntemlerin ve bakteri suş numaralarını farklı olması durumunda benzer çalışmalarda farklı sonuçların elde edilebileceği görüşü, bu araştırmaların sonuçlarının karşılaştırılması ile doğrulanabilir.

Aydın (2019)'ın yılında agar difüzyon yöntemi ile yaptığı çalışmada soğuk pres ve su buhar destilasyon yönetimiyle elde edilmiş nane (Mentha piperita) yağının bakterilerden en çok S. cereus ATCC 6538 etki göstermiştir. Yine soğuk pres ve su buharı distilasyon yöntemiyle elde edilen biberiye (Rosmarinus officinalis) uçucu yağının en fazla antimikrobiyal etkiyi S. aureus ATCC 6538 ve B. cereus ATCC 18876 bakterilerine karşı gösterdiği belirlenmiştir. Mikrodilüsyon yöntemi uyguladığımız çalışmamızda M. piperita (nane) ve R. officinalis uçucu yağının en yüksek antimikrobiyal etkiyi E.coli ATCC 25992'e karşı gösterdiği daha sonra etki sıralamalarının S. aureus ATCC 25923 ve B. cereus ATCC 14579 olduğu tespit belirlenmiştir. Bu farklılığın sebebi uçucu yağ elde etme yöntemlerinin ve bakteri suş numaralarının farklı olması olabilir.

Man ve ark., (2019) yılında mikrodilüsyon yöntemi ile Origanum vulgare bitkisinin de bulunduğu altı uçucu yağın antimikrobiyal etkilerini incelemiştir. Etkileri gözlemlenmek için kullanılan bakteriler arasında Staphylococcus aureus—MSSA ATCC 29213, Staphylococcus aureus—MRSA ATCC 43300 ve Escherichia coli ATCC 25922 bulunmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre S. aureus-MSSA, Staphylococcus aureus—MRSA ve E.coli ATCC 25922'e karşı en aktif antimikrobiyal etkiyi gösteren uçucu yağın O. vulgare'ye ait

olduğu belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmada O. vulgare uçucu yağının aynı bakteri türlerine yüksek etki gösterdiği belirlenmiştir. Yağ içeriğinde bulunan benzer maddeler bu etkiyi sağlamış olabilir.

Khan ve ark., (2019) yaptıkları çalışmada Suudi Arabistan ve Ürdün ülkelerinde yetiştirilen Origanum vulgare bitkilerinin kök ve yapraklarından elde edilen uçucu yağların antimikrobiyal etkisini Escherichia coli ATCC 25922 ve Staphylococcus aureus ATCC 92213 bakterilerinin üzerinde mikrodilüsyon yöntemini kullanarak gözlemlenmiştir. E. coli bakterisine karşı en fazla etkiyi Ürdün'de yetişen O. vulgare bitkisinin yapraklarından elde edilen uçucu yağ göstermiştir. S. aureus'a ise en fazla etkiyi Suudi Arabistan'da yetişen bitkisinin yaprakları ile Ürdün'de yetişen bitkinin kökünden elde edilen uçucu yağın gösterdiği belirlenmiştir. Gözlemlenen benzer sonuçlar uçucu yağ içeriğindeki ortak maddelerin olmasından kaynaklanabilir.

Milad (2018)'ın yılında mikrodilüsyon yöntemini kullandığı çalışmada Salvia officinalis (adaçayı) uçucu yağının duyarlılığı en fazla olan değerlerden en düşük değerlere doğru sıralandığında E. coli ATCC 25922 0,39 µl/ml, S. aureus ATCC 25923 0.781 µl/ml, S. typhimurium SLC 1344 de ise 1.562 µl/ml olduğu gözlemlenmiştir. Adaçayı uçucu yağına karşı en fazla etkiyi E. coli ATCC 25922 göstermiştir. Origanum onites uçucu yağının değerlerine bakıldığında, E. coli ATCC 25922 0.195 µl/ml'den küçük, S. aureus ATCC 25923 0.195 µl/ml'den küçük, S. typhimurium SLC 1344 ise 0.195 µl/ml'den küçük olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre bu uçucu yağın tüm mikroorganizmalar üzerinde uygulanan en düşük miktarının antimikrobiyal etki gösterdiği ortaya çıkmıştır. Mikrodilüsyon yöntemi uyguladığımız çalışmamızda ise S. officinalis bitkisinin uçucu yağı E. coli ATCC 25922 1.562 µl/ml, S. aureus ATCC 25923 25 µl/ml, S. typhimurium ATCC 14028 de ise 50 µl/ml olduğu gözlemlenmiştir. Adaçayı uçucu yağına en hassas etkiyi E.coli ATCC 25922 göstermiştir. Origanum vulgare uçucu yağının ise E. coli ATCC 25922 0.39 µl/ml, S. aureus ATCC 25923 6.25 µl/ml, S. typhimurium ATCC 14028 de ise 3.125 µl/ml olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmaları karşılaştırdığımızda S. officinalis uçucu yağının her iki çalışmada da etkisinin benzer olduğunu söyleyebiliriz. Mevcut olan farklılıkların ise uçucu yağ elde edilen bitkilerin temin yerinin farklı olması ve kimyasal yapı farklılığından kaynaklanabilir. O. onites ve O.vulgare uçucu yağlarından ise en etkili olan yağın O.onites'e ait olduğunu söyleyebiliriz. Farklılık bu bitkilerin iki ayrı tür olması, yetiştirme alanları ve kimyasal içerik farklılığından kaynaklanabilir.

İlkimen ve ark., (2018) yılında yaptıkları çalışmada içinde Salvia officinalis'in de bulunduğu dört bitkiden elde edilen ekstrelerin Staphylococcus aureus (ATCC 29213), Escherichia coli (ATCC 25922)'nin de bulunduğu bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkilerini araştırmıştır. S. officinalis (ada çayı) bitkisi ekstresininin incelemeye alınan tüm bakteri türlerine karşı aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Yaptığımız çalışmada S. officinalis bitkisinden elde ettiğimiz uçucu yağ orta düzey antimikrobiyal etki göstermiştir. Her iki çalışmada ortaya çıkan sonucun benzer olduğu görülmektedir. Bu sonuç bitkinin kimyasal içeriğinden kaynaklanmış olabilir.

Tural ve ark., (2017) yılında agar kuyu difüzyon metodu ile içinde Rosmarinus officinalis'in de bulunduğu üç bitkiden elde edilen uçucu yağları ve bu yağların karışımlarını Staphylococcus aureus ATCC 25923, Escherichia coli O157:H7'nin olduğu bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkilerini araştırmıştır. R. officinalis uçucu yağının S. aureus ATCC 25923 ve E. coli O157:H7 bakterileri

üzerinde antimikrobiyal etkileri gözlemlendi. Kullanılan metotların farklılığına rağmen sonuçların benzer olması uçucu yağ içeriğindeki ortak maddelerden kaynaklanabilir.

Paulus ve ark., (2016) yılında yaptıkları araştırmalarında mikrodilüsyon yöntemini kullanarak içinde Rosmarinus officinalis'in de bulunduğu dört bitkiden elde edilen uçucu yağları Staphylococcus aureus (INCQS 00015), Escherichia coli (INCQS 00033)'nin de bulunduğu bazı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkilerini araştırmıştır. R. officinalis uçucu yağının S. aureus 6.25 µl/ml ve E. coli 12.5 µl/ml antimikrobiyal etkileri tespit edilmiştir. Bu çalışmaları karşılaştırdığımızda R. officinalis uçucu yağının her iki çalışmada da etkisinin benzer olduğunu söyleyebiliriz. Sonuçların yakın olması uçucu yağ içeriğindeki benzer maddelerden kaynaklanabilir.

Turhan (2015)'in mikrodilüsyon yöntemi ile gerçekleştirdiği çalışmada E. coli ATCC 25922'ye ve S. aureus ATCC 29213'a karşı en yüksek antimikrobiyal etki mercanköşk esansiyel yağında belirlenmiştir. Aynı yöntemi uyguladığımız çalışmamızda mercanköşk bitkisinden elde ettiğimiz uçucu yağın en çok etki ettiği mikroorganizma E. coli ATCC 25922, en az etki ettiği ise S. aureus ATCC 29213 olmuştur. Bu farklılığa bakteri suş numaralarının farklı olmasının sebep olduğu düşünülebilir.

Uçar ve ark., (2014) yılında bazı tıbbi ve aromatik bitki yağlarının bakteriler üzerine etkisini belirlemek için Origanum onites, Rosmarinus officinalis gibi bitkilerin içinde bulunduğu üç farklı bitkinin esansiyel yağlarının etkilerini sekiz bakteri üzerinde antimikrobiyal etkileri disk difüzyon metodu ile incelemiştir. O. onites yağı test edilen Staphylococcus aureus ATCC 25923, Escherichia coli ATCC 25922, Salmonella typhimurium ATCC 14028 bakterilerine karşı güçlü antimikrobiyal etki göstermiştir. Biberiye yağında ise orta düzey bir antimikrobiyal aktivite gözlemlenmiştir. En kuvvetli etkiyi S. aureus'a karşı göstermiştir. Mikrodilüsyon yöntemi ile gerçekleştirdiğimiz çalışmamızda O. vulgare uçucu yağı tüm bakterilere karşı en güçlü etkiyi göstermiştir. R. officinalis uçucu yağı ise en güçlü etkiyi E. coli ve S. aureus'a karşı gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan her iki çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Tekin (2013) yılında mikrodilüsyon yöntemi kullanarak yaptığı çalışmada Origanum vulgare, Origanum onites, Origanum minutiflorum bitkilerinden elde edilen uçucu yağların Escherichia coli O157:H7 başta olmak üzere bazı mikroorganizmalar üzerine etkilerini gözlemiştir. E. coli için en yüksek antimikrobiyal etkiyi gösteren uçucu yağın O. onites ve O. vulgare olduğunu tespit etmiştir. Mikrodilüsyon yöntemini uyguladığımız çalışmamızda O. vulgare bitkisinden elde ettiğimiz uçucu yağın en çok etki ettiği mikroorganizma E. coli ATCC 25922 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar uçucu yağ içeriğindeki benzer maddelerden olmasından kaynaklanabilir.

Cerit (2008)'in yılında kağıt disk difüzyon metodunu kullanarak çeşitli uçucu yağlar ve farklı mikroorganizmalar ile yaptığı araştırmasında %100 uçucu yağ konsantrasyonlarında Origanum onites (mercanköşk) uçucu yağının en yüksek antimikrobiyal etkiyi E. coli ATCC 11230'a daha sonra S. aureus ATCC 25923'e gösterdiği belirlenmiştir. Rosmarinus officinalis (biberiye) uçucu yağının ise E. coli ATCC 11230 ve S. aureus ATCC 25923'a karşı düşük etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. %50 ve %25'lik uçucu yağ konsantrasyonlarında da yine aynı sonuçlar tekrarlanmıştır. Ancak biberiye uçucu yağının mercanköşk uçucu yağına göre daha az etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır. Mikrodilüsyon yöntemi uyguladığımız çalışmamızda Origanum vulgare uçucu yağı en fazla etkiyi E. coli ATCC 25922 ye karşı göstermiştir. R. officinalis uçucu yağı da en yüksek

antimikrobiyal etkiyi E. coli ATCC 25992'ye karşı göstermiştir. Etki bakımından değerlendirsek bizim çalışmamızda da O. vulgare'nin çok daha kuvvetli etkiye olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda kullanılan bakteri suşları farklı olsa da belirlenen bu benzer duruma çalışmalarda kullanılan mercanköşk türlerinin uçucu yağlarının kimyasal yapısında ortak özellikler bulunmasından kaynaklı olabileceği düşünülebilir.

Bu araştırmanın sonuçlarını incelediğimizde araştırmada kullanılan tüm bitki türlerinin uçucu yağlarının bazı patojen bakteriler üzerinde antimikrobiyal etkili gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak baharatların yetiştikleri coğrafi bölge, kullanılan bitkisel kısımların farklılığı, hazırlama yöntemi, kullanılan bakteri suşları ve uygulanan metotların farklılığı, çalışılan besiyeri gibi değişebilen şartları değerlendirsek farklı sonuçların çıkması normal görülebilir.

Sonuçlar dikkate alındığında halk arasında deneme yanılma veya geleneğe bağlı olarak kullanılan ve kolay temin edilebilen bu baharat türlerinin söz konusu patojen mikroorganizmaların sebep olduğu hastalıklara karşı ilaç hammaddesi veya pek çok endüstriyel işlenebilen gıda ve kozmetik ürünlerinde koruyucu madde olarak değerlendirilip kullanılabileceği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Akgül A (1993). Baharat Bilimi ve Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yay. Ankara.
- Aydın G (2019). "Soğuk Pres Yöntemiyle Elde Edilen Eterik Yağların Biyokimyasal ve Antimikrobiyal Özellikleri" Ordu Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ordu.
- Barker AV (2019). Natural Products from Plants, Second Edition, vol. 43, no. 2.
- Baytop T (1983). Farmakognozi II. Đst. Üniv. Ecz. Fak. Yay. 35.
- Burt S (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. Int J Food Microbiol. 94:223–53.
- Cerit LS (2008). "Bazı baharat uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri" Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Denizli.
- Ellialtıoğlu Ş, Sevenger S, Sezik E (2007). "Şanlıurfa'da Nane tarımının geliştirilmesi üzerinde çalışmalar". GAP GİDEM Bilgilendirme Toplantısı, Şanlıurfa, Türkiye, 8-9 Nisan.
- Elyemni M, Ouadrhiri FE, Lahkimi A, Elkamli T, Bouia A, Eloutassi N (2022). Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Essential Oil of Wild and Cultivated Rosmarinus officinalis from Two Moroccan Localities. Journal of Ecological Engineering, 23(3), 214–222.
- Farag RS, Daw ZY, Hewedi FM, El-baroty, GSA (2016). "Antimicrobial Activity of Some Egyptian Spice Essential Oils," J. Food Prot. vol. 52, no. 9, pp. 665–667.
- Fisher K, Phillips C (2008). "Potential antimicrobial uses of essential oils year sin food: is citrus the answer?" Trends Food Sci Technol. 19(3): 156-164.
- Geetha V, Chakravarthula SN (2018). Chemical composition and anti-inflammatory activity of Boswellia ovalifoliolata essential oils from leaf and bark. J For Res. 29:373–81.
- Guenther E (1948). The Production of Essential Oils Methods of Distillation, Enfleurage, Maceration and Extraction with Volatile Solvents in the Essential oils, Vol 1, Edited by E. Guenther, Robert E. Krieger Publishing Co. Huntington, New York. 85-256.

- Gyawali R, Ibrahim SA (2012). Impact of plant derivatives on the growth of foodborne pathogens and the functionality of probiotics. *Appl Microbiol Biotechnol.* 95(1): 29-45.
- Gyawali R, Ibrahim SA. (2014). Natural products as antimicrobial agents. *Food Control.* 46: 412-429.
- Hayek SA, Gyawali R, Ibrahim SA (2013). Antimicrobial Natural Products. *FormatexInfo.* 910-921.
- İlkimen H, Gülbandılar A (2018). Lavanta, Ada Çayı, Kekik ve Papatya Ekstrelerinin Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması. *Türk Mikrobiyol Cem Derg* 48(4):241-246.
- Khan M, Khan ST, Khan M, Mousa AA, Mahmood A, Alkhatlan HZ (2019). Chemical diversity in leaf and stem essential oils of *Origanum vulgare* L. and their effects on microbicidal activities. *AMB Expr* 9, 176.
- Koneman EW, Allen SD, Janda WM, Schreckenberger PC, Winn WC (1997). *Color Atlas and Textbook of Diagnostic Microbiology.* Lippincott-Raven Publ. Philadelphia, pp.785-856.
- Kumar P, Mishra S, Malik A, Satya S (2011). Insecticidal properties of *Mentha* species: a review. *Ind Crops Prod.* 34(1):802-17.
- Lai PK, Roy J (2004). Antimicrobial and chemopreventive properties of herbs and spices. *Curr Med Chem.* 11: 1451-1460.
- Man A, Santacroce L, Iacob R, Mare A, Man L (2019). Antimicrobial Activity of Six Essential Oils Against a Group of Human Pathogens: A Comparative Study. *Pathogens*, 8, 15.
- Maregesi SM, Pieters L, Ngassapa OD, Apers S, Vin-gerhoets R, Cos P, Berghe DA, Vlietinck AJ (2008). Screening of Some Tanzanian Medicinal Plants from Bunda District for Antibacterial, Antifungal and Antiviral Activities. *J. Ethnopharmacol.* 119:58-66.
- Milad M (2018). "Kastamonu'da Kültüre Edilen Bilyalı Kekik (*Origanum onites* L.) ve Tıbbi Adaçayı'nın (*Salvia officinalis* L.) Antimikrobiyal Aktivitesinin İncelenmesi. Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora tezi, Kastamonu.
- Njume C, Afolayan AJ, Ndip RN (2009). An overview of antimicrobial resistance and the future of medicinal plants in the treatment of *Helicobacter pylori* Infections. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* 3:685-699.
- Nostro A, Germanò MP, D'angelo V, Marino A, Cannatelli MA (2000). Extraction methods and bioautography for evaluation of medicinal plant antimicrobial activity. *Lett Appl Microbiol.* 30(5): 379-384.
- Özen F (2008). "Bitkisel Ekstrakt Kullanımının Tekirdağ Köftesinin Mikrobiyolojik ve Duyusal Özelliklerine Etkisi". Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- Paulus D, Luchesi LA, Busso C, Frata MT, Barbosa de Oliveira PJ (2020). Chemical Composition, Antimicrobial and Antioxidant Activities of Essential Oils of Four Species of the Lamiaceae Family. *European Journal of Medicinal Plants.* 31(10): 129-140.
- Pereira MMA, Morais LC, Zeneratto NJ, Reis WSM, Gómez OC, Luiz JHH (2020). Organic management vs. conventional management influence the antimicrobial activity of essential oils of *Origanum vulgare* L. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 9, n. 11, p. e4239118504.
- Rota MC, Herrera A, Martínez RM, Sotomayor JA, Jordán MJ (2018). Antimicrobial activity and chemical composition of *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* and *Thymus hyemalis* essential oils. *Food Control.* 19:681-687.
- Sainz P, Andrés MF, Martínez-Díaz RA, Bailén M, Navarro-Rocha J, Díaz CE, González-Coloma A (2019). Chemical Composition and Biological Activities of *Artemisia pedemontana* subsp. *assoana* essential oils and hydrolate. *Biomolecules.* pp.9.
- Sayın AÜ (2019). "Bazı Bitki Uçucu Yağlarının Antibakteriyel Etkilerinin İncelenmesi," Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir.
- Sekar S, Kandavel D (2010). Interaction of plant growth promoting rhizobacteria (pgpr) and endophytes with medicinal plants-New Avenues for Phytochemicals. *J. Phytology*, 2:91-100.
- Şengezer E, Güngör T (2008). Esansiyel yağlar ve hayvanlar üzerindeki etkileri. *Lalahan Hay.Araşt.Ent. Derg.*48(2) 101-110.
- Tajkarimi MM, Ibrahim SA, Cliver DO (2010). Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control.* 21(9): 1199-1218.
- Tekin SB (2013). "Bazı *Origanum* Türleri ve Biyoaktif Bileşenlerinin Fonksiyonel Özelliklerinin İncelenmesi" Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Tiwari BK, Valdramidis VP, O'Donnell, CP, Muthukumarappan K, Bourke P, Cullen P (2009). Application of natural antimicrobials for food preservation. *J Agric Food Chem.* 57(14): 5987-6000.
- Toroğlu S, Çenet M (2006). Tedavi amaçlı kullanılan bazı bitkilerin kullanım alanları ve antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi için kullanılan metodlar. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi.* 9(2):12-20.
- Tural S, Turhan S (2017). Antimicrobial and Antioxidant Properties of Thyme (*Thymus vulgaris* L.), Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and Laurel (*Lauris nobilis* L.) Essential Oils and Their Mixtures. *Gıda the Journal of Food.* 42 (5): 588-596.
- Turhan D (2015). "Bazı Esansiyel Yağların *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* Üzerine Antimikrobiyal Etkisinin Araştırılması," İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Uçar E, Köse EO, Özyiğit Y, Turgut K (2015). Bazı Tıbbi ve Aromatik Bitkilerde Esansiyel Yağların Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 10 (2):118-124.
- Zuzarte M, Salgueiro L (2015). *Essential oils chemistry.* In de Sousa DP, editor. *Bioactive essential oils and cancer.* Switzerland: Springer International Publishing. p. 19-28.

Mevcut sayıya ait içindekiler listesine [DergiPark](#) üzerinden ulaşılabilir

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

Dergi web sayfası: dergipark.org.tr/tr/pub/sufefd

Araştırma Makalesi

Ultrasonik yöntemle ve mekanik deneylerle belirlenen malzeme sabitlerinin karşılaştırılması

Hatice Güzel ^{a,1,}, Ersin Bozkurt ^{b,2,*}^a Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimi ABD, Karaman^b Necmettin Erbakan Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi ABD, Konya

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 10 Şubat 2022

Revizyon 21 Mart 2022

Kabul 28 Mart 2022

Anahtar Kelimeler

Kompozit malzemeler

Poisson oranı

Young modülü

Ultrasonik yöntem

Çekme testi

ÖZ

Bu araştırma, E-cam/epoksi ve Karbon/epoksiden oluşan ortotropik kompozit malzemelerde ultrasonik yöntem ve çekme testi deneyi ile ölçülen Young modülleri ve Poisson oranlarının karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. E-cam/epoksi ve Karbon/epoksi kompozit malzemelerin bilgileri bir firmaya verilmiş, kompozit malzemeler bu firmaya standartlara uygun olarak üretilmiştir. Ultrasonik hız ölçümleri için 5800PR ultrasonik pulse generator-receiver device ve GW Instek GDS-2062 model 60 MHz dijital oscilloscope kullanılmıştır. Çekme testi deneyi için Instron 3520 cihazı kullanılmıştır. Ultrasonik yöntemle ve çekme testi deneyi ile elde edilen sonuçlara göre en yakın oran %92 ile Karbon/epoksi kompozit malzemenin E2 Young modülü değeri olmuştur. Yine bir diğer en yakın oran %88 ile E-cam/epoksi kompozitin E1 Young modülü değeri olmuştur. E-cam/epoksi kompozitin Poisson değeri ise %72 oranında benzer bulunmuştur. Çekme testi yöntemi tahribatlı bir yöntem, ultrasonik yöntem ise tahribatsız bir yöntemdir. Araştırmada bu iki yöntem ile elde edilen Young modülü ve Poisson oranı değerleri birbirleriyle uyumaktadır. Çekme testi yöntemi ultrasonik yöntemle göre daha zor ve titizlik gerektiren çalışmalar içermektedir. Çekme testi deneyi sonunda plakalar oldukça zarar görebilmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında ultrasonik yöntemin tahribatlı yöntem olan çekme testi deneyine göre daha avantajlı ve ucuz bir yöntem olduğu söylenebilir.

Research Article

Comparison of material constants determined by ultrasonic method and mechanical experiments

ARTICLE INFO

Article History

Received 10 February 2022

Revised 21 March 2022

Accepted 28 March 2022

Keywords

Composite materials

Poisson ratio

Young's modulus

Ultrasonic method

Tensile test

ABSTRACT

This research was carried out to compare Young's modulus and Poisson's ratios measured by ultrasonic method and tensile test experiment in orthotropic composite materials consisting of E-glass/epoxy and Carbon/epoxy. Information about E-glass/epoxy and Carbon/epoxy composite materials has been given to a company. We got the company produced the composite materials in accordance with standards. 5800PR ultrasonic pulse generator-receiver device and GW Instek GDS-2062 model 60 MHz digital oscilloscope were used for ultrasonic velocity measurements. Instron 3520 device was used for the tensile test. According to the results obtained by ultrasonic method and tensile test, the closest ratio was E2 Young's modulus of Carbon/epoxy composite material with 92%. Yet another closest ratio was the E1 Young's modulus value of the E-glass/epoxy composite with 88%. The Poisson value of the E-glass/epoxy composite was found to be similar at a rate of 72%. The tensile test method is a destructive method, while the ultrasonic method is a non-destructive method. In the study, Young's modulus and Poisson's ratio values obtained with these two methods agree with each other. The tensile test method involves more difficult and meticulous work than the ultrasonic method. At the end of the tensile test, the plates can be quite damaged. Considering these results, it can be said that the ultrasonic method is a more advantageous and cheaper method than the tensile test, which is the destructive method.

