

# Balıkesir Üniversitesi FBE Dergisi

ISSN : 1301-7985  
e-ISSN : 2536-5142

Balıkesir Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Cilt:23 Sayı:1 Ocak 2021

JOURNAL OF BALIKESIR UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Volume : 23 Number : 1 January 2021

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ | Cilt : 23 Sayı : 1 Ocak 2021

Balıkesir  
Üniversitesi  
FBE  
Dergisi



Yazışma Adresi:  
BAUN FBE Dergisi, Balıkesir Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, 10145 Çağış / Balıkesir  
Telefon : (266) 612 10 77

<http://fbed.balikesir.edu.tr>  
[fbedergi@balikesir.edu.tr](mailto:fbedergi@balikesir.edu.tr)

Balıkesir  
Üniversitesi  
FBE  
Dergisi

[fbedergi@balikesir.edu.tr](mailto:fbedergi@balikesir.edu.tr)



BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Cilt 23 Sayı 1 Ocak 2021

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142



Journal of Balıkesir University  
Institute of Science and Technology

Volume 23 Number 1 January 2021

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

# BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 23 SAYI: 1

Ocak 2021

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

---

**Sahibi Balıkesir Üniversitesi Adına** Prof. Dr. İlter KUŞ  
Balıkesir Üniversitesi Rektörü

---

## Editörler

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR	Balıkesir Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Nuray GEDİK	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Fırat EVİRGEN	Balıkesir Üniversitesi

---

## Yayın Kurulu

Prof. Dr. M. Sedat KABDAŞLI	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Serdar KALE	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Prof. Dr. Ramazan KÖSE	Dumlupınar Üniversitesi
Prof. Dr. Hatice TORCU KOÇ	Balıkesir Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal LEBLEBİCİOĞLU	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI	Uludağ Üniversitesi
Prof. Dr. İlyas UYGUR	Düzce Üniversitesi
Prof. Dr. Kemal YÜRÜMEZOĞLU	Dokuz Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Metin DEMİRTAŞ	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Yasemin İNCE GÜNEY	Balıkesir Üniversitesi

---

---

**Yazışma Adresi:** Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi  
10145, Balıkesir

Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78

Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr

İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>

# BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

CİLT: 23 SAYI: 1

Ocak 2021

ISSN 1301-7985  
eISSN 2536-5142

---

## AMAÇ VE KAPSAM

Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Dergisinin amacı; Fen bilimleri, Mühendislik bilimleri ve Fen-Matematik Eğitimi alanlarında yapılan özgün araştırma makaleleri, kısa makaleleri, derlemeleri bu alanlarda saygın akademik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlamaktır.

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, bilimsel ve hakemli bir dergi olup 1999 yılından bu yana yılda iki kez (ocak ve temmuz aylarında) düzenli olarak yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizcedir.

---

## YAYIM İZİNİ

Bireysel kullanım dışında, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'nde yayımlanan makaleler ve bu makalelerde yer alan şekiller ve tablolar yazılı izin olmaksızın çoğaltılamaz. Bilimsel makalelerde akademik usullere uygun atıf yapılmak sureti ile alıntı yapılabilir.

---

## YAZILARIN BİLİMSEL VE HUKUKİ SORUMLULUĞU

Yayımlanan yazıların bilimsel ve hukuki sorumluluğu yazarlarına aittir. Editör, Yardımcı Editörler ve Yayın Kurulu üyeleri dergideki hatalardan veya kullanımından kaynaklanan sonuçlardan dolayı sorumluluk kabul etmez.

---

**Yazışma Adresi:** Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış Yerleşkesi  
10145, Balıkesir  
Tel: (0266) 612 10 77 Faks: (0266) 612 10 78  
Elektronik Posta: fbedergi@balikesir.edu.tr  
İnternet Adresi: <http://fbed.balikesir.edu.tr>



İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makalesi / Research Article**

**Yeni imidazol-hidrazon türevlerinin sentezi ve antikolinesteraz aktivitesi**

Synthesis of new imidazole-hydrazone derivatives and anticholinesterase activity 1-9

**Derya OSMANİYE, Ulviye ACAR ÇEVİK**

**Contribution to mosquito (Diptera: Culicidae) fauna of Sakarya province and the first record of the invasive vector *Aedes albopictus* (Skuse, 1894) for Kocaeli province**

Sakarya ili sivrisinek (Diptera: Culicidae) faunasına katkılar ve invazif vektör *Aedes albopictus* (Skuse, 1894)'un Kocaeli ili için ilk kaydı 10-21

**Zafer ŞAKACI**

**Antibiotic susceptibilities of Gram-negative bacteria isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers**

Asemptomatik kullanıcıların kontakt lens saklama kaplarından izole edilen Gram negatif bakterilerin antibiyotik duyarlılıkları 22-29

**Miray ÜSTÜNTÜRK-ONAN**

**Analysis of light curve and orbital period of contact binary NO Vul**

Değen çift NO Vul'un ışık eğrisi ve yörünge dönem analizi 30-38

**Muhammed Faruk YILDIRIM, Faruk SOYDUGAN**

**2-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH<sub>4</sub> ile indirgenme reaksiyonunun FT-IR ile çözelti ortamında izlenmesi**

Monitoring of reduction reaction of 2-((phenylimino)methyl)phenol compound with NaBH<sub>4</sub> in solution by FT-IR 39-49

**Onur TURHAN, Hatice YAŞAR**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makalesi / Research Article**

**The structural and optical properties of Al and Mg doped ZnO synthesized by solid state reaction method**

Katıhal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen Al ve Mg katkılı ZnO' nun yapısal ve optik özellikleri 50-64

**Özlem BİLGİLİ**

**Anisakis spp. (Nematoda: Anisakidae) case in the small spotted dogfish (Scyliorhinus canicula (Linneaus, 1758)) caught from the sea of Marmar (Turkey)**

Marmara Denizi (Türkiye)'nden yakalanan kedi balığı, (Scyliorhinus canicula (Linneaus, 1758))'nda Anisakis spp. (Nematoda: Anisakidae) olgusu 65-71

**Hatice TORCU KOÇ, Zeliha ERDOĞAN**

**Nar kabuğu destekli NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü varlığında sodyum bor hidrürün metanolizinin araştırılması**

Investigation of sodium borohydride methanolysis in the presence of pomagranate peel supported NH<sub>2</sub>/PdMnAg catalyst 72-83

**Duygu ELMA KARAKAŞ**

**Tekrarlanan işlerde algılanan zihinsel iş yükü**

Mental workload perceived in repetitive works 84-95

**Demet GÖNEN OCAKTAN, Aslan Deniz KARAOĞLAN, Alper AKÇA, Ali ORAL**

**Assessment of antioxidant properties and in-vitro bioaccessibility of some pomegranate products**

Bazı nar ürünlerinin antioksidan özellikler ve in-vitro biyoerişilebilirlik açısından değerlendirilmesi 96-110

**Bigge İNCEDAYI**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

**Araştırma Makalesi / Research Article**

**Bilgisayar destekli eğitimle öğrenme: Bir meta-tematik analiz**

Learning by computer-based education: A meta-thematic analysis 111-127

**Veli BATDI, Özgür ANIL**

**Taze marul dezenfeksiyonunda ozonlanmış su kullanımı**

The usage of ozonated water in fresh-cut lettuce disinfection 128-140

**Elif SAVAŞ**

**New  $\Delta_q^v$  -difference operator and topological features**

Yeni  $\Delta_q^v$  -fark operatörü ve topolojik özellikleri 141-150

**Abdulkadir KARAKAŞ, Mahir Salih Abdulrahman ASSAFI**

**Twitter üzerinde Türkçe sahte haber tespiti**

Turkish fake news detection on twitter 151-172

**Süleyman Gökhan TAŞKIN, Ecir Uğur KÜÇÜKSİLLE,  
Kamil TOPAL**

**İlkokul matematik dersinde problem çözme öğretim uygulamaları**

Problem solving teaching practices in primary mathematics classes 173-186

**Cahit PESEN, Recep BİNDAK**

**Determination of catch composition trotlines used in North Aegean  
Sea**

Kuzey Ege Denizi'nde kullanılan çapari takımlarının av kompozisyonu 187-199

**Gençtan Erman UĞUR, Alkan ÖZTEKİN**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

**3 boyutlu yazıcı ile üretilen ABS ve karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerde üretim parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi**

The effect of printing parameters on mechanical properties of ABS and carbon fibre reinforced ABS composites fabricated with 3D printer 200-209

Sare ÇELİK, Yılmaz GÜR

**Double reduction of second order Benjamin-Ono equation via conservation laws and the exact solutions**

İkinci mertebeden Benjamin-Ono denkleminin korunum kanunları yardımıyla çift indirgemesi ve tam çözümleri 210-223

Yeşim SAĞLAM ÖZKAN

**Bir dizel gemi jeneratörünün operasyonel modal analizi**

Operational modal analysis of a marine diesel genset 224-233

Adil YÜCEL

**Kardan mili üzerinden tork ölçme sistemi tasarımı ve üretimi**

Design and production of a torque measurement system on a driveshaft 234-242

Sedat TARAKÇI, Oğuzhan ALDEMİR, Efe IŞIK,  
Serhan ÖZDEMİR

**Albumin and IgG removal applications with gelatin based biosorbents**

Jelatin esaslı biyosorbentler ile albumin ve IgG uzaklaştırma uygulamaları 243-251

Aydan GÜLSU, Fatma AYHAN

**Bruck-Reilly extension of a ternary monoid**

Bir üçlü monoidin Bruck-Reilly genişlemesi 252-258

Seda OĞUZ ÜNAL

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

**Matematik uygulamaları dersine dair matematik öğretmenlerinin görüşleri**

Opinions of mathematics teachers about mathematics applications course 259-276

**İbrahim Murat ÖDEN, Nazlı YILDIZ İKİKARDEŞ**

**On tztzeica surfaces in euclidean 3-space**

Öklid-3 uzayındaki tztzeica yüzeyleri üzerine 277-290

**Bengü BAYRAM, Emrah TUNÇ**

**Developing of the calixarene based diamide chemical sensor chip for detection of aromatic hydrocarbons' vapors**

Aromatik hidrokarbonların dedekte edilmesi için kaliksaren bazlı diamid kimyasal sensor çiplerinin geliştirilmesi 291-300

**Nursel ZEYBEK, Yaser AÇIKBAŞ, Selahattin BOZKURT, Abdulkadir SİRİT, Rifat ÇAPAN, Matem ERDOĞAN, Cansu ÖZKAYA**

**Triangular numbers and graphs**

Üçgensel sayılar ve graflar 301-310

**Musa DEMİRCİ**

**Effect of isopropanol doped Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) on emission characteristics of organic light emitting diodes**

İzopropanol katkılı Poli (3,4-etilen dioksitiyofen): poli (stirensülfonat) 'ın organik ışık yayan diyotların emisyon özellikleri üzerindeki etkisi 311-320

**Selin PIRAVADILI MUCUR**

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

- Denize dökülen ve batık çalışan akarsu kesitlerinde HEC-RAS ile hesaplanan taşkın su yüzü profilinin Işıklar Deresi örneği ile incelenmesi** 321-333
- Investigation of flood water surface profile calculated with hec-ras in sunken river sections pouring into the sea by the example of Işıklar river

**Gökhan AYNA, Didem YILMAZER**

- Üçüncü mertebeden gecikmeli bir diferansiyel denklem için çözümlerin sürdürülebilirliği ve sınırlılığı** 334-344
- Continuability and boundedness of solutions to a differential equation of third order with multiple deviating arguments

**Timur AYHAN**

- Adıyaman organize sanayi bölgesi (ADOSB) ve endüstriyel atıksularının karakterizasyonu üzerine bir durum değerlendirmesi** 345-357
- The case evaluation of industrial wastewater characterization of Adıyaman organized industrial zone (ADOIZ)

**Turgay DERE**

- Wear characteristics of PLA-Cu composites manufactured by fused deposition modelling under different temperature conditions** 358-365
- Eriyik yağma modelleme ile imal edilen PLA-Cu kompozitlerinin farklı sıcaklık şartları altında aşınma karakteristikleri

**Sencer Süreyya KARABEYOĞLU, Olcay EKŞİ,  
Kamil FERATOĞLU**

- Bazı Feng Qi tipli (p,q)-integral eşitsizlikleri** 366-376
- Some Feng Qi type (p,q)-integral inequalities

**İlker GENÇTÜRK**

# Yeni imidazol-hidrazon türevlerinin sentezi ve antikolinesteraz aktivitesi

Derya OSMANIYE<sup>1,2</sup>, Ulviye ACAR ÇEVİK<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya ABD, Yunus Emre Kampüsü, Eskişehir

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Doping ve Narkotik Analiz Laboratuvarı, Eskişehir

Geliş Tarihi (Received Date): 28.10.2019

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.07.2020

## Öz

Alzheimer hastalığı (AH) öncelikli olarak yaşlı popülasyonda görülen, klinik olarak bellek ve bilişsel bozukluklar ile karakterize, ilerleyici ve nörodejeneratif bir hastalıktır. Hastalığın etiyolojisinin henüz tam olarak belirlenememiş olması, hasta popülasyonunun yıllar geçtikçe artması, radikal bir tedavinin olmayışı, tedavi ve bakım maliyetinin oldukça yüksek olması, hastaların yaşam kalitesini oldukça düşürmesi gibi sebepler hastalığın önemini artırmakta ve araştırmacıları bu alana yönlendirmektedir. Bu çalışmada, bazı yeni imidazol-hidrazon türevleri, imidazol-hidrazon gruplarının potansiyel antikolinesteraz aktivitesi göz önüne alınarak sentezlendi. Sentez çalışmalarında, hidrazon bileşikleri çeşitli imidazol-karbaldehit türevleri ile reaksiyona sokuldu ve sonuç bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve Kütle spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin kolinesteraz enzimi üzerindeki etkileri Ellman metodu kullanılarak değerlendirildi. Sentezlenen bileşiklerin aktivite çalışmaları sonucunda orta düzeyde antikolinesteraz aktivitesi gösterdiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidrazon, imidazol, antikolinesteraz, ellman metodu.

## Synthesis of new imidazole-hydrazone derivatives and anticholinesterase activity

### Abstract

Alzheimer's disease (AD) is a progressive and neurodegenerative disease primarily seen in the elderly population, clinically characterized by memory and cognitive impairment. The importance of disease increase because of some reasons; the etiology of the disease has not been determined yet, increase in patient population over the years, absence of

\* Ulviye ACAR ÇEVİK, uacar@anadolu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1879-1034>

Derya OSMANIYE, dosmaniye@anadolu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0499-436X>

*radical treatment, high cost of treatment and care, significant reduction in quality of life of patients, and these lead to direct researchers to this field. In this study, some new imidazole-hydrazone derivatives were synthesized considering potential anticholinesterase activity of imidazole-hydrazone groups. In synthesis studies, hydrazone compounds was reacted with various imidazole-carbaldehyde derivatives and final product were gained. Structures of obtained compounds were confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and Mass spectroscopic methods. Effects of the synthesized compounds on cholinesterase enzyme were observed by using Ellman's method. Moderate anticholinesterase activity of the synthesized compounds was determined as a result of activity studies.*

**Keywords:** Hydrazone, imidazole, anticholinesterase, ellman's method.

## 1. Giriş

Alzheimer hastalığı (AD), yaşlı popülasyonunu etkileyen demansın önde gelen nedenlerinden biri olan progresif ve nörodejeneratif bir bozukluktur. Hafıza fonksiyonu ve günlük rutinlerini yerine getirme becerisine bağlı olan bilişsel işlevlerin, düşünme becerilerinin ve anlayışların azalması ile ilişkilidir [1,2]. Belirtilerinin komplikasyonları, hastalığın karmaşıklığına işaret etmektedir. 60 yaşından itibaren AD gelişiminde risk faktörünün % 1 civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, bu oran 5 yılda bir ikiye katlanmaktadır. Küresel olarak, AD yaklaşık 46 milyon kişide görülmektedir ve bu sayının 2050'ye kadar 131 milyona ulaşması bekleniyor [3].

Hastalarda gözlenen histopatolojik değişiklikler, beyindeki hücre dışı amiloid-β-plak birikintileri ve hücre içi nörofibrillerin seviyelerinin yükselmesinin yanı sıra nöron ve sinaps kaybını da içerir. Ayrıca hastaların kolinerjik sistemlerinde meydana gelen değişikliklerde patolojik bulgular arasında yer almaktadır [1,2].

Nöropatolojik kanıtlar, düşük seviyedeki asetilkolinin (ACh), AD'li hastalarda hafıza bozukluğu ve davranışsal anormallikten sorumlu olduğunu kanıtlamıştır. Bu nedenle, AChE inhibitörleri, kolinerjik nöronlar arasındaki ve sinapslardaki asetilkolin seviyesinin artmasını sağlayarak kolinerjik fonksiyonu arttırmaktadırlar [4]. Donepezil, rivastigmin, galantamin ve memantin FDA tarafından onaylanmış AChE inhibitörlerine örnek ilaç etken maddeleridir [5].

Kolinerjik sistem öğrenme, biliş ve hafıza süreçlerinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Asetilkolin iki tip kolinerjik ile hidroliz edilmektedir: asetilkolinesteraz (AChE) ve butirilkinesteraz (BChE) [5,6]. AD'nin ilerlemesiyle beyindeki AChE seviyesi kademeli olarak azalır, ancak BuChE aktivitesi aynı kalır veya normal seviyenin % 165'ine kadar artar. Gelişmiş aşamada, BChE beyindeki ACh'nin hidrolizini devralır. Spesifik BChE inhibisyonu, ACh seviyelerinde 5 kat artışla sonuçlanır ve AChE inhibisyonunun ortak bir yan etkisi olan klasik kolinerjik toksisiteyi atlatabilir. Bu nedenle, AChE ve BuChE'nin çift inhibisyonu, AD tedavisinde daha iyi bir terapötik strateji olabilir [7].

Yeni güçlü AChE inhibitörlerinin aranmasında, Alzheimer'ın takrin, donepezil ve galantamin gibi tedavi ilaçları dahil olmak üzere önemli inhibitör aktivite sergileyen bileşiklerde çok sayıda heterosiklik halka bulunması dikkat çekicidir. Bu yüzden çoğu



heterosiklik sistem, AChE inhibe edici aktiviteye sahip yeni bileşikleri keşfetmek için bir iskelet olarak kullanılmıştır [8-10]. Bunlar arasında imidazol halkası, AChE inhibitör moleküllerinin tasarımında rol oynamaktadır [11-13].

Hidrazon fonksiyonel grubu taşıyan inhibitör aktivitesine sahip bileşiklerin çoğu, çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir. Hidrojen donörüne sahip olan hidrazonlar ve alıcı azot atomları, enzimin aktif yoresindeki amino asitlerle hidrojen bağları oluşturabilirler [14,15].

Bu çalışmada imidazol ve hidrazon yapısı taşıyan yeni  $N^1$ -((1*H*-imidazol-2-yl)methylen)substitute benzohidrazit türevi bileşikler sentezlenmiş ve AChE inhibisyon potansiyelleri değerlendirilmiştir.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Sentez çalışmaları

#### *Benzoik asit hidrazid türevlerinin (1a-1g) sentezi*

Benzoil klorür türevleri (0,05 mol) THF (100 mL) içerisinde çözülerek buz banyosu içerisine alınmıştır. Çözeltiye hidrazin hidratın (0,1 mol) THF (25 mL) içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Damlatma işlemi sonrasında reaksiyona oda sıcaklığında bir saat daha devam edilmiştir. Reaksiyon süresi bitiminde çöken kısım süzülerek alınmış ve etanolden kristallendirilmiştir [16].

#### *Hidrazon türevlerinin (2a-2g) genel sentez yöntemi*

Uygun benzoik asit hidrazit türevi (0,01 mol) ile uygun 1*H*-imidazol-4-karbaldehit (0,1 mol) EtOH içerisinde geri soğutucu altında 1 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. Çöken ürün süzülerek alınmış ve etanolden kristallendirilmiştir [17].

$N^1$ -((1*H*-imidazol-2-il)metilen)benzohidrazit (**2a**): Verim: % 80. E.n: 275,4. FTIR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3211 (N-H), 1641 (C=O), 694 (monosubstitüe benzen).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7,52-7,54 (3H, ç, Ar-C-H), 7,57 (2H, i,  $J=6,87$  Hz, Ar-C-H), 7,77 (1H, t, C-H), 7,89 (2H, i,  $J=6,90$  Hz), 8,38 (1H, t, N-H), 11,61 (1H, t, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 122,36 127,34, 129,69, 131,80, 134,49, 136,06, 137,01, 137,11, 165,24. ESI-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 215.

$N^1$ -((1*H*-imidazol-2-il)metilen)-4-klorobenzohidrazit (**2b**): Verim: %78. E.n.: 261,3. FTIR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3143 (N-H), 1587 (C=O), 837 (1,4-disubstitüe benzen).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7,50-7,52 (2H, ç, Ar-C-H), 7,62 (2H, i,  $J=8,58$  Hz, 1,4-disubstitüe benzen), 7,94 (2H, i,  $J=8,61$  Hz, 1,4-disubstitüe benzen), 7,78 (1H, t, C-H), 8,57 (1H, t, N-H), 10,64 (1H, t, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 128,21, 129,86, 131,56, 132,04, 133,05, 135,38, 138,74, 152,74, 164,07. ESI-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 249.

$N^1$ -((1*H*-imidazol-2-il)metilen)-4-metoksibenzohidrazit (**2c**): Verim: %72. E.n.: 298,2. FTIR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3172 (N-H), 1587 (C=O), 837 (1,4-disubstitüe benzen).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3,84 (3H, t, -OCH<sub>3</sub>), 7,10 (2H, i,  $J=8,73$  Hz, 1,4-disubstitüe benzen), 7,47 (2H, t, Ar-C-H), 7,74 (1H, t, C-H), 7,89 (2H, i,  $J=8,85$  Hz, 1,4-disubstitüe benzen), 8,11 (1H, t, N-H), 12,88 (1H, t, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO-

$d_6$ ):  $\delta = 55,92, 114,63, 121,75, 126,06, 129,32, 135,52, 136,28, 136,97, 153,45, 162,30$ . ESI-MS  $[M+H]^+$ : 245.

$N^1$ -((1*H*-imidazol-2-il)metilen)-3,4-diklorobenzohidrazit (**2d**): Verim: % 77. E.n.: 297,7. FTIR (ATR)  $cm^{-1}$ : 3145 (N-H), 1615 (C=O).  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7,50-7,55$  (2H, ç, Ar-C-H), 7,58-7,61 (1H, ç, Ar-C-H), 7,77 (1H, t, C-H), 7,91-7,94 (2H, ç, Ar-C-H), 8,54 (1H, t, N-H), 10,50 (1H, t, N-H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 122,1, 125,87, 129,16, 129,85, 131,66, 132,85, 134,19, 137,24, 138,20, 152,49, 165,28$ . ESI-MS  $[M+H]^+$ : 283.

$N^1$ -((1*H*-imidazol-2-il)metilen)-3,4-dimetoksibenzohidrazit (**2e**): Verim: % 80. E.n.: 194,1. FTIR (ATR)  $cm^{-1}$ : 3174 (N-H), 1651 (C=O).  $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 3,82-3,85$  (6H, ç, -OCH<sub>3</sub>), 7,06-7,10 (2H, ç, Ar-C-H), 7,51-7,63 (2H, ç, Ar-C-H), 7,74 (1H, t, C-H), 7,92-7,95 (1H, ç, Ar-C-H), 8,08 (1H, t, N-H), 9,17 (1H, t, N-H).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 56,07, 56,18, 111,09, 111,44, 120,93, 121,34, 121,86, 125,35, 129,22, 136,78, 148,76, 152,13, 165,88$ . ESI-MS  $[M+H]^+$ : 275.

## 2.2. Analiz çalışmaları

### 2.2.1. İTK çalışmaları ve Rf değerlerinin saptanması

Bütün sentez çalışmalarında reaksiyonların kontrolü İTK uygulamaları ile gerçekleştirilmiştir. Belli zaman aralıkları ile deney balonlarından alınan numuneler ve sentezlerde kullanılan başlangıç maddelerinin etanoldeki çözeltileri adsorban olarak seçilen silikajel 60 F254 kaplı, önceden uygun çözücü karışımları ile doyurulmuş alüminyum plakalara kılcal boru yardımıyla tatbik edilmiş ve hareketli fazlar içerisinde sürüklenmesi sağlanmıştır. Lekelerin saptanmasında, ultraviyole ışığı (254 nm ve 366 nm) kullanılmıştır. İTK sonucuna göre reaksiyonlara son verilmiş ya da devam edilmiştir. Bu çalışma kapsamındaki her bir sentezin kontrolü için uygun İTK hareketli fazları, farklı çözücü karışımları denenerek bulunmuştur. Anlatılan sentezlerin kontrolü için uygun hareketli fazın petrol eteri : etil asetat (3 : 1) olduğuna karar verilmiştir.

### 2.2.2. Erime noktalarının tespiti

Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının (E.n) saptanması, toz edilen maddenin, bir ucu açık kapiller borulara ½ cm kadar doldurularak Elektrotermal erime noktası tayini cihazında yapılmış ve bulunan değerler düzeltilmemiştir.

### 2.2.3. $^1H$ NMR ve $^{13}C$ NMR spektrumlarının alınması

Sonuç bileşiklerin  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektrumları, 5 mg sentez ürününün 0,5 mL dötero dimetilsülfoksit içindeki çözeltilisinin, tetrametilsilan'a karşı 300 ve 75 MHz'lik NMR spektrometresine uygulanması sonucu alınmıştır.

### 2.2.4. IR spektrumlarının alınması

Proje kapsamındaki sonuç bileşiklerin IR spektrumları, az miktar sentez ürününün ATR IR spektrofotometresine uygulanması sonucu alınmıştır.

### 2.2.5. Kütle analizi

1 mg madde tartılarak 1 mL asetonitril-su karışımında çözülmüş, LC-MS8040 (Shimadzu Kyoto, Japonya) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

### 2.3. Aktivite çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin, AChE inhibitör aktivitesi Ellman Testi ile saptanmıştır [18-20].

#### *AChE enzim solüsyonunun hazırlanması*

Liyofilize haldeki AChE enzimini çözmek için %1'lik jelatin çözeltisi hazırlanmıştır. AChE enzimi jelatin çözeltisinde 500 U/mL konsantrasyonda hazırlanmıştır. Enzim çözeltisinden 1 mL alınarak balon joje içerisinde hacim suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Böylelikle 5 U/mL'ye seyreltilmiş stok enzim solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti 0,7 mL'lik porsiyonlar halinde -20 °C'de saklanmıştır. Enzim çözeltileri, aktivite çalışmalarına başlamadan önce oda ısısına getirilmiş ve metod konsantrasyonu olan 2,5 U/mL'ye seyreltmek için suyla 1,4 mL'ye tamamlanarak kullanılmıştır.

#### *Asetiltiyokolin iyodür (ATC) çözeltisinin hazırlanması (0,075 M)*

ATC (0,217 g) bir miktar suda çözülmüş ardından suyla 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, kullanılıncaya kadar 0,4 mL'lik kısımlar halinde -20 °C 'de saklanmıştır.

#### *5-5-ditiyobis(2-nitrobenzoik asit) (DTNB) solüsyonunun hazırlanması (0,01 M)*

DTNB (0,396 g) tartılarak bir miktar suda çözülmüştür. Bu çözeltiliye sodyum bikarbonat (0,15 g) ilave edilmiş ve hacim suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, kullanılıncaya kadar 3 mL'lik kısımlar halinde -20 °C'de saklanmıştır.

#### *Fosfat tamponunun hazırlanması (pH=8,0)*

Potasyum dihidrojen fosfat (13,61 g), 1 L suda çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin pH'sı 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisi ile pH metre kullanılarak kontrollü biçimde 8,0±0,1'e ayarlanmıştır. Ayarlı tampon çözelti 0,22 µm por çapı olan tek kullanımlık filtrelerden süzülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan çözelti, kullanılıncaya kadar 4 °C'de saklanmıştır.

Enzim solüsyonu, inhibitör madde solüsyonu, fosfat tamponu ve 5,5-ditiyobis(2-nitrobenzoik asit) çok kanallı mikropipetler yardımıyla 96 kuyucuklu plakalara konmuştur. Karışım 25 °C'de 15 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Bu süre sonunda enzim substrat reaksiyonu, ATC ilavesi ile başlatılarak, mikrolaka okuyucu ile 412 nm'de beş dakika aralıkla iki absorpsiyon ölçümü gerçekleştirilmiştir. Referans olarak inhibitör madde olmaksızın aynı işlem gerçekleştirilerek okuma yapılmıştır. Kontrol ajanı olarak AChE inhibitörü donezepil kullanılmıştır. Enzim inhibisyonları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% EI = [(A_{\text{konts}} - A_{\text{konti}}) - (A_{\text{inhs}} - A_{\text{inhi}})] / (A_{\text{konts}} - A_{\text{konti}}) \times 100$$

%EI = Yüzde enzim inhibisyonu

$A_{\text{inhs}}$  = İnhibitör varlığındaki beşinci dakika absorbansı

$A_{\text{inhi}}$  = İnhibitör varlığındaki sıfırıncı dakika absorbansı

$A_{konts}$  = Referans solüsyonun (inhibitörsüz) beşinci dakika absorbansı

$A_{konti}$  = Referans solüsyonun (inhibitörsüz) sıfırıncı dakika absorbansı

Bütün absorbans değerleri boş okunan (blank) değerleri ile doğrulanmıştır. Her bir deney dört bağımsız kuyucukta gerçekleştirilmiş ve ölçümlerinde ortalama absorbans değerleri kullanılarak % enzim inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

### 3. Sonuçlar ve tartışma

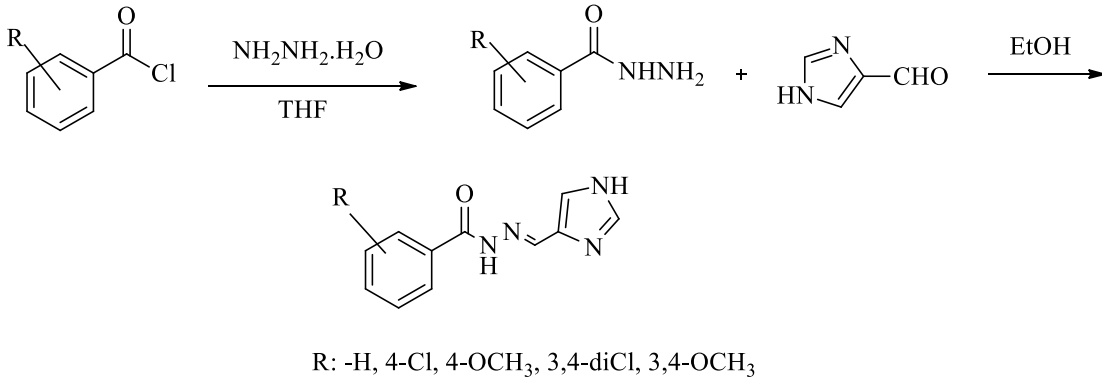
Potansiyel antikolinesteraz aktiviteleri için hazırlanan sonuç bileşiklerine ulaşmak için, öncelikle ilk basamakta benzoik asit hidrazit türevleri, benzoil klorür türevlerinin hidrazin hidrat ile reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi. Benzoik asit hidrazitleri ile imidazol-4-karbaldehit bileşiği reaksiyona sokularak hidrazon türevi olan sonuç bileşikleri elde edildi (şekil).

Sentezlenen bileşiklerin (**2a-2e**) yapıları IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve kütle spektroskopisi ile doğrulanmıştır. IR spektrumlarında, sırasıyla 3211-3143 ve 1651-1587  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H ve C=O bağları nedeniyle önemli gerilme bantları gözlemlendi.

Bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında hidrazonun C-H protonu yaklaşık 7,78-7,74 ppm'de belirlendi. Bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında, hidrazon ve imidazolün N-H protonları sırasıyla yaklaşık 8,57-8,08 ve 12,88-9,17 ppm'de belirlendi.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumları, aromatik ve alifatik bölgede, pikler tahmin edilen alanlarda görülmüştür, ancak atamalar açıkça belirlenememiştir.

Bileşik  $[M + 1]$  tepelerinin kütle spektrumları (ESI-MS), hesaplanan moleküler formülü (**2a-2e**) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. **2a-2e** kodlu bileşiklerin sentez şeması

Sentezlenen bileşikler, AChE önleyici aktiviteleri değerlendirilmiştir. Donepezil referans bileşik olarak kullanılmıştır. % İnhibisyon değerleri olarak ifade edilen sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin AChE enzimi üzerindeki inhibisyon potansiyelleri, modifiye Ellman metodu ile araştırıldı. İnhibisyon çalışmalarında, test bileşikleri ve referans ilaç Donepezil hidroklorür,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-4}$  M konsantrasyonlarında test edildi. Tablo 1

incelendiğinde, bileşik **2b**'nin % 77 inhibisyon seviyesine sahip umut verici bir aktivite profiline sahip olduğu görülmektedir. Ancak,  $10^{-4}$  M konsantrasyondaki inhibisyon değerine bakıldığında **2b** kodlu bileşiğin etkinliğinin düştüğü görülmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen türevler benzen halkası üzerinden türevlendirilmiştir. 4. konumda klor ve metoksi sübstitüenti taşıyan türevler ve 3. ve 4. konumlarda yine aynı sübstitüenti taşıyan türevler sentezlenerek bileşiklerin asetilkolinesteraz enzimine karşı inhibe edici potansiyelleri karşılaştırılmıştır. Benzen halkası üzerinde 4. konumda klor sübstitüentinin bulunması aktiviteyi arttırdığı görülmektedir. Aktivite sonuçları incelendiğinde 3. ve 4. konumda aynı anda klor sübstitüentinin bulunmasının aktiviteyi düşürdüğü görülmektedir.

Tablo 1. **2a-2e** bileşiklerinin ve donepezilin AChE'ye karşı % inhibisyon değerleri

Bileşik	% Enzim inhibisyonu	
	$10^{-3}$	$10^{-4}$
<b>2a</b>	27,47	18,43
<b>2b</b>	77,07	32,35
<b>2c</b>	20,50	8,35
<b>2d</b>	17,19	13,72
<b>2e</b>	16,59	6,39
<b>Donepezil</b>	97,45	92,89

## Kaynaklar

- [1] Arshad, A.S.M., Chear, N.J.Y., Ezzat, M.O., Hanapi, N.A., Meesala, R., Arshad, S., Mordi, M.N., Synthesis, characterization and crystal structure of new tetrahydro- $\beta$ -carboline as acetylcholinesterase inhibitor, **Journal of Molecular Structure**, 1200, 127070, (2020).
- [2] Bajda, M., Łazewska, D., Godyń, J., Zaręba, P., Kuder, K., Hagenow, S., Malawska, B., Search for new multi-target compounds against Alzheimer's disease among histamine H3 receptor ligands, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 185, 111785, (2019).
- [3] El-Malah, A., Abouelatta, A.I., Mahmoud, Z., Salem, H.H., New cyclooctathienopyridine derivatives in the aim of discovering better Anti-Alzheimer's agents, **Journal of Molecular Structure**, 1196, 162-168, (2019).
- [4] Kazmi, M., Ibrar, A., Ali, H. S., Ghufraan, M., Wadood, A., Flörke, U., Khan, I., A combined experimental and theoretical analysis of the solid-state supramolecular self-assembly of N-(2,4-dichlorophenyl)-1-naphthamide: Synthesis, anticholinesterase potential and molecular docking analysis, **Journal of Molecular Structure**, 1197, 458-470, (2019).
- [5] Mo, J., Yang, H., Chen, T., Li, Q., Lin, H., Feng, F., Chen, Y., Design, synthesis, biological evaluation, and molecular modeling studies of quinoline-ferulic acid hybrids as cholinesterase inhibitors, **Bioorganic Chemistry**, 25, 1, 360-371, (2019).
- [6] Kwong, H. C., Kumar, C. C., Mah, S. H., Mah, Y. L., Chia, T. S., Quah, C. K., Chandrajou, S., Crystal Correlation of Heterocyclic Imidazo [1, 2-a] pyridine Analogues and their Anticholinesterase potential evaluation, **Scientific Reports**, 9, 1, 926, (2019).