1. Giriş

Malzemelerin yapı ve özelliklerinin incelenmesine malzeme muayenesi denmektedir. Tahribatsız ve tahribatlı muayene olmak üzere iki yöntemi vardır. Tahribatlı yöntemlerle malzemelerin kalite kontrolünün yapılması

malzemelere çok zarar vermektedir. Çekme testi deneyi malzemelerin kalite kontrolünün yapıldığı mekanik ve tahribatlı deneylerden biridir. Malzemelerin esneklik sabitlerinin hesaplanması ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çekme testinden yararlanılır. Mühendislik hesaplamalarında çekme testiyle bulunan sonuçlar

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: ebozkurt@erbakan.edu.tr (E. Bozkurt), haticeguzel95@gmail.com (H. Güzel)¹ ORCID: 0000-0001-5678-4447² ORCID: 0000-0001-9079-6847Doi: [10.35238/sufefd.1071630](https://doi.org/10.35238/sufefd.1071630)

E-ISSN: 2458-9411

kullanılmakta fakat malzemeler bu işlem sırasında çok zarar görmektedir.

Mekanik testlerde malzemeler zarar görmekle birlikte işlemler uzun zaman almakta, yöntem her malzemede kullanılamamakta ve ekonomik olmamaktadır. Bu nedenle tahribatlı muayene yöntemleri zorunlu şartlar dışında artık çok tercih edilmemektedir. Tahribatlı testlerin oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak amacıyla teknolojiye "Tahribatsız Muayene" denilen bir ölçme yöntemi geliştirilmiştir. Malzemeyi tahrip etmeden ve üretim akışını engellemeden en ekonomik şekilde kalite kontrolü tahribatsız malzeme muayene yöntemleri ile yapılmaktadır. "Tahribatsız Muayene (TM)", bir malzemeye zarar vermeden, o malzemenin özellikleri hakkında bilgi veren malzeme muayene yöntemlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. TM' de temel prensip, test edilen bir malzeme parçasındaki hataların ortaya çıkarılmasıdır. Malzemelerin imalatı esnasında veya belli bir süre kullanıldıktan sonra malzemelerde oluşan çatlak, içyapılarında oluşan boşluk ve hataların tespiti tahribatsız muayene yöntemi ile yapılmaktadır (Tuncel, 1987). Bu işlemlerde, malzemelerden herhangi bir örnek almaya gerek yoktur. Testler doğrudan incelenecek malzeme üzerinde yapılır. Bu şekilde parçaların % 100 muayenesi yapılabilmektedir. Hızlı olmaları, kısa sürede sonuç alınabilmesi, tüm verilerin ve sonuçların bilgi-ışlem sistemlerinde korunabilmesi tahribatsız yöntemlerin tercih edilmesine neden olmaktadır (Oral, 2011).

Tahribatsız muayene yöntemlerinden en çok kullanılan yöntem "Ultrasonik Test" yöntemidir. "Ultrasonik Test" yöntemi, mekanik parametrelerin ve mikro yapının belirlenmesinde kullanılan tahribatsız muayene yöntemlerinden biridir. Aynı zamanda malzeme kalınlıklarının ölçülmesi, yüzey düzgünlüğü ve çatlak kontrolü de ultrasonik yöntemle yapılabilmektedir. Test yapılan malzemeye zarar vermemesi ultrasonik yöntemin en önemli özelliğidir. Bu özelliğinden dolayı özellikle tıp alanında kullanımı oldukça yaygındır (Deniz, 2005). Ultrasonik dalgalar ve mekanik titreşimler malzemenin esneklik sınırının altında olduğundan malzemeye zarar vermeden işlemler yapılabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı ultrasonik muayene yöntemi pek çok alanda kullanılmaktadır (Lee ve Suen, 1990). Ultrasonik muayene, 20000 Hz. frekans üzerinde ses dalgaları ile yapılan bir yöntemidir. Bir başka ifadeyle ultrasonik muayene yöntemi, ultrasesin malzeme içinden geçerken malzeme parçacıkları ile etkileşerek sönümlenmesi, saçılması ve yansımaları olaylarına dayanmaktadır (Abi, 2007). Bu yöntemde, piezoelektrik kristal tarafından üretilen ultrases dalgalarının malzeme içinde yayılması ile malzeme hakkında bilgiler elde edilir. Ultrases, prob ile oluşturulan, yayıldığı ortama göre boyuna, enine veya bu ikisinin bileşimi (Yüzey, Lamb, Stoneley ve Sezawa dalgaları) şeklinde olan ve sadece maddesel ortamlarda yayılabilen, dalgalardır. Ultrases dalgaları insan kulağı tarafından algılanamaz fakat bazı hayvanlar ve elektronik cihazlar ile algılanabilir. Ultrases dalgaları 20 kHz ile 1GHz aralığında frekansa sahip mekanik dalgalardır (Okkay, 2007; Oral, 2011).

Ultrases dalgalarının malzeme içinde zayıflamasından, hareket hızlarından, ara yüzeylerden veya hatalardan yansımalarından (darbe-yankı) yöntemi ile veya ultrases dalgalarının karşı yüzeye geçiş şekline (transmisyon) yöntemi ile malzemeler hakkında bilgiler elde edilebilir. Yansıyan veya geçiş yapan ultrases dalga enerjisinden malzemelerdeki hatalar veya malzeme özellikleri hakkında bilgiler elde edilebilir. Yansıyan ultrases enerjisi miktarı, yansıtıcının yüzey yapısına ve malzemenin metalurjik yapısına bağlıdır. Metal - gaz ara yüzeylerinde hemen hemen

tam yansıma, metal - sıvı veya metal - katı ara yüzeylerinde ise kısmi yansıma oluşmaktadır. Ultrasonik yöntemin en önemli bileşeni olan ultrases, malzeme yapısının ve kalitesinin belirlenmesi, kimyasal reaksiyonların hızlandırılması, sert maddelerin işlenip delinmesi, metallerin ince toz haline getirilmesi, meşrubat sanayisinde, biranın yabancı mayalardan arıtılması, sütün sterilize edilmesi gibi birbirinden farklı birçok alanda kullanılmaktadır (Güzel, 1996).

1.1. Ultrasonik test yöntemleri

Ultrasonik dalgalar iki ortamı ayıran yüzeye geldiklerinde gelen ultrasonik dalgaların bir kısmı geldikleri ortama yansıtılırken, diğer kısmı ikinci ortama geçerek yayılmaya devam eder. Ultrasonik testte yansıyan dalgaların kullanıldığı yöntem darbe-yankı (Puls-Eko) yöntemi, iki yüzey arasında geçiş yapan ultrases dalgalarının kullanıldığı yöntem de doğrudan iletim (transmisyon) yöntemi denir (Kökdemir, 2007).

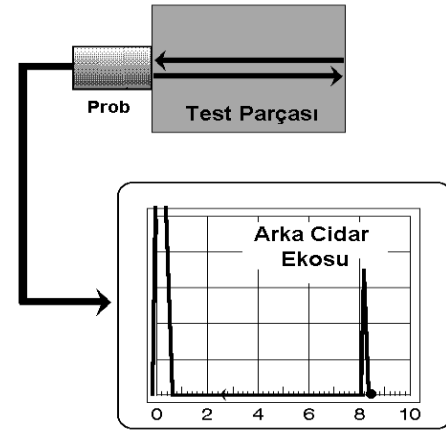
1.2. Darbe-Yankı yöntemi

Darbe-Yankı yöntemi malzemelerin ultrasonik muayenelerinde en tercih edilen ve kullanılan yöntemdir. Prob tarafından gönderilen ultrases dalgaları malzeme içinde hatalara ve süreksizliğe çarptıktan sonra tekrar proba yansır sistem bu şekilde çalışır.

Bu yöntemde, tek kristalli veya çift kristalli prob kullanıldığı gibi, iki ayrı prob da kullanılabilir. İki prob kullanıldığında, probun malzemeye aynı yüzey üzerine temas ettirilir. Bir prob ultrasesi gönderirken diğer prob ultrasesi algılar. Ultrases dalgası piezoelektrik bir transduser (prob) ile oluşturulur. Transduser malzemenin birbirine paralel olan düz yüzünün herhangi birine temas ettirilir (Güzel, 1996).

Cihaz ekranı malzemenin test edilen konumdaki kalınlığını kapsayacak şekilde tek veya çift kristalli probun kullanıldığında kalibrasyon yapılmalıdır. Hatanın olması ve konumu, arka cidar yankısından önce algılanan yankının varlığı ve konumu belirlenir. Bu yöntemde ultrasesin malzeme içinde aldığı mesafe (veya zaman) ve yankı genliği ölçülen büyüklüklerdir (Berke ve Hoppenkamps, 1992).

Darbe-yankı yönteminin çalışma prensibi Şekil 1' de gösterilmiştir



Şekil 1. Darbe-Yankı yönteminde kullanılan sistem.

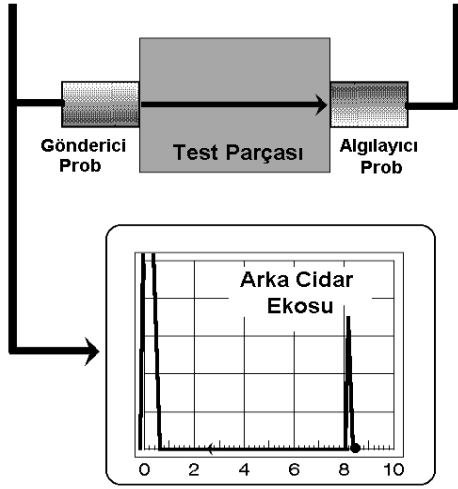
Ultrasonik darbe-yankı yöntemi genellikle ultrasonik hız ve absorpsiyon ölçümlerinin yapılması ile esneklik (Young)

modülünü bulmak, mikroyapı karakterizasyonunu ve mekanik özelliklerini bulmak için kullanılır (Ataş, 2000).

1.3. Doğrudan iletim yöntemi

Bir ultrases dalgasının test malzemesi içerisinde geçiş zamanı, malzemenin bir yüzeyine ultrases vericisi bir transduser ve karşı yüzeyine alıcı transduser yerleştirilerek ölçülür. Bu yöntemde, yansıyan ultrases dalgası dikkate alınmaz. Hatalar, test edilecek malzeme parçasını geçen ultrases genliğinin azalması ile belirlenir. Malzemeyi geçen ultrases dalga demetinin genliği ölçülerek, malzemenin iç yapısı hakkında bilgi edinilir. Bu yöntem, hataların büyük bulunduğu dökümlerin testinde çok kullanılmaktadır. Yöntem, hatanın büyüklüğünü ve derinliğini vermez. Yöntemin en önemli avantajı, ultrases tek geçiş yaptığından ve geriye yansımadağından zayıflama etkisinin yarıya inmesidir. Ultrasesin geçiş süresi nedeniyle iletim (transmisyon) sinyali diğer yansıtıcı sinyallerden kolayca ayırt edilebilmektedir (Beköz, 2006).

Doğrudan iletim yönteminde kullanılan sistem Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. İletim yönteminde kullanılan sistem.

Doğrudan iletim yöntemi sadece absorpsiyon sinyal ölçümlerini içerir (Ataş, 2000). Malzeme içerisinde süreksizlik veya hata yoksa gönderilen ultrases dalgasının çoğu karşı tarafa iletilir. Bu durumda osiloskop ekranında oluşan atmaların genlikleri eşit olur. Fakat malzeme içinde süreksizlik varsa verilen ultrases dalgasının bir kısmı absorblanacağı için alıcı transduser ultra ses dalgasının belli oranını algılamayacağı için ekranda oluşan atmaların genliklerinde düzensizlikler oluşur.

Ultrases dalgalarının bir ortamdaki yayılma hızları bulunarak, o ortamın esnekliği hakkında bilgi edinilebilir. Ortamın yapısına ve esneklik özelliklerine göre ultrasesin ortamdaki yayılma hızı da değişmektedir.

1.4. Malzemelerin mekanik özellikleri

Malzemelerin mekanik özellikleri oldukça önemlidir. Malzemeler kullandıkları yapı ve alanlarda maruz kaldıkları etkilere karşı dirençli olmalı her türlü yüke dayanabilmelidir. Bu da kullanılan malzemelerin mekanik özelliklerine bağlıdır (Yılmaz ve Altıntaş, 1997).

Esneklik Katsayıları: Malzemelerin esneklik özellikleri gerilme (zor, stress) ve gerinme (zorlanma, strain) kavramlarıyla tanımlanır.

Zor, gerilme (σ): Birim alana düşen iç kuvvete gerilme (zor, stress) denir. Cismin belirli bir yüzeyindeki gerilmenin, 'normal gerilme' ve 'kayma gerilmesi' olmak üzere iki bileşeni vardır.

x, y ve z eksenleri üzerindeki yüzeye dik normal gerilmeler $\sigma_{x(1)}$, $\sigma_{y(2)}$ ve $\sigma_{z(3)}$ ile gösterilmektedir. yz, xz ve xy düzlemler üzerindeki yüzeye paralel kayma gerilmeleri ise $\sigma_{xy}(\tau_{xy})$, $\sigma_{xz}(\tau_{xz})$; $\sigma_{yx}(\tau_{yx})$, $\sigma_{yz}(\tau_{yz})$ ve $\sigma_{zx}(\tau_{zx})$, $\sigma_{zy}(\tau_{zy})$ ile gösterilmektedir (Tatar, 2011). Gerilmenin birimi (SI) sisteminde (N/ m²) yani Pascal (Pa) dır.

Zorlanma, gerinim (ϵ): Malzemenin birim yüzeyinde meydana gelen şekil değişikliğine zorlanma denir ve ϵ ile gösterilir.

Malzemelere uygulanan gerilim sonucunda malzemelerin akışkan özellik göstermesi ile boyutlarında değişme olmasına zorlanma denir.

$$\text{Esneklik} = \frac{\text{Zor}}{\text{Zorlanma}} \quad (1)$$

Young Modülü: Malzemelerdeki gerilmenin gerinime (zorlanmaya) oranına Young modülü (esneklik modülü) denir ve eşitlik (2) ile gösterilir.

$$E_i = \frac{\sigma_{ii}}{\epsilon_{ii}} \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

Esneklik modülü ne kadar büyükse malzemenin rijitliği (elastik şekil değiştirmeye karşı direnci) de o oranda büyük olur. E değeri bir ısıl veya mekanik işlem yoluyla değiştirilemez Young modülünün değerinin büyük olması atomlararası bağların kuvvetli olduğunu gösterir. Aynı zamanda gerilim ve basınca karşı daha fazla dayanıklı olur. Bu sabitin küçük olduğu doğrultularda, malzemenin elastik deformasyonu daha çabuk gelişir (Güleç, 1980).

Poisson Oranı: Poisson oranı (ν_{ij}); bir esnek cisme i-

doğrultusunda σ gerilmesi uygulanmış olsun ($\sigma_i = \sigma$ diğer bütün gerilmeler sıfır), i-doğrultusundaki uzama ile birlikte j-doğrultusunda yanıl daralma meydana gelir. Poisson oranı j-doğrultusunda meydana gelen şekil değişiminin (ϵ_{jj}) negatifinin i-doğrultusunda meydana

gelen şekil değişimine (ϵ_{ii}) oranına denir (Jones, 1998). Poisson oranı eşitlik (3) ile gösterilir.

$$\nu_{ij} = -\frac{\epsilon_{jj}}{\epsilon_{ii}} \quad (i \neq j; i, j=1, 2, 3) \quad (3)$$

Kayma (Kesme) Modülü: Malzemelerin atom düzlemlerinin birbiri üstünde kaymasıyla oluşan hareket karşı gösterdiği direncin ölçüsüne kayma modülü denir.

Kayma gerilmesinin kayma gerinmesine (zorlanmasına) oranına kayma (kesme) modülü denir. Kayma modülü G ile gösterilir. ij düzlemindeki kayma modülü G eşitlik (4) ile gösterilir.

$$G_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\epsilon_{ij}} \quad (i \neq j; i, j=1, 2, 3) \quad (4)$$

Katı cisimlerin burulmaya karşı direnci yüksek ise (G) kayma modülü değerleri de yüksek olur (Güleç, 1980).

1.5. Hooke kanunu ve esneklik katsayıları

Bir cisme esneklik sınırını aşmayacak büyüklükte ve cisimde kalıcı deformasyon oluşturmayacak bir kuvvet etki ettiğinde bu kuvvet ile oluşan deformasyon orantılı olur. Buna Hooke Kanunu denir. Hooke Kanunu eşitlik (5) gösterilir (İşçi, 1978).

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (i, j, k, l=1, 2, 3) \quad (5)$$

Ortotropik malzemelerin yoğunlukları, esneklik katsayıları, ultrasonik dalga hızları ve mekanik özellikleri arasındaki bağıntılar eşitlik (6) ve eşitlik (7) ile gösterilir (Mistou ve diğ., 1999):

$$\begin{aligned} C_{11} &= \rho \cdot V_{11}^2, & C_{44} &= \rho \cdot V_{23}^2 \\ C_{22} &= \rho \cdot V_{22}^2, & C_{55} &= \rho \cdot V_{13}^2 \\ C_{33} &= \rho \cdot V_{33}^2, & C_{66} &= \rho \cdot V_{12}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$C_{23} = \sqrt{(C_{22} + C_{44} - 2\rho \cdot V_{s1}^2) \cdot (C_{33} + C_{44} - 2\rho \cdot V_{s1}^2)} - C_{44}$$

$$C_{13} = \sqrt{(C_{11} + C_{55} - 2\rho \cdot V_{s2}^2) \cdot (C_{33} + C_{55} - 2\rho \cdot V_{s2}^2)} - C_{55}$$

$$C_{12} = \sqrt{(C_{11} + C_{66} - 2\rho \cdot V_{s3}^2) \cdot (C_{22} + C_{66} - 2\rho \cdot V_{s3}^2)} - C_{66}$$

$$D = C_{11} \cdot C_{22} \cdot C_{33} - C_{11} \cdot C_{23}^2 - C_{22} \cdot C_{13}^2 - C_{33} \cdot C_{12}^2 + 2 \cdot C_{12} \cdot C_{13} \cdot C_{23}$$

$$E_1 = \frac{D}{(C_{22} \cdot C_{33} - C_{23}^2)}$$

$$E_2 = \frac{D}{(C_{11} \cdot C_{33} - C_{13}^2)}$$

$$E_3 = \frac{D}{(C_{11} \cdot C_{22} - C_{12}^2)}$$

$$G_{23} = C_{44}, \quad G_{13} = C_{55}, \quad G_{12} = C_{66}$$

$$v_{23} = \frac{-E_2(C_{12} \cdot C_{13} - C_{23} \cdot C_{11})}{D}, \quad (7)$$

$$v_{13} = \frac{-E_1(C_{12} \cdot C_{23} - C_{13} \cdot C_{22})}{D}$$

$$v_{12} = \frac{-E_1(C_{13} \cdot C_{23} - C_{12} \cdot C_{33})}{D}$$

Malzemelerin Young modülleri (E1, E2, E3), Poisson oranları (v13, v12, v23) ve enine dalga kayma modülleri (G12, G13, G23) eşitlik (6) ve eşitlik (7) kullanılarak hesaplanır (Mistou ve diğ., 1999).

Farklı malzemeler bir araya getirilerek kompozitler üretilir. Kompozit malzemeler dayanıklılığı yüksek aşınmalara karşı dirençli ve daha hafif malzemelerdir. Karbon elyaf/Epoksi, Cam elyaf/Polyester ve Aramid elyaf/Epoksi kompozit malzemeler tercih edilen kompozitlerdir. Kompozit malzemeler otomotiv sanayisinde, havacılık endüstrilerinde ve teknelerin imalatında kullanılmaktadır. Hafiflikleri ve sağlamlıkları nedeniyle kompozit malzemelerin günümüzde kullanımı git gide artmaktadır. Plastik malzemelerin sert polimer elyaflarla, metallerle ve seramiklerle katılanmasıyla faydalı pek çok ürün elde edilmektedir. Plastik içeren malzemeler katılanan elyafların etkisiyle kolay şekil verilen hafif ve aynı zamanda sert olan yapıları nedeniyle pek çok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda fiberlerle katılanarak polimer matrisli kompozit malzemeler üretilebilmekte farklı sektörlerde kullanılabilmektedir. Karbon elyaf veya cam elyaf katkılı plastik kompozit malzemeler metallere göre dayanıklılık/ağırlık oranlarının büyük olması, korozyona karşı dirençli olmaları gibi özellikleri nedeniyle askeri alanlarda, taşımacılık ve inşaat sektörlerinde çokça kullanılmaktadır (Kaya ve Kılınç, 2008).

Elyaf katkılı kompozitler arasında en çok kullanılanı cam elyaf kompozit malzemelerdir. Cam elyaf malzemelerin Young modülleri, darbe ve çekme dayanımları yüksektir (Mallick, 1993). Yeni geliştirilen kompozit yapılarda karbon, bor, karbür, aramid ve silisyum fiber elyafların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Young modüllerinin yüksek olması,

dayanıklı olmaları aynı zamanda yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olmaları nedeniyle karbon elyaflar özellikle uzay ve uçak sektöründe kullanılan kompozitlerdendir.

Elyaf yönelimlerine bağlı olarak kompozit malzemelerin mekanik özellikleri değişebilmektedir. Cisimlerin Young modülü'nün yüksek olduğu yönlerde basınç ve gerilime karşı dayanıklılıkları artmaktadır. Buna karşın Young modülü'nün küçük olduğu yönlerde malzemelerin bozulması kolaylaşmaktadır. Esneklik modülü arttığında atomların arasındaki bağ kuvvetlenmekte, esneklik modülü azaldığında da atomlar arasındaki bağlar zayıflamaktadır. Malzemelerin atom ve molekülleri arasındaki bağ kuvvetleriyle ilgili bilgiler malzemelerin esneklik özelliklerinden öğrenilebilir.

Bu araştırma, E-cam/epoksi ve Karbon/epoksiden oluşan ortotropik kompozit plakalarda Young modülleri ve Poisson oranlarının ultrasonik yöntemle ve çekme testi deneyi ile ölçülmüş sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemelerin sentezi

Araştırmada (500×500×12,5mm) boyutlarında cam elyaf takviyeli epoksi kompozit plakalar ve cam elyaf takviyeli epoksi kompozit plakalar kullanılmıştır. Bu plakalar İzoreel Kompozit Malzemeler San. ve Tic. Ltd. Şti.' de ürettirilmiştir. Malzemelerde matris malzemesi olarak iki yapay reçinenin karışımı kullanılmıştır. Üretilen E-cam elyaf ve Karbon elyafının özellikleri tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1

Epoksi reçine ve elyaflara ait özellikler.

Özellikler	Epoksireçine	E-Cam Elyaf	Karbon Elyaf
Çekme Mukavemeti (MPa)	70-80	2400	4200
Esneklik Modülü (GPa)	3,5	73	240

Tablo 1'deki özelliklere sahip kompozit malzemelerin üretimi şu şekilde olmuştur. 100/80 oranında EPR840 ve EPH875 epoxy reçine karıştırılmıştır. Bu karışım 70 OC üstünde ısıtılmış böylece matris elemanları elde edilmiştir. 50 adet tabaka E-cam epoksi kompozit, 49 adet tabaka karbon epoksi kompozit arasına rulo ile reçine uygulanarak üst üste istiflenmiştir. Kompozitin kalınlığı 12,5 mm oluncaya kadar sıcak pres altına konulmuş ve yaklaşık 0.3 MPa basınç altında sıkıştırılıp daha sonrada 120 OC' de 4 saat preste tutularak kürlendirilmiştir.