- [7] Bai, P., Wang, K., Zhang, P., Shi, J., Cheng, X., Zhang, Q., Sang, Z. Development of chalcone-O-alkylamine derivatives as multifunctional agents against Alzheimer's disease, **European Journal of Medicinal Chemistry**, 183, 111737, (2019).
- [8] Soyer, Z., Uysal, S., Parlar, S., Tarikogullari Dogan, A.H., Alptuzun, V., Synthesis and molecular docking studies of some 4-phthalimidobenzenesulfonamide derivatives as acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibitors, **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, 32, 1, 13-19, (2017).
- [9] Özkay, Ü.D., Can, Ö.D., Özkay, Y., Öztürk, Y., Effect of benzothiazole/piperazine derivatives on intracerebroventricular streptozotocin-induced cognitive deficits, **Pharmacological Reports**, 64, 4, 834-847, (2012).
- [10] Yoon, Y. K., Ali, M. A., Wei, A. C., Choon, T. S., Khaw, K. Y., Murugaiyah, V., Masand, V. H., Synthesis, characterization, and molecular docking analysis of novel benzimidazole derivatives as cholinesterase inhibitors, **Bioorganic Chemistry**, 49: 33-39, (2013).
- [11] Gurjar, A.S., Darekar, M.N., Yeong, K.Y., Ooi, L., In silico studies, synthesis and pharmacological evaluation to explore multi-targeted approach for imidazole analogues as potential cholinesterase inhibitors with neuroprotective role for Alzheimer's disease, **Bioorganic medicinal chemistry**, 26, 8, 1511-1522, (2018).
- [12] Ahmad, F., Alam, M.J., Alam, M., Azaz, S., Parveen, M., Park, S., Ahmad, S., Synthesis, spectroscopic, computational (DFT/B3LYP), AChE inhibition and antioxidant studies of imidazole derivative, **Journal of Molecular Structure**, 1151, 327-342, (2018).
- [13] Martorana, A., Giacalone, V., Bonsignore, R., Pace, A., Gentile, C., Pibiri, I., Palumbo Piccionello, A., Heterocyclic scaffolds for the treatment of Alzheimer's disease, **Current pharmaceutical design**, 22, 26, 3971-3995, (2016).
- [14] Chiou S.Y., Huang C.F., Hwang M.T., Lin G., Comparison of active sites of butyrylcholinesterase and acetylcholinesterase based on inhibition by geometric isomers of benzene-di-N-substituted carbamates, **Journal of Biochemical and Molecular Toxicology**, 5, 303– 308, (2009).
- [15] Parlar, S., Bayraktar, G., Tarikogullari, A.H., Alptüzün, V., Erciyas, E., Synthesis, biological evaluation and molecular docking study of hydrazone-containing pyridinium salts as cholinesterase inhibitors, **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, 64, 9, 1281-1287, (2016).
- [16] Sağlık, B. N., Çevik, U. A., Osmaniye, D., Levent, S., Çavuşoğlu, B. K., Demir, Y., Kaplancıklı, Z. A., Synthesis, molecular docking analysis and carbonic anhydrase I-II inhibitory evaluation of new sulfonamide derivatives, **Bioorganic Chemistry**, 91, 103153, (2019).
- [17] Can, N.Ö., Osmaniye, D., Levent, S., Sağlık, B.N., İnci, B., İlgin, S., Kaplancıklı, Z. A., Synthesis of new hydrazone derivatives for MAO enzymes inhibitory activity, **Molecules**, 22, 8, 1381, (2017).
- [18] Sağlık, B.N., İlgin, S., Özkay, Y., Synthesis of new donepezil analogues and investigation of their effects on cholinesterase enzymes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 124, 1026-1040, (2016).
- [19] Tok, F., Kocuyigit-Kaymakcioglu, B., Sağlık, B.N., Levent, S., Özkay, Y., Kaplancıklı, Z.A., Synthesis and biological evaluation of new pyrazolone Schiff

- bases as monoamine oxidase and cholinesterase inhibitors. **Bioorganic Chemistry**, 84, 41-50, (2019).
- [20] Acar Çevik, U., Levent, S., Sağlık, B.N., Özkay, Y., Kaplancıklı, Z.A., Synthesis of novel 4-(dimethylaminoalkyl)piperazine-1-carbodithioate derivatives as cholinesterase inhibitors. **Letters Drug Design Discovery**, 14, 5, 528-539, (2017).

# Contribution to mosquito (Diptera: Culicidae) fauna of Sakarya province and the first record of the invasive vector *Aedes albopictus* (Skuse, 1894) for Kocaeli province

Zafer ŞAKACI\*

Department of Biology, Faculty of Science-Literature, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 29.01.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.06.2020

## Abstract

Mosquitoes are temporary external parasites that suck blood and which can be disease carriers for humans and many animals in nature. In this study, the material obtained as a result of field studies carried out in Adapazarı and Söğütli districts of Sakarya province and İzmit district of Kocaeli province between February 2018 and August 2018 were evaluated. 9 mosquito species were identified from Sakarya province. Five of these species [*Anopheles plumbeus* Stephens, 1828, *Aedes geniculatus* (Olivier, 1791), *Ae. rusticus* (Rossi, 1790), *Ae. vexans* (Meigen, 1830), *Culiseta longiareolata* (Macquart, 1838)] are new species for mosquito fauna in Sakarya province. The invasive species *Ae. albopictus* (Skuse, 1894) has been recorded for the first time from Kocaeli province and this record is the first record for Culicidae family in Kocaeli.

**Keywords:** Mosquito, fauna, Sakarya, Kocaeli, *Aedes albopictus*.

Sakarya ili sivrisinek (Diptera: Culicidae) faunasına katkılar ve invazif vektör *Aedes albopictus* (Skuse, 1894)'un Kocaeli ili için ilk kaydı

## Öz

Sivrisinekler, insan ve doğadaki birçok hayvan için hastalık taşıyıcısı olabilen, kan emen, geçici dış parazitlerdir. Bu çalışmada, Sakarya ili Adapazarı ve Söğütli ilçeleri ile Kocaeli ili İzmit ilçesinde, Şubat 2018-Ağustos 2018 tarihleri arasında

\* Zafer ŞAKACI, zafer.sakaci@baun.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6736-3792>



gerçekleştirilen arazi çalışmaları sonucu elde edilen materyal değerlendirilmiştir. Sakarya ilinden 9 sivrisinek türü saptanmıştır. Bu türlerden beş tanesi [*Anopheles plumbeus* Stephens, 1828, *Aedes geniculatus* (Olivier, 1791), *Ae. rusticus* (Rossi, 1790), *Ae. vexans* (Meigen, 1830), *Culiseta longiareolata* (Macquart, 1838)] Sakarya sivrisinek faunası için yeni türlerdir. Kocaeli'den ise invazif sivrisinek *Ae. albopictus* (Skuse, 1894), ilk kez kayıt edilmiş olup, bu kayıt Kocaeli Culicidae familyası için ilk kayıt niteliğindedir.

**Anahtar kelimeler:** Sivrisinek, fauna, Sakarya, Kocaeli, *Aedes albopictus*.

## 1. Introduction

Mosquitoes placed in the Culicidae family constitute the most important medical arthropod group and more than 3500 species have been identified so far [1]. Mosquitoes are common throughout the world, but species diversity and/or density varies from region to region, and moist tropical/subtropical regions contain  $\frac{3}{4}$  of all species [2]. In addition, tropical species are known to expand their distributional ranges day by day. Among these species, *Aedes albopictus* (Skuse, 1894), *Ae. aegypti* (Linnaeus, 1762), *Ae. japonicus japonicus* (Theobald, 1901) and *Ae. koreicus* (Edwards, 1917) have recently been identified as important invasive species in Europe [3]. One of these species, *Ae. albopictus*, although originated from Southeast Asia, spread to America in the 17<sup>th</sup> century and almost all over the world especially in the last 30-40 years [3,4]. *Ae. albopictus* is known to be the most dangerous of invasive mosquito species because it has the potential to transmit at least 32 disease agents, including dengue virus and chikungunya virus [3-5]. In Europe, special measures are being taken to fight against such vector species which are rather important for human health.

The number of mosquito species recorded in Turkey is 61 [6-8], but it was pointed out in the faunal studies that different species are likely to be present and/or settled in Turkey as well. This conclusion shows us that Culicidae fauna of Turkey is not fully known and that the number of Culicidae species in the country will most probably increase with further detailed faunal studies.

Marmara region, which is a geographical bridge between Europe and Asia, contains  $\frac{1}{4}$  of Turkey's population and the majority of the trade dynamics in Turkey takes place in this area. These features make the region privileged for invasive mosquito species to invade and spread. Culicidae fauna is already represented by 29 species belonging to 6 genera [8-20]. Our knowledge about the fauna of Culicidae in Sakarya and Kocaeli provinces, which are important pillars of trade after İstanbul and also the transmission line between Asia and Europe, is quite insufficient. The only available data for Culicidae in Sakarya comes from a recent dissertation thesis which reported 9 species for the province [8]. On the other hand, no studies have been conducted so far on Kocaeli Culicidae fauna.

In this study, it was aimed to contribute to the local and Turkey's mosquito fauna by collecting samples belonging to the family Culicidae, which are quite important for the public health, at different times from Sakarya and Kocaeli provinces.

## 2. Material and methods

### 2.1. The study area and the sampling method

Larval, pupal and adult stages of the mosquitos were sampled in various habitats in two localities in Adapazarı and Söğütlü districts of Sakarya province and in a local area in İzmit district of Kocaeli province. The sampling area in İzmit, which was neighboring to the Sakarya province sampling areas, was included in the study considering the mosquito complaints of local residents. The sampling in Sakarya province was performed from February to August 2018 whereas sampling in Kocaeli province was only in August 2018 during the complaints (Figure 1). Details of the sampled habitats are given in results section for each identified taxon.



Figure 1. The localities (shown as pink placemarks) where mosquito samples were collected. The red line corresponds to provincial borders of Kocaeli and Sakarya provinces and the yellow line corresponds to district borders (F: Fındıklı village, K: Korucuk neighborhood, C: Cedit neighborhood) (modified from <http://www.multimap.com/maps>).

The adults of diurnal and crepuscular mosquito species were collected from the exposed limbs and other parts of voluntary people's bodies by human-landing catches (HLC) method using a manual aspirator. During sampling by HLC method, the open parts of the body were covered with net covers in order to protect against possible bites [2, 21, 22]. The captured adults were transferred to 500 mL plastic bottles in order to bring them to the laboratory. The bottles were stored at  $-20^{\circ}\text{C}$  until species identifications.

Larval and pupal stages were sampled from aquatic potential mosquito bearing habitats with a pastor pipette. The larvae were brought to the laboratory in 1200 mL plastic containers with a certain amount of the original habitat water and placed in plastic larvae breeding containers (floor dimensions:  $18 \times 25$  cm; height: 15 cm; ceiling dimensions:  $20 \times 29$  cm). Habitat water was added in each container until the water levels in the containers were 7 cm. The ceiling of the containers was covered with a tulle and an incision was made in the middle part of the tulle which was closed with a cotton plug. The larvae were given enough time to complete their metamorphosis in

laboratory containers and the emerging adults were collected from the containers by a manual aspirator and transferred to 500 mL plastic bottles. The bottles were stored at -20°C until species identifications.

## 2.2. Identifications of the mosquitoes

Identifications of collected material were made under a stereo microscope (Olympus SZ51) based on the body morphologies of both females and males by using the related references on species identification [2, 23].

## 3. Results

A total of 477 individuals (443♀, 34♂) were sampled during the study. A total of 10 species [*Anopheles claviger* (Meigen, 1804), *An. maculipennis* s.l. (except *An. sacharovi*) Meigen, 1818, *An. plumbeus* Stephens, 1828, *Ae. albopictus* (Skuse, 1894), *Ae. caspius* (Pallas, 1771), *Ae. geniculatus* (Olivier, 1791), *Ae. rusticus* (Rossi, 1790), *Ae. vexans* (Meigen, 1830), *Culex pipiens* s.l. Linnaeus, 1758, *Culiseta longiareolata* (Macquart, 1838)] within 4 genera belonging to 2 subfamilies were determined.

### TAXONOMY

**Family:** CULICIDAE Stephens, 1829

**Subfamily:** ANOPHELINAE Lutz, 1904

**Genus:** *Anopheles* Meigen, 1818

**Species:** *Anopheles claviger* (Meigen, 1804)

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°50'56.49", E30°17'33.35", (60 m asl.), 02.06.2018, 7♀, 2♂, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Adana [8,18,24-26], Ankara [27], Antalya [28], Şanlıurfa [29-31], İstanbul [10], Kırklareli [12], Ankara, Artvin, Aydın, Bursa, Edirne, Erzincan, Iğdır, Kars, Kayseri, Kırklareli, Malatya, Sakarya, Samsun, Sinop [8], Tekirdağ [15], Muğla, Osmaniye, Edirne, Kırklareli, Tekirdağ [18], Zonguldak [33].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as larval and pupal stages in an artificial water container.

**Vectorial importance:** Malaria [9], Tularemia [34], Tahyna virus [35], *Setaria labiatopapillosa* [36].

**Species:** *Anopheles maculipennis* s.l. (except *An. sacharovi*) Meigen, 1818

**Material:** Sakarya-Söğütlü-Fındıklı: N40°56'16.13", E30°25'46.73", (60 m asl.), 12.08.2018, 21♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** İstanbul [10], Adana, Burdur, Çankırı, Edirne, Iğdır, Kırklareli, Konya, Mersin, Muğla, Samsun [11], Ankara, Artvin, Aydın, Bursa, Çankırı, Edirne, Erzincan, Eskişehir, Iğdır, Kars, Kayseri, Kırklareli, Manisa, Mardin Sakarya, Samsun, Sinop, Sivas, Tokat, Yozgat [8], Van [37], Tekirdağ [8, 15, 18], Adana, Edirne, Hatay, Kırklareli, Muğla, Osmaniye [18], Edirne [19], Bartın, Bolu, Düzce, Kastamonu, Zonguldak [32].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a cow barn.

**Vectorial importance:** Malaria [22].

**Species:** *Anopheles plumbeus* Stephens, 1828

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°51'37.73", E30°17'43.15", (164 m asl.), 15.04.2018, 32♀; N40°51'34.22", E30°17'45.72", (151 m asl.), 22.06.2018, 45♀; N40°50'54.41", E30°17'30.57", (61 m asl.), 22.08.2018, 4♀; N40°51'46.36"K, E30°17'27.19", (196 m asl.), 22.08.2018, 42♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Antalya, Balıkesir, Muğla, Siirt [9], Artvin, Samsun, Sinop [8], Bolu [18,32], Edirne, Kırklareli, Bolu [18].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitats:** The species was sampled as adult stage in a *Carpinus* sp. forest and a picnic area.

**Vectorial importance:** Malaria [38-40].

**Subfamily:** CULICINAE Lutz, 1904

**Genus:** *Aedes* Meigen, 1818

**Species:** *Aedes albopictus* (Skuse, 1985)

**Material:** Kocaeli-İzmit-Cedit: N40°46'43.45", E29°56'23.05", (182 m asl.), 22.08.2018, 12♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** The Black Sea coast of Thrace Region [41], Kırklareli [17], Artvin, Giresun, Rize, Trabzon [42], Artvin, Kırklareli, Rize, Trabzon [43].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a housing estate garden.

**Vectorial importance:** Dengue virus and numerous arboviruses [44-46].

**Details:** Adult females have been sampled when sucking blood from people in the garden within the housing estate (Figure 2). Residents declared that there was a mass attack and they could not sit on the balconies of their houses.



Figure 2. *Ae. albopictus* sucking blood from human (Kocaeli: Cedit housing estate)

**Species:** *Aedes caspius* (Pallas, 1771)

**Material:** Sakarya-Söğütlü-Fındıklı: N40°56'12.88", E30°25'55.55", (44 m asl.), 12.08.2018, 53♀; Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°51'46.36", E30°17'27.19", (196 m asl.), 22.08.2018, 82♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** İstanbul [10], Artvin, Aydın, Çankırı, Edirne, Erzincan, Eskişehir, Iğdır, Kars, Kırklareli, Muğla, Sakarya, Samsun, Sinop, Tekirdağ, Tokat [8], Van [37], Adana, Çanakkale, Çankırı, Edirne, Hatay, İzmir, Kırklareli, Muğla, Tekirdağ, Osmaniye [18].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitats:** The species was sampled as adult stage in a *Carpinus* sp. forest, a picnic area (in Korucuk), and a house garden (in Fındıklı).

**Vectorial importance:** West Nile virus, *Francisella tularensis*, Tahyna virus [47].

**Species:** *Aedes geniculatus* (Olivier, 1791)

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°50'54.41", E30°17'30.57", (61 m asl.), 02.06.2018, 26♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Antalya [28], Bursa, Edirne, Rize, Samsun [8], Kırklareli [8,18].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a *Carpinus* sp. forest.

**Vectorial importance:** -

**Species:** *Aedes rusticus* (Rossi, 1790)

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°51'37.73"K, E30°17'43.15"D, (165 m asl.), 22.04.2018, 2♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Kırklareli, Tekirdağ [8], Edirne, Kırklareli [18], Edirne [19].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a *Carpinus* sp. forest.

**Vectorial importance:** -

**Species:** *Aedes vexans* (Meigen, 1830)

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk, N40°50'54.41", E30°17'30.57", (61 m asl.), 02.06.2018, 33♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** İstanbul [10], Edirne, Kırklareli [18], Edirne [19], Bartın, Bolu, Düzce, Kastamonu, Zonguldak [32].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a *Carpinus* sp. forest.

**Vectorial importance:** Tahyna virus [48].

**Genus:** *Culex* Linnaeus, 1758

**Species:** *Culex pipiens* s.l. Linnaeus, 1758

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°51'46.98", E30°17'31.63", (200 m asl.), 14.05.2018, 83♀, 32♂; Sakarya-Söğütlü-Fındıklı: N40°56'16.13", E30°25'46.73", (60 m asl.), 12.08.2018, 7♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Adana [49-51], Mersin [51], Ankara [25,26], İstanbul [10], Antalya [28, 52, 53], Manisa [54], Mersin [55,56], Muğla [57], Şanlıurfa [29], Adana, Ankara, Artvin, Aydın, Bursa, Çanakkale, Çankırı, Edirne, Erzincan, Eskişehir, Hatay, Iğdır, İstanbul, Kars, Kayseri, Kırklareli, Malatya, Manisa, Mardin, Mersin, Muğla, Rize, Sakarya, Samsun, Sivas, Tekirdağ, Tokat, Şanlıurfa [8], Van [37], Adana, Aydın, Balıkesir, Çanakkale, Edirne, Hatay, İzmir, Kahramanmaraş, Kırklareli, Muğla, Osmaniye, Tekirdağ [18], Bartın, Bolu, Düzce, Karabük, Kastamonu, Zonguldak [32], Edirne [19], Aydın, Balıkesir, Çanakkale, Denizli, İzmir, Muğla [20].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a chicken coop (in Fındıklı) and as larval and pupal stages in a pond (in Korucuk).

**Vectorial importance:** *Wuchereria bancrofti*, *Brugia malayi*, *Drofilaria immitis*, Avian malaria, Western equine encephalitis virus, St. Louis encephalitis virus [23], Ockelbo virus [48], West Nile virus [58].

**Genus *Culiseta* Felt, 1904**

**Species *Culiseta longiareolata* (Macquart, 1838)**

**Material:** Sakarya-Adapazarı-Korucuk: N40°51'30.77", E30°17'32.27", (165 m asl.), 24.02.2018, 1♀, leg: Z. ŞAKACI, det: Z. ŞAKACI.

**Distribution in Turkey:** Adana [49-51], Antalya [28, 55], Şanlıurfa [29], Ankara [26], İstanbul [10], Manisa [54], Adana, Artvin, Aydın, Bursa, Çanakkale, Erzincan, Eskişehir, Iğdır, Kars, Kayseri, Manisa, Mardin, Mersin, Muğla, Sivas [8], Van [37], Tekirdağ [15], Aydın, Çanakkale, Hatay, İzmir, Kırklareli, Muğla, Tekirdağ [18], Bolu, Düzce, Kastamonu, Zonguldak [32], Edirne [19].

**Geographical distribution:** West, East and South of Western Palaearctic [33].

**Sampling habitat:** The species was sampled as adult stage in a indoor environment.

**Vectorial importance:** -.

#### 4. Discussion

The results of the present field studies showed that 5 of 9 species [*An. plumbeus*, *Ae. geniculatus*, *Ae. rusticus*, *Ae. vexans*, *Cs. longiareolata*] determined in Adapazarı and Süğütlü are the first records for Sakarya province Culicidae fauna.

Sakarya Culicidae family is represented by 14 species with the addition of the 5 new species. In addition, the record of *Ae. albopictus* in Kocaeli is also the first for Kocaeli Culicidae fauna.

In addition to the faunal contribution of the present results, another striking result is that *Ae. albopictus* was identified for the first time in western Anatolia and in Kocaeli province. The modeling study carried out according to climatic parameters, all coastline of Black Sea in Turkey was shown as an ideal residential area for *Ae. albopictus* [59]. The available distribution range of *Ae. albopictus* in Turkey covers Black Sea coastline in Thrace region, Kırklareli, Giresun, Trabzon, Rize and Artvin provinces [42]. The present record of *Ae. albopictus* in İzmit is thus of paramount importance since it filled, at least in part, the large gap between the Thrace region and the Anatolian region distributions. The determination of *Ae. albopictus* in Kocaeli is also compatible with the model that has indicated that this species can be seen along the Black Sea coastline [59]. Furthermore, the species can be expected to be recorded along the Black Sea coast in the northern part of Turkey in future studies. Although studies on mosquitos have been conducted in recent years in the southern regions of Turkey, the absence of *Ae. albopictus* here is an interesting result for the species originating from Southeast Asia.

*Aedes rusticus* is a species known only from Edirne, Kırklareli and Tekirdağ provinces in Turkey. The present record of the species in Sakarya is also the first record in Anatolia and extended the distribution of the species to the east.

*Anopheles plumbeus* has been reported so far from Edirne, Kırklareli, Bolu, Sinop, Samsun, Artvin [8, 18, 32] and *Ae. geniculatus* has been reported from Edirne, Kırklareli, Bursa, Samsun and Rize [8, 18], showing scattered distribution patterns for both species. The present records of these species from Sakarya are important records in terms of filling a gap in this scattered distribution of the species.

Among the species identified in the study, *Ae. albopictus* is much more important than the other species on the vectorial scale, because it has been reported that *Ae. albopictus* has the potential to transmit at least 32 viruses. However, its role in nature has not been fully elucidated. DENV (Dengue virus), CHIKV (Chikungunya virus), WNV (West Nile virus), ZIKV (Zika virus), YFV (Yellow Fever virus), JEV (Japanese encephalitis virus), EEEV (Eastern equine encephalitis virus), VEEV (Venezuelan equine encephalitis virus), WEEV (Western equine encephalitis virus), SLEV (St. Louis encephalitis virus), Ross River virus, SINV (Sindbis virus), Mayaro virus, Getah virus, Potosi virus, Cache Valley virus, Tensaw virus, Keystone virus, San Angelo virus, LACV (La Crosse encephalitis virus), Trivittatus virus, Oropouche virus, RVFV (Rift Valley fever virus), Orungo virus ve Nodamura virus are the most important disease agents that can be transferred by this species [44-46]. *Ae. albopictus* is also able to vector the helminthic parasites of *Dirofilaria immitis* (Leidy, 1856), Railliet & Henry, 1911 and *Setaria labiatopapillosa* (Alessandrini, 1838) in humans and dogs [60]. The distribution of *Ae. albopictus*, which acts as vectors for such various disease factors also in Turkey, should be clearly revealed as soon as possible and control measures for this mosquito should be urgently taken in terms of public health.

The fact that Turkey has been under intense pressure in terms of illegal immigrants in recent years and the possibility that these illegal immigrants will carry many different disease factors to the country requires urgent listing of the country's Culicidae fauna. In addition, this situation increases the importance and urgency of the struggle against the species which act as vectors for many diseases.

## References

- [1] Lehane, M.J., **The biology of blood-sucking in insects**, 336, Second Edition, Cambridge University Press, New York, (2005).
- [2] Becker, N., Petric, D., Zgomba, M., Boase, C., Madon, M., Dahl, C. and Kaiser, A., **Mosquitoes and their control**, 577, Second Edition. Springer, Heidelberg, New York, (2010).
- [3] Medlock, J.M., Hansford, K.M., Versteirt, V., Cull, B., Kampen, H., Fontenille, D., Hendrickx, G., Zeller, H., Van Bortel, W. and Schaffner, F., An entomological review of invasive mosquitoes in Europe, **Bulletin of Entomological Research**, 105(6), 637-663, (2015).
- [4] Zhong, D., Lo, E., Hu, R., Metzger, M.E., Cummings, R., Bonizzoni, M., Fujioka, K.K., Sorvillo, T.E., Klueh, S., Healy, S.P., Fredregill, C., Kramer, V.L., Chen, X. and Yan, G., Genetic analysis of invasive *Aedes albopictus* populations in Los Angeles County, California and its potential public health impact. **PLOS ONE**, 8(7), e68586, (2013).
- [5] Melaun, C., Werblow, A., Cunze, S., Zotzmann, S., Koch, L.K., Mehlhorn, H., Dörge, D.D., Huber, K., Tackenberg, O. and Klimpel, S., Modeling of the putative distribution of the arbovirus vector *Ochlerotatus japonicus japonicus* (Diptera: Culicidae) in Germany, **Parasitology Research**, 114, 1051-1061, (2015).
- [6] Parrish, DW., The mosquitoes of Turkey. **Mosquito News**, 19, 264-266, (1959).
- [7] Ramsdale, C.D., Alten, B., Çağlar, S.S., Özer, N., A revised, annotated checklist of the mosquitoes ( Diptera, Culicidae ) of Turkey, **European Mosquito Bulletin**, 9, 18-27, (2001).



- [8] Günay, F., Türkiye sivrisinek faunası Üzerine DNA barkodlama yöntemiyle moleküler analizler, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2015).
- [9] Postiglione, M., Tabanlı, B. and Ramsdale, C.D., The *Anopheles* of Turkey, **Rivista di Parassitologia**, 34, 127-159, (1973).
- [10] Öter, K., İstanbul'da görülen sivrisinek türlerinin tespiti, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2007).
- [11] Sevgili, E., Türkiye'de *Anopheles maculipennis* Kompleksi'nin (Diptera: Culicidae) moleküler karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, (2009).
- [12] Koçak, A.Ö. and Kemal, M., **Diptera of Turkey**, Priamus, (Suppl.) 28: ii+ 1-411, 186 figs. 166 maps, 3 Tables, (2013).
- [13] Oter, K., Gunay, F., Tuzer, E., Linton, Y.M., Bellini, R. and Alten, B., First record of *Stegomyia albopicta* in Turkey determined by active ovitrap surveillance and DNA barcoding, **Vector-Borne and Zoonotic Diseases**, 13(10), 753-761, (2013).
- [14] Akbay, Y., Tekirdağ'da *Culex* spp.'nin aylık üreme karakteristiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, (2016).
- [15] İpek, E., Tekirdağ'da *Culiseta* spp.'nin aylık üreme karakteristiğinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal, Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, (2016).
- [16] Yavasaoglu, S.I., Bursalı, F., Köşlüoğlu, Ç., Şimsek F.M., Distribution pattern and genetic structure of *Aedes zammitii* (Diptera: Culicidae) along the Mediterranean and Aegean coasts of Turkey, **Journal of Vector Ecology**, 41(1), 151-9, (2016).
- [17] Öncü, C., Brinkmann, A., Günay, F., Kar, S., Öter, K., Sarıkaya, Y., Nitsche, A., Linton, Y.M., Alten, B. and Ergünay, K., West Nile virus, *Anopheles flavivirus*, a novel flavivirus as well as Merida-like rhabdovirus Turkey in field-collected mosquitoes from Thrace and Anatolia, **Infection, Genetics and Evolution**, 57, 36-45, (2018).
- [18] Sarıkaya, Y., Türkiye-Suriye sınırında yer alan mülteci kampları çevresinde ve mülteci göç yolları üzerindeki sivrisinek (Diptera: Culicidae) türlerinin tespit edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2017).
- [19] Şakacı, Z., Edirne merkez ilçesinde vektöriyel öneme sahip sivrisinek (Diptera: Culicidae) türlerinin araştırılması, Yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, (2018).
- [20] Kılıç, S., Taşkın, V., Doğaroğlu, T., Doğaç, E. and Taşkın, B.G., Genetic characterization of field populations of *Culex pipiens* Linnaeus, 1758 (Diptera: Culicidae) sampled from the Aegean region of Turkey, **Türkiye Zooloji Dergisi**, 43, 1-11, (2019).
- [21] Darsie, R.E. and Samanidou-Voyadjoglou, A., Keys for the identification of the mosquitoes of Greece, **Journal of the American Mosquito Control Association**, 13, 247-254, (1997).
- [22] Schaffner, E., Angel, G., Geoffroy, B., Hervy, J.P. Rhaiem, A. and Brunhes, J., **The Mosquitoes of Europe (CD-Rom)**, Montpellier, France: Instut de Resherche Pour le Developpement, (2001).
- [23] Gutsevich, A.V., Monchadskii, A.S. and Shtakel'berg, A.A., **Fauna of the U.S.S.R. Insecta, Diptera, Vol. 3(4): Mosquitoes of the Family Culicidae**,



- 384, Leningrad Akad. Nauk SSSR Zool. Inst. N S No. 100, English translation: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem. (Original in Russian printed in 1971), (1974).
- [24] Doğan, F., Çukurova bölgesi sivrisinek faunasının araştırılması, **Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi**, 26(2), 617-623, (1987).
- [25] Eren, H., Yağcı, Ş. and Tanyüksel, M., Ankara yöresinde bulunan sivrisinek (Diptera: Culicidae) türleri, **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 53, 25-29, (1996).
- [26] Aldemir, A. and Boşgelmez, A., Population dynamics of adults and immature stages of mosquitoes (Diptera: Culicidae) in Gölbaşı district, Ankara, **Türkiye Zooloji Dergisi**, 30, 9-17, (2006).
- [27] Kasap, H. and Kasap, M., Türkiye *Anophelinae* türleri, **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 40(1), 39-52, (1983).
- [28] Şahin, İ., Antalya ve çevresindeki sivrisinekler (Diptera: Culicidae) ve filariose vektörü olarak önemleri üzerinde araştırmalar II. Sivrisinek faunasını belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar, **Doğa Bilim Dergisi**, 8(3), 385-396, (1984).
- [29] Şimşek, F.M., Şanlıurfa ili sınırları içerisinde bulunan sivrisinek türleri (Diptera: Culicidae) ve sıtma vektörlerinin biyo-ekolojisi üzerine araştırmalar, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).
- [30] Şimşek, F.M., Şanlıurfa (Siverek)'da sıtma vektörü *Anopheles* (*Anopheles*) *claviger* (Diptera: Culicidae)'in ekolojik özellikleri üzerine araştırmalar, **Türkiye Parazitoloji Dergisi**, 30(2), 115-120, (2006).
- [31] Şimşek, F.M., Seasonal frequency and relative density of larval populations of mosquito species (Diptera: Culicidae) in Şanlıurfa province, Turkey, **Türkiye Zooloji Dergisi**, 30, 383-392, (2006).
- [32] Kuçlu, Ö. and Dik, B., Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesi sivrisinek (Diptera: Culicidae) faunası, **Türkiye Parazitoloji Dergisi**, 42, 138-143, (2018).
- [33] MosKeyTool, [bioinfo-web.mpl.ird.fr/identiciels/moskeytool\\_V2.1/html](http://bioinfo-web.mpl.ird.fr/identiciels/moskeytool_V2.1/html), (10.12.2019).
- [34] Schaffner, E., Raymond, M. and Pasteur, N., Genetic differentiation of *Anopheles claviger* s.s. in France and neighbouring countries, **Medical and Veterinary Entomology**, 14, 264-271, (2000).
- [35] Kampen, H., Sterberg, A., Proft, J., Bastian, S., Schaffner, F., Maier, W.A. & Seitz, H.M., Polymerase chain reaction-based differentiation of the mosquito sibling species *Anopheles claviger* s.s. and *Anopheles petragrani* (Diptera: Culicidae). **The American Journal of Tropical Medicine Hygiene**, 69, 195-199, (2003).
- [36] Cancrini, G., Pietrobelli, M., Frangipane, A. and Tampieri, M.P., Mosquito as vector of *Setaria labiatopapillosa*. **International Journal for Parasitology**, 27, 1061-1064, (1997).
- [37] Sona, A. and Değer, M., Van Gölü Havzası'ndaki sivrisinek (Diptera: Culicidae) türleri ve aktiviteleri üzerine araştırmalar, **Van Veterinary Journal**, 27(2), 53-56, (2015).
- [38] Bueno-Marí, R. and Jiménez-Peydró, R., *Anopheles plumbeus* Stephens, 1828: a neglected malaria vector in Europe, **Malaria Reports**, 1, e2, (2011).
- [39] Snow, K., Distribution of *Anopheles* mosquitoes in the British Isles, **Journal of the European Mosquito Control Association**, 1, 9-13, (1998).
- [40] Kruger, A., Rech, A., Su, X.Z. and Tannich, E., Two cases of autochthonous *Plasmodium falciparum* malaria in Germany with evidence for local

- transmission by indigenous *Anopheles plumbeus*. **Tropical Medicine & International Health**, 6(12), 983-5, (2001).
- [41] **XIII. Uluslararası Katılımlı Ekoloji ve Çevre Kongresi**, SONUÇ BİLDİRGESİ, Edirne, (2017).
- [42] Akıner, M.M., Demirci, B., Bedir, H., Öztürk, M., Demirtaş, R., Doğan, A.F., Gökdemir, A., Topluoğlu, S., Altuğ, Ü., Kurtcebe, Z.Ö. and Irmak, H., Surveillance and control of invasive *Aedes* species in the Eastern Black Sea area of Turkey, **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 75(3), 225-238, (2018).
- [43] Türkozan, S.P., Türkiye’de *Aedes (Stegomyia) albopictus* (Skuse, 1894)’un populasyon genetiği ve ekolojik niş modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, (2019).
- [44] Gratz, N.G., Critical review of the vector status of *Aedes albopictus*, **Medical and Veterinary Entomology**, 18(3), 215-227, (2004).
- [45] Paupy, C., Delatte, H., Bagny, L., Corbel, V. and Fontenille, D., *Aedes albopictus*, an arbovirus vector: From the darkness to the light. **Microbes and Infection**, 11(14-15), 1177-1185, (2009).
- [46] Vanlandingham, D.L., Higgs, S. and Huang, Y.J.S., *Aedes albopictus* (Diptera: Culicidae) and mosquito-borne viruses in the United States, **Journal of Medical Entomology**, 53(5), 1024-1028, (2016).
- [47] Detinova, T.S. and Smelova, V.A., K voprosu o medicinskom znatcheniy komarov (Culicidae, Diptera) fauni Sovyetskogo Soyuzu, **Meditinskaya Parazitologiya i Parazitarnye Bolezni**, 42(4), 455-471, (1973).
- [48] Lundström, J.O., Vector competence of western European mosquitoes for arboviruses: A review of field and experimental studies, **Bulletin of the Society Vector Ecology**, 19, 23-36, (1994).
- [49] Kasap, H., Kasap, M., Mimioğlu, M.M. and Aktan, F., Çukurova ve çevresinde sivrisinek ve malaria üzerine araştırmalar, **Doğa Bilim Dergisi**, 5, 141-150, (1981).
- [50] Kasap, H. and Kasap, M., Relative abundance of mosquitoes breeding in septic tanks in the campus of Çukurova University, **Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi**, 4, 301-310, (1983).
- [51] Mimioğlu, M., Aktan, F., Kasap, M. and Kasap, H., Çukurova ve çevresinde sivrisinek ve malaria üzerine araştırmalar, **TÜBİTAK TBAG Proje**, No: 358, Rapor No: PR-1996-3358, (1981).
- [52] Alten, B., Bellini, R., Caglar, S.S., Simsek, F.M. and Kaynas, S., Species composition and seasonal dynamics of mosquitoes in the Belek region of Turkey, **Journal of Vector Ecology**, 25(2), 146-154, (2000).
- [53] Caglar, S.S., Alten, B., Bellini, R., Simsek, F.M. and Kaynas, S., Comparison of nocturnal activities of mosquitoes (Diptera: Culicidae) sampled by New Jersey light traps and CO<sub>2</sub> traps in Belek, Turkey, **Journal of Vector Ecology**, 28(1), 1-11, (2003).
- [54] Muslu, H., Kurt, Ö. and Özbilgin, A., Manisa il ve ilçelerinde saptanan sivrisinek türlerinin (Diptera: Culicidae) yaşam alanları ve mevsimsel değişikliklere göre değerlendirilmesi. **Türkiye Parazitoloji Dergisi**, 35, 100-104, (2011).
- [55] Kasap, M., Sivrisinek larvalarının habitat tiplerinin incelenmesi. **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 42(2), 269-274, (1985).
- [56] Alptekin, D. and Kasap, H., Çukurova’da sık bulunan Culicidae (Diptera) türlerinin ergin öncesi evrelerinin bulunduğu habitatlar ve bu habitatların önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri, **Türkiye Zooloji Dergisi**, 21(1), 1-6, (1997).