2.2. Ultrasonik hız ölçümleri

Araştırmada 5800PR ultrasonic pulse generator-receiver devic ve GW Instek GDS-2062 model 60 MHz dijital oscilloscope kullanılmıştır. Hız ölçümleri için 5 MHz Boyuna prob ve 2,25 MHz Enine problemleri kullanılmıştır. Enine ultrasonik dalga hız ölçümleri için doğrudan iletim (Transmisyon) yöntemi, boyuna ultrasonik dalga hız ölçümü için darbe-yankı (puls-eko) yöntemi kullanılmıştır. Ultrasonik hız büyüklüklerinin ölçümleri eşitlik (8) ile hesaplanmıştır.

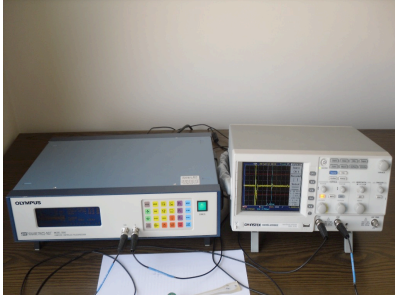
$$V = \frac{2d}{\Delta t} \quad (8)$$

Burada d malzemenin kalınlığını, Δt geçiş zamanını göstermektedir. Ultrasonik enine dalga hız değerleri hesaplanırken 2d yerine 1 d kullanılmıştır (doğrudan iletim yöntemi olduğu için). Bu hız değerlerinin ölçümleri direk

kontakt tekniği ile yapılmıştır. Yansımaları minimuma indirmek ve aynı zamanda sesin kolay iletimi için malzeme ve ultrasonik transduser arasında sıvı kuplaj maddesi uygulanır (Güzel, Oral ve İşler, 2019).

2.3. Ultrasonik hız ölçümü için kullanılan cihazlar

Hız ölçümü darbe-yankı yöntemi ve doğrudan iletim yöntemi ile yapılmıştır. Malzemelerde boyuna ve enine ultrases dalgalarının hız büyüklüklerini ölçmek için şekil 3’ de görülen düzenek kurulmuştur. Ultrasonik darbe-yankı yöntemiyle yapılan hız ölçümleri ve Archimedes prensibinden yararlanılarak ölçülen yoğunluk değerleri kullanılarak esneklik katsayıları hesaplanmıştır.



Şekil 3. Ultrasonik hız ölçümünde kullanılan düzenek.

Araştırmanın ikinci kısmında malzeme sabitlerini ölçmek için mekanik deneylerden Çekme Testi ile deneyler yapılmıştır.

2.4. Çekme testi

Bu araştırma kapsamında E-cam/elyaf/epoksi ve Karbon/elyaf/epoksi kompozitlerin elyaf yönünde ve elyaf yönüne dik doğrultuda çekme dayanımı, Young modülleri ve Poisson oranları çekme testi ile de hesaplanmıştır.

Çekme testinde hazırlanan deney örneklerinin iki ucu deney setindeki çeneler arasına sıkıştırılmaktadır. Malzemenin bir ucu sabitleştirilir diğer ucu belirli bir hızla çekilerek malzemeler gerdirilir. Gerdirme tek yön ve belirli hızda malzeme kopuncaya kadar yapılır. Bu işlem sırasında giderek artan kuvvet altında malzemenin uzama miktarları tespit edilir (Karabulut,2019; Savaşkan, 1999).

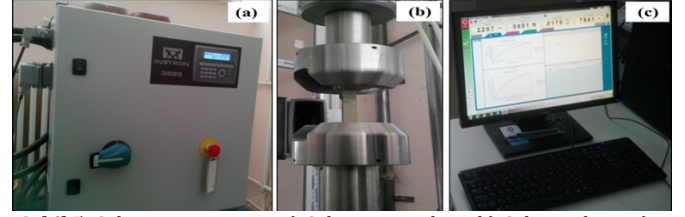
Araştırmada elyaf yönelimi x(1) yönü olarak seçilmiştir E-cam/elyaf/epoksi ve Karbon/elyaf/epoksi kompozitler x(1) yönünde dizilerek 3 mm kalınlıklı plakalar elde edilmiştir. Çekme testi ile malzemelerin çekme ve kopma mukavemetleri, Young modülleri ve Poisson oranları belirlenmiştir (Güzel, Karabulut ve Oral, 2020). Teste hazır numuneler şekil 4 de görülmektedir.



Şekil 4. Çekme testi deneyinde kullanılan çekme testi malzemeleri.

2.5. Çekme testi deneyi için kullanılan cihazlar

Çekme testi için Instron 3520 cihazı kullanılmıştır. Sistem, çekme testi cihazı Instron 3520 (Şekil 5-a), malzemelerin çekilmesi işlemi (Şekil 5-b) ve çekme testini kontrol eden ve verileri kaydeden yazılımı içeren masaüstü bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 5-c).



Şekil 5. Çekme testi sistemi: a) Çekme testi cihazı, b) Çekme işlemi, c) Yazılım yüklü bilgisayar (Güzel, Karabulut ve Oral, 2020).

3. Bulgular

Bu bölümde E-cam/epoksi ve Karbon/epoksi kompozit malzemelerin ultrasonik yöntem ile ve çekme testi ile elde edilen esneklik katsayıları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

3.1. Ultrasonik yöntem ile elde edilen değerler

E-cam elyaf katkılı epoksi kompozit ile Karbon elyaf katkılı epoksi kompozit malzemelerin ölçülen yoğunluk (ρ) değerleri, (kg m^{-3}) cinsinden Tablo 2. de sunulmuştur.

Tablo 2

Kompozit malzemelerin yoğunluk (ρ) değerleri (İşler, 2015).

Kompozitler	ρ (kg m^{-3})
E-cam/epoksi	1802.87
Karbon/epoksi	1506.07

Tablo 2’ verilerine göre yoğunluğu $1100 \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$ olan epoksi matris içerisine E-cam elyaf ilave edildiğinde yoğunluk $1802.87 \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$, karbon elyaf ilave edildiğinde ise yoğunluk $1506.07 \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$ değerlerine ulaşılmıştır.

3.2. Ultrasonik dalga hız değerleri

Her iki malzeme için ultrasonik darbe-yankı yöntemi ile ölçülen x(1), y(2) ve z(3) doğrultularındaki boyuna ultrasonik ses dalga hız değerleri (V_{11}, V_{22}, V_{33}), ve doğrudan iletim yöntemi ile ölçülen enine ultrasonik ses dalga hız değerleri (V_{12}, V_{13}, V_{23}) ve üç farklı 45° ’lik açıyla kesimden ölçülen enine ultrasonik ses dalga hız değerleri (V_{s1}, V_{s2}, V_{s3}), m s^{-1} cinsinden Tablo-3’de sunulmuştur.

Tablo 3

Malzemelerin farklı yüzeylerinden ölçülen ultrasonik ses dalgası hız değerleri.

Hız değerleri (m s^{-1})	E-cam/epoksi	Karbon/epoksi
V_{11}	4520	8674
V_{22}	3098	2898
V_{33}	2165	2490
V_{12}	1812	1694
V_{13}	1460	1662
V_{23}	1272	1299
V_{s1}	1426	1411
V_{s2}	1648	2047
V_{s3}	2253	2183

Tablo-3 verilerine göre E-cam/epoksi kompozit malzemenin x doğrultusundaki boyuna ultrasonik ses dalga hızı 4520 m s^{-1} iken y doğrultusunda 3098 m s^{-1} ve z doğrultusunda ise 2165 m s^{-1} ye düşmüştür. Karbon/epoksi kompozit için ise; x doğrultusundaki boyuna ultrases dalga

hızı 8674 m s⁻¹ iken y doğrultusunda 2898 m s⁻¹ ye ve z doğrultusunda ise 2490 m s⁻¹ ye düşmüştür. Görüldüğü gibi, her iki kompozit malzemede de boyuna ultrasonik ses dalga hızı en büyük x doğrultusunda en küçük ise z doğrultusunda çıkmıştır.

Her iki kompozit malzemede ölçülen ultrasonik dalga hızları ve yoğunluk değerleri eşitlik (6) da yerine yazılarak esneklik katsayıları hesaplanmıştır. İki malzemenin Young modülünü hesaplamak için D parametre değerleri eşitlik (7) den bulunmuştur.

Aynı şekilde malzemelerin ölçülen yoğunluk ve ultrasonik hız değerleri eşitlik (6) da yazılarak malzemelerin kayma modülü değerleri (G₁₂, G₁₃, G₂₃) hesaplanmıştır. Bu araştırmada kullanılan malzemeler ortotropik yapıda olduklarından üç farklı yönde kayma modülleri vardır.

Malzemelerin x(1), y(2), z(3) yönlerinde hesaplanan esneklik (Young) modülleri Tablo 4 'de sunulmuştur.

Tablo 4

E-cam/Epoksi kompozit ve karbon/epoksi kompozit için x (1), y (2) ve z (3) yönlerinde young modülü (E₁, E₂, E₃) Değerleri.

Kompozitler	E ₁ (GPa)	E ₂ (GPa)	E ₃ (GPa)
E-cam/epoksi	33.51	14.94	7.00
Karbon/epoksi	101.59	9.38	7.50

Tablo4 verilerine göre, E-cam/epoksi kompozit malzemenin Young modülleri x (1) doğrultusunda 33.51 GPa, x (2) doğrultusunda 14.94 GPa ve z (3) doğrultusunda ise 7.00 GPa'değrinde hesaplanmıştır. Karbon/epoksi kompozitin ise Young modülleri x (1) doğrultusunda 101.59 GPa, y (2) doğrultusunda 9.38 GPa ve z (3) doğrultusunda ise 7.50 GPa olarak hesaplanmıştır. Bu bulgulara göre, her iki kompozit malzemede de Young modülü değeri en büyük x doğrultusunda, en küçük ise z doğrultusunda çıkmıştır.

Tablo 6

E-cam Elyaf/Epoksi kompozitler için x(1) doğrultusunda elde edilen çekme testi verileri.

Deney No	Uzama (mm)	Maksimum Çekme Kuvveti (N)	Çekme Gerilmesi σ_c (Mpa)	Kopma Gerilmesi σ_k (Mpa)	Esneklik Modülü E ₁ (GPa)
1	3.55	25284	702.35	572.95	30.50
2	3.90	26948	748.58	538.54	29.65
3	4.24	27967	776.89	539.27	29.12
4	4.65	30727	853.53	660.40	28.90
5	4.62	30787	791.19	720.19	29.24
6	4.32	26884	746.80	698.11	27.21
7	4.28	29600	822.23	761.65	31.36
8	4.64	31032	862.00	776.36	28.97
9	4.00	27687	769.10	750.89	30.75
10	4.11	28644	795.67	792.02	30.59
Ort.	4.266364	28753.36	792.8973	695.2091	29.58818
Std.	0.341581	1868.226	48.71922	99.63943	1.10151
Var.	0.116678	3490267	2373.562	9928.017	1.213324

Tablo 6'da elde edilen uzamalar ve maksimum kuvvetler çekme deneyinde kullanılan bilgisayar programından alınan verilerden oluşmuştur. Diğer bulgular hesaplanarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre ortalama olarak numuneler yaklaşık 4.27 mm uzamıştır. Ortalama maksimum çekme kuvveti 28753 N olarak gerçekleşmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu çekme gerilmesi 792.90 MPa olarak ve

Kompozit malzemelerin hesaplanan Poisson oranı değerleri Tablo 5' de sunulmuştur.

Tablo 5

E-cam/Epoksi kompozit ve karbon/epoksi kompozitin poisson oranları değerleri.

Kompozitler	V ₁₂	V ₁₃	V ₂₃
E-cam/epoksi	0.17	0.50	0.46
Karbon/epoksi	0.92	0.11	0.47

Tablo 5 verilerine göre cam epoksi kompozitin en düşük poisson oranı değeri v₁₂ 0.17 ve en yüksek değeri v₁₃ 0,50 bulunmuştur. Karbon epoksi için en düşük poisson oranı v₁₃ 0,11 ve en yüksek poisson oranı değeri v₁₂ 0,92 bulunmuştur. Her iki kompozit malzeme için en düşük ve en yüksek poisson oranı değerleri farklı yönlerde bulunmuştur. Bu malzemeler farklı yönlerde farklı özellikler göstermektedir.

3.3. Çekme testi ile elde edilen değerler

E-cam elyaf/Epoksi kompozitinde x(1) elyaf doğrultusunda yapılan çekme testi verileri Tablo 6'da sunulmuştur.

kopma gerilmesi ise 695.21 MPa olarak bulunmuştur. Buradan elyaf doğrultusundaki ortalama E₁ değeri 29.59 GPa olarak hesaplanmıştır.

Karbon/epoksi kompozit örneklerinin x(1) doğrultusunda yapılan çekme testi sonuçları Tablo 7'de sunulmuştur.

Tablo 7

Karbon Elyaf/Epoksi kompozitler için x(1) doğrultusunda elde edilen çekme testi verileri.

Deney No	Uzama (mm)	Maksimum Çekme Kuvveti (N)	Çekme Gerilmesi σ_c (Mpa)	Kopma Gerilmesi σ_k (Mpa)	Esneklik Modülü E_1 (GPa)
1	4.08	57323	1592.30	1592.17	78.75
2	3.44	52987	1471.85	1421.57	81.89
3	3.05	44276	1229.88	1173.57	73.81
4	3.64	50830	1411.94	1400.34	71.92
5	2.95	41570	1154.72	1145.25	75.75
6	3.02	48664	1351.79	1351.79	79.18
7	3.30	48748	1354.11	1352.70	68.93
8	2.31	39569	1099.15	1094.11	80.66
9	3.47	51314	1425.37	1389.74	81.68
10	3.24	46845	1301.24	1290.45	69.68
Ort.	3.25	48212	1339.24	1321.17	76.23
Std.	0.47	5363.67	148.99	149.68	4.91
Var.	0.22	28773029.82	22200.16	22406.24	24.14

Tablo 7' de elde edilen uzamalar ve maksimum kuvvetler bilgisayar programından alınan verilerden oluşmaktadır. Diğer bulgular hesaplama ile elde edilmiştir. Bu verilere göre malzemeler 3.25 mm uzamıştır. Maksimum çekme kuvveti 48212 N olarak gerçekleşmiştir. Hesaplamalar ile çekme gerilmesi 1339.24 MPa ve kopma gerilmesi ise 1321.17 MPa olarak bulunmuştur. Elyaf yönündeki E_1 değerinin ortalaması 76.23 GPa hesaplanmıştır.

E-cam/Epoksi ve Karbon/Epoksi Kompozit için x ve y yönlerinde hesaplanan Esneklik Modülü (E_1 ve E_2) değerleri Tablo 8'de sunulmuştur.

Tablo 8E-cam/Epoksi ve Karbon/Epoksi kompozit için x ve y yönlerinde hesaplanan ortalama esneklik modülü (E_1 ve E_2) değerleri.

Kompozitler	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)
E-cam/Epoksi	29.59	10.82
Karbon/Epoksi	76.23	8.70

Tablo 8 verilerine, E-cam/epoksi kompozit malzemenin esneklik modülleri x yönünde 29.59 GPa y yönünde 10.82

Tablo 10

Ultrasonik yöntem ve çekme deneyi ile elde edilen esneklik katsayısı değerlerinin karşılaştırılması.

Mekanik özellikler	Çekme Deneyi Sonuçları	Ultrasonik Yöntem Sonuçları	Karşılaştırma %
E_1 (E-cam/Epoksi) GPa	29.59	33.51	88
E_2 (E-cam/Epoksi) GPa	10.82	14.94	72
ν_{12} (E-cam/Epoksi)	0.236	0.17	72
E_1 (Karbon/Epoksi) GPa	76.23	101.59	75
E_2 (Karbon/Epoksi) GPa	8.70	9.38	92
ν_{12} (Karbon/Epoksi)	0.40	0.92	43

Tablo 10 verileri incelendiğinde ultrasonik yöntemle ve çekme deneyi ile elde edilen sonuçlara göre en yakın oran %88 ile E-cam/epoksi kompozitin E_1 esneklik katsayısı değeri olmuştur. E-cam/epoksi kompozitin E_2 değeri %72 oranında yakın çıkmıştır. E-cam/epoksi kompozitin Poisson değeri (ν_{12}) olarak %72 yakınlıkta bulunmuştur. Karbon/epoksi değerleri incelendiğinde E_1 değeri %75 oranında yakın olduğu görülmektedir. En fazla yakınlık ise %92 ile Karbon/epoksi kompozit malzemenin E_2 değeri olduğu görülmektedir. Karbon/epoksi kompozit malzemenin ν_{12} (Poisson oranı) ise %43 yakın çıkmıştır. Ultrasonik yöntem ile ve çekme testi ile elde edilen sonuçlar birbirlerine uyum sağlamaktadır.

GPa hesaplanmıştır. Karbon/epoksi kompozitin ise esneklik modülleri x yönünde 76.23 GPa, y yönünde 8.70 GPa hesaplanmıştır. Bu bulgulara göre her iki kompozit malzemede de Young modülü değeri x yönünde daha büyük ve y yönünde ise daha küçük bulunmuştur.

Hesaplanan Poisson Oranı (ν_{12}) değerleri Tablo 9'da sunulmuştur.

Tablo 9

Malzemelerin çekme testi ile belirlenen poisson oranı değerleri.

Malzeme	Poisson oranı (ν_{12})
E-cam elyaf/epoksi	0.236
Karbon elyaf/ epoksi	0.40

Tablo 9 verilerine göre E-cam/epoksi kompozitlerin Poisson oranı 0.236, Karbon elyaf/epoksi kompozitlerin Poisson oranı değeri 0.40 bulunmuştur.

Ultrasonik yöntemle ve çekme deneyi elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 10'da sunulmuştur.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, E-cam epoksi ve Karbon epoksi malzemelerin ultrasonik yöntemle ve mekanik deneyle hesaplanan Young modülü ve Poisson oranları karşılaştırılmıştır.

Araştırmada öncelikle ultrasonik yöntemle veriler elde edilmiştir. Tablo 3 verilerine göre E-cam/epoksi kompozit malzemede ve Karbon/epoksi kompozit malzemede boyuna ultrasonik dalga hızı en büyük x yönünde, en küçük ise z yönünde bulunmuştur. Bu araştırma bulgusuna benzer olarak Wrobel ve Pawlak (2006) araştırmalarında Cam elyaf

oranlarına bağlı olarak kompozitlerdeki ultrasonik hız değerlerinin değiştiğini belirlemişlerdir.

Araştırmada Tablo-4 verilerine göre, E-cam/epoksi kompozit malzemenin Young modülleri ve Karbon/epoksi kompozit malzemenin Young modülleri incelendiğinde her iki kompozit malzemede de Young modülü değeri en büyük x yönünde en küçük ise z yönünde çıkmıştır.

Araştırmada elde edilen mekanik özelliklerden bir diğeri Poisson oranıdır. Tablo 5 verilerine göre cam epoksi kompozitin ve karbon epoksi kompozitin en düşük poisson oranı değerleri ve en yüksek poisson değerleri farklı yönlerde bulunmuştur. Bu malzemelerin farklı yönlerde farklı özellikler gösterdiği söylenebilir.

Araştırmada daha sonra veriler çekme testi deneyi ile elde edilmiştir. Cam epoksi ve karbon epoksi kompozitlerin çekme testi ile elde edilen esneklik katsayıları incelendiğinde (Tablo.8) her iki kompozit türünde de x(1) doğrultusunda ölçülen Young modülü (E_1) değerleri (29.59 GPa ve 76.23 GPa), y(2) doğrultusunda ölçülen Young modülü (E_2) değerlerinden (10.82 GPa ve 8.70 GPa) daha yüksek çıkmıştır. Yani fiber yönünde Young modülü büyük değer almış elyaf yönüne dik yönde ise küçük değer almıştır. Bu sonuca göre Young modülü değerlerinin elyaf yönelimine göre değiştiği söylenebilir.

Bu araştırmadan elde edilen sonuçlar aynı malzemelerde Al-Qrimli ve diğ. (2015) tarafından yapılan çekme testi ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. Al-Qrimli ve diğ. (2015), karbon elyaf epoksinin Young modülü (E_1) değerini 67 GPa, (E_2) değerini 7.60 GPa, bulmuşlardır.

Alan yazında bu konuda yapılan bir diğeri araştırmada Song (2015), Karbon/cam fiber ve Karbon/aramid fiberlerin değişik dizilimlerini kullanarak ürettiği kompozitlerin çekme deneyindeki özelliklerini araştırmıştır. Kompozitlerin fiber dizilimlerinin farklı olmasının, malzeme özelliklerini etkilediğini ortaya koymuştur.

Araştırmanın en önemli sonuçlarından olan ultrasonik yöntemle ve çekme testi ile elde edilen esneklik katsayılarının karşılaştırma sonuçlarıdır. Tablo. 10 verilerine göre E-cam/Epoksi malzemelerde elyaf yönüne paralel Young modülü E_1 için %88'lik bir uyum olduğu görülmektedir. Elyaf yönüne dik Young modülü E_2 için bu oran %72 olmuştur. Karbon/Epoksi malzemelerde ise elyaf yönüne paralel esneklik modülü E_1 'de %75'lik bir uyum olmuştur. Elyaf yönüne dik E_2 için %92'lik bir uyum elde edilmiştir. Çekme testi ile elde edilen E-cam/Epoksi Poisson oranı değeri ν_{12} 0.236, ultrasonik yöntemle elde edilen E-cam/Epoksi Poisson değeri ν_{12} 0.17 bulunmuştur benzerlik oranını %72' dir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Karbon/Epoksi kompozitin Poisson oranı hariç diğeri elde edilen sonuçlar ultrasonik yöntemle elde edilen sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Karbon/Epoksi kompozitin Poisson oranının uyumunun düşük çıkmasının Karbon/Epoksi kompozitin fiber diziliminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Araştırmada ultrasonik yöntem ile ölçülen değerler ile çekme testi ile ölçülen değerler arasında ortaya çıkan az bir farklılığın nedeninin malzemelerin üretilmesi sürecindeki şartlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kompozitlerin üretilmesi esnasında polimer kürleştiği için kürleşmeye bağlı mekanik özelliklerde farklılıkların ortaya çıkabileceği söylenebilir.

Alan yazında bu araştırma bulguları ile benzer bulguya ulaşan araştırmalar mevcuttur. Mistou ve diğ. (1999) yaptıkları araştırmada çekme testi ve ultrasonik yöntemle belirlenen cam fiber kompozit malzemelerin esneklik özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Her iki yöntemle yapılan ölçümlerin karşılaştırılmasında sonuçların

uyumlu olduğu ultrasonik dalgaların kullanımının güvenilir sonuçlar verdiği ileri sürülmüştür.

Bir diğeri araştırmada Grimberg ve diğ. (2010), ultrasonik yöntem kullanarak karbon fiber takviyeli plastiğin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen değerlerin elektromanyetik testler ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) kullanılarak belirlenen değerlerle uyum gösterdiğini belirlemişlerdir.

Benzer şekilde Adamowski ve diğ. (2008), kompozit malzemelerin esneklik sabitlerinin iletim yoluyla belirlenmesinde geniş diyaframlı (aperture) bir ultrasonik alıcının kullanımını incelemişlerdir. Geniş diyaframlı PVDF alıcıyla esneklik sabit ölçümünün sonuçları, çekme testiyle elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum göstermiştir.

Mekanik testlerle esneklik katsayılarının hesaplanması zordur. Ayrıca mekanik testlerin pahalı ve karmaşık test aletleri gerektirmesi, testlerin uzun süre alması gibi birçok olumsuzluğu bulunmaktadır. Ancak tahribatsız muayene metodu olan ultrasonik metotla, esneklik katsayılarının belirlenmesi için sadece malzemenin ultrasonik hızlarının ölçülmesi ve yoğunluk değerinin bilinmesi yeterlidir. Böylece malzemenin esneklik katsayıları kolayca hesaplanabilmektedir. Ayrıca ultrasonik yöntemde deney süresi kısa olduğu için de en pratik yöntemdir.

Sonuç olarak daha ucuz ve kolay ve aynı zamanda da tahribatsız yöntem olan ultrasonik yöntemle malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi tahribatlı ve daha zahmetli yöntem olan ve aynı zamanda malzemeye de zarar veren çekme testi yerine kullanılabilir.

Kaynaklar

- Abi E (2007). *Yapı Seramiklerinde Ultrases Geçim Hızı ile Malzeme Parametreleri İlişkisinin İncelenmesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi Afyonkarahisar.
- Adamowski JC, Andrade MA, Perez N and Buiochi F (2008). A large aperture ultrasonic receiver for through transmission determination of elastic constants of composite materials. *International Ultrasonics Symposium Proceedings*. 02-05 November. New York: IEEE Press, 1524-1527.
- AL-Qrimli HF, Mahdi FA and Ismail FB (2015). Carbon/epoxy woven composite experimental and numerical simulation to predict tensile performance. *Advances in Materials Science*, 4(2), 33-41.
- Ataş E (2000). *TM Al-SiC Kompozitlerin Mikroyapı Özelliklerinin Ultrasonik Tekniklerle Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Berke M and Hoppenkamps U (1992). Practical training with digital ultrasonic instruments. Krautkrämer Training System, Part 4, 3rd Edition.
- Beköz N (2006). *Ultrasonik Yöntemde Kaynak Hatalarının Optimum Test Parametrelerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Deniz A (2005). *Alümina Seramiklerinde Tanecik Boyutunun Ultrases ile Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Güleç Ş (1980). *Malzeme Ders Notları*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi.
- Güzel H (1996). *Transduser Tasarımı ve Sıvı Gıdalarda Ultrasonik Hız Ölçümleri*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Güzel H, Oral İ and İşler H (2019). *Measurement of the elastic properties of orthotropic materials by ultrasonic method*.

- Science and Mathematics Research Papers, Chapter 4, Gece kitablığı.
- Güzel H, Karabulut M, and Oral İ (2020). *Determining Elastic Coefficients of Composite Materials by Mechanical Methods*. Multidisciplinary Studies on Recent Advances in Science and Engineering –Experimental and Theoretical Chapter 2, İksad Yayınevi.
- Grimberg R, Savin A, Steigman R, Bruna A, Barsnesco PD and Salavastru DP (2010). Determination of CFRP's mechanical properties using ultrasound methods. *5th International Workshop NDT in Progress, 2009 October 12-14, Prague: CD-ROM*.
- İşçi C (1978). Hekzagonal Kristallerin Esneklik Özellikleri. *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, Seri-A, 2 (3), 279-299*.
- İşler H (2015). *Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerin Esneklik Katsayılarının Ultrasonik Ölçümü*, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Jones RM (1998). *Mechanics of Composite Materials* (2nd Edition). Philadelphia: Taylor & Francis, Inc.
- Karabulut M (2019). *Ultrasonik Yöntemle Belirlenen Malzeme Sabitlerinin Mekanik Deneylerle Doğrulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kaya D ve Kılınc S (2008). Kompozit Malzemelerin Kayma Testi İçin Aparat Tasarımı, İmalatı Ve Kayma Gerilmesi Analizi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Kökdemir E (2007). *Alaşımsız Yapı Çeliği Levhalarında Kaynak Dikişlerinin Ultrasonik Muayenesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lee SC and Suen JM (1990). Ultrasonic nondestructive Evaluation of matrix structures and nodularity in cast irons, *Metallurgical Transaction A*, 20, 2399- 2407.
- Mallick PK (1993). *Fiber Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design (Second Edition)*. New York: Marcel Dekker Incorporated.
- Mistou S, Karama M, Guerjouma REL, Ducret D, Faye JP and Lorrain B (1999). Comparative study on the determination of the elastic properties of composite materials by tensile tests and ultrasound measurement. *International Committee on Composite Materials-12, July 05-09, Paris: CD-ROM*.
- Okkay H (2007). *Selülozik Atıkların Ultrasonik Ön İşlenmesi ve Mikrodalga Reaktörde Hidrolizi*, Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Oral İ (2011). *Çeşitli Polifonksiyonel Gruplu Modifiye Polistirenler ile Epoksi Reçinelerin Sentezi ve Bunlardaki Ultrases Hızlarının Ölçülmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Savaşkan T (1999). *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. Derya Kitabevi, Trabzon.
- Song JH (2015). Pairing effect and tensile properties of laminated high-performance hybrid composites prepared using carbon/glass and carbon/aramid fibers. *Composites Part B: Engineering*, 79, 61-66.
- Tatar A (2011). *Tabakalı Ortotropik Silindirik Bir Kabuk ile Dikdörtgen Bir Plakanın Birlikte Titreşim Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tuncel, S. (1987). *Ultrasonik Muayene Transduserleri Proje Sonuç Raporu*. Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Malzeme Araştırma Bölümü. Gebze.
- Wrobel G and Pawlak S (2006). Ultrasonic evaluation of the fiber content in glass/epoxy composites. *Journal Of Achievements In Materials And Manufacturing Engineering*. 18, 1-2.
- Yılmaz M ve Altıntaş S (1997). Al-sicp kompozitinin ısı çevrim koşulu altında davranışının teorik ve deneysel incelenmesi. *9. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi. 721-726. İstanbul*.

Phase modulation of MoO₂ -MoO₃ nanostructured thin films through W-Doping; utilizing UV photodetection and gas sensing applications

Shrouk. E. Zaki ^{a,1,3}, Mustafa Buyukharman ^{b,1,2}, Mohamed A. Basyooni ^{c,1,3}, Arife Efe Görmez ^{d,4}, Ayşegül Sezgin ^{e,1}, Yasin Ramazan Eker ^{f,5}, Mücahit Yılmaz ^{g,1,*}

¹ Department of Nanoscience and Nanoengineering, Institute of Science and Technology, Necmettin Erbakan University, Konya, 42090, Turkey

² Department of Physics, Faculty of Science, Istanbul University, Istanbul 34134, Turkey

³ Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Graduate School of Applied and Natural Science, Selçuk University, Konya 42030, Turkey

⁴ Department of Nanoscience and Nanoengineering, Institute of Science and Technology, Ataturk University, Erzurum 25240, Turkey

⁵ Department of Metallurgy and Material Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Necmettin Erbakan University, Konya 42060, Turkey

ARTICLE INFO

Article History

Received 19 February 2022

Revised 15 April 2022

Accepted 16 April 2022

Keywords

Photodetector

Gas sensor

Thin-film

Metal oxide

Semiconductor

Nanostructure

ABSTRACT

Gas sensing properties of metal oxide semiconductors draw high attention due to their simple fabricating methods, and low cost, chemical, and physical properties. In general, a high bandgap (>2 eV) can cause them to react in the UV region through the electromagnetic spectrum. Controlling the UV-photodetection and gas sensing ability of MoO₂-MoO₃ thin film through tungsten (W) doping of different ratios have been reported here. The preparation of these films was grown using a reactive magnetron sputtering system with different power sputtering of W-content. The bandgap calculations showed that the samples have a wide bandgap value. A small particle size of 8nm was observed through high W doping concentration which enhanced these materials toward high efficient gas sensing and UV photodetector applications. The UV optical sensor exhibits a high responsivity value of 2500A/W and an external quantum efficiency (EQE) value of 5x10⁹ at 365nm. Also, an increase in the photocurrent gain value with increasing the W amount with a maximum value of 0.13, while a photocurrent of 1mA was observed. On the other hand, a fast-response/recovery time-based CO₂ gas sensor of less than 10 sec was observed. The thin-film sensors showed well-defined adsorption and desorption kinetics in a CO₂ environment with a p-type chemisorption behavior.

Araştırma Makalesi

MoO₂-MoO₃ nanoyapılı ince filmlerin W-Doping yoluyla faz modülasyonu; UV foto ve gaz algılama uygulamalarını kullanma

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 19 Şubat 2022

Revizyon 15 Nisan 2022

Kabul 16 Nisan 2022

Anahtar Kelimeler

Fotodetektör

Gaz sensörü

İnce tabaka

Metal oksit

Yarı iletken

Nanoyapı

ÖZ

Metal oksit yarı iletkenlerin gaz algılama özellikleri, basit üretim yöntemleri ve düşük maliyeti, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Genel olarak, yüksek bir bant aralığı (>2 eV), elektromanyetik spektrum yoluyla UV bölgesinde reaksiyona girmelerine neden olabilir. Farklı oranlarda tungsten (W) dopingi yoluyla MoO₂-MoO₃ ince filmin UV foto algılama ve gaz algılama yeteneğinin kontrol edilmesi burada rapor edilmiştir. Bu filmlerin hazırlanması, W içeriğinin farklı güç püskürtmeli reaktif magnetron püskürtme sistemi kullanılarak büyütüldü. Bant aralığı hesaplamaları, örneklerin geniş bir bant aralığı değerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu malzemeleri yüksek verimli gaz algılama ve UV fotodetektör uygulamalarına doğru geliştiren yüksek W katkı konsantrasyonu yoluyla 8 nm'lik küçük bir parçacık boyutu gözlemlendi. UV optik sensör, 365nm'de 2500A/W'lik yüksek bir duyarlılık değeri ve 5x10⁹'luk bir harici kuantum verimliliği (EQE) değeri sergiler. Ayrıca, 1mA'lık bir fotoakım olurken, maksimum 0.13 değerinde W miktarı arttıkça fotoakım kazanç değerinde bir artış gözlemlendi. Öte yandan, 10 saniyeden kısa bir hızlı yanıt/kurtarma süresine dayalı CO₂ gaz sensörü gözlemlendi. İnce film sensörleri, p-tipi kimyasal adsorpsiyon davranışına sahip bir CO₂ ortamında iyi tanımlanmış adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiği gösterdi.

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: mucahityilmaz@erbakan.edu.tr (M. Yılmaz), shrouk.e.zaki@gmail.com (S. E. Zaki), mbykharman@gmail.com (M. Buyukharman), m.a.basyooni@gmail.com (M. A. Basyooni), arife_90@hotmail.com (A. E. Görmez), aysegul14761@gmail.com (A. Sezgin), yeker@erbakan.edu.tr (Y. Eker)

^a ORCID: 0000-0002-5097-1070, ^b ORCID: 0000-0002-9111-0904, ^c ORCID: 0000-0001-8473-8253, ^d ORCID: 0000-0001-6134-7487, ^e ORCID: 0000-0003-3933-4748, ^f ORCID: 0000-0001-7395-4364, ^g ORCID: 0000-0002-3387-5095

1. Introduction

Metal oxide semiconductors (MOSs) sensors, a type of thin-film sensor that changes resistance depending on the chemical environment (chemo-resistive sensor), have recently achieved high sensitivity levels, indicating that they could be used for both indoor and outdoor gas detection applications (M. A. Basyooni, Zaki, et al., 2020). Owing to the reliable sensitivity, low cost, low production, simplicity, and the gas detectivity, the MOSs nanostructures such as WO_3 (Jung et al., 2020; Zeb et al., 2019), MoO_3 (M. A. Basyooni, Zaki, et al., 2020), ZnO (Akdağ et al., 2016), Nb_2O_3 (Boström et al., 2004), SnO_2 (Haider et al., 2013; Shaban et al., 2014, 2015), Fe_2O_3 (Bashiri et al., 2020) and In_2O_3 (Ma et al., 2019) are widely implemented. Among them, MoO_3 and WO_3 are reported to have promising electrical and optical properties for various applications such as solar cells, gas sensing (Z. Wei et al., 2018) smart windows application (Bin Li et al., 2019), display devices (Yeh et al., 2018), energy storage devices (Xu et al., 2019), electrodes (Yue et al., 2020), perovskite solar cells (B. S. Kim et al., 2015) and transistors (Sun et al., 2010), and also it is very common to use as sensing layer (Mohamed et al., 2019).

CO_2 has recently emerged as the most significant greenhouse gas contributing to global warming and climate change. The detection of CO_2 , which is a blackdamp, is also critical. Because of their advantages for CO_2 detection, MOS-based detection devices are one of the most promising gas sensors (Juang & Chen, 2020). Studies for sensitive and fast-response gas sensors for the detection of toxic and greenhouse gases received high attention. Also, CO_2 gas detection is important in different applications such as fire/air detection, food quality control, industrial processes, and medical diagnostics (Juang & Chen, 2020). Researchers reported on several CO_2 gas sensors that are MOS-based such as ZnO (Çolak & Karaköse, 2019; Ghosh et al., 2019), CuO (N. Bin Tanvir et al., 2015; N. B. Tanvir et al., 2017), and SnO_2 (Hsu et al., 2020). Gas sensors and photodetectors based on MOSs are widely studied by many authors. Among many transition metal oxides, Molybdenum oxide (MoO_3) is a wide bandgap semiconductor that implements high permission for gas sensor optoelectronic devices due to its controllable production, low cost, and fast response (Jiang et al., 2019). For instance, in previous studies, MoO_3 is sensitive to different gases such as SO_2 , H_2S (Çiftyürek et al., 2016), ethanol (T. Li et al., 2015; Mo et al., 2020; Touihri et al., 2017), H_2 (Shafieyan et al., 2019; S. Yang et al., 2019), and triethylamine (He et al., 2019; Q. Wei et al., 2019), NO_2 (Mane & Moholkar, 2018), H_2O_2 (Bo Li et al., 2019), and CO_2 (M. A. Basyooni, Zaki, et al., 2020).

On the other hand, MoO_3 is important in photoelectric devices and their applications because of its optoelectronic and electrical properties. J. Kim *et al.*, studied the photodetector behavior of MoO_3/Si heterojunction under the infrared (IR) illumination with a fast response of 72.32ms and recovery time of 68.15ms. (Park et al., 2018). While, in a study by Q. Zheng *et al.*, the MoO_3 -based flexible ultraviolet photodetector has been implemented with a high on/off switching ratio over two orders, a response time of less than 1sec, and high responsivity of 183 mA W^{-1} (Zheng et al., 2015). Moreover, many studies have been reported before (Lee et al., 2019; Pal et al., 2020; Zhao et al., 2015). The addition of specific extrinsic elements to MOS will affect many properties such as surface activity, electron mobility, defect and grain size,... etc. Among these additives, the W element draws great attention. Results of a study conducted by G. Lu *et al.*, showed a gas sensing performance of W doping

NiO is approximately 139 times higher than pristine NiO (Wang et al., 2015). P. Song *et al.*, reported high trimethylamine sensing performances towards W doped MoO_3 developed (Z. Li et al., 2017).

We used W doping to investigate the effect of MoO_2 and MoO_3 ratios. Controlling the O_2 concentrations during the sputtering process was used to accomplish this. The major goal of this work was to understand the main role of the crucial amount of O_2 and Mo through the deposited thin films utilizing XRD - Rietveld refinement analysis using the Fullproof tool. This work shows structural, morphology, topography, and optical characterizations of Mo-O through different concentrations of 0, 20, and 40% of W-doped. By focusing on the behavior of W on MoO_2 - MoO_3 lattice, gas sensing applications, the direct optoelectronic behavior, bandgap calculations, and UV photodetector have been examined.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of W doped Mo-O thin film

W-doped MoO_2 - MoO_3 composite nanostructured thin films of 0, 20, and 40 % that denoted by W_0 , W_2 , and W_4 , respectively. The deposition process was conducted by using a magnetron sputtering system (3M1T VAKSIS MİDAS) based on 99.9% high purity Mo and W targets. Carrier gas of Argon (Ar) and reactive gas of Oxygen (O_2) are used to control the deposition of the oxide thin films. Under a vacuum condition of 3×10^{-7} Torr, the sputtering temperature of 400°C , sputtering time of 90 min, the working pressure of 5×10^{-3} Torr, and different W power intensity, the W-doped MoO_3 - MoO_2 formed. A gas flow meter was used to control the flow of O_2 and Ar gas. Fused silica and FTO on glass substrates are cleaned for 15 minutes in acetone and IPA in the ultrasonic bath, then rinsed with DI water and dried with N_2 gas.

2.2 Characterization techniques

The structural and crystal characterizations were done by the APD2000 X-ray diffractometer, using $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$) in the scanning range of 10 - 90° with 0.01° step. The recorded XRD data are analyzed using Fullproof Suite software based on the Rietveld structure refinements program of MoO_3 thin films [45]. Then, the calculated structure was visualized in a 3D view using VESTA software. Renishaw inVia confocal Raman spectroscopy system and TSCANMAIA3 XMU model were used for Raman and scanning electron microscopy (SEM) measurements, respectively. Raman measurements were conducted with a 532 nm laser beam. Quantitative analysis of the elements was carried out with Oxford 50Xmax by energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. The surface topography and thickness of films were taken using Park XE6 Atomic Force Microscopy (AFM). The transmission (T) and absorption (A) spectrums were taken using Shimadzu UV-VIS Spectrophotometer. The bandgap (E_g) of the deposited thin films was calculated using the Tauc equation. The electrical, optoelectronic, and gas sensing measurements were measured based on Keithley SourceMeter with the help of a UV light source that emits 365 nm. Our previous studies show the details of the gas sensing measurement system (M. A. Basyooni, Eker, et al., 2020; M. A. Basyooni, Zaki, et al., 2020; M. A. M. A. Basyooni et al., 2017; Görmez et al., 2020; Zaki et al., 2019).

3. Results and Discussions

3.1. Structural properties

The XRD patterns of W_0 , W_2 , and W_4 samples are shown in Fig. 1, 2, and 3. As shown in Fig. 1 and 2, a low concentration of W content contributes to the high crystallinity of the MoO_2 - MoO_3 . However, the amorphous peak in Fig. 3 for W_4 thin film could be due to a higher concentration of W. This phenomenon may get raised by the fact that the enthalpy of Mo-O (560.2 ± 20.9 kJ/mol) is lower than that of the enthalpy of W-O (672.0 ± 41.8 kJ / mol), which means that Mo requires less energy to form a compound with oxygen ("CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press: Boca Raton, FL. 2000. 2556 Pp. \$129.95. ISBN 0-8493-0481-4," 2000). Due to the importance of oxygen vacancy calculations and refinement analysis in transition metal oxides, the XRD Rietveld refinement structure of W_0 , W_2 , and W_4 thin films

are calculated and plotted as in Fig. 1, 2, and 3. For the W_0 thin film, the R-factors; R_{wp} , R_{exp} , and χ^2 are equal to 7.52, 3.26, and 5.31, respectively. The distribution of the unit cell and atoms of W_0 are plotted and depicted in Fig. 1 (b) and summarized in Table 1.

Table 1
Unit cell parameters of W_0 , W_2 , and W_4 thin films.

Sample	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
W_0	WO_3	-	-	-	-	-	-
	MoO_2	9.788	8.604	4.714	90.00	90.00	90.00
	MoO_3	15.309	3.719	3.976	90.00	90.00	90.00
W_2	WO_3	18.272	3.818	14.070	90.00	115.02	90.00
	MoO_2	9.828	8.639	4.677	90.00	90.00	90.00
	MoO_3	15.249	3.716	3.978	90.00	90.00	90.00
W_4	WO_3	18.508	3.759	14.033	90.00	115.21	90.00
	MoO_2	9.198	8.591	4.809	90.00	90.00	90.00
	MoO_3	14.884	3.778	4.035	90.00	90.00	90.00

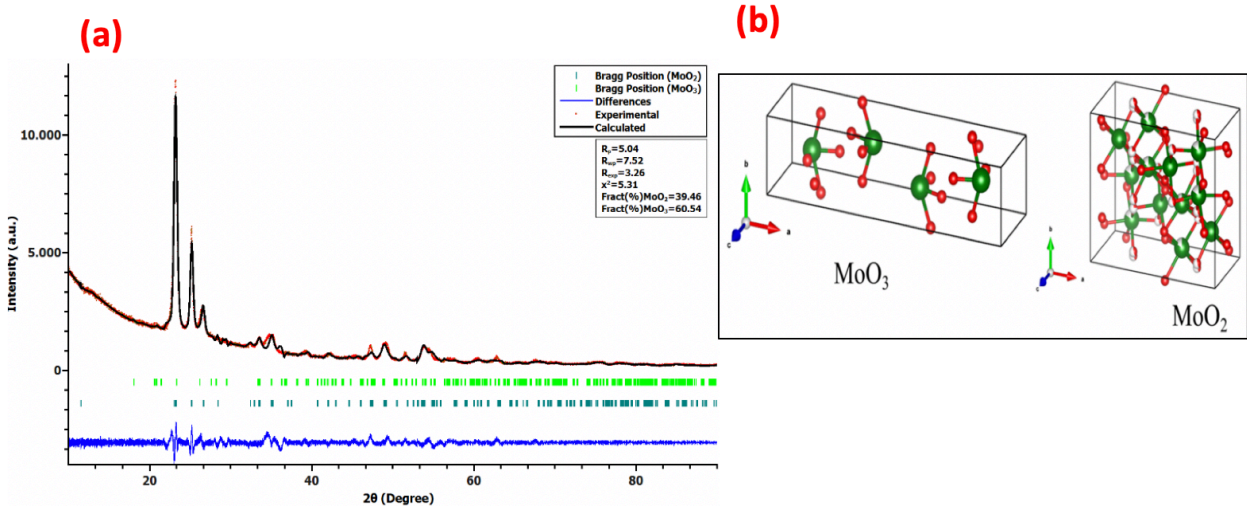


Figure 1. (a) and (b) show the XRD Rietveld structure refinement pattern and the unit cells of W_0 -doped MoO_3 thin film, respectively.

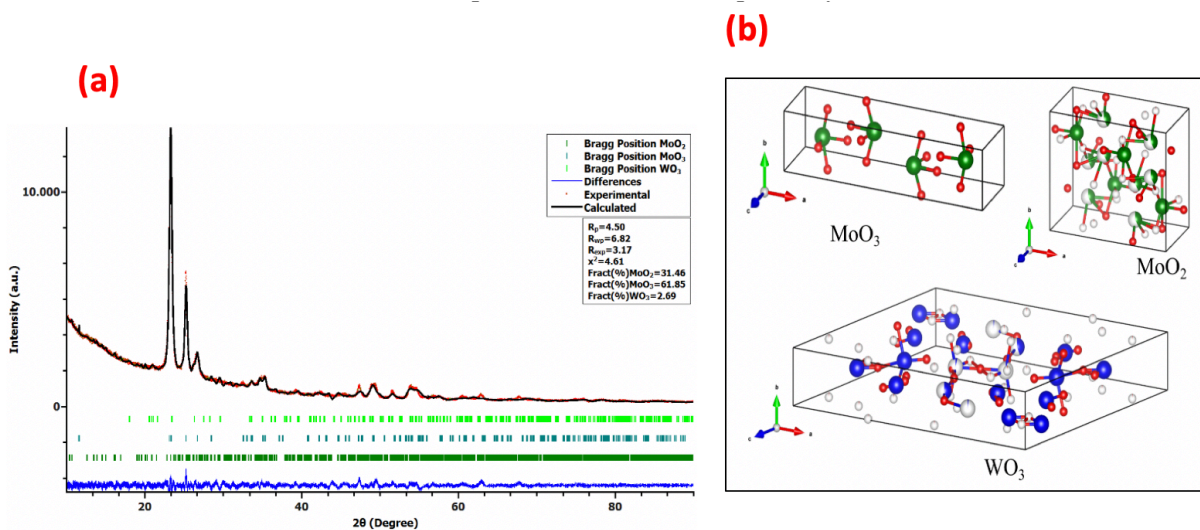


Figure 2. (a) and (b) show the XRD Rietveld structure refinement pattern and the unit cells of W_2 -doped $Mo-O$ thin film, respectively.