- [57] Alten, B. and Boşgelmez, A., Muğla ili, Ortaca ve Dalaman yörelerinde bulunan *Culex* (Diptera: Culicidae) türlerinin biyo-ekolojisi üzerine araştırmalar, **Turkish Journal of Zoology**, 20, 27-51, (1996).
- [58] Kilpatrick, A.M., Kramer, L.D., Campbell, S.R., Alleyne, E.O., Dobson, A.P. and Daszak, P., West Nile virus risk assessment and the bridge vector paradigm, **Emerging Infectious Diseases**, 11(3), 425-429, (2005).
- [59] Cunze, S., Koch, L.K., Kochmann, J. and Klimpel, S., *Aedes albopictus* and *Aedes japonicus* – two invasive mosquito species with different temperature niches in Europe, **Parasites & Vectors**, 9:573, (2016).
- [60] Cancrini, G., Pietrobelli, M., Frangipane di Regalbono, A.F., Tampieri, M.P. and della Torre, A., Development of *Dirofilaria* and *Setaria* nematodes in *Aedes albopictus*, **Parassitologia**, 37(2-3), 141-145, (1995).

# Antibiotic susceptibilities of Gram-negative bacteria isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers

Miray ÜSTÜNTÜRK-ONAN\*

*Istanbul University, Faculty of Science, Department of Biology, Istanbul*

*Geliş Tarihi (Received Date): 25.02.2020*

*Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.09.2020*

## Abstract

*The aim of this study was to determine the in vitro antibiotic susceptibilities of various bacteria isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers. For this purpose, twenty-two bacteria isolates were subjected to in vitro antibiotic susceptibility using Kirby-Bauer disc diffusion method. Four ATCC strains of different genus of bacteria were used as control. The results obtained from the current study showed that gentamicin was the most effective antibiotic against all bacteria tested. In addition, all bacteria tested in this study were resistant to ampicillin, methicillin, penicillin G and vancomycin. According to the results continuous monitoring of antibiotic susceptibilities of bacteria isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers are needed.*

**Keywords:** *Antibiotic susceptibility, bacterial contamination, contact lens storage cases.*

## Aseptomatik kullanıcıların kontakt lens saklama kaplarından izole edilen Gram negatif bakterilerin antibiyotik duyarlılıkları

### Öz

*Bu çalışmanın amacı, aseptomatik kullanıcıların kontakt lens saklama kaplarından izole edilen çeşitli bakterilerin in vitro antibiyotik duyarlılıklarını belirlemektir. Bu amaçla yirmi iki bakteri izolatının, Kirby-Bauer disk difüzyon yöntemi kullanılarak in vitro antibiyotik duyarlılıkları araştırılmıştır. Kontrol olarak farklı cinslere ait dört ATCC bakteri suşu kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, test edilen tüm bakterilere karşı gentamisin en etkili antibiyotik olduğunu göstermiştir. Ek olarak, bu çalışmada test edilen tüm bakterilerin ampisilin, metisilin, penisilin G ve vankomisine karşı dirençli oldukları tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre aseptomatik*

\* Miray ÜSTÜNTÜRK-ONAN, [ustuntrk@istanbul.edu.tr](mailto:ustuntrk@istanbul.edu.tr), <http://orcid.org/0000-0003-4317-8266>

*kullanıcıların kontakt lens saklama kaplarından izole edilen bakterilerin antibiyotik duyarlılıklarının sürekli izlenmesi gerektiği sonucununa varılmıştır.*

**Anahtar kelimeler:** *Antibiyotik duyarlılığı, bakteriyel kontaminasyon, kontakt lens saklama kapları.*

## 1. Introduction

Since 125 million people around the world wear contact lenses, it is important to minimize risk factors, especially corneal disorders [1]. Bacterial keratitis is one of the most common infections due to the use of contact lenses in the world. In a study carried in 2008 in Elazığ, contact lens wear was reported as the risk factor of 3.1% of the bacterial keratitis infections [2]. On the other hand, in Sivas, of the 500 patients admitted to the hospital due to various complaints in 2012 September-November, 133 (26.6%) were diagnosed as contact lens-related infection [3]. This situation shows that the rate of contact lens-related ocular infections was multiplied by 8.58 in 4 years. Therefore, contact lens wear may be considered as an important risk factor for eye infections in Turkey. In addition, the fact the patients in Sivas were at 18-30 age, the use of contact lenses in Turkey shows how much popular among the young population [3].

Misuse of contact lenses and inappropriate hygiene practices are the main risk factors of such eye infections among contact lens wearers. Inadequate or improper disinfection during contact lens wear may result in the contamination of contact lens storage cases. On the other hand, bacterial contamination has been reported in previous studies, even in the storage cases of asymptomatic contact lens wearers having no eye disease. However, the contaminant bacteria have the potential to cause infection in contact lens wearers [4-7]. The microorganism spectrum of bacterial keratitis varies according to geographical and seasonal characteristics. In addition, keratitis profile differs between the people inhabiting in rural or urban areas, western and developing countries [8]. *Pseudomonas aeruginosa* is the common causative agent identified in most cases in bacterial keratitis associated with contact lens wear [9]. However, *Serratia marcescens* was isolated as common as *Pseudomonas aeruginosa* in keratitis associated with contact lens wear in a study conducted in Florida [10].

Failure to initiate prompt and appropriate treatment may cause blindness [11]. The most appropriate way in the selection of antibiotics for the treatment of the disease is the identification of the causative bacteria. However, treatment with broad-spectrum antibiotics can be initiated often for the treatment of bacterial keratitis before the identification of the pathogen and performing antibiotic susceptibility tests [12]. This situation may cause bacteria to develop resistance against the antibiotics used [13, 14]. Therefore, susceptibility testing should be performed periodically to determine the resistance trends as suggested by many researchers [15, 16]. In the current study, in vitro antibiotic susceptibilities of various Gram-negative bacteria previously isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers [17] were determined.

## 2. Materials and methods

In our previous study [17], contact lens storage case samples were collected from contact lens wearers' and screened for the presence of Gram-negative rod bacteria. Briefly, the sediment obtained from the contact lens storage case content was inoculated onto MacConkey agar and ceftrimide-fucidin-cephalosporin supplemented *Pseudomonas* agar base plates for the isolation of both lactose fermenting and nonlactose fermenting Gram-negative bacilli, and *Pseudomonas* bacteria, respectively. All isolated strains were then identified using API 20E and API 20NE systems. Up to date, these strains were stored at  $-86^{\circ}\text{C}$  in a freezing medium.

In the present study, twenty-two of the previously isolated bacteria strains belonging to *Alcaligenes*, *Burkholderia*, *Klebsiella*, *Ochrobactrum*, *Pseudomonas* and *Serratia* genera were subjected to in vitro antibiotic susceptibility testing using Kirby-Bauer disc diffusion method [18]. For this purpose, frozen stocks of bacteria were re-grown again on Mueller-Hinton agar plates at  $37^{\circ}\text{C}$ . After 24 h, all isolates were cloned by successive sub-culturing, and passaged in 5 mL Mueller-Hinton broth for a re-growth at  $37^{\circ}\text{C}$  for 24h. Then, the bacterial suspensions were adjusted to McFarland 0.5 standard and aliquots (100  $\mu\text{L}$ ) were spread onto Mueller-Hinton agar (pH 7.2-7.4) plates in duplicate, and then, the standard antibiotic discs (Oxoid) were placed onto the plates and incubated at  $37^{\circ}\text{C}$  for 24 h. The list of the standard antibiotic discs is given in Table 1. *Escherichia coli* ATCC 8739, *Serratia marcescens* ATCC 13880, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 were used as control organisms. In addition, discs containing 0.9% NaCl were used as negative control. After incubation, the inhibition zone diameter around each disc was measured using a ruler, and isolates were classified as susceptible or resistant according to Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) performance standards [19].

Table 1. Antibiotic discs used during this study.

Name of antibiotic	Amount of antibiotic per disc
Ampicillin	10 $\mu\text{g}$
Cefotaxime	30 $\mu\text{g}$
Ceftriaxone	30 $\mu\text{g}$
Erythromycin	15 $\mu\text{g}$
Gentamicin	10 $\mu\text{g}$
Methicillin	10 $\mu\text{g}$
Penicillin G	10 units
Polymyxin B	300 units
Streptomycin	10 $\mu\text{g}$
Vancomycin	30 $\mu\text{g}$

## 3. Results and discussion

The zone diameters of the bacteria growth found by Kirby-Bauer disc diffusion method using ampicillin, cefotaxime, ceftriaxone, erythromycin, gentamicin, methicillin, penicillin G, polymyxin B, streptomycin, vancomycin antibiotic discs were evaluated according to CLSI performance standards and the susceptibilities of each antibiotic (Table 2) were determined. Control results were recorded successfully.

Table 2. Antibiotic susceptibilities of the bacteria isolates.

Bacteria (n)	Antibiotic Susceptibilities (%)									
	Amp	Cn	Cro	Ctx	E	Met	P	PB	S	Va
<i>Alcaligenes xylosoxidans</i> (4)	0/4 (0)	1/4 (25)	0/3* (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)
<i>Burkholderia cepacia</i> (5)	0/5 (0)	0/5 (0)	0/5 (0)	1/5 (25)	1/5 (25)	0/5 (0)	0/5 (0)	0/5 (0)	0/5 (0)	0/5 (0)
<i>Klebsiella ornithinolytica</i> (1)	0/1 (0)	1/1 (100)	1/1 (100)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)
<i>Klebsiella oxytoca</i> (1)	0/1 (0)	1/1 (100)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (1)	0/1 (0)	1/1 (100)	1/1 (100)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)
<i>Ochrobactrum anthropi</i> (2)	0/2 (0)	2/2 (100)	0/2 (0)	0/2 (0)	1/2 (50)	0/2 (0)	0/2 (0)	0/2 (0)	0/2 (0)	0/2 (0)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (1)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	1/1 (100)	0/1 (0)	0/1 (0)
<i>Pseudomonas fluorescens</i> (1)	0/1 (0)	1/1 (100)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)	0/1 (0)
<i>Serratia liquefaciens</i> (2)	0/2 (0)	1/2 (50)	1/2 (50)	1/2 (50)	0/2 (0)	0/2 (0)	0/2 (0)	0/2 (0)	1/2 (50)	0/2 (0)
<i>Serratia marcescens</i> (4)	0/4 (0)	4/4 (100)	1/4 (25)	2/4 (50)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	0/4 (0)	1/4 (25)	0/4 (0)
Total										
Susceptibility	0/22	12/22	4/21	4/22	2/22	0/22	0/22	1/22	2/22	0/22
Susceptibility (%)	0	54.55	19.05	18.18	9.09	0	0	4.55	9.09	0

n: number of the isolates; Amp: Ampicillin; Cn: Gentamicin; Cro: Ceftriaxone; Ctx: Cefotaxime; E: Erythromycin; Met: Methicillin; P: Penicillin G; PB: Polymyxin B; S: Streptomycin; Va: Vancomycin; \*one isolate of *Alcaligenes xylosoxidans* was not tested due to technical reasons.

The results showed that gentamicin was the most effective antibiotic against all bacteria tested. In addition, all bacteria tested in the study were resistant to ampicillin, methicillin, penicillin G and vancomycin (Table 2).

According to the susceptibility results, one strain (25%) of *Alcaligenes xylosoxidans* was sensitive to gentamicin. While one strain (25%) of *Burkholderia cepacia* was sensitive to cefotaxime, other one (25%) was sensitive to erythromycin. All (100%) strains belonging to *Klebsiella* genus were sensitive to gentamicin, and *Klebsiella ornithinolytica* and *Klebsiella pneumoniae* strains were also sensitive to ceftriaxone. While two strains (100%) of *Ochrobactrum anthropi* were sensitive to gentamicin, one strain (50%) was also sensitive to erythromycin. One (100%) *Pseudomonas aeruginosa* strain was sensitive to polymyxin B, on the other hand one (100%) *Pseudomonas fluorescens* strain was sensitive to gentamicin. One (50%) strain of *Serratia liquefaciens* was sensitive to gentamicin, cefotaxime, ceftriaxone and streptomycin. All strains (100%) of *Serratia marcescens* were sensitive to gentamicin, one (25%) was sensitive to ceftriaxone, two (25%) were sensitive to cefotaxime and, one (25%) was sensitive to streptomycin (Table 2).

The choice of antibiotics for the treatment of infections caused by bacteria is very important. For this reason, in order to determine the most appropriate treatment

method, it is necessary first to identify the bacterium that is the causative agent of the infection and then to determine the susceptibilities of the antibiotic of this bacterium. Since the antibiotic susceptibilities of bacteria may vary, antibiotic susceptibility testing has been a trend subject that has been investigated by researchers continuously from the past to the present [20]. For these reasons, in the current study in vitro antibiotic susceptibilities of various Gram-negative bacteria previously isolated from contact lens storage cases of asymptomatic wearers [17] were investigated by Kirby-Bauer disc diffusion method.

The current antimicrobial susceptibility testing methods are manual methods that include disc diffusion and gradient diffusion methods, and broth microdilution or rapid automated instrument methods that use commercially marketed materials and equipments. The advantages of disc diffusion method include simplicity requiring no special equipment, providing categorical results that are easily interpreted by all researchers, and flexibility in selecting discs for testing. In addition, this well standardized method is the lowest cost test among all current sensitivity tests. On the other hand, this method is not suitable for testing most of the fastidious or slow-growing bacteria. Other disadvantages of the disc diffusion method include the lack of automation, risk for contamination, and that is a time-consuming method [21, 22].

According to the obtained results from this study, *Pseudomonas aeruginosa*, the most common bacteria isolated from the keratitis infections, was resistant against all antibiotics excluding polymyxin B. However, it was reported in a study [23] that all *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from patients diagnosed with bacterial conjunctivitis were susceptible to gentamicin. Al-Zahrani [24] isolated *Pseudomonas aeruginosa* strains from lenses and eyes of contact lens and non-contact lens wearers and reported that 4.17% were resistant and 4.17% were sensitive to cefotaxime, 20.83% and 12.5% of strains were resistant and sensitive to ceftriaxone, respectively, and all were sensitive to gentamicin. The *Pseudomonas aeruginosa* strain tested in this study was resistant to gentamicin, unlike these reported studies. Similar to this study, Hedayati et al. [25] reported that all *Pseudomonas aeruginosa* strains isolated from corneal ulcers in patients with microbial keratitis were resistant to penicillin and gentamycin. When the results of these studies are compared with the current study, it is seen that *Pseudomonas aeruginosa* strains show different sensitivity to the same antibiotic. Thus, monitoring the antibiotic resistance patterns esp. for *Pseudomonas aeruginosa* strains is essential. In addition, in the light of these studies, the *Pseudomonas aeruginosa* strain tested in this study may be considered as an opportunistic pathogen that may lead to eye infections.

The strains of *Serratia marcescens* tested in our study, other common bacteria isolated from the keratitis infections, showed different sensitivities to the antibiotics. While all strains were sensitive to gentamicin, one (25%) was sensitive to ceftriaxone, two (25%) were sensitive to cefotaxime and, one (25%) was sensitive to streptomycin. Similar to this study, Yoon et al. [26] reported that all *Serratia marcescens* strains isolated from bacterial keratitis cases were susceptible to gentamicin and cefotaxime. According to these results, it may be suggested that the susceptibilities of *Serratia marcescens* strains to the same antibiotic do not vary much.

Although the most effective antibiotic in this study was found as gentamicin, it was noteworthy that the percentage of sensitivity was around 50%. In addition, all bacteria



were resistant to 4 of the 10 antibiotics tested, including ampicillin, methicillin, penicillin G, and vancomycin. This may be related to the fact that these bacteria were isolated from contact lens storage cases, a suitable environment for many bacteria to form biofilm. It was demonstrated by using microscopy techniques that bacteria entered in contact lens storage cases are found in biofilm instead of being planktonic [27]. And, it is well known that biofilm-associated bacteria are more resistant to antibiotics and biocides. Szczotka-Flynn et al. [28] reported that *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*, and *Staphylococcus aureus* formed biofilms on contact lenses, and biofilm-associated bacteria were more resistant than planktonic cells to several soft contact lens care products.