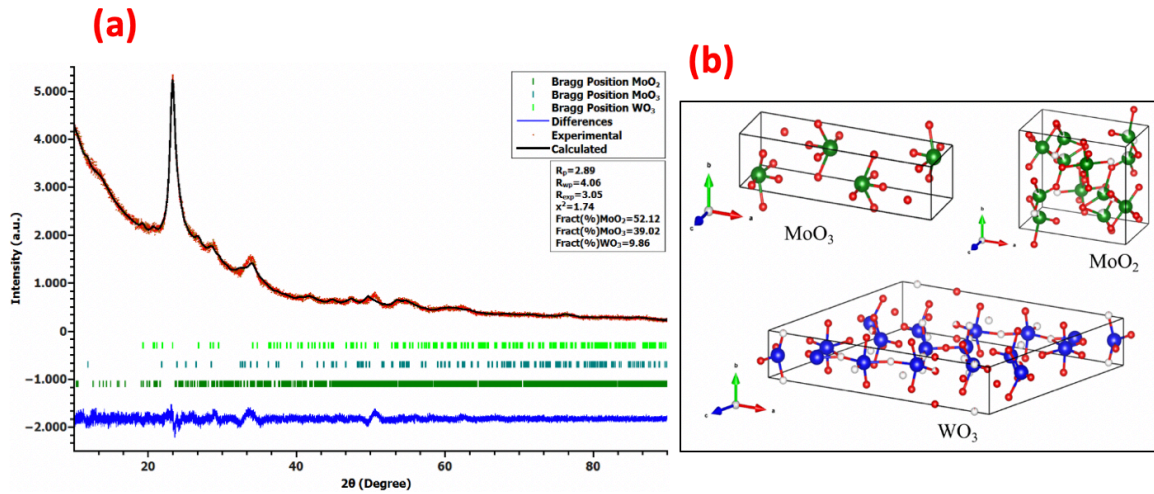


Figure 3. (a) and (b) show the XRD Rietveld structure refinement pattern and the unit cells of W₄-doped Mo-O thin film, respectively.

Table 2 also shows the W₀ sample's lattice characteristics, Mo-O₂ content, and phase percentages. The Rietveld structure refinements produced from XRD data and unit cells of the thin film structure are shown in Figures 1, 2, and 3. In the MoO₂ phase, W₀ had a crystal structure of 39.46 %, and in the MoO₃ phase, it had a crystal structure of 60.54%. R-factors of refined structures of samples show a decrease with an increase in the W doping concentration as shown in Fig. 1(a), 2(a), and 3(a). Both R factors and χ^2 values show that the refinement processes of samples are within acceptable limits. The percentage of MoO₂, MoO₃, and WO₃ structures are calculated based on XRD Rietveld refinement

and indicated in Table 2 as 31.46%, 61.85%, and 2.69%, respectively. With the increase in W doping amount, an increase in the amount of MoO₂ in the structure was observed. The W-O compound formed in the structure is not exactly WO₃, but it is more suitable for the WO_{2.72} structure which is one of the sub-oxides of the W-O system. The unit cells of the Mo-O and W-O structures drawn from the VESTA program and whose parameters are derived from the Rietveld analysis are shown in Fig. 1(b), 2(b), and 3(b). Unit cell parameters for MoO₂, MoO₃, and WO₃ structure are indicated in Table 1, amount and phase percentage of W, Mo, and O₂ are shown in Table 2.

Table 2
Shows the XRD Rietveld refinement structure analysis of W₀, W₂, and W₄ thin films.

Sample	Phase	Amount of W	Amount of Mo	Amount of O ₂	Ratio of O/W - O/Mo	Percent (%)
W ₀	WO ₃	-	-	-	-	-
	MoO ₂	-	1.837	3.836	2.088	39.46
	MoO ₃	-	1	3.012	3.012	60.54
W ₂	WO ₃	7.114	-	21.106	2.967	2.69
	MoO ₂	-	1.816	3.767	2.074	31.46
	MoO ₃	-	1.00	3.010	3.010	61.85
W ₄	WO ₃	9.00	-	26.69	2.970	9.86
	MoO ₂	-	1.837	3.765	2.049	52.12
	MoO ₃	-	1.00	3.016	3.016	38.02

Table 3
Shows the crystallite size of W₀, W₂, and W₄ thin films.

Sample	FWHM(°)	2θ(°)	Crystallite Size(nm)
W ₀	0.34422	23.25658	24.630
W ₂	0.35396	23.31281	23.954
W ₄	0.97084	23.35093	8.734

In comparison to the W₂ thin film, the MoO₂ phase grows as the number of W increases, whereas the MoO₃ phase decreases. Estimating crystallite size is calculated using the

Scherrer equation (Ingham & Toney, 2013; Patterson, 1939; Zsigmondy & Scherrer, 1912) and shown in Table 3 for W₀, W₂, and W₄ thin films. The crystalline size of W₀ and W₂ thin films did not show a big difference. While for W₄, a sharp decrease in the crystalline size of 8.73nm was observed. XRD data showed that with the introduction of W into the structure, amorphization has also started in the film structure because the crystallization temperature of WO₃ is high.

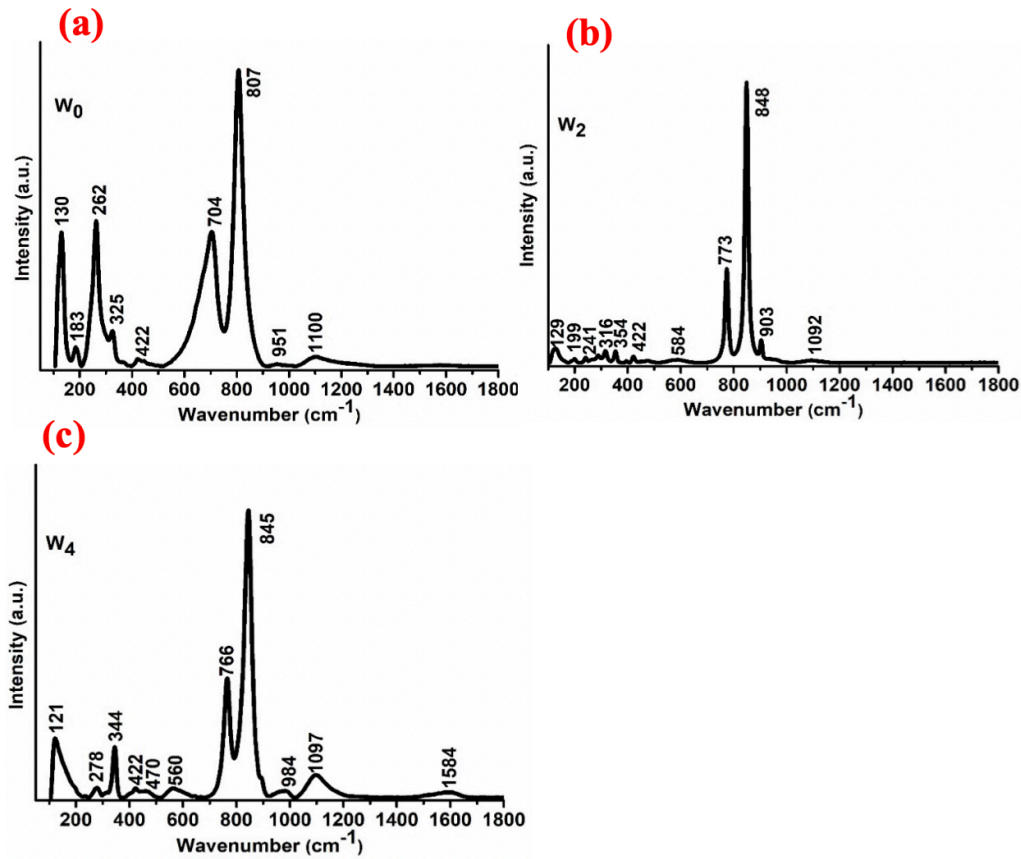


Figure 4. (a), (b), and (c) shows Raman spectra of W₀, W₂, and W₄ doped Mo-O thin films, respectively.

The calculated crystallite sizes belong to the crystallized part of the structure and do not include the amorphous part. Raman spectra of W₀, W₂, and W₄ samples are shown in Fig. 4 (a), (b) and (c), respectively. The main Raman is attributed to peaks at 770 cm⁻¹ to the stretching modes in the monoclinic WO₃ in W₂ and W₄ thin films (Gurlo et al., 2004; Y. S. Kim et al., 2008). The main Raman peaks at 807, 845, and 845 cm⁻¹ are contributed to the stretching mode of the Mo-O bond.

3.2. Morphological and surface characterizations

SEM was used to characterize the morphology of the W₀, W₂, and W₄ samples, as shown in Fig. 5. An uneven nanosheet with significant particle size may be seen in the W₀ thin film. More regular structures emerged as the amount of W grew. While, for W₂ thin film, there was a mixture of nanosheets and nanorods, but for W₄ a shape like nanorods with a smooth surface and small crystallite size was observed. We thought also that the amount of W plays a meaningful role in the surface morphology of W₀, W₂, and W₄ thin films by controlling the amount of MoO₂. Elemental analyzes and distributions of W₀, W₂, and W₄ thin films grown on the Si substrate were performed using EDX spectroscopy as shown in Fig. 6. The quantitative elemental analysis was summarized in Table 4. As seen in EDX results, it was determined that W was homogeneously distributed in the Mo-O matrix. Fig. 7 shows the AFM images, where the surface roughness was decreased from W₀ to W₄. The high roughness and sharpness surface was owing to W₄ thin film which supports the high gas adsorption and optical sensing ability.

Table 4

Shows the quantitative analyses, weight, and atomic ratios in percentages for O (K series), W (L series), and Mo (L series) in W₀, W₂, and W₄ thin films.

Element	Thin Films			
	W ₀	W ₂	W ₄	
O (K series)	Weight%	75.97	76.68	77.14
	Atomic%	94.99	95.30	95.97
W (L series)	Weight%	0.00	1.38	7.23
	Atomic%	0.00	0.15	0.78
Mo (L series)	Weight%	24.03	21.95	15.64
	Atomic%	5.01	4.55	3.24

3.3. Optical properties

Optical properties calculations are important to study the film transmission (T) and absorbance (A) spectra. T and A spectra of the W₀, W₂, and W₄ thin films on a clean glass were conducted in the range of 300 to 1000 nm (Rodríguez-Carvajal, 1993). Fig. 8 (a) and (b) show the spectra of A and T, respectively. At 460 nm, a high transmission value of 97% was belonging to the W₄ thin film. In addition, W₀ and W₂ thin films show sharp edges of the basic absorption band close to $\lambda = 400\text{nm}$, while no peak was observed for the W₄ thin film. A slight blue shift in the optical absorption curve was observed by injecting W into the Mo-O₂ lattice which may relate to the electron transfer between Mo⁵⁺ and W⁶⁺ ions are being due to the electron gap transfer between Mo⁵⁺ and W⁶⁺ ions and to the quantum electron confinement in Mo. This result suggested that the absorption band in W₂ and W₄ thin film results from the discontinuous transfer of electrons (Hiruta et al., 1984; Schirmer et al., 1977).

The optical bandgap of the Mo-O compound can be changed by changing the W ratio, which affects photodetection and gas sensing ability (Taurino et al., 2003). To optical properties of these thin films, the optical bandgaps are calculated as below (Görmez et al., 2020). The optical absorption theory can be calculated from the equation with the association between the coefficient of absorption (α) and the photon energy ($h\nu$): $\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^x}{h\nu}$, where α can be calculated from the spectrum of transmission using $\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ and B, E_g , h and x are a constant, the optical bandgap, the Planck's constant and 0.5 for the directly allowed

transitions while For indirect transitions, the x value is taken as 2, which also applies to the materials we investigate, respectively. The photon's energy is related to the direct bandgap E_g by the equation: $(\alpha h\nu)^2 (h\nu - E_g)$. The E_g values were computed and plotted by extrapolating the linear component of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ at $\alpha=0$. It is possible to obtain the E_g by extrapolating the linear component of the plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ to $\alpha=0$. Fig. 9 (a), (b), and (c) display the computed band gaps of W0, W2 and W4 thin films. The bandgap of W0, W2 and W4 thin films was measured as 3.62, 3.31, and 3.97 eV, respectively.

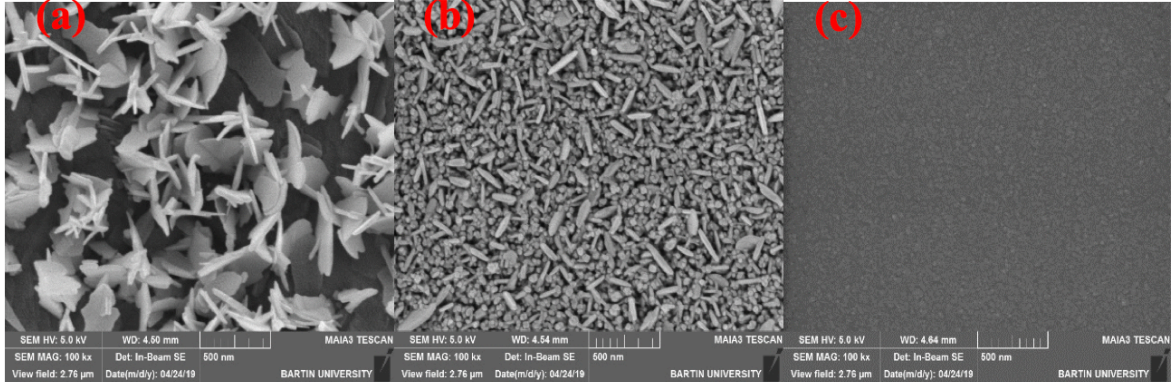


Figure 5. (a), (b), and (c) show SEM images of W₀, W₂, and W₄ doped Mo-O thin films, respectively.

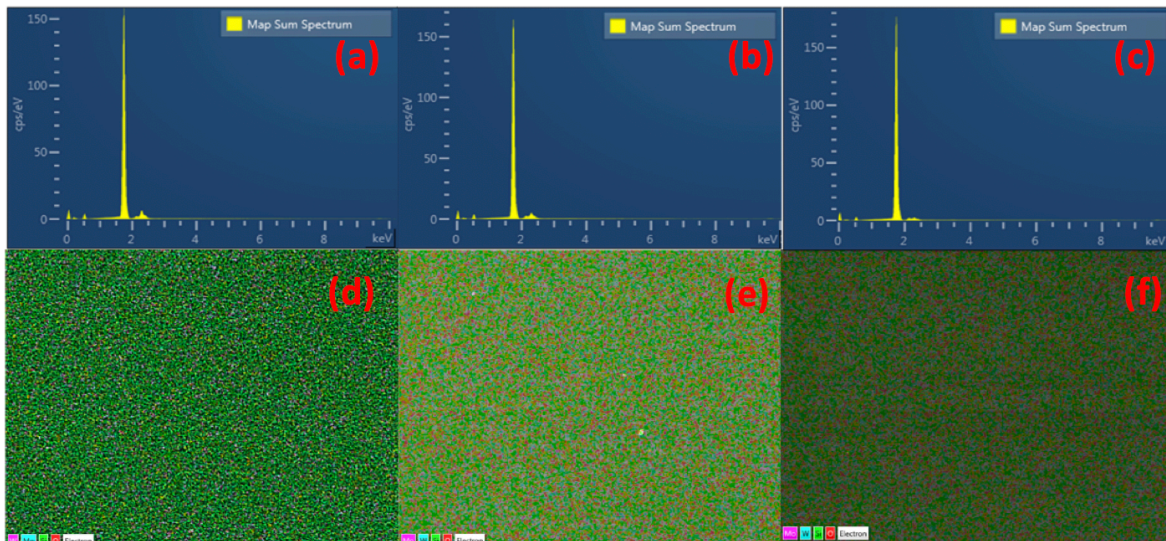


Figure 6. Shows the EDX spectra and the surface mapping of the as-prepared samples. Figures (a), (b), and (c) are representing the amount of Mo L α 1, O K α 1, and W L α 1 on the Si substrate of W₀, W₂, and W₄ thin films, respectively. While, Figures (d), (e), and (f) are representing the surface mapping of W₀, W₂, and W₄ thin films, respectively. Where Si, O, W, and Mo are referring to green, red, aqua, and purple colors.

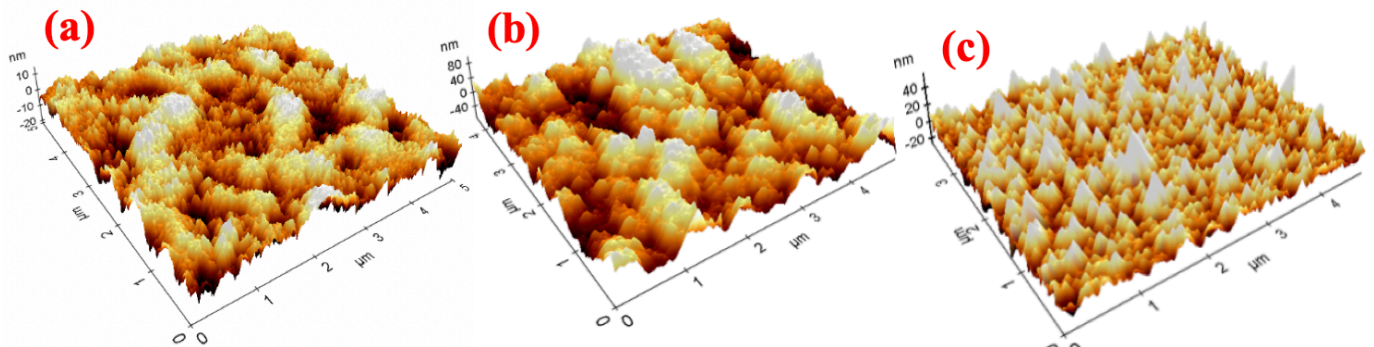


Figure 7. (a), (b), and (c) show AFM images of W₀, W₂, and W₄ doped Mo-O thin films, respectively.

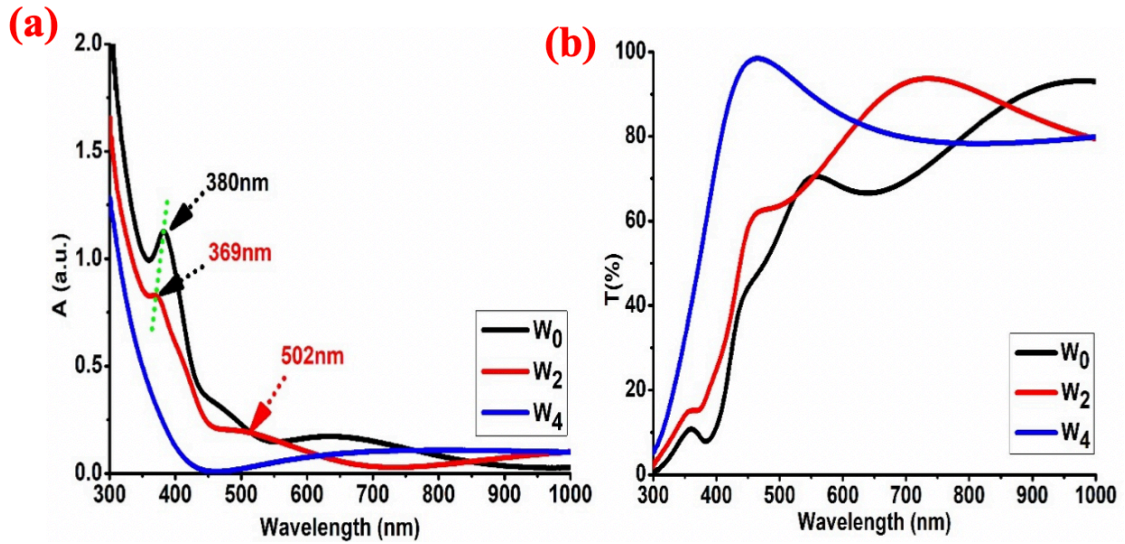


Figure 8. (a) and (b) show the transmission and absorption graphics of W_0 , W_2 , and W_4 doped Mo-O thin films, respectively.

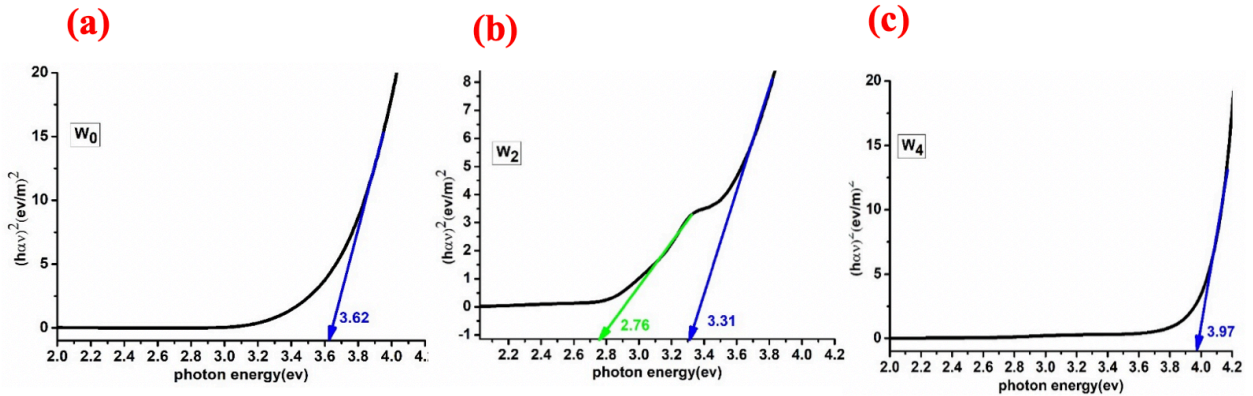


Figure 9. Shows the bandgap graphics of (a): W_0 , (b): W_2 and (c): W_4 thin films. The intercept of the solid line with the horizontal axis can define the value of the bandgap.

3.4. Gas sensing measurements and parameters

3.4.1. Electrical, dynamical, and, sensitivity measurements

The forward voltage-current (V-I) in N_2 and CO_2 gas environments, respectively, is shown in Fig. 10 (a) and (b). Fig. 10 (c) and (d) exhibit the time-resistance (t-R) characterization of W_0 , W_2 , and W_4 thin films in CO_2 and N_2 gas, respectively. The Ohmic contacts on the W_0 and W_2 thin films are visible, whereas the Schottky contacts on the W_4 thin film are visible. Fig. 10 shows that the conductivity increased with increased W content. The total resistance of the films decreased with increasing W contents in the N_2 and CO_2 environment as seen in Fig. 10 (c) and (d). Due to the oxidation behavior of CO_2 , the resistance of the sensors was decreased by introducing CO_2 which confirms its p-type conductivity as in Fig. 10 (d). To understand the sensor behavior of W_0 , w_2 , and W_4 thin films, the transient kinetics, sensitivity, and sensing period are calculated in detail and defined here.

The sensor dynamics were evaluated at different CO_2 concentrations from 5 to 30 sccm, as shown in Fig. 11 (a-c). The sensor resistance decreased by introducing CO_2 as a p-type behavior, while N_2 gas is re-stabilizing the sensor by increasing the resistance again as Fig. 11. The sensitivity of the sensor can be measured in percent as $S(\%) = \frac{R_{CO_2} - R_{N_2}}{R_{N_2}} * 100$, where R_{CO_2} and R_{N_2} are the sensor resistances of CO_2 and

N_2 , respectively. Fig. 11 (d) shows the sensitivity of W_0 , W_2 , and W_4 sensors with CO_2 concentration. It seems that the sensitivity of the W_4 sensor shows the highest value of 3.4% at 5sccm. While, at higher concentrations, the sensor shows a decrease in the recorded sensitivity, which makes this sensor works better at lower concentrations.

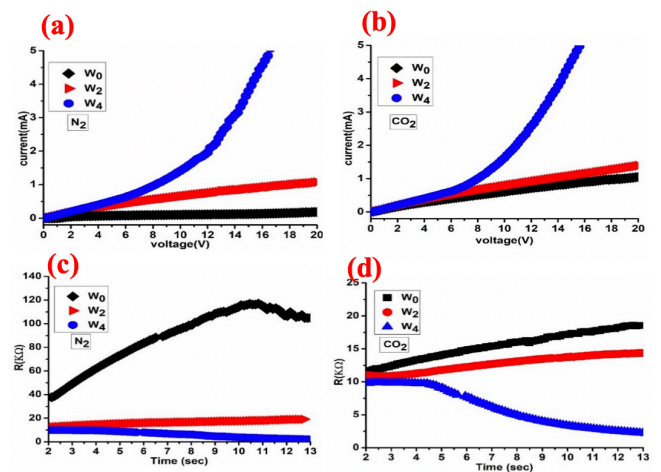


Figure 10. (a) and (b) show the current-voltage (I-V) graphics in the case of N_2 and CO_2 environments of W_0 , W_2 , and w_4 , respectively. While (c) and (d) represent the change of resistance with time (R-t) in the case of N_2 and CO_2 environments of W_0 , W_2 , and W_4 , respectively.

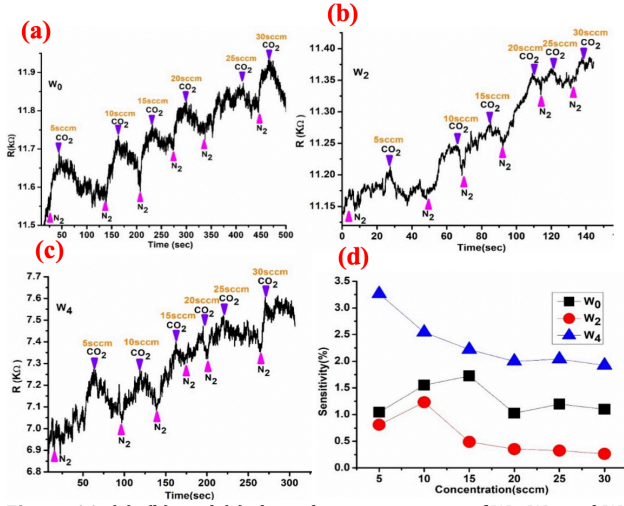


Figure 11. (a), (b), and (c) show the transit curves of W_0 , W_2 , and W_4 doped Mo-O thin films in a CO_2 environment, respectively. (d) shows the CO_2 gas sensitivity at different gas concentrations.

3.4.2. Response and recovery time

The forward voltage-current (V-I) in N_2 and CO_2 gas environments, respectively, is shown in Fig. 10 (a) and (b). Fig. 10 (c) and (d) exhibit the time-resistance (t-R) characterization of W_0 , W_2 , and W_4 thin films in CO_2 and N_2 gas, respectively. The Ohmic contacts on the W_0 and W_2 thin films are visible, whereas the Schottky contacts on the W_4 thin film are visible. The response time decreases with increasing W content as seen in Fig. 12 (a), with a very fast response time of less than 7 sec towards the W_4 sample. Similarly, the recovery time of W_4 thin film is reduced to 3sec at 30sccm.

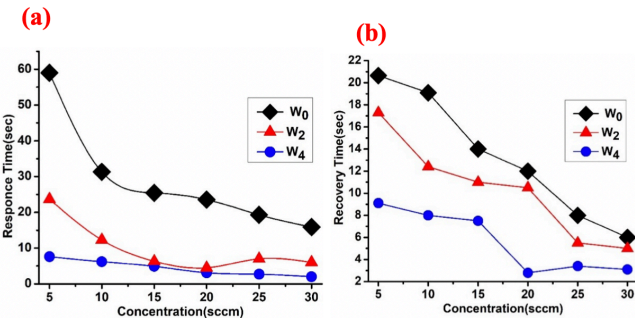


Figure 12. (a) and (b) show the response and recovery time of W_0 , W_2 , and W_4 doped Mo-O thin films of CO_2 at different gas concentrations, respectively.

3.5. UV-Photodetector measurements and parameters

3.5.1. Transient and optoelectronic response

Fig. 13 shows the optoelectronic applications of W_0 , W_2 , and W_4 thin films. Fig 13 (a-c) shows the dynamic behavior of W_0 , W_2 , and W_4 thin films under dark and 365nm UV illumination conditions, respectively. Each cycle has a switching time of 60sec and a bias voltage of 5V. The designed optical sensors were used to measure the time domain photoresponse in the case of ON/OFF and OFF/ON transitions of the UV light source, repeated many times for each 60sec at a bias voltage of 5V. A significant high photocurrent can be observed in the ON state at 5V, making the gate voltage lower the potential barriers at the contacts, resulting in highly efficient photogenerated carrier extraction and thus increasing the generated photocurrent. The gate voltage can affect the height of the Schottky barrier

between the metal contact and film surface and thus shift the Fermi level (Das et al., 2013; Y. Yang et al., 2017). At a sweep voltage of +3 to -3V, the I-V curve has been plotted under dark and UV illumination for W_0 , W_2 , and W_4 thin films as Fig. 13 (d-f), respectively. All curves show a linear Ohmic contact through +3 to -3V. Fig. 13 (g-i) shows the log-current curves under dark and UV illumination of W_0 , W_2 , and W_4 thin films, respectively. It is seen that W doping may shift the logarithmic I-V curve towards the negative voltage region. Might fix this behavior due to the induced strain effects or unidirectional charge transport mechanism from the W to MoO_2-MoO_3 due to the different electron concentrations (Reddy et al., 2014). It is observed that under UV illumination a higher generated photocurrent value may be attributed to enhancement through the band-to-band excitation and the recombination of the carrier in the W-doped MoO_2-MoO_3 region. To test the long-term stability of all samples under both dark and UV illumination, a resistance-time (R-t) dynamic behavior over a long time was recorded and illustrated in Fig. 13 (j-n). All samples show symmetric kinetics through a 350sec period with remarkable differences in the generated photocurrent.

3.5.2. Photocurrent gain and photoresponsivity measurements

The induced photocurrent I_{ph} is given by $I_{ph} = I_{Light} - I_{Dark}$, where I_{ph} can be modulated and increased according to the applied voltage and the power intensity (Ko et al., 2017). While Photocurrent gain (P_g) can be calculated as $P_g = (I_{photo} - I_{dark})/I_{dark}$, where I_{photo} and I_{dark} are current under light and dark conditions, respectively (Chao et al., 2016; Ko et al., 2017). While responsivity (R_λ) can be presented as $R_\lambda = \Delta I / (A \times P)$, where ΔI is the difference between the current in both light and dark conditions, A is the UV light illuminated area, and P is the light source power. Fig. 14 (a) shows the photocurrent and photocurrent gain of the W_0 , W_2 and W_4 thin films sensors under 365nm UV illumination source. The generated photocurrent is directly proportional to the W contents and directly with the MoO_2 phase in W_2 and W_4 thin films. While W_2 thin film has the highest photocurrent gain of 0.13.

3.5.3. Responsivity, external quantum efficiency, and detective measurements

The responsivity of W_0 , W_2 , and W_4 thin films are in Fig. 14 (b). The responsivity of the W-doped MoO_2-MoO_3 UV detector shows high values ranging from 500 to 2500 A/W for W_0 and W_4 sensors. These values are higher than the 2.4 $mWcm^{-2}$ reported by X. Li et al, (Zhuo et al., 2018). The responsivity values show a linear increase with W content. It is known that more efficient light absorption can be involving more electron-hole (e-h) pair generation, resulting in higher mobility and more detection ability. External Quantum Efficiency (EQE) can be calculated as $EQE = \frac{hcR_\lambda}{e\lambda}$, where h is the Planck's constant ($\sim 4.135 \times 10^{-15} eV.s$), e is the charge of the electron ($\sim 1.602 \times 10^{-19} C$), c is the light velocity ($\sim 3 \times 10^8 m/s$), and λ is the shining wavelength (365 nm) (Wu & Chang, 2014). EQE can be used to generate the photocurrent I_{ph} and the fraction of the free carriers that are extracted to the photo-flux ϕ_{in} that can be collected at a given energy E_{ph} . The EQE values as a function of W_0 , W_2 , and W_4 thin films are plotted in Fig. 14 (b), where EQE varies from 1.3×10^9 to 5.5×10^9 at 365nm which is considered higher than the mesoscopic multilayer MoS_2 as reported before (Saenz et al., 2018). Another significant indicator of a

photodetector's value is the sensor's detectable signal (Ko et al., 2017), which can be referred to by the specific detectivity (in Jones), $D = \frac{(AB)^{0.5} R_A}{i_n} (cmHz^2W^{-1})$, where A is the sensor area of the d in cm^2 , B is the bandwidth, and i_n is the observed noise current. If the shot noise from the dark

current is the key source of noise, the particular detectivity can be simplified as $D = \frac{R_A A^{0.5}}{(2eI_{dark})^{0.5}}$ (Liu et al., 2014). The calculated D^* is depicted in Fig. 14 (c), where, the maximum D^* is $\sim 1.45 \times 10^8$ Jones attributed for W_4 thin films and applied voltage of 5V.

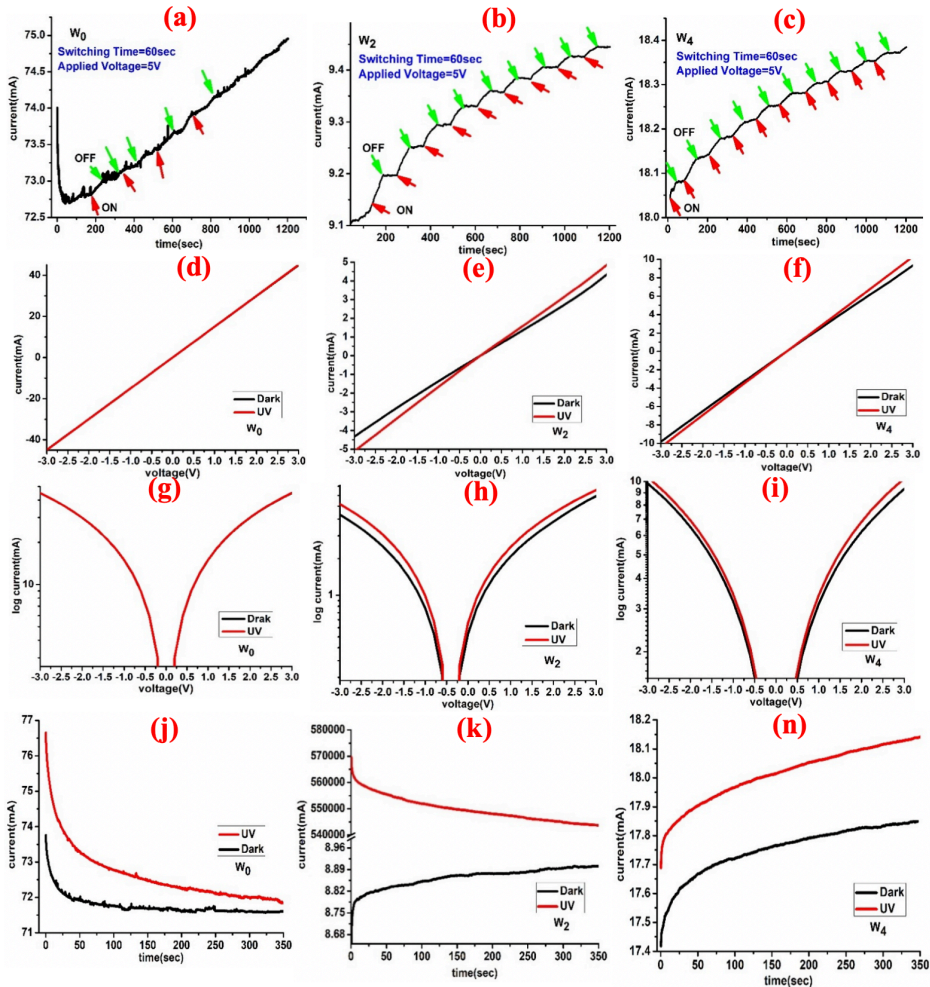


Figure 13. (a, b, and c), (d, e, and f), (g, h, and i), and (j, k, and n) show the optoelectronic characterizations of W_0 , W_2 , and W_4 doped Mo-O as an ON/OFF transit dynamic, linear current-voltage, semi-logarithmic scale current-voltage, and current-time steady-state curves in dark and under UV illumination, respectively.

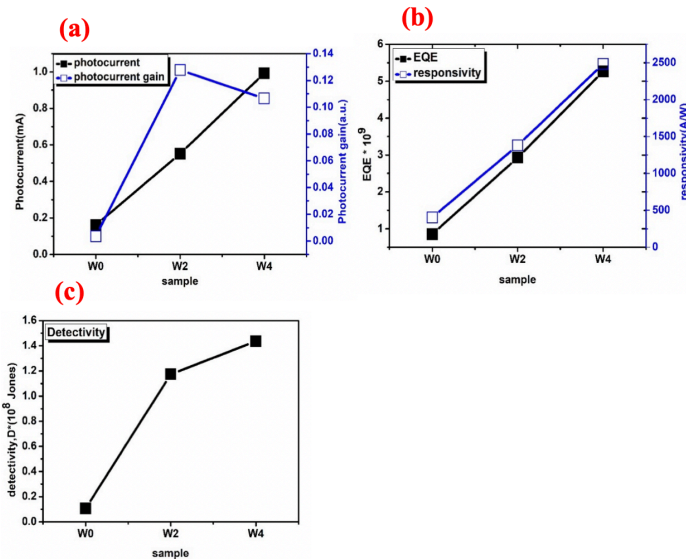


Figure 14. (a) Shows the photocurrent and photocurrent gain as a function of the sample. It is observing an increase in photocurrent with increasing the W amount in Mo-O with maximum value for W_2 , while the photocurrent gain of W_4 shows the highest value. (b) Shows the change of EQE and responsivity as a function of W doped Mo-O samples. Increasing W content enhances the photoresponsivity and EQE values due to an increased photo-absorption observed. (c) Representing the Detectivity of the W -doped Mo-O photodetectors as a function of W contents in MoO_2 - MoO_3 lattice.

4. Conclusion

The use of tungsten doping to modulate the surface of molybdenum oxide thin films has been reported. Using a reactive RF magnetron sputtering growth system with W and Mo targets, varied doping W contents into Mo may be prepared. The XRD Rietveld structure refinements have been carried out using the Fullprof Suite program to identify the crystallographic phases of the prepared samples. XRD analysis showed an increase in the MoO₂ content than MoO₃ in thin films by increasing the W doping. The films show a high transmission value. The W doping decreased the crystallite size from 24 nm to 8 nm which directly enhanced the UV photodetection and gas sensing ability at room temperature. The W doped MoO₂-MoO₃ thin films with a p-type gas sensing behavior towards CO₂ at room temperature. The film with high W content shows 3.5% gas sensing ability towards CO₂ at room temperature and a fast response and recovery time of less than 10sec at 5sccm CO₂. Meanwhile, the fabricated thin films show long-term stability as a UV photodetector. A high photocurrent and photocurrent gain of 1mA and 0.11 towards high W doping contents, respectively. The sensor was showing a high detectivity value of 1.41x10⁸ Jones.

Acknowledgement

This work has been supported by the Scientific Research Projects Coordination Unit at Konya Necmettin Erbakan University with Grant No: 181710001.

References

- Akdağ, A., Budak, H. F., Yılmaz, M., Efe, A., Büyükkaydin, M., Can, M., Turgut, G., & Sönmez, E. (2016). Structural and Morphological Properties of Al doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 707(1).
- Bashiri, R., Samsudin, M. F. R., Mohamed, N. M., Suhaimi, N. A., Ling, L. Y., Sufian, S., & Kait, C. F. (2020). Influence of growth time on photoelectrical characteristics and photocatalytic hydrogen production of decorated Fe₂O₃ on TiO₂ nanorod in photoelectrochemical cell. *Applied Surface Science*, 510, 145482.
- Basyooni, M. A., Eker, Y. R., & Yılmaz, M. (2020). Structural, optical, electrical and room temperature gas sensing characterizations of spin coated multilayer cobalt-doped tin oxide thin films. *Superlattices and Microstructures*, 140, 106465.
- Basyooni, M. A. M. A., Shaban, M., & El Sayed, A. M. A. M. (2017). Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films. *Scientific Reports*, 7(1).
- Basyooni, M. A., Zaki, S. E., Ertugrul, S., Yılmaz, M., & Eker, Y. R. (2020). Fast response of CO₂ room temperature gas sensor based on Mixed-Valence Phases in Molybdenum and Tungsten Oxide nanostructured thin films. *Ceramics International*.
- Boström, M., Gemmi, M., Schnelle, W., & Eriksson, L. (2004). Synthesis, properties and structure determination of Nb₂O₃(SO₄)₂·1/4H₂O from neutron and synchrotron X-ray powder diffraction data. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4-5), 1738-1745.
- Chao, C.-H., Weng, W.-J., & Wei, D.-H. (2016). Enhanced UV photodetector response and recovery times using a nonpolar ZnO sensing layer. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(2), 02D106.
- Çiftiyürek, E., Sabolsky, K., & Sabolsky, E. M. (2016). Molybdenum and tungsten oxide based gas sensors for high temperature detection of environmentally hazardous sulfur species. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 237, 262-274.
- Çolak, H., & Karaköse, E. (2019). Synthesis and characterization of different dopant (Ge, Nd, W)-doped ZnO nanorods and their CO₂ gas sensing applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 296.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. 81st Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press: Boca Raton, FL. 2000. 2556 pp. \$129.95. ISBN 0-8493-0481-4. (2000). *Journal of the American Chemical Society*, 122(50), 12614-12614.
- Das, S., Chen, H. Y., Penumatcha, A. V., & Appenzeller, J. (2013). High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts. *Nano Letters*, 13(1), 100-105.
- Ghosh, A., Zhang, C., Shi, S., & Zhang, H. (2019). High temperature CO₂ sensing and its cross-sensitivity towards H₂ and CO gas using calcium doped ZnO thin film coated langasite SAW sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 301.
- Görmez, A. E., Basyooni, M. A., Zaki, S. E., Eker, Y. R., Sönmez, E., & Yılmaz, M. (2020). Effect of in-/ex-situ annealing temperature on the optical, structural and gas sensing dynamics of CdS nanostructured thin films. *Superlattices and Microstructures*, 142, 106536.
- Gurlo, A., Bârsan, N., Oprea, A., Sahm, M., Sahm, T., Weimar, U., Kim, Y. S., Hwang, I. S., Kim, S. J., Lee, C. Y., & Lee, J. H. (2004). An n- to p-type conductivity transition induced by oxygen adsorption on α-Fe₂O₃. *Applied Physics Letters*, 85(12), 2280-2282.
- Haider, A. J., Shaker, S. S., & Mohammed, A. H. (2013). A study of morphological, optical and gas sensing properties for pure and Ag doped SnO₂ prepared by pulsed laser deposition (PLD). *Energy Procedia*, 36, 776-787.
- He, S., Li, W., Feng, L., & Yang, W. (2019). Rational interaction between the aimed gas and oxide surfaces enabling high-performance sensor: The case of acidic α-MoO₃ nanorods for selective detection of triethylamine. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 574-582.
- Hiruta, Y., Kitao, M., & Yamada, S. (1984). Absorption Bands of Electrochemically-Colored Films of WO₃, MoO₃ and MoW_{1-x}O₃. *Japanese Journal of Applied Physics*, 23(12), 1624-1627.
- Hsu, K. C., Fang, T. H., Hsiao, Y. J., & Chan, C. A. (2020). Highly response CO₂ gas sensor based on Au-La₂O₃ doped SnO₂ nanofibers. *Materials Letters*, 261.
- Ingham, B., & Toney, M. F. (2013). X-ray diffraction for characterizing metallic films. In *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties* (pp. 3-38). Elsevier Ltd.
- Jiang, W., Meng, L., Zhang, S., Chuai, X., Zhou, Z., Hu, C., Sun, P., Liu, F., Yan, X., & Lu, G. (2019). Design of highly sensitive and selective xylene gas sensor based on Ni-doped MoO₃ nano-pompon. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 299.
- Juang, F. R., & Chen, B. Y. (2020). Effect of adding ZHS microcubes on ZnO nanorods for CO₂ gas sensing applications. *Solid-State Electronics*, 164.
- Jung, G., Jeong, Y., Hong, Y., Wu, M., Hong, S., Shin, W., Park, J., Jang, D., & Lee, J. H. (2020). SO₂ gas sensing characteristics of FET- and resistor-type gas sensors having WO₃ as sensing material. *Solid-State Electronics*, 165.
- Kim, B. S., Kim, T. M., Choi, M. S., Shim, H. S., & Kim, J. J. (2015). Fully vacuum-processed perovskite solar cells with high