#### 4. Conclusion

The findings of this study re-emphasized the importance of continuous monitoring of the antibiotic resistance testing among the bacteria that are the potentially causative agents of bacterial keratitis in contact lens wearers. In the current study, gentamicin was found to be the most effective antibiotic against all bacteria tested. On the other hand, all the bacteria tested in this study were resistant to ampicillin, methicillin, penicillin G and vancomycin.

#### References

- [1] Kanpolat, A., Kontakt lensler: Dün, bugün, yarın, **Türkiye Klinikleri Journal of Ophthalmology Special Topics**, 1, 1-13, (2008).
- [2] Güler, M., Kurt, J., Evren, Ö. and Çeliker, Ü., Yöremizdeki bakteriyel keratitlerin klinik ve mikrobiyolojik özellikleri, **Fırat Tıp Dergisi**, 13, 235-238, (2008).
- [3] Yünlü, Ö., Özçelik, S. and Arıcı, M. K., Göz kapaklarından ve konjunktivadan alınan sürüntü örneklerinde *Acanthamoeba* ve diğer serbest yaşayan amiplerin araştırılması, **Türkiye Parazitoloji Dergisi**, 39, 194-199, (2015).
- [4] Yung, M. S., Boost, M., Cho, P. and Yap, M., Microbial contamination of contact lenses and lens care accessories of soft contact lens wearers (university students) in Hong Kong, **Ophthalmic and Physiological Optics**, 27, 11-21, (2007).
- [5] Gray, T. B., Cursons, R. T. M., Sherwan, J. F. and Rose, P. R., *Acanthamoeba*, bacterial, and fungal contamination of contact lens storage cases, **British Journal of Ophthalmology**, 79, 601–605, (1995).
- [6] Devonshire, P., Munro, F. A., Abernethy, C. and Clark, B. J., Microbial contamination of contact lens cases in the west of Scotland, **British Journal of Ophthalmology**, 77, 41-45, (1993).
- [7] Larkin, D. F. P., Kilvington, S. and Easty, D. L., Contamination of contact lens storage cases by *Acanthamoeba* and bacteria, **British Journal of Ophthalmology**, 74, 133-135, (1990).
- [8] Schaefer, F., Bruttin, O., Zografos, L. and Guex-Crosier, Y., Bacterial keratitis: A prospective clinical and microbiological study, **British Journal of Ophthalmology**, 85, 842-847, (2001).

- [9] Robertson, D. M., Petroll, W. M., Jester, J. V. and Cavanagh, H. D., Current concepts: Contact lens related *Pseudomonas* keratitis, **Contact Lens and Anterior Eye**, 30, 94-107, (2007).
- [10] Alexandrakis, G., Alfonso, E. C. and Miller, D., Shifting trends in bacterial keratitis in south Florida and emerging resistance to fluoroquinolones, **Ophthalmology**, 107, 1497-502, (2000).
- [11] American Academy of Ophthalmology Cornea/External Disease Panel. Preferred Practice Pattern® Guidelines, **Bacterial Keratitis**, San Francisco, California: American Academy of Ophthalmology, (2005).
- [12] Chalita, M. R., Hofling-Lima, A. L., Paranhos, A., Schor, P. and Belfort, R., Shifting trends in in vitro antibiotic susceptibilities for common ocular isolates during a period of 15 years, **American Journal of Ophthalmology**, 137, 43-51, (2004).
- [13] Goldstein, M. H., Kowalski, R. P. and Gardon, Y. J., Emerging fluoroquinolone resistance in bacterial keratitis: a five-year review, **Ophthalmology**, 106, 1313-1318, (1999).
- [14] Garg, P., Sharma, S. and Rao, G. N., Ciprofloxacin resistant *Pseudomonas* keratitis, **Ophthalmology**, 106, 1319-1323, (1999).
- [15] Jensen, H. G. and Felix, C., In vitro susceptibilities of ocular isolates in North and South America, **Cornea**, 17, 79-87, (1998).
- [16] Pachigolla, G., Blomquist, P. and Cavanagh, H. D., Microbial keratitis pathogens and antibiotic susceptibility: a 5-year review of cases at an urban county hospital in north Texas, **Eye and Contact Lens**, 33, 45-49, (2007).
- [17] Üstüntürk, M. and Zeybek, Z., Microbial contamination of contact lens storage cases and domestic tap water of contact lens wearers, **Wiener Klinische Wochenschrift**, 124, 17-22, (2012).
- [18] Barry, A. L. and Thornsberry, C., **Susceptibility testing** in Lennette EH, Balows A, Hausler WJ, Truant JP, Manual of Clinical Microbiology, 561-574, Washington, District of Columbia: American Society for Microbiology, (1981).
- [19] Clinical and Laboratory Standards Institute, **Performance standards for antimicrobial susceptibility testing**, Twenty-second informational supplement, (2012).
- [20] Rahim, N., Bano, H. and Naqvi, B., Sensitivity pattern of bacteria isolated from contact lens wearers in the faculty of Pharmacy, Karachi University student population, **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, 7, 131-134, (2008).
- [21] Jorgensen, J. H. and Ferraro, M. J., Antimicrobial susceptibility testing: a review of general principles and contemporary practices, **Clinical Infectious Diseases**, 49, 1749-1755, (2009).
- [22] Khan, Z. A., Siddiqui, M. F. and Park, S., Current and emerging methods of antibiotic susceptibility testing, **Diagnostics**, 9, 49, (2019).
- [23] Çakmaklıoğulları, M. and Çakmaklıoğulları, E. K., Bakteriye konjonktivit etkenlerinin rutinde kullanılan antibiyotiklere invitro duyarlılıkları, **Konuralp Tıp Dergisi**, 10, 369-372, (2018).
- [24] Al-Zahrani, S. H. M., Bacteria isolated from contact and non contact lens and antibiotic susceptibility patterns of isolated *Pseudomonas aeruginosa*, **African Journal of Microbiology Research**, 6, 7350-7356, (2012).
- [25] Hedayati, H., Ghaderpanah, M., Rasoulinejad, S. A. and Montazeri, M., Clinical presentation and antibiotic susceptibility of contact lens associated microbial keratitis, **Journal of Pathogens**, 2015, 1-5, (2015).

- [26] Yoon, J. H., Jung, J. W., Moon, H. S., Moon, H. S., Shyn, K. H. and Kim, K. H., Antibiotics susceptibility in bacterial keratitis and proper initial treatment, **Journal of Korean Ophthalmological Society**, 54, 38-45, (2013).
- [27] Dart, J., The inside story: why contact lens cases become contaminated, **Contact Lens and Anterior Eye**, 20, 113-118, (1997).
- [28] Szczotka-Flynn, L. B., Imamura, Y., Chandra, J., Yu, C., Mukherjee, P. K., Pearlman, E. and Ghannoum, M. A., Increased resistance of contact lens-related bacterial biofilms to antimicrobial activity of soft contact lens care solutions, **Cornea**, 28, 918-926, (2009).

# Analysis of light curve and orbital period of contact binary NO Vul

Muhammed Faruk YILDIRIM<sup>1,2\*</sup>, Faruk SOYDUGAN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Art and Science Faculty, Department of Physics, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey.

<sup>2</sup>Astrophysics Research Center and Ulupınar Observatory, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Turkey.

Geliş Tarihi (Received Date): 18.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.06.2020

## Abstract

*In this study, we investigated light curve analysis of contact binary system NO Vul. Also, we investigated orbital period variations of contact binaries NO Vul based on all published minima times and also those obtained from our own observations. Photometric observations are obtained from the ASAS public archive. Physical parameters of the system are derived using the modeling code by Wilson and Dewinney's (WD). Photometric results indicate that NO Vul is  $q = 0.72(2)$  and about  $f = \%19$  respectively and the derived orbital inclination  $i = 77(1)$ .*

**Keywords:** Contact binary stars, light curve analysis, orbital period analysis, NO Vul.

## Değen çift NO Vul'un ışık eğrisi ve yörünge dönem analizi

### Öz

*Bu çalışmada, NO Vul değen sistemin ışık eğrisi analizi yapılmıştır. Bununla birlikte NO Vul değen sisteminin yörünge dönem değişimi, literatürde yayınlanan minimumlar ve bu çalışma kapsamında yapılan gözlemlerden elde edilen minimumlarla yapılmıştır. Sistemin ışık eğrisi analizi için ASAS veri arşivinden faydalanılmıştır. Sistemin ışık eğrisi analizi Wilson & Dewinney yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Fotometrik sonuçlardan, sistemin kütle oranı ( $q$ ) 0.72(2), değme/taşma parametresi ( $f$ ) yaklaşık %19 ve yörünge eğikliği ( $i$ ) 77(1) olarak belirlenmiştir.*

\* Muhammed Faruk YILDIRIM, mf.yildirim@hotmail.com.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2382-7011>  
Faruk SOYDUGAN, fsoydugan@comu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-5141-7645>

**Anahtar kelimeler:** Değen çift yıldızlar, ışık eğrisi analizi, yörünge dönemi analizi, NO Vul.

## 1. Introduction

Investigation of contact and overcontact binaries, according to the appearance of their light curves, is important to explore the evolutionary properties of the binary stars. Depths of the primary and secondary minimum in the light curves of mostly contact binaries are approximately the same. In such systems, the surface temperatures of the component stars are almost the same. The orbital periods of W UMa type eclipsing binary systems are usually short and are between 0,2 and 0,8 days. Mass ratios ( $q=M_2/M_1$ ) of the systems are mostly between 0,1-0,5. Spectral types of such systems vary from late A to middle K. Evolutionary status of interacting binaries around the contact status can be mostly clarified by the thermal relaxation oscillation (TRO) theory [1]. A binary system in thermal contact demonstrates the light curves like those of W UMa type binaries with nearly equal depths. On the other hand, those in broken contact phase have the components with different temperatures. In this study, the V-light curve and orbital period change of a contact binary NO Vul has been analyzed and discussed.

NO Vul (2MASS J19343799+2037142, V= 12<sup>m</sup>.83) is a contact binary system. The eclipsing binary system was discovered by [2]. Analysis of the period variations of the system was made by [3]. [4] were solved out R-light curve and made orbital period analysis of the system. Recently, period variation of the system was carried out by [5]. Since all the published minima times of the system are in the O-C gateway, they have not given as reference. There is no radial velocity study in the literature of the contact binary NO Vul. Therefore, the mass ratio of the system has not been determined. This is why q search of the target system was done in this study (see Fig. 1.). Table 1, provides basic information about the NO Vul system.

Table 1. Basic information of NO Vul components (The figures on the basic physical parameters represent references).

System	Spectral Type	Period (day)	$T_0$ (HJD)	$M_1$	$R_1$	$a$ ( $R_\odot$ )	References
				$M_2$ ( $M_\odot$ )	$R_2$ ( $R_\odot$ )		
NO Vul	F8+F8.5 <sup>6</sup>	0.37076621 <sup>7</sup>	2446346.2933 <sup>7</sup>	1.33 <sup>6</sup> 0.52 <sup>6</sup>	1.24 <sup>6</sup> 0.70 <sup>6</sup>	2.66 <sup>6</sup>	[6, 7]

## 2. Material and method

### 2.1. Photometric observations

NO Vul's observations were made at Çanakkale Onsekiz Mart University Ulupınar Observatory. Observations LX200 model Cassegrain-Schmidt type, 305mm Apogee Alta U47 CCD was made using a diameter telescope and a 15',8 × 15',8 viewing angle detector. The observations were made in total three nights in May (2013), July (2012) and August (2012) of 2012 and 2013 years. During the observations, as comparison and check stars, respectively; GSC 1609-1367 and GSC 1609-1497 stars are selected. During the observations, no significant change was observed in the light changes of the comparison and check stars. The observational errors were measured as approximately 0.01 magnitude in all filters. The reduction was carried out using the C-Munipack program

(<http://cmunipack.sourceforge.net>). Also from our observations, three minima (see Table 2) times were determined for NO Vul.

Table 2. New minima times obtained in this study for NO Vul.

Filter	Minima Times (HJD+2400000)	Errors	Type (I/II)
<i>BVR</i>	56133.3900	0.001	I
<i>BVR</i>	56170.4670	0.002	I
<i>BVR</i>	56433.5253	0.002	II

## 2.2. Analysis of V-light curve

In order to analyze light curve of NO Vul, we have preferred the Wilson-Devinney code, which is the well-known and used for the light and radial curve analysis of the binary systems [8]. During the analysis, mode 3 of Wilson-Devinney code, which holds for contact systems, is used.

In this study, only light changes were obtained for the minimum time and the entire light curve was not observed, so ASAS data archive was used for the analysis of all light curve. We analyzed V-light curve of the system, which was taken from ASAS public data archive (<http://www.astrouw.edu.pl/asas/?page=acvs>). In this paper, the data in the ASAS data archive was studied, since it was less scattered and had more good data than other data archives. Effective temperature of  $T_1=6050$  K was determined from the  $B-V$  value (taken from the APASS database (<https://www.physics.mcmaster.ca/>)) for the system was calculated as 0.56, while the 6050 K value was used considering the F9V spectral classification [9] for the primary component. The gravity-darkening coefficients  $g_1=g_2=0.32$  [10] and bolometric albedo values  $A_1=A_2=0.5$  were used, which correspond to the convective envelopes of both components. There is no mass ratio determined in the literature of the system because no radial velocity study has been performed. This is why q search of the target system was done in this study (see Fig. 1.). After determining the best solution as a result of light curve analysis, all values are kept constant. Then the mass ratio parameter is free and the q value is determined. The mass ratio ( $q$ ) of the system was searched and found to be  $q=0.72$  (see Figure 1) in order to use an input parameter for the analysis since there is no published radial velocity measurements of the components. The resulted parameter values obtained in the V-light curve analysis of NO Vul are given in Table 3.

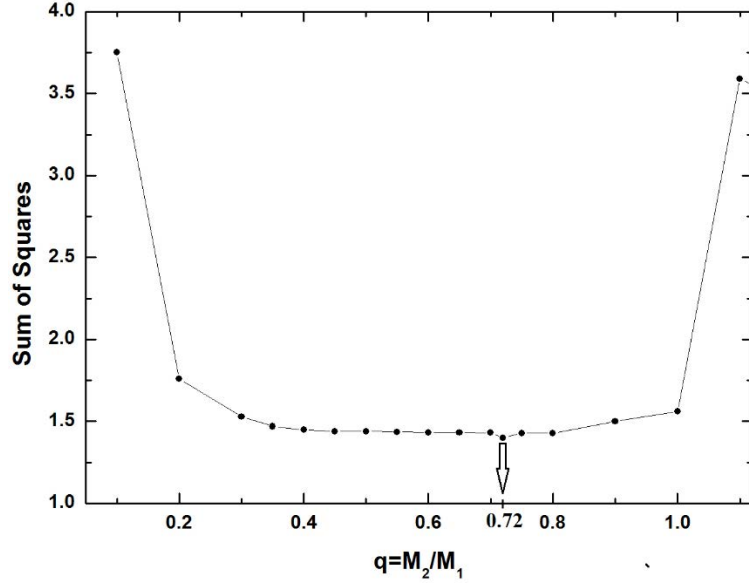


Figure 1. q-search for NO Vul.

Table 3. Final photometric parameters obtained from ASAS V-light curve analysis.

Parameters	Values and their errors
$g_1=g_2$	0.32
$A_1=A_2$	0.5
$i$ (deg.)	77(1)
$T_1$ (K)	6050
$T_2$ (K)	5545(145)
$\Omega_1=\Omega_2$	3.201(9)
$q$	0.72(2)
$L_{1v}$	0.662(24)
$\frac{L_{1v} + L_{2v}}{L_{2v}}$	0.338
$\frac{L_{1v} + L_{2v}}{f(\%)}$	19

During the photometric analysis, a possible third light was investigated but there was no significant result. As a result of the light curve analysis, the third light contribution was not significant. We continued the iterations until the corrections in the free parameters ( $i$ : orbital inclination angle of the system,  $T_2$ : surface temperature of second component,  $q$ : mass ratio,  $\Omega_1$ : surface potential of the main component and  $L_1$ : luminosity of the main component) values were small in possible errors. During the analysis, the surface temperature of the first component ( $T_1$ ), the luminosity of the second component ( $L_2$ ) and the surface potential of the second component ( $\Omega_2$ ) have kept constant. A comparison between observed ASAS V-light curve and the best theoretical fits achieved is demonstrated in Figure 2.

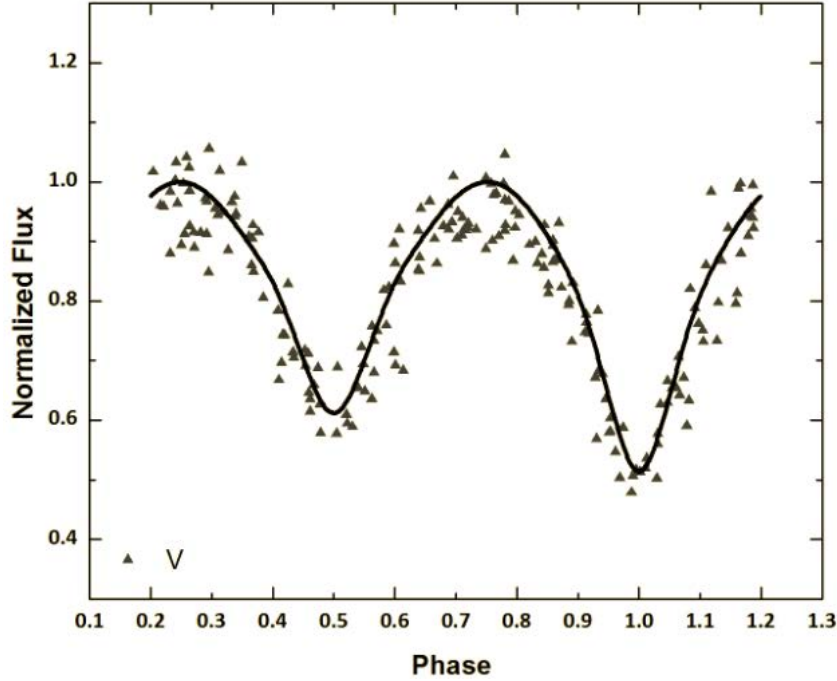


Figure 2. Observed ASAS light curve and calculated theoretical one in V filter (Triangular symbols represent observational data, while the continuous line represents the theoretical fit).