- open circuit voltage using MoO₃/NPB as hole extraction layers. *Organic Electronics*, 17, 102–106.
- Kim, Y. S., Hwang, I. S., Kim, S. J., Lee, C. Y., & Lee, J. H. (2008). CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 135(1), 298–303.
- Ko, P. J., Abderrahmane, A., Kim, N. H., & Sandhu, A. (2017). High-performance near-infrared photodetector based on nano-layered MoSe₂. *Semiconductor Science and Technology*, 32(6), 065015.
- Lee, C. C., Biring, S., Ren, S. J., Li, Y. Z., Li, M. Z., Al Amin, N. R., & Liu, S. W. (2019). Reduction of dark current density in organic ultraviolet photodetector by utilizing an electron blocking layer of TAPC doped with MoO₃. *Organic Electronics*, 65, 150–155.
- Li, Bin, Liu, J., Tian, S., Liu, B., Yang, X., Yu, Z., & Zhao, X. (2019). VO₂-ZnO composite films with enhanced thermochromic properties for smart windows. *Ceramics International*.
- Li, Bo, Song, H. Y., Deng, Z. P., Huo, L. H., & Gao, S. (2019). Novel sensitive amperometric hydrogen peroxide sensor using layered hierarchical porous A-MoO₃ and GO modified glass carbon electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 288, 641–648.
- Li, T., Zeng, W., Zhang, Y., & Hussain, S. (2015). Nanobelt-assembled nest-like MoO₃ hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties. *Materials Letters*, 160, 476–479.
- Li, Z., Wang, W., Zhao, Z., Liu, X., & Song, P. (2017). Facile synthesis and enhanced trimethylamine sensing performances of W-doped MoO₃ nanobelts. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 33–38.
- Liu, X., Gu, L., Zhang, Q., Wu, J., Long, Y., & Fan, Z. (2014). All-printable band-edge modulated ZnO nanowire photodetectors with ultra-high detectivity. *Nature Communications*, 5.
- Ma, Z. H., Yu, R. T., & Song, J. M. (2019). Facile synthesis of Pr-doped In₂O₃ nanoparticles and their high gas sensing performance for ethanol. *Sensors and Actuators, B: Chemical*.
- Mane, A. A., & Moholkar, A. V. (2018). Palladium (Pd) sensitized molybdenum trioxide (MoO₃) nanobelts for nitrogen dioxide (NO₂) gas detection. *Solid-State Electronics*, 139, 21–30.
- Mo, Y., Tan, Z., Sun, L., Lu, Y., & Liu, X. (2020). Ethanol-sensing properties of α -MoO₃ nanobelts synthesized by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 812.
- Mohamed, M. M., Salama, T. M., Morsy, M., Shahba, R. M. A., & Mohamed, S. H. (2019). Facile strategy of synthesizing A-MoO₃-x nanorods boosted as traced by 1% graphene oxide: Efficient visible light photocatalysis and gas sensing applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 299.
- Pal, S., Mukherjee, S., Nand, M., Srivastava, H., Mukherjee, C., Jha, S. N., & Ray, S. K. (2020). Si compatible MoO₃/MoS₂ core-shell quantum dots for wavelength tunable photodetection in wide visible range. *Applied Surface Science*, 502.
- Park, W. H., Lee, G. N., & Kim, J. (2018). Reactive-sputtered transparent MoO₃ film for high-performing infrared Si photoelectric devices. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 271, 251–256.
- Patterson, A. L. (1939). The scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982.
- Reddy, M. S. P., Kim, B.-J., & Jang, J.-S. (2014). Dual detection of ultraviolet and visible lights using a DNA-CTMA/GaN photodiode with electrically different polarity. *Optics Express*, 22(1), 908.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 192(1–2), 55–69.
- Saenz, G. A., Karapetrov, G., Curtis, J., & Kaul, A. B. (2018). Ultra-high photoresponsivity in suspended metal-semiconductor-metal mesoscopic multilayer MoS₂ broadband detector from UV-to-IR with low schottky barrier contacts. *Scientific Reports*, 8(1).
- Schirmer, O. F., Wittwer, V., Baur, G., & Brandt, G. (1977). Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(5), 749–753.
- Shaban, M., Attia, G. F., Basyooni, M. A., & Hamdy, H. (2014). Synthesis and characterization of Tin oxide thin film, effect of annealing on multilayer film. In L. Elnai & R. Mawad (Eds.), *J. Modern Trends in Phys. R* (Vol. 14).
- Shaban, M., Attia, G. F., Basyooni, M. A., & Hamdy, H. (2015). Morphological and Structural Properties of spin coated Tin Oxide thin films. *International Journal of Engineering and Advanced Research Technology (IJEART)*, 1(3), 11–14. www.ijeart.com
- Shafieyan, A. R., Ranjbar, M., & Kameli, P. (2019). Localized surface plasmon resonance H₂ detection by MoO₃ colloidal nanoparticles fabricated by the flame synthesis method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18628–18638.
- Sun, Q. J., Xu, Z., Zhao, S. L., Zhang, F. J., Gao, L. Y., & Wang, Y. S. (2010). The performance improvement in pentacene organic thin film transistors by inserting C₆₀/MoO₃ ultrathin layers. *Synthetic Metals*, 160(21–22), 2239–2243.
- Tanvir, N. Bin, Wilbertz, C., Steinhauer, S., Köck, A., Urban, G., & Yurchenko, O. (2015). Work Function Based CO₂ Gas Sensing Using Metal Oxide Nanoparticles at Room Temperature. *Materials Today: Proceedings*.
- Tanvir, N. B., Yurchenko, O., Laubender, E., & Urban, G. (2017). Investigation of low temperature effects on work function based CO₂ gas sensing of nanoparticulate CuO films. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 247, 968–974.
- Taurino, A., Catalano, M., Rella, R., Siciliano, P., & Wlodarski, W. (2003). Structural and optical properties of molybdenum-tungsten mixed oxide thin films deposited by the sol-gel technique. *Journal of Applied Physics*, 93(7), 3816–3822.
- Touihri, S., Arfaoui, A., Tarchouna, Y., Labidi, A., Amlouk, M., & Bernede, J. C. (2017). Annealing effect on physical properties of evaporated molybdenum oxide thin films for ethanol sensing. *Applied Surface Science*, 394, 414–424.
- Wang, C., Liu, J., Yang, Q., Sun, P., Gao, Y., Liu, F., Zheng, J., & Lu, G. (2015). Ultrasensitive and low detection limit of acetone gas sensor based on W-doped NiO hierarchical nanostructure. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 220, 59–67.
- Wei, Q., Song, P., Li, Z., Yang, Z., & Wang, Q. (2019). Enhanced triethylamine sensing performance of MoO₃ nanobelts by RuO₂ nanoparticles decoration. *Vacuum*, 162, 85–91.
- Wei, Z., Hai, Z., Akbari, M. K., Qi, D., Xing, K., Zhao, Q., Verpoort, F., Hu, J., Hyde, L., & Zhuiykov, S. (2018). Atomic layer deposition-developed two-dimensional A-MoO₃ windows excellent hydrogen peroxide electrochemical sensing capabilities. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 262, 334–344.
- Wu, J. M., & Chang, W. E. (2014). Ultrahigh responsivity and external quantum efficiency of an ultraviolet-light

- photodetector based on a single VO₂ microwire. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(16), 14286–14292.
- Xu, J., Shen, Y., Wang, C., Dai, J., Tai, Y., Ye, Y., Shen, R., Wang, H., & Zachariah, M. R. (2019). Controlling the energetic characteristics of micro energy storage device by in situ deposition Al/MoO₃ nanolaminates with varying internal structure. *Chemical Engineering Journal*, 373, 345–354.
- Yang, S., Lei, G., Lan, Z., Xie, W., Yang, B., Xu, H., Wang, Z., & Gu, H. (2019). Enhancement of the room-temperature hydrogen sensing performance of MoO₃ nanoribbons annealed in a reducing gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7725–7733.
- Yang, Y., Huo, N., & Li, J. (2017). Sensitized monolayer MoS₂ phototransistors with ultrahigh responsivity. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(44), 11614–11619.
- Yeh, T. H., Lee, C. C., Shih, C. J., Kumar, G., Biring, S., & Liu, S. W. (2018). Vacuum-deposited MoO₃/Ag/WO₃ multilayered electrode for highly efficient transparent and inverted organic light-emitting diodes. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 59, 266–271.
- Yue, H. Y., Zhang, H. J., Huang, S., Lu, X. X., Gao, X., Song, S. S., Wang, Z., Wang, W. Q., & Guan, E. H. (2020). Highly sensitive and selective dopamine biosensor using Au nanoparticles-ZnO nanocone arrays/graphene foam electrode. *Materials Science and Engineering C*, 108.
- Zaki, S. E., Basyooni, M. A., Shaban, M., Rabia, M., Eker, Y. R., Attia, G. F., Yilmaz, M., & Ahmed, A. M. (2019). Role of oxygen vacancies in vanadium oxide and oxygen functional groups in graphene oxide for room temperature CO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 294, 17–24.
- Zeb, S., Peng, X., Yuan, G., Zhao, X., Qin, C., Sun, G., Nie, Y., Cui, Y., & Jiang, X. (2019). Controllable synthesis of ultrathin WO₃ nanotubes and nanowires with excellent gas sensing performance. *Sensors and Actuators, B: Chemical*.
- Zhao, C., Liang, Z., Su, M., Liu, P., Mai, W., & Xie, W. (2015). Self-Powered, High-Speed and Visible–Near Infrared Response of MoO_{3-x}/n-Si Heterojunction Photodetector with Enhanced Performance by Interfacial Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(46), 25981–25990.
- Zheng, Q., Huang, J., Cao, S., & Gao, H. (2015). A flexible ultraviolet photodetector based on single crystalline MoO₃ nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(28), 7469–7475.
- Zhuo, R., Wang, Y., Wu, D., Lou, Z., Shi, Z., Xu, T., Xu, J., Tian, Y., & Li, X. (2018). High-performance self-powered deep ultraviolet photodetector based on MoS₂/GaN p-n heterojunction. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(2), 299–303.
- Zsigmondy, R., & Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (pp. 387–409). Springer Berlin Heidelberg.

Elektrokimyasal putresin sensörü için nanomalzemelere dayalı elektrot materyallerinin geliştirilmesi

Ayşe Betül Altun ^{a,1,*}, Zehra Özden Erdoğan ^{b,2}, İlker Akın ^{c,3}, Semahat Küçükbaş ^{a,4}

^a Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya, Türkiye

^b Yüksek İhtisas Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Eczacılık Bölümü, Ankara, Türkiye

^c Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi

Geliş 14 Mart 2022

Revizyon 21 Nisan 2022

Kabul 21 Nisan 2022

Anahtar Kelimeler

CoS
Elektrokimya
Metal oksit
Nanoteknoloji
Poliamin
Putresin
Sensör
TiO₂
Voltametri

ÖZ

Poliaminerler insan ve hayvanlarda fizyolojik işlevlerin yerine getirilmesinde önemli rol alırlar. Hücre gelişim, hücre farklılaşması, enzim faaliyetlerinin ve iyon kanallarının düzenlenmesi, DNA ve protein sentezi kontrolünde görevlidirler. Putresin vücutta ornitin dekarboksilasyonu ile oluşan bir poliamindir. Mantarlar tarafından da sentezlendiği bilinen bu madde, diğer poliaminlerin (spermidin, spermin) ön maddesidir. Gıdalarda ise putresin iki nedenle önem arz etmektedir. Birincisi, biyojen amin miktarının kalite indikatörü olarak kabul edilir olması diğeri ise sağlığa etkili toksik etkilerinin bulunmasıdır. Bu çalışmada; TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanopartikülleri ile modifiye edilmiş elektrotlar hazırlandı ve elektrokimyasal olarak putresin tayininde kullanılabilirliği araştırıldı. Hazırlanan modifiye elektrotların yüzey morfolojileri ve elektrokimyasal davranışları taramalı elektron mikroskopu (SEM), dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelendi. Modifiye elektrotların performans faktörleri diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle belirlendi ve modifiye edilmemiş elektrotun performansı ile karşılaştırıldı. Hazırlanan TiO₂-CoS modifiye camı karbon elektrodun (GCE) doğrusal çalışma aralığı 0,32 µM - 16,66 µM, gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0,09 µM, alt tayin sınırı (LOQ) 0,27 µM, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlikleri sırasıyla %4,7 ve %3,3 olarak tespit edildi. Tasarlanan elektrodun gıda numunelerinde putresin analizi için kullanılabilirliği araştırıldı.

Research Article

Development of electrode materials based on nanomaterials for electrochemical putresin sensor

ARTICLE INFO

Article History

Received 14 March 2022

Revised 21 April 2022

Accepted 21 April 2022

Keywords

CoS
Electrochemistry
Metal oxide
Nanotechnology
Polyamine
Putrescine
Sensor
TiO₂
Voltammetry

ABSTRACT

Polyamines play an important role in the fulfillment of physiological functions in humans and animals. They are responsible for cellular development, cell differentiation, regulation of enzyme activities and ion channels, and DNA and protein synthesis control. Putresin is a polyamine formed by the decarboxylation of ornithine in the body. This substance, which is also known to be synthesized by fungi, is the precursor of other polyamines (spermidine, spermine). In foods, putrescine is important for two reasons. The first is that the amount of biogenic amine is accepted as a quality indicator and the other is that it has toxic health effects. In this study; Electrodes modified with TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanoparticles were prepared and their usability in the determination of putrescine was investigated. Surface morphology and electrochemical behavior of the modified electrodes were investigated by scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The performance factors of the modified electrodes were determined by differential pulse voltammetry (DPV) method and compared with the performance of the unmodified electrode. The linear operating range of the TiO₂-CoS / GCE (glassy carbon electrode) prepared is 0,32 µM - 16,66 µM, the detection limit (LOD) is 0,09 µM and the limit of quantitation (LOQ) is 0,27 µM. Reusability and reproducibility were found to be 4.7% and 3.3%, respectively. The usability of the designed electrode for putresin analysis in food samples was investigated.

* Sorumlu Yazar

E-posta adresleri: abetul88@hotmail.com (A. B. Altun), duruzera@gmail.com (Z. Ö. Erdoğan), iakin@erbakan.edu.tr (İ. Akın), ksemahat@gmail.com (S. Küçükbaş)

¹ ORCID: 0000-0002-0496-3213, ² ORCID: 0000-0002-1687-973X, ³ ORCID: 0000-0002-8683-0210, ⁴ ORCID: 0000-0002-5129-5385

Doi: [10.35238/sufefd.1087907](https://doi.org/10.35238/sufefd.1087907)

E-ISSN: 2458-9411

Kısaltmalar ve Semboller

GCE: Camsı karbon elektrot

EIS: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

CV: Dönüşümlü voltamogram

DPAdSV: Diferansiyel puls adsorbtif sıyırma voltametri

PBS: Fosfat tamponu

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOQ: Alt tayin sınırı

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

1. Giriş

Biyojen aminler (BA), insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalardaki normal metabolik faaliyetlerin bir sonucu olarak genellikle alfa-karboksil grubunun proteinojenik bir amino asitten çıkarılmasıyla oluşan organik, bazik azotlu bileşiklerdir (Hena-Escobar ve ark., 2016). Biyojen aminlere, mikrobiyal ve biyokimyasal aktivite için uygun koşulların olduğu durumlarda, serbest amino asit varlığında veya protein içeren hemen hemen tüm gıdalarda rastlanabilir.

Poliaminler (putresin, spermidin ve spermin), arginin / ornitin ve metionin metabolizmasından türetilen biyojenik aminlerdir (Malgarejo ve ark., 2010). DNA, RNA ve protein sentezinin neredeyse tüm basamaklarında rol aldıkları için her tür hücre büyümesi, çoğalması ve hayatın devamlılığı için gereklidirler. Bu nedenle yeni doğanların büyümesi ve ameliyat sonrası hastaların yaralarının iyileşmesi gibi hızlı hücre büyümesi gereken durumlarda poliamin tüketimi önemlidir. Bununla birlikte fazla miktarda poliamin tüketimi gıda zehirlenmelerine ve solunumda güçlük, kalp çarpıntısı, hipotansiyon gibi bazı rahatsızlıklara sebep oldukları için dikkat edilmelidir. Besin yoluyla alınan en önemli poliamin kaynakları, sebze, meyve, tahıl, kuruyemiş, et ve süt ürünleridir. Bitkilerde bulunan önemli poliaminler putresin, spermin ve spermidindir (Büyüksulu, 2014).

Geçtiğimiz yıllarda biyolojik numunelerdeki poliaminleri ölçmek için ince tabaka kromatografisi, kılcal elektroforez, gaz kromatografisi, spektroskopisi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, elektrokimyasal yöntemler gibi analitik yöntemler geliştirilmiştir (Leonardo ve Campàs, 2016). Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler doğrudan sinyal üretimi, yüksek hassasiyet, hızlı algılama ve ekonomik analiz gibi özellikleri bakımından diğer analitik sistemlere göre üstündür.

Elektrokimyasal sensörler, elektrotların modifiye edilerek seçiciliğin ve duyarlılığın artırılması hedeflenen elektroanalitik yöntemdir. Metal kompozit nanopartiküller, mükemmel iletkenliğe ve katalitik özelliklere sahiptir. Bu da onları proteinler ve elektrot yüzeylerindeki redoks merkezleri arasındaki elektron transferini ve elektrokimyasal reaksiyonları arttırmak için elektrotların modifiyesinde öncelikli kılar (Luo ve ark., 2006; Wang ve ark., 2011).

Literatür incelendiğinde (Apetrei ve Apetrei, 2016) bisfaloşyanin ve polipirol ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrotlar ile amonyak ve putresin dahil olmak üzere aminik bileşiklere elektrokimyasal tepkileri analiz edilmiştir. (Tiwari ve ark., 2018) Çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerinin bir elektroaktif bağlayıcı madde olarak kullanıldığı karbon pasta (CPs) elektrot geliştirilerek okaliptüs, kabak, liçi, hardal ve susam olmak üzere 5 farklı bitkiden alınan örnekler kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile balın çiçek kaynağının belirlenmesi hedeflenmiştir. (Shanmugam ve ark., 2011) Ornitin dekarboksilasyonu ile üretilen putresin

miktarını ölçmek için demir oksit nanoparçacıkları üzerinde diamin oksidaz bağlayarak sensör geliştirmişlerdir.

Bu makede putresinin nicel analizinin yapılabilmesi için elektrokimyasal sensör olarak metal nanokompozitler ile modifiye edilmiş elektrot tasarlanması amaçlanmaktadır. Çalışmamızın ilk bölümünde GC elektrot, TiO₂, CoS, ve TiO₂-CoS nanopartikülleri ile modifiye edilerek elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal davranışları incelenecek ve en uygun modifikasyon malzemesi seçilecektir. Çalışmamızın ikinci bölümünde ise seçilen modifiye elektrodun performansı putresin tayini için diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle incelenecek ve modifiye edilmemiş elektrodun performansı ile karşılaştırılacaktır. Geliştirilecek elektrokimyasal sensörün çalışma potansiyeli düşürülerek seçiciliği artırmak ve gözlenebilme sınırını düşürülerek literatürde bulunan elektrokimyasal sensörlere alternatifin sunulması amaçlanmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan cihazlar ve kimyasallar

Elektrokimyasal ölçümlerde bilgisayar kontrollü CHI 6032 D marka elektrokimyasal analizör ve C4 hücre standı kullanıldı. Deneylerde çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (MF-2012), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (CHI111) ve karşıt elektrot olarak da platin tel elektrot (CHI115) kullanıldı.

CoS, TiO₂ ve CoS/TiO₂ nanokompozit malzemelerinin X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri için Cu K α radyasyonu ile ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) Bruker D8 Advance difraktometre cihazı kullanıldı.

Nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonu için EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel içeriği EDX analizörü ile belirlenmiştir. Renishaw-inVia spektrometre (514 nm lazer) ile oda sıcaklığında RAMAN ölçümleri yapıldı.

Çözeltiler ELGA marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlandı. Çözeltileri karıştırılmasında Isolab marka manyetik karıştırıcıdan yararlanıldı. Gıda örneklerinden putresin özütlenmesi işleminde ISOLAB santrifüj kullanıldı. GCE yüzeylerini temizlemek için BASI marka temizleme kitleri (MF-2060 PK-4) kullanıldı.

Deney çalışmalarında kullanılan putresin ve diğer kimyasal maddeler Sigma-Aldrich, Merck ve Panreac firmalarından sağlandı.

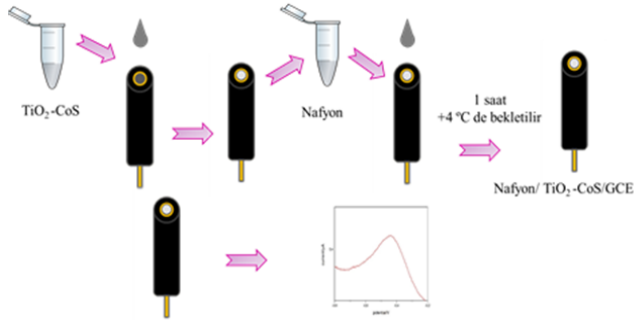
2.2. TiO₂-CoS nanokompozitin sentezi

CoS-TiO₂ nanokompozit malzemelerin hazırlanması: 0,1 g TiO₂, 15 dakika boyunca ultrasonik banyo ile 15 mL deiyonize su içinde dağıtıldı. Sonra, 0,59 g CoCl₂.6H₂O ve 0,37 g tiyoasetamid (TAA) belirli oranda karıştırılmış distile su ve dietilen glikole eklenerek homojen çözelti oluşturmak için dağıtıldı. Elde edilen çözelti, 100 mL'lik üç boyunlu, yuvarlak dipli bir balona aktarıldı ve N₂ atmosferi altında 140 °C' de 24 saat ısıtıldı. Siyah katı ürün, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, reaksiyona girmemiş maddeleri çıkarmak için birkaç kez etanol ve deiyonize su ile yıkandı. Bu ürünler 70 °C' de 24 saat kurutuldu (Aslan ve ark., 2016).

2.3. Modifiye elektrotların hazırlanması

Her biri 1 mg mL⁻¹ olmak üzere, TiO₂, CoS, TiO₂-CoS nanomalzemeler 10 mg mL⁻¹ olacak şekilde hazırlanan 1 mL

jelatin içerisinde vorteks karıştırıcıda dağıtıldı ve sonikatörde homojenize edildi. Her bir karışımdan 6 µL alınarak temizlenmiş GCE yüzeylerine ayrı ayrı damlatıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş modifiye elektrot üzerine %0,25'lik nafyon çözeltisinden (uygun miktarda alınan % 5' lik alkollü Nafyon çözeltisinin hacimce %50 alkol-su karışımı ile seyreltilmesi ile hazırlandı) 6 µL ilave edilip kuruması için beklendi ve +4 °C de 1 saat süre ile yüzeye sabitlenmesi sağlandı (Şekil 1).



Şekil 1. TiO₂-CoS/GCE' un hazırlanması.

2.4. Elektrokimyasal prosedür

Hazırlanan TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE, modifiye elektrotlar ile modifiye olmamış GCE' nin elektron aktarım özelliklerini incelemek için 0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve 0,18 V açık devre potansiyeli ve 1×10⁵-5×10⁻² Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanıldı.

TiO₂-CoS/GCE'nin pik akımının diğer elektrotlardan yüksek olması ve elektron aktarım direncinde düşük olması nedeniyle putresinin tayininde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPAdSV) yöntemi ile analizinde kullanıldı.

2.5. Numune analizi

TiO₂-CoS/GCE modifiye elektrotun numune analizlerinde kullanılabilirliği alabalık, limon ve greyfurt numunelerinde putresin tayini yapılarak incelendi. Numunelerin analize hazırlanması için alabalık blender ile homojenize edilerek 6,0 g tartıldı ve üzerine 0,10 M 8,0 mL fosfat tampon çözeltisinden ilave edildi. Numune içerisindeki putresinin tampon çözeltisine geçmesini sağlamak için yaklaşık 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından 5 dakika da vorteks karıştırıcıda karıştırılarak işlem tamamlandı. Limon ve greyfurtun suyu sıkılarak kaba süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Alabalık, limon ve greyfurt numuneleri 4000 rpm de 20 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj kısmı balon jöjeye alınarak deiyonize suyla istenilen hacme tamamlandı. Hazırlanan bu numune çözeltileri kullanılarak standart katma yöntemi ile putresin miktarı tayin edildi.

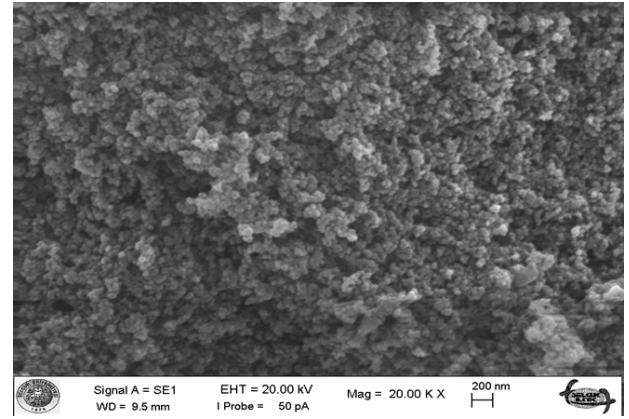
3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. TiO₂-CoS nanokompozit karakterizasyonu ve morfolojisi

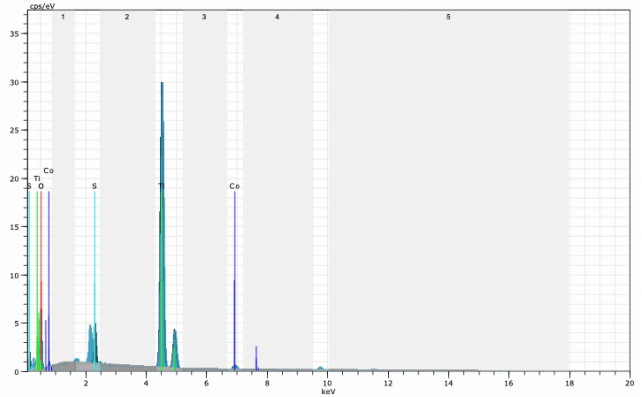
3.1.1. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Sentezlenen TiO₂-CoS nanokompozitin SEM görüntüsü (Şekil 2) incelendiğinde parçacıkların küresel şekli olduğu ve düzgün bir şekilde dağıldığı ve litaratürlerle de uyumlu olduğu görülmektedir (Zhuang ve ark., 2018).