### 2.3. Orbital period study

The presence of variations in the period of a binary stars can be demonstrated by the well-known O-C method. In this method, O: means the minima observed times and C: means the calculated minima times. The period change of a system can be easily monitored in the created O-C diagram. The distribution in such a diagram can be linear, parabolic, sinusoidal or in a complicated way. In this paper, considering the distributions of O-C data of NO Vul, O-C values are calculated by Equation 1 and Equation 2 given below:

$$\text{Min } I = T_0 + E.P + Q.E^2 + \Delta t \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{a_{12} \sin i'}{c} \left\{ \frac{1-e'^2}{1+e' \cos v'} \sin(v' + w') + e' \cos w' \right\} \quad (2)$$

In the equation 1,  $T_0$  and  $P$  represent the initial light elements,  $E$  and  $Q$  represent the number of cycles and the quadratic term, respectively and  $\Delta t$  is the time delay. In the equation 2,  $c$ : expresses the speed of light,  $a_{12}$ : semi-major axis length of the third possible component,  $i'$ : orbital inclination,  $e'$ : orbital eccentricity,  $v'$ : true anomaly and  $w'$ : the longitude value of the periastron of the third-body orbit. The description of this equation was given by [11]. The O-C method was used to examine the period change of NO Vul. We have collected all published minima times in the literature for NO Vul binary systems.

In the O-C graph of NO Vul, cyclical change was seen in addition to parabolic behavior. In O-C analyzes, sinus-like changes may either be due to a possible third component or may be due to magnetic activity. It has been interpreted in detail in the result and conclusions section for this change (sinusoidal exchange) of NO Vul system. Therefore, we used Equation 1 to represent the observational data. The result parameters obtained in O-C analysis are listed in Table 4. Using the quadratic term ( $Q$ ), we have computed the decreasing rate in the orbital period to be  $-0.88 \text{ s century}^{-1}$ . In the O-C graph of NO Vul,



the representation of both parabolic and cyclic variations is indicated in Figure 4. The periodic variation (see Fig 3) was interpreted by an unseen component around the eclipsing pair.

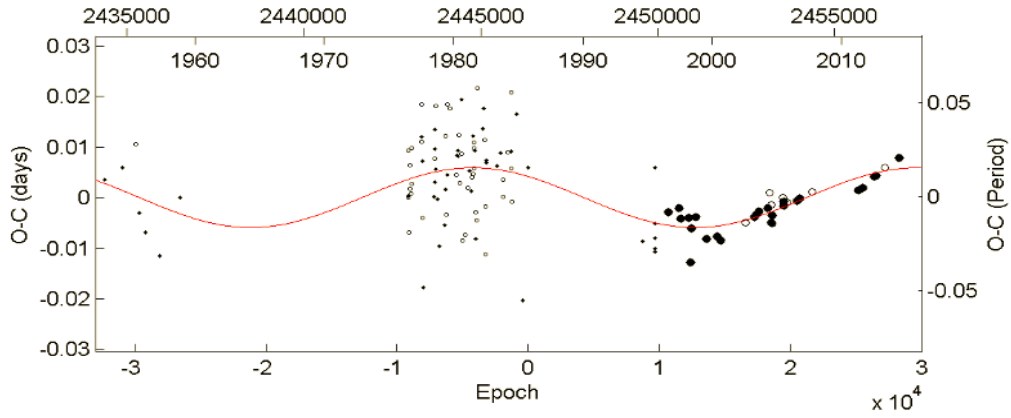


Figure 3. Distribution of *O-C* data of NO Vul after subtraction of parabola and its theoretical representation by third-body effect.

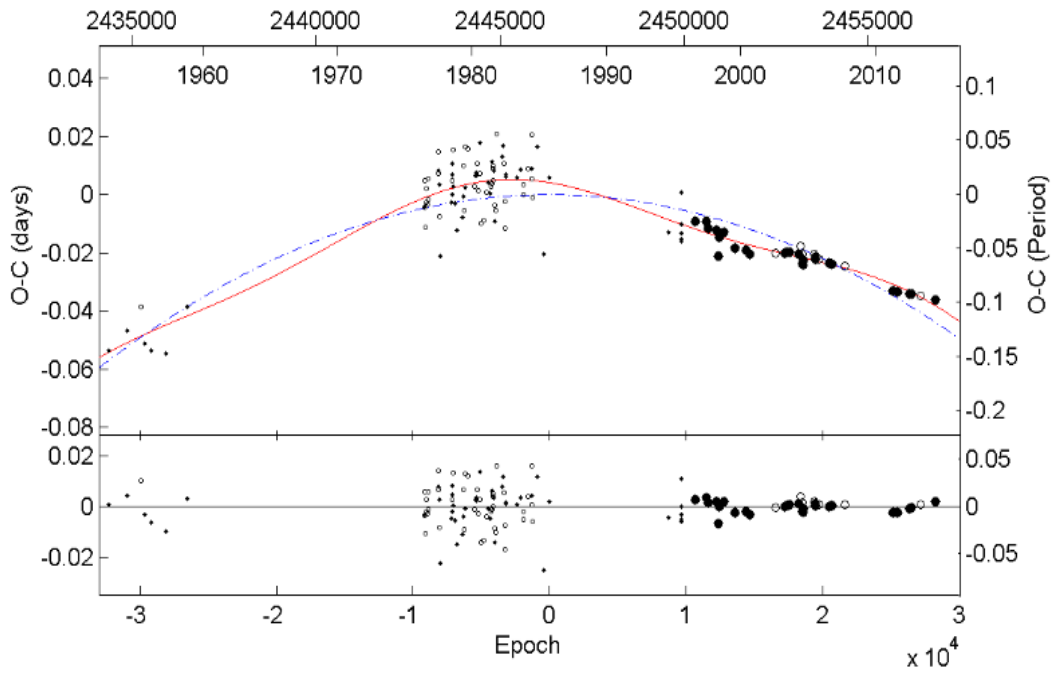


Figure 4. *O-C* graph for NO Vul, both parabolic (blue line) and sinusoidal exchange (red line) representation.

Table 4. Resulted parameters from *O-C* analysis.

Parameters	NO Vul
$T_0$ (HJD+2400000)	46346.3010(2)
$P_{orb}$ (day)	0.3707665(1)
$Q$ (day)	$-5.15(1) \times 10^{-11}$
$dP/dt$ (s/century)	-0.88
$dM/dt$ ( $M_{\odot}$ /year)	$-7.79 \times 10^{-8}$
$a_{12} \sin i$ (AB)	1.02(15)
$e$	0.0
$\omega$ (deg)	90
$T'$ (HJD+2400000)	52315(270)
$P_{12}$ (year)	34(4)
$f(m_3)$ ( $M_{\odot}$ )	0.0009(1)
$m_3$ ( $M_{\odot}$ ) for $i=90$ deg.	0.15

### 3. Result and conclusions

This study focused on the ASAS V-light curve analysis and period change of the contact system NO Vul. The *V*-light curve of the system was analysed using Wilson-Devinney code. We obtained the effective temperature of the cooler companion as  $T_2=5545(145)$  K and inclination of the orbit  $i = 77(1)$  degree. The surface gravitational potential values were found to be  $\Omega_1=\Omega_2= 3.201(9)$  and the fractional luminosity of the primary component was calculated to be  $L_1/(L_1+L_2)= 0.662(24)$ . It is shown that NO Vul is a contact system with fill-out factor  $f=19\%$  and mass ratio  $q=0.72$ . The fill-out factor rate is determined by the  $f$  parameter made according to Roche geometry and is calculated with the following equation:

$$f = \frac{\Omega_{in} - \Omega}{\Omega_{in} - \Omega_{out}} \quad (3)$$

In the Eq.3.; The surface potential value ( $\Omega$ ) of the binary system is the internal critical Roche equipotential ( $\Omega_{in}$ ) and the external critical Roche equipotential ( $\Omega_{out}$ ).

In this paper,  $i$ ,  $\Omega_1=\Omega_2$  and  $T_1 / T_2$  ratio was found as 77(1), 3.201(9) and 1.09 respectively, while [4] found it as 80.90(0.3), 3.08(0.18), 1.13 respectively. While we determined the fill-out factor value as 19 percent, [4] determined as 42.9 percent. Since the light curves were scattered in both studies, the results of the studies were different.

Interacting binary NO Vul indicates orbital period decrease with a rate of  $-0.88$  s century<sup>-1</sup>. Conservative mass transfer between components can be recommended as the cause of orbital period decrease. The following equation is used for the calculation of mass transfer value between the components [12].

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{3\dot{m}_1(m_1 - m_2)}{m_1 \cdot m_2} \quad (3)$$

where it is represented by the period change ( $\Delta P$ ) and the transferred mass amount ( $\dot{m}_1$ ). The mass transfer value from the more massive component to the less massive one is

calculated to be  $-7.79 \times 10^{-8} M_{\odot}$  for NO Vul. In addition,  $O-C$  graph shows cyclic change with a period of about 34 years. Such periodic variations are described in two ways. The first of these, we explained using the light-time effect resulted from a tertiary component around the binary system. The minimum mass of the probable third body was computed as  $0.15 M_{\odot}$ .

In this study, the mass function and the orbital period of the hypothetical third body were determined as  $0.0009(1) M_{\odot}$  and  $34(4)$ , while [5] determined as  $0.000627(3) M_{\odot}$ ,  $26.17(5)$  in their study. In addition, [4] determined the mass of t hypothetical third body as  $0.36 M_{\odot}$  in the orbital period analysis study, in our study it was determined as  $0.15 M_{\odot}$ . And also in the same study, [4] suggested that the spectral type of the hypothetical third body could be M2.

The second way, in binary stars, if one or both components have the late spectral type (F5 and late type), the probable cause of the cyclic change observed in the  $O-C$  distribution may be due to magnetic activity, such a change being explained by the Applegate mechanism [13]. Therefore, we have also calculated Applegate model parameters listed in Table 4 to give an alternative explanation for the cyclic  $O-C$  variations. There are no studies showing the magnetic activity in the literature for NO Vul system. If the reason for the cyclical change is magnetic activity, since both components are of the late spectral type from F5, it can be in both components. The applagate parameters calculated for both components appear very close. The Applegate mechanism for cyclical change in any publication in the literature has not been discussed.

Table 5. Applegate parameters for NO Vul.

Parameters	NO Vul
$P_{mod}$ (year)	34
$\Delta P/P$	$5,97 \times 10^{-6}$
$\Delta J$ (erg s <sup>-1</sup> )	$-2,5 \times 10^{47}$
$\Delta \Omega/\Omega$	0,001
$\Delta E$ (erg)	$6,4 \times 10^{40}$
$I_s$ (g cm <sup>2</sup> )	$9,8 \times 10^{53}$
$\Delta L_{rms}$ ( $L_{\odot}$ )	0,05
$B$ (kG)	8

NO Vul should be also investigated using high-resolution spectra to have more knowledge for its nature. As a result of period analysis of the system, photometric and spectroscopic evidences should be obtained to investigate the mass transfer between components, the presence of a possible third body and the magnetic activity cycle.

### Acknowledgment

The authors thank for the support of the Astrophysics Research Centre and Observatory of Çanakkale Onsekiz Mart University. This research has made use of the APASS database, located at the AAVSO web site. Funding for APASS has been provided by the

Robert Martin Ayers Sciences Fund. This study made VIZIER and SIMBAD databases at CDS, Strasbourg, France.

## References

- [1] Qian, S., Are Overcontact Binaries Undergoing Thermal Relaxation Oscillation With Variable Angular Momentum Loss?, **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, 342, 1260-1270 (2003).
- [2] Kalv, P. and Leis, L., New eclipsing variables in Vulpecula - SVS 1987 and SVS 1988, **Astronomicheskii Tsirkulyar**, 793, 8, (1973).
- [3] Qian, S. and Ma, Y., Period Studies of Some Neglected Close Binaries: EP Andromedae, V724 Aquilae, SS Comae, AM Eridani, FZ Orionis, BY Pegasi, EQ Tauri, and NO Vulpeculae, **The Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, 113, 754, (2001).
- [4] Zasche, P., Wolf, M. and Kotkova, L., The First Light Curve Analysis of Two Overcontact Binaries: EY Cas and NO Vul, **Information Bulletin on Variable Stars**, 5812, 1 (2008).
- [5] Bulut, A., Bulut, I., Çicek C. and Erdem, A., Light-time Effect in two Eclipsing Binaries: NO Vul and EW Lyr, **AIP Conference Proceedings**, 1815, 1 (2017).
- [6] Svechnikov, M.A., Kuznetsova E.F., Catalogue of Approximate Photometric and Absolute Elements of Eclipsing Variable Stars, **Ural university publication**” (1990).
- [7] Kreiner, J.M., Kim, C-H., Nha, II-Seong, An atlas of O-C Diagrams of Eclipsing Binary Stars, Cracow, Poland (2001).
- [8] Wilson, R.E. and Devinney, E.J., Realization of Accurate Close-Binary Light Curves: Application to MR Cygni, **Astrophysics Journal**, 166, 605 (1971).
- [9] Cox, A. N., “Allen's astrophysical quantities”, 4th ed. Publisher: New York: **AIP Press**; Springer, 2000. Edited by Arthur N. Cox. ISBN: 0387987460 (2000).
- [10] Lucy, L.B., Gravity-Darkening for Stars with Convective Envelopes, **Zeitschrift für Astrophysik**, 65, 89 (1967).
- [11] Irwin, J.B., Standard Light-Time Curves, **Astronomical Journal**, 64, 149 (1959).
- [12] Kwee, K.K., Investigation of Variations in The Period of Sixteen Bright Short-Period Eclipsing Binary Stars, **Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands**, 14: 131(1958).
- [13] Applegate, J.H., A Mechanism for Orbital Period Modulation in Close Binaries, **Astrophysical Journal**, 385, 621(1992).

## 2-((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH<sub>4</sub> ile indirgenme reaksiyonunun FT-IR ile çözelti ortamında izlenmesi

Onur TURHAN<sup>1,\*</sup>, Hatice YAŞAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balikesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir

<sup>2</sup>Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çağış kampüsü, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 18.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.06.2020

### Öz

İminler aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşur. İminlerin indirgenmesi ile de bazı süstitüe aminler elde edilir. Endüstrinin pek çok dalında ve organik sentezlerde kullanılan aminler ve iminler kimyada ilgi gören önemli bileşiklerdir. Bu çalışmada salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan bir imin bileşiği olan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol sentezlenmiştir. İmin bileşiğindeki C=N çift bağlarının çözelti ortamında indirgenmesi *reaksiyon başlangıcı background tanımlama* yöntemi kullanılarak FT-IR ile izlenmiştir. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesi oda sıcaklığında FT-IR sıvı hücresinde çözelti ortamında incelenmiştir. İminin NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesi sonucunda sekonder amin bileşiği 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol elde edilmiştir. Saflaştırılan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin ve indirgenme işlemi sonunda elde edilen 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol bileşiğinin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** İmin, indirgenme, amin, background tanımlama, FT-IR, reaksiyon izleme.

\* Onur TURHAN, oturhan@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8812-1445>

Hatice YAŞAR, hatice\_yasar-1989@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-2006-5381>

## Monitoring of reduction reaction of 2- ((phenylimino)methyl)phenol compound with NaBH<sub>4</sub> in solution by FT-IR

### Abstract:

Imines are formed by reaction of aldehydes and ketones with primary amines. Reduction of imines provides substituted amines. Amines and imines which are used in many branches of industry and organic synthesis are important compounds of interest in chemistry. In this study, the corresponding imine compound (2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol) was synthesized by the reaction of salicylaldehyde and 4-aminophenol. Reduction of C=N double bonds of imine compound in solution medium was monitored by FT-IR using the reaction start background identification method. Reduction of 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol with NaBH<sub>4</sub> was investigated in solution in FT-IR liquid cell at room temperature. Reduction of the imine with NaBH<sub>4</sub> produced the secondary amine (2-(((4-hydroxyphenyl)amino)methyl)phenol). The structures of the purified 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol (imine) and the resulting 2-(((4-hydroxyphenyl)amino)methyl)phenol (secondary amine) were elucidated by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR analysis.

**Keywords:** *Imine, reduction, amines, background defining, FT-IR, reaction monitoring.*

### 1.Giriş

Aminler, organik kimyada reaktif ya da ara ürün olarak kullanıldıklarından çeşitli endüstriyel işlemlerde öne çıkan önemli bileşiklerdir [1]. Aminler; deterjan, plastik, tekstil endüstrisinde katkı maddesi [2], polimerleşme reaksiyonlarında ham madde ve katalizör [3], organik kimyada çözücü olarak da yaygın olarak kullanılır. Ayrıca aminlerin boya [4] ve ilaç [5] endüstrisinde de kullanımları mevcuttur. Amonyak, primer veya sekonder aminlerle aldehit ve ketonların bir indirgen reaktif ortamındaki reaksiyonları sonucu elde edilen bazı amin türevleri biyolojik ve kimyasal işlemlerde kullanılmıştır [6]. Çok çeşitli amin sentez yöntemleri bulunmasının yanında imin bileşiklerinin indirgenmesi ile de farklı sübstitüe amin türevleri elde edilebilir [7].