Sentezlenen nanokompozitin elementel bileşimini gösteren enerji dağılımlı X ışınları spektrometre yöntemi (EDX) ile elde edilen spektrum ve element bileşimi çizelgesi verildi (Şekil 3). Bu şekil ve çizelge incelendiğinde nanokompozitte Ti, O, Co, S pikleri ve kompozit içindeki % miktarlarının uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 2. TiO₂-CoS nanokompozitin SEM görüntüsü



Spectrum: Objects

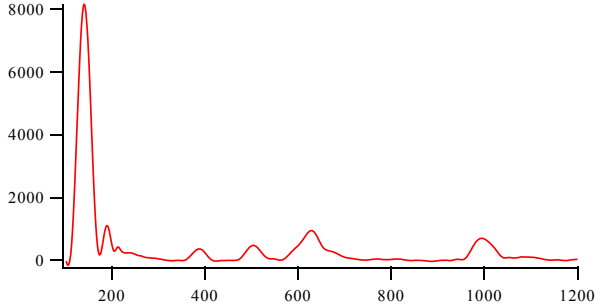
Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error [%]
Oxygen	K-series	35.94	40.61	66.79	43.4
Titanium	K-series	48.32	54.61	30.01	1.4
Cobalt	K-series	1.70	1.92	0.86	0.1
Sulfur	K-series	2.53	2.86	2.35	0.1

Total: 88.48 100.00 100.00

Şekil 3. TiO₂/CoS nanokompozit için EDX spektrumu ve elementel bileşim çizelgesi

3.1.2. Raman spektrometresi

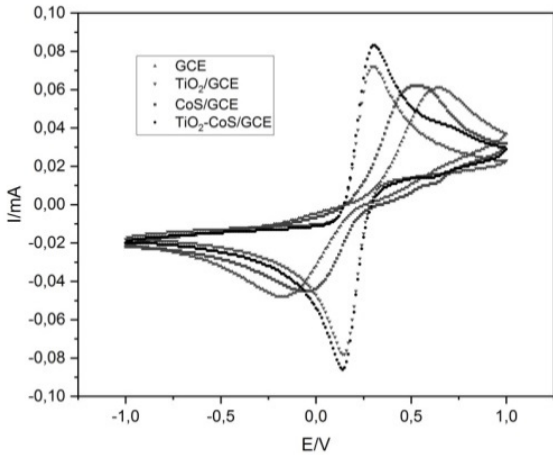
TiO₂-CoS nanokompoziti için 145, 198, 399, 516 ve 664 cm⁻¹ de 5 RAMAN piki gösterilmiştir (Şekil 4). Elde edilen RAMAN spektrumu literatürde daha önce rapor edilmiş spektrum ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2021).



Şekil 4. TiO₂-CoS nanokompozitin Raman spektrometresi

3.2. Elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu

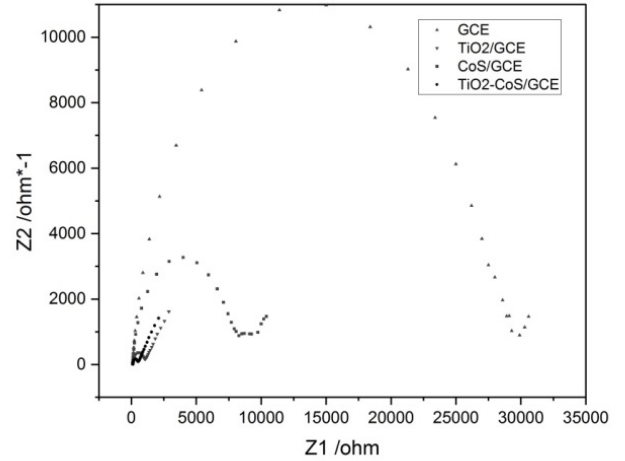
Nanokompozitlerin akım yanıtlarını karşılaştırmak için TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE, modifiye elektrotlar ile modifiye edilmemiş GCE nin 0,1 M KCl içeren redoks prob çözeltisinde (Fe(CN)₆^{3-/4-}) dönüşümlü voltamogramları (CV) alındı (Şekil 5). Ölçümler karşılaştırıldığında TiO₂-CoS/GCE' nin pik akımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Buda metal nanokompozitlerin elektrokimyasal reaksiyonları arttırmak için katalizör olarak görev yaptığını göstermektedir.



Şekil 5. Modifikasyonda kullanılan nanokompozitlerin dönüşümlü voltamogramları (0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda)

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi ile nanokompozitler ile elektrot çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen elektron aktarım hızları ölçüldü. Bunun için modifiye elektrotların (TiO₂/GCE, CoS/GCE, TiO₂-CoS/GCE) 0,1 M KCl içeren redoks probunda (Fe(CN)₆^{3-/4-}) impedans ölçümleri yapılarak Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 6). Nyquist eğrileri incelendiğinde modifiye edilmemiş GCE elektrodun en yüksek direnci yani en düşük iletkenliği gösterdiği, TiO₂-CoS/GCE ise en yüksek iletkenliğe sahip olduğu gözlenmektedir. İletkenlikteki artış, TiO₂-CoS nanokompozitin katalitik performansı iyileştirerek analit ile elektrot yüzeylerindeki redoks merkezleri arasında elektron

transferini ve elektrokimyasal reaksiyonlarını hızlandırıcı etki göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6. Modifikasyonda kullanılan nanokompozitlerin Nyquist eğrileri (0,1 M KCl içeren Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks probunda).

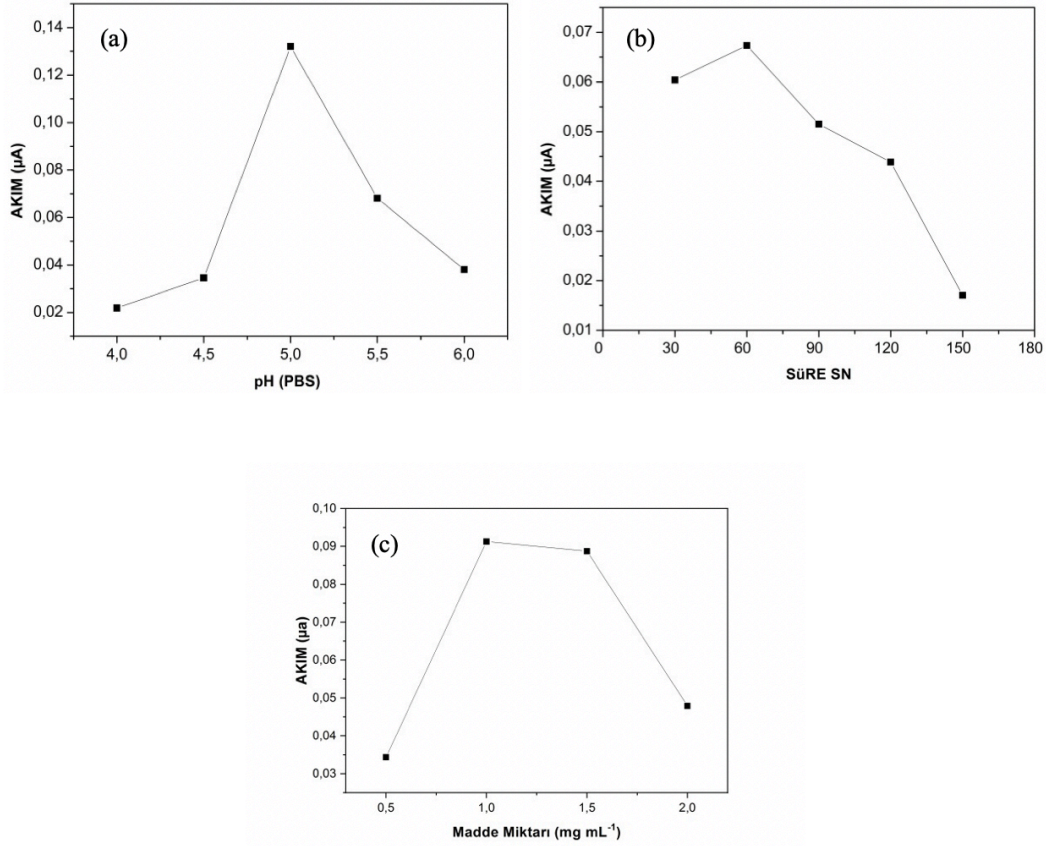
3.3. Optimizasyon çalışmaları

Optimum çalışma şartlarını belirlemek için TiO₂-CoS miktarı, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi araştırıldı.

Elektrot yüzey modifikasyonunda kullanılan malzemenin miktarının optimize edilmesi, elektrot cevabının iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Bu amaçla TiO₂-CoS miktarının akım cevabına etkisini belirlemek için; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg TiO₂-CoS bulunacak şekilde, 1 mL jelatin içinde dağıtıldı ve elektrot yüzeyine modifiye edilerek 4 farklı elektrot hazırlandı. Her bir elektrodun sabit putresin derişiminde akım cevabı DPAdSV yöntemiyle kaydedildi. En yüksek pik akımı, TiO₂-CoS miktarı 1 mg mL⁻¹ olarak hazırlanmış yüzeyden elde edildi (Şekil 7 c).

Dekarboksilaz aktivitesini dolayısıyla da biyojen âmin oluşumunu etkileyen faktörlerden biri olmasından dolayı pH değerinin sensör cevabına etkisinin incelenmesi oldukça önemlidir. pH değerinin akım cevabına etkisi 0,1M fosfat tamponu kullanılarak 4,0-8,0 pH aralığında incelendi. Akım değerlerinin pH 5,0'e kadar arttığı ve pH 5,0 ten sonra azaldığı gözlemlendi (Şekil 7 a). Sonuç olarak, optimum çalışma pH'sı olarak en yüksek akım cevabının elde edildiği pH 5,0 değerine karar verildi. Amin oluşumunun asidik ortamlarda, pH 4,0-5,5 arasında olduğu koşullarda optimum düzeyde olduğu, 4,0'den daha asidik koşullarda ise amin üretiminin olamayacağı literatürde rapor edilmiştir (Santos, 1996; Yeğin ve ark., 2008). Bu durum göz önüne alındığında, bulduğumuz optimum pH değerinin (5,0) biyojen âmin oluşumu ve belirlenmesi için uygun değer olduğu düşünülmüştür. Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi, sıyırma voltametrilerinde elektrot cevabını etkileyen önemli parametrelerdir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Pik akımına biriktirme potansiyelinin ve bitirme süresinin etkisi incelendiğinde en uygun değerler sırasıyla 0.0 V ve 60 s olarak belirlendi.

Optimizasyon çalışmaları ile ilgili deneysel veriler şekil 7'de toplu olarak gösterilmiştir.

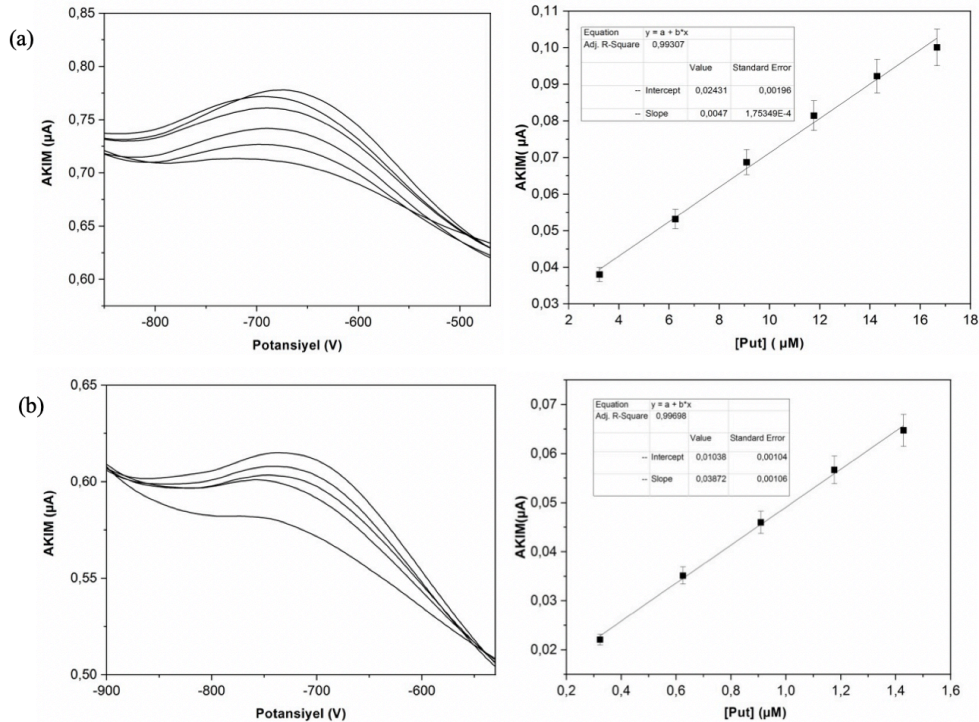


Şekil 7. TiO₂-CoS/GCE optimizasyon parametreleri (0,1 M PBS; 0,0104 mM putresin; 25°C)

3.4. Performans faktörlerinin belirlenmesi

TiO₂-CoS/GCE'nin putresine cevabı optimum çalışma koşullarında farklı derişimlerdeki stok putresin çözeltisinden standart eklemeler yapıldı. Ölçülen akım değerleri putresin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu (Şekil 8). Grafik

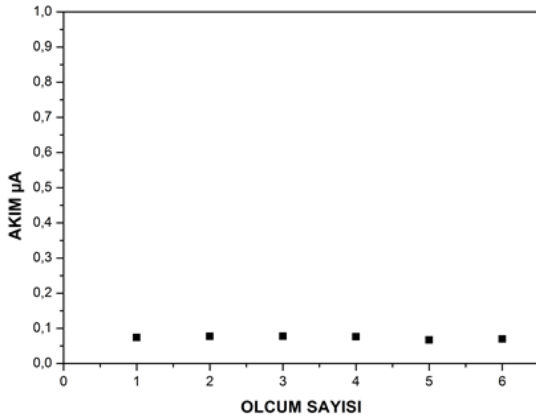
incelendiğinde pik akımlarının 0,32 -16,66 µM aralığında putresin konsantrasyonu ile doğrusal olarak orantılı olduğu ve 0.09 µM gözlenebilirlik sınırı (LOD) ile geliştirilen elektrodun literatürde verilen pek çok poliamin elektrodundan daha düşük olduğu görüldü (Telsnig ve ark., 2012; Apetrei ve Apetrei, 2016; Henao-Escobar ve ark., 2016).



Şekil 8. TiO₂-CoS/GCE'nin putresin cevabı için çizilen adsorptif sıyırma voltamogram grafikleri ve kalibrasyon eğrileri (0,1 M PBS pH 5,0, biriktirme süresi 60s). a) [Put]:3,2-16,66 µM, b) [Put]: 0,32-1,42 µM.

Geliştirilen bir sensörün art arda yapılan analizlerde elde edilen sonuçların birbirine yakın olması yani tekrarlanabilirliğinin ve tekrar üretilebilirliğinin iyi olması çok sayıda analizin yapılabilmesi için oldukça önemlidir (ERDOĞAN ve ark., 2021). Putresin tayininde kullanımı için hazırlanan sensörün tekrar kullanılabilirliği için TiO_2-CoS ile modifiye edilmiş GCE aynı gün içinde art arda 6 kez ölçüm alınarak akım cevapları belirlendi (Şekil 9). Akım cevaplarının bağlı standart sapması %4,7 olarak hesaplandı. Tekrar üretilebilirliği belirlemek için ise aynı gün ve optimum koşullarda hazırlanan üç farklı TiO_2-CoS/GCE ile putresin akım cevabı ölçüldü. Akım değerlerinin bağlı standart sapması %3,3 olarak hesaplandı. Literatürlerde geliştirilen sensörlerin kullanılabilir olduğunun söylenebilmesi için bağlı standart sapma değerinin %5'ten küçük olması gerektiği vurgulanmaktadır (Akyüz, 2011). Bağlı standart sapmanın %5'ten küçük olması TiO_2-CoS/GCE 'nin tekrar üretilebilir ve tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

TiO_2-CoS modifiyeli camı karbon elektrodun performans faktörleri verileri tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 9. TiO_2-CoS/GCE 'nin kararlılığı

Tablo 1

TiO_2-CoS/GCE elektrodun performans faktörleri.

Performans Faktörleri	TiO_2-CoS/GCE
Doğrusal Çalışma Aralığı, μM	0,32-16,66
Duyarlılık, $\mu A\mu M^{-1}$	0,038 \pm 0,00104
Kesim noktası, μA	0,01038
LOD, μM	0,09
Tekrar üretilebilirlik, % B.S.S (N=3)	3,3

Tablo 2

Numune çözeltisinde bulunan putresin miktarları ve geri kazanım değerleri.

Numune	Alınan Putresin (μM)	Eklene Putresin (μM)	Bulunan Putresin (μM)	Geri Kazanım (%)
Alabalık	2,45	0,49	2,99	102
Greyfurt	3,8	1,56	5,31	99

3.5. Sensörün analitik uygulanabilirliği

Standart katma yöntemi ile, numune çözeltilerine standart putresin çözeltisinden belirli miktarlarda eklemeler yapılarak kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğriler kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Numunelerde çözeltisinde bulunan putresin miktarları ve geri kazanım değerleri tablo 2'de verildi. Bu değerlerin % 100'e yakın

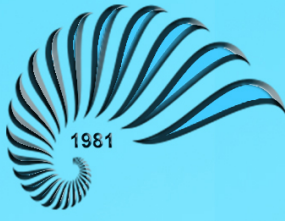
olması bu numunelerde, geliştirilen elektrot ile putresin tayini yapılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada, poliaminlerin öncüsü olan putresin tayini için TiO_2-CoS nanokompoziti ile modifiye edilmiş yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Çalışmada hazırlanan TiO_2-CoS ile modifiye elektrodun yüzey morfolojisi, elektrokimyasal davranışları, optimum yüzey bileşimi ve performans faktörleri incelenmiş ve söz konusu elektrodun gıda numunelerinde putresin analizi için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada amaç, yöntem ve sonuçlar uygun bir şekilde sunulmuştur. TiO_2-CoS nanokompozitin elektrodun geniş bir yüzey alanı sağlayarak aynı zamanda elektron aktarımını kolaylaştırarak elektron iletkenliği ve katalitik özelliklerinde iyileşme sağladığı görüldü. Biyojen amin tayini için geliştirilen çeşitli elektrotlar ile kıyaslandığında hazırladığımız TiO_2-CoS ile modifiye elektrodun gözlenebilme sınırının oldukça düşük olması, yöntemin seçici ve duyarlılığının iyi olması ile rutin analizlerde alternatif metot olabileceğini göstermektedir. İleriki çalışmalarda vücut sıvılarının poliamin analizinde kullanılmak üzere fizyopatolojinin belirmesi için ve diğer gıda numunelerinde poliamin analizi için enzimli modifiye elektrotlar geliştirilebilir.

Kaynaklar

- Akyüz, E., 2011, Ürik asit tayini için yeni bir biyosensör geliştirilmesi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Apetrei, I. ve Apetrei, C., 2016, Application of voltammetric e-tongue for the detection of ammonia and putrescine in beef products, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 371-379.
- Aslan, E., Akin, I. ve Patir, I. H., 2016, Highly active cobalt sulfide/carbon nanotube catalyst for hydrogen evolution at soft interfaces, *Chemistry-A European Journal*, 22 (15), 5342-5349.
- Büyüksulu, N., 2014, Besinlerin poliamin içerikleri, *Clinical and Experimental Health Sciences*, 4 (2), 105-110.
- ERDOĞAN, Z. Ö., KOÇER, M. B., SAYIN, S. ve KÜÇÜKKOLBAŞI, S., 2021, Farmasötik Preparatlarda Ondansetron Tayini İçin Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi, *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11 (4), 2860-2869.
- Henao-Escobar, W., Del Torno-de Roman, L., Dominguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M. ve Arcos-Martínez, M., 2016, Dual enzymatic biosensor for simultaneous amperometric determination of histamine and putrescine, *Food chemistry*, 190, 818-823.
- Leonardo, S. ve Campàs, M., 2016, Electrochemical enzyme sensor arrays for the detection of the biogenic amines histamine, putrescine and cadaverine using magnetic beads as immobilisation supports, *Microchimica Acta*, 183 (6), 1881-1890.
- Luo, X., Morrin, A., Killard, A. J. ve Smyth, M. R., 2006, Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 18 (4), 319-326.
- Melgarejo, E., Urdiales, J. L., Sánchez-Jiménez, F. ve Medina, M. Á., 2010, Targeting polyamines and biogenic amines by green tea epigallocatechin-3-gallate, *Amino acids*, 38 (2), 519-523.
- Park, H., Kim, S., Kim, T., Kim, Y., Joo, S. W. ve Kang, M., 2021, CoS@ TiO_2 S-scheme heterojunction photocatalyst for hydrogen production from photoinduced water splitting, *Journal of Cleaner Production*, 319, 128819.

- Santos, M. S., 1996, Biogenic amines: their importance in foods, *International journal of food microbiology*, 29 (2-3), 213-231.
- Shanmugam, S., Thandavan, K., Gandhi, S., Sethuraman, S., Rayappan, J. B. B. ve Krishnan, U. M., 2011, Development and evaluation of a highly sensitive rapid response enzymatic nanointerfaced biosensor for detection of putrescine, *Analyst*, 136 (24), 5234-5240.
- Telsnig, D., Terzic, A., Krenn, T., Kassarnig, V., Kalcher, K. ve Ortner, A., 2012, Development of a voltammetric amine oxidase-modified biosensor for the determination of biogenic amines in food, *Int J Electrochem Sci*, 7 (8), 6893-6903.
- Tiwari, K., Tudu, B., Bandyopadhyay, R., Chatterjee, A. ve Pramanik, P., 2018, Voltammetric sensor for electrochemical determination of the floral origin of honey based on a zinc oxide nanoparticle modified carbon paste electrode, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 7 (1), 319-329.
- Wang, H.-E., Cheng, H., Liu, C., Chen, X., Jiang, Q., Lu, Z., Li, Y. Y., Chung, C., Zhang, W. ve Zapien, J. A., 2011, Facile synthesis and electrochemical characterization of porous and dense TiO₂ nanospheres for lithium-ion battery applications, *Journal of Power Sources*, 196 (15), 6394-6399.
- Yeğin, S., Üren, A. ve Bornova, İ., 2008, Gıdalarda biyojen amin oluşumunu etkileyen faktörler, *Türkiye*, 10, 21-23.



İÇİNDEKİLER (CONTENTS)



Derleme Makaleleri

- Propolis**1-9
Propolis
Semra Araba, Haluk Özparlak

Araştırma Makaleleri

- Çeşitli klinik örneklerden izole edilen *pseudomonas spp.* suşlarında antibiyotik direnç ve biyofilm özelliklerinin araştırılması**10-14
Investigation of antibiotic resistance and biofilm properties in *pseudomonas spp.* strains isolated from various clinical specimens
Mustafa Onur Aladağ, Osman Pekgöl, Duygu Fındık

- Pancar şekeri üretiminde organik asitlerin giderilmesi ve renk iyileştirmesi**15-18
Removal of organic acids in beet sugar production and color reduction
Ali Delikanlı, Münevver Sökmen, Ahmet Koç

- Lamiaceae* familyasına mensup bazı baharat bitkilerinin antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi**19-24
The determination of antimicrobial effects of some spices plants of *lamiaceae*
Çiğdem Kemer, Mehtap Akın, Hatice Taner Saraçoğlu

- Ultrasonik yöntemle ve mekanik deneylerle belirlenen malzeme sabitlerinin karşılaştırılması**25-33
Comparison of material constants determined by ultrasonic method and mechanical experiments
Hatice Güzel, Ersin Bozkurt

- Phase modulation of MoO₂-MoO₃ nanostructured thin films through W-Doping; utilizing UV photodetection and gas sensing applications**34-45
MoO₂-MoO₃ nanoyapılı ince filmlerin W-Doping yoluyla faz modülasyonu; UV foto ve gaz algılama uygulamalarını kullanma
Shrouk. E. Zaki, Mustafa Buyukharman, Mohamed A. Basyooni, Arife Efe Görmez, Ayşegül Sezgin, Yasin Ramazan Eker, Mücahit Yılmaz

- Elektrokimyasal putresin sensörü için nanomalzemelere dayalı elektrot materyallerinin geliştirilmesi**46-52
Development of electrode materials based on nanomaterials for electrochemical putresin sensor
Ayşe Betül Altun, Zehra Özden Erdoğan, İlker Akın, Semahat Küçükkolbaşı

Nisan 2022

Cilt: 48

Sayı: 1