Aminler, birçok alanda kullanımlarının yanı sıra biyolojik açıdan önemli [8] ve ilgi çeken bileşikler oldukları için çalışmada incelenen iminlerin amine indirgenmesi reaksiyonu da oldukça önemlidir. Bu nedenle bir imin bileşiği olan 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol'ün (hhpmp) NaBH<sub>4</sub> ile metanol çözücüsü içindeki indirgenmesi reaksiyonu FT-IR ile izlenmiştir.

Bu çalışmadaki sekonder amin, 2-(((4-hidroksifenil)amino)metil)fenol (hpamp) salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan elde edilen imin bileşiğinin indirgenmesi ile elde edilmiştir. Sonrasında indirgenme reaksiyon ortamı FT-IR sıvı hücresinde background tanımlama metodu ile basamak basamak izlenmiştir.

Literatürde organik reaksiyon ortamlarının izlenmesi için birçok yöntem bulunmaktadır [9-11]. Çalışmada kullanılan yöntemde diğer FT-IR yöntemlerinden farklı olarak reaksiyon başlangıcı background (bg) tanımlanarak reaksiyon oluşurken ortamın izlemesidir. Daha önce tarafımızdan bazı iminleşme reaksiyonlarının ve bazı kompleks oluşumlarının çözelti ortamında izlenmesinde kullanılmıştır. Bu yöntemin bazı avantajları ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır [12]. Ayrıca yöntemin başka uygulamaları olarak çözelti ortamında bazı ligandların kompleks oluşturma [13,14] ve hidrazon [15] oluşum reaksiyonlarının izlenmesi çalışmaları da bulunmaktadır.

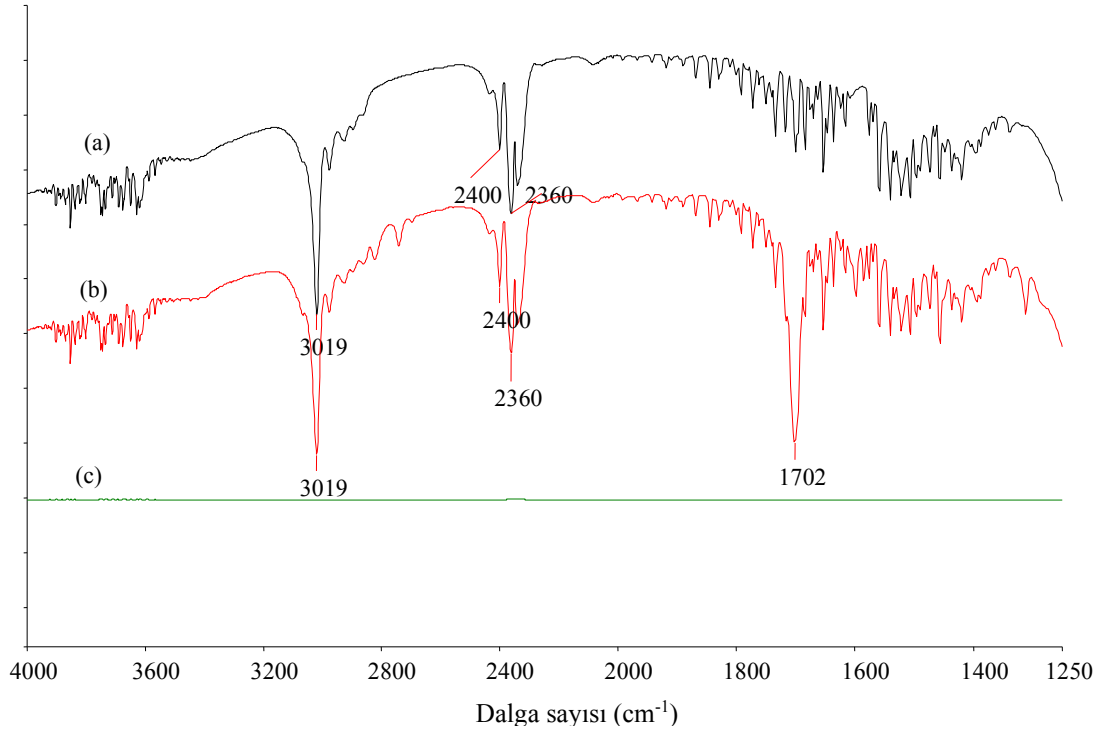
## 2. Materyal metot

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ticari olarak Merck, Fluka ve Riedel firmalarından satın alınarak ve ilave saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır. FT-IR ölçümleri Perkin-Elmer Marka Spektrum 65 model FT-IR cihazı Elmas ATR aparatı ve hücre kalınlığı (ışık yolu uzunluğu) 0,015 mm CaF<sub>2</sub> sıvı hücresinde alınmıştır. NMR ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Agilent Technologies marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi cihazı ile yapılmıştır.

### 2.1 Background tanımlama yöntemi

Katı maddenin IR spektrumlarını ölçme işlemine kıyasla çözeltilerin IR spektrumlarının alınması biraz daha farklı ve dikkat gerektiren bir işlemdir. Çünkü ölçümü alınacak madde genellikle organik çözücülerde çözünürler ve kullanılan organik çözücüler de IR aktif maddeler oldukları için kendilerine ait IR titreşimlerine sahiptirler. Bu nedenle IR ölçümü yapılmadan önce çözücünün background modunda IR spektrumu alınıp kaydedilerek çözücünden gelebilecek titreşimlerin yok edilmesi sağlanmalıdır. Background tanımlama işleminden (kör okutma) sonra çözelti spektrumu alındığında sadece ölçümü yapılmak istenilen maddenin (çözünen) spektrumu elde edilmiş olur.

İnfrared ölçümlerinde saf çözücülerin background (bg) tanımlanması yapılabildiği gibi çözeltiler de background modunda okutulurken background olarak kaydedilebilmektedir. Şekil 1. (b) spektrumunda benzaldehitin kloroform çözeltisi bg modunda okutulmuştur. Spektrum incelendiğinde 3019 ve 2400 cm<sup>-1</sup> de çıkan titreşimler kloroforma ait titreşimler olup, 2360 cm<sup>-1</sup> de görülen titreşim ise havadaki CO<sub>2</sub> kaynaklıdır. 1702 cm<sup>-1</sup>'deki titreşim bandı ise benzaldehit molekülüne aittir. (b) spektrumunun bg olarak kaydedilmesinden sonra yeni bir IR ölçümünün alınmasıyla (c) spektrumu elde edilmiştir. Çözelti içerisindeki tüm bileşenlerden (çözücü + çözünen) ve ışık yolundaki havadan kaynaklanan titreşimler cihaz tarafından yok sayıldığı için düz çizgi şeklinde bir spektrum elde edilmiştir. “İnfrared ölçümlerinde herhangi bir anda background tanımlamak o an ortamda bulunan tüm bileşenlerin titreşimlerini cihaz tarafından yok sayılmasını sağlamaktadır.” İfadesi bg tanımlama yönteminin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1. (a) Kloroformun bg modunda, (b) Kloroformda çözülmüş benzadehitin bg modunda, (c) b spektrumunun bg olarak kaydedilmesinden sonra benzaldehit çözeltinin okutulması ile elde edilen IR spektrumları.

Organik çözücülerde belirli fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerdir ve bu nedenle de IR ölçümlerinde çok şiddetli absorbands verdikleri IR bölgeleri bulunmaktadır. Eğer ölçümü yapılacak numune çözücüyle aynı dalgasayısı aralıklarındaki IR ışınlarını absorbe ediyorsa numunedeki bu aralıktaki titreşimleri ölçmek mümkün değildir. Background tanımlama işlemi yapılsa dahi çözücünün izin verdiği dalgasayısı aralığında (şiddetli absorbands yapmadığı aralıkta) çözeltinin IR spektrumu analizi yapılabilmektedir. Çözelti ortamında IR analizi yapılabilmesi için çözücünün izin verdiği dalgasayısı aralığı önceden belirlenmelidir ki bu çalışmada kullanılan metil alkol için en iyi çalışma aralığı 1500-2000  $\text{cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

## 2.2 Reaksiyon başlangıcını background tanımlama yöntemi

Organik reaksiyonların FT-IR ile sıvı hücresinde eş zamanlı izlenebilmesi için background tanımlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin temelinde reaksiyon başlangıcındaki ortamdaki bütün bileşenlerden kaynaklanan titreşimler FT-IR cihazı tarafından yok sayılması vardır. Zamanla alınan reaksiyon ortamı FT-IR ölçümleri sadece ortamdaki değişimlerden kaynaklanır ve sonuç olarak elde edilen spektrum ürünlerin titreşimlerinden ve ortamda azalan giriş maddelerinden kaynaklanır.

Bu yöntemde reaksiyonun başlangıç anı (giriş maddeleri ve çözücü) background tanımlandığı için reaksiyon başlangıcında ortamdaki bütün titreşimler cihaz tarafından sıfır kabul edildiği için reaksiyon ortamının zamanla alınan IR spektrumlarında giriş maddeleri % transmittansın üzerinde çıkarken oluşan ürünün titreşimleri transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır [16].

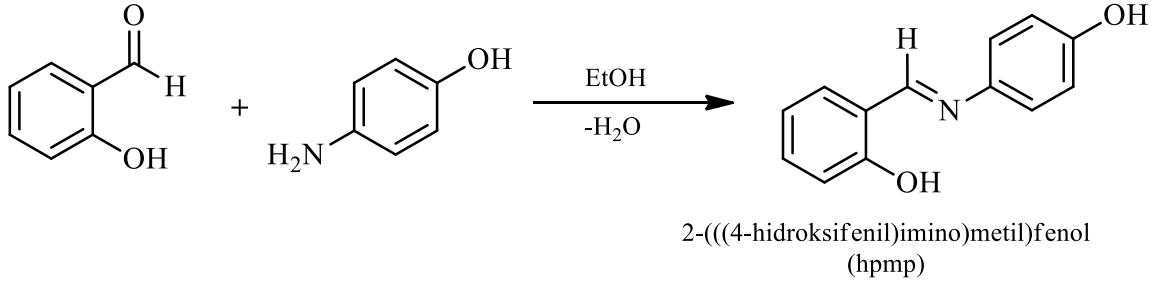


Bu çalışmada salisilaldehit ile 4-aminofenolün reaksiyonundan elde edilen imin bileşiğinin NaBH<sub>4</sub> ile MeOH içindeki indirgenme reaksiyonu reaksiyon başlangıcı background tanımlama metodu kullanılarak FT-IR ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak salisilaldehit ve 4-aminofenolün reaksiyonunda imin ürünü sentezlenmiş sonra elde edilen imin bileşiği NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek amine dönüştürülmüştür. Bu indirgenme reaksiyonu da çözelti ortamında FT-IR ile izlenmiştir.

### 2.3 Deneysel çalışmalar

#### 2.3.1 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol (hpmp) bileşiğinin sentezi

Bir reaksiyon balonunda 10 mmol (1,043 ml) salisilaldehit, 20 mL etil alkolde çözülmüştür. Bu çözeltiye içinde 10 mmol (0,912 ml) 4-aminofenol çözülmüş 20 mL 4-aminofenol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımına katalizör olarak 1-2 damla glasiyal asetik asit ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 70°C de geri soğutucu altında 24 saat karıştırılmıştır. Ham ürün sarı renkli reaksiyon karışımından çözücünün evapore edilmesi ile elde edilmiş ve etanolden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Sentezlenen (imin) hpmp bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır.

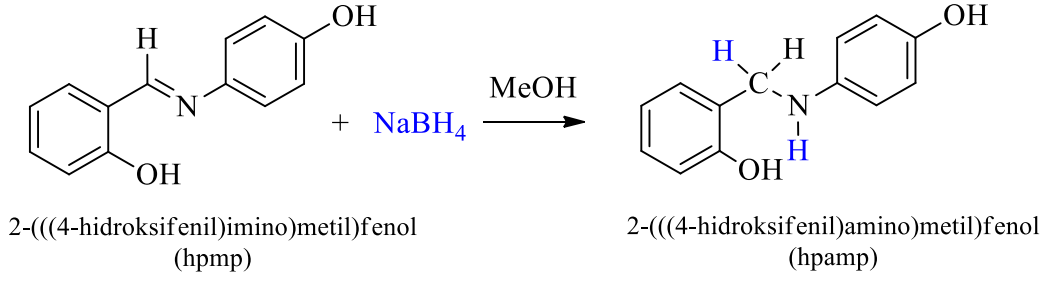


Şekil 2. Salisilaldehit ve 4-aminofenolün iminleşme reaksiyonu.

#### 2.3.2 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin amine indirgemesi

İmin bileşiğinin indirgenme reaksiyonu (Şekil 3) çözelti ortamında sıvı hücresinde FT-IR ile izlenmiştir. Sentezlenen hpmp bileşiğinden 0,01 mol (2,132 g) alınarak 50 mL'lik bir balon jode metanol içinde çözeltisi hazırlanmıştır.

Reaksiyon başlangıcını bg tanımlama metodu kullanılarak indirgenme reaksiyonu çözelti ortamında izlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak kullanılan çözücü (MeOH) background tanımlanarak çalışılabilecek dalgasayısı aralığı (2000-1500 cm<sup>-1</sup>) belirlenmiştir. Metanolde hazırlanan hpmp çözeltisi sıvı hücresine alınıp hpmp bileşiğinin IR spektrumu metanol background'na karşı ölçülmüş ve daha sonra karşılaştırma yapabilmek için kaydedilmiştir. Böylece sadece hpmp bileşiğine ait titreşimler elde edilmiştir. Aynı hpmp çözelti (reaksiyon başlangıç çözeltisi) bg modunda okutularak kaydedilmiştir. Bu sayede hpmp bileşiğinden kaynaklanan tüm titreşimler reaksiyon başlamadan cihaz tarafından sıfırlanmıştır. Sonra hpmp çözeltisi bir balonda oda sıcaklığında karıştırılmaya başlanmıştır. İndirgeme reaksiyonun gerçekleşmesi için NaBH<sub>4</sub> ortama belirli miktarlarda katı olarak ilave edilmiştir. Reaksiyon başlangıcının bg tanımlanması sayesinde indirgenme reaksiyonu esnasında reaksiyon ortamındaki değişimler daha rahat incelenebilmiştir.



Şekil 3. 2-(((4-hidroksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin NaBH<sub>4</sub> ile amine indirgenme reaksiyonu

İndirgeme reaksiyonunu basamak basamak izleyebilmek için karıştırma işlemi devam eden hpmp çözelti içerisine her defasında 0,0005 mol (0,0189 g) NaBH<sub>4</sub> ilave edilmiştir ve gaz çıkışı işlemi bittikten sonra çözeltiden bir şırınga yardımıyla bir miktar reaksiyon karışımı FT-IR sıvı hücresine aktararak ortamın IR spektrumu alınmıştır. Çözelti içerisine tekrar tekrar NaBH<sub>4</sub> ilave edilmesine IR spektrumlarındaki pik şiddetlerinde değişim olmayana kadar devam edilmiştir. Sekizinci NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile pik şiddetlerindeki değişim son bulmuştur.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımından çözücü evapore edilerek uzaklaştırılmıştır ve elde edilen katı hpamp ham ürünü MeOH ve EtOH (1/2) çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Saflaştırılan hpamp bileşiğinin MeOH içerisinde çözeltisi hazırlanarak 2000-1500 cm<sup>-1</sup> aralığında IR spektrumu alınarak reaksiyon süresince ortamın alınan IR spektrumları ile karşılaştırma yapmak için kaydedilmiştir. Hpamp bileşiğinin 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki IR spektrumu ATR aparatı yardımıyla alınarak yapı analizi yapabilmek amacıyla kaydedilmiştir.

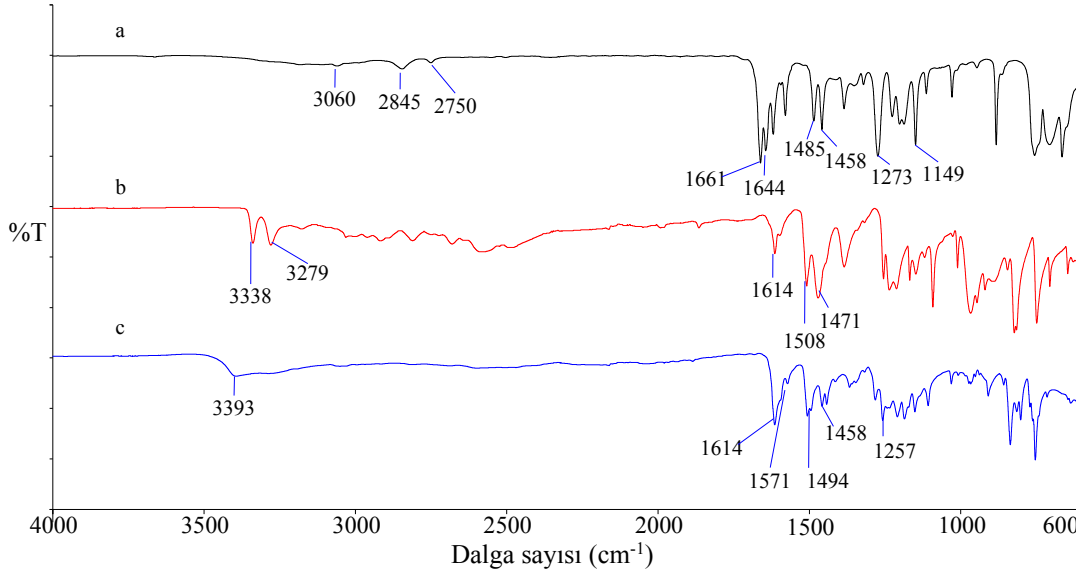
### 3. Bulgular

#### 3.1 Hpmp bileşiğinin yapısal analizi

Şekil 4 (a) salisilaldehitin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2845-2750 cm<sup>-1</sup>' de görülen bant aldehit hidrojeninin simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden, 1661 cm<sup>-1</sup>' de gelen bant ise aldehitin C=O grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4 (b) 4-aminofenolün IR spektrumunda 3431 ve 3352 cm<sup>-1</sup>' de görülen ikili bant primer amin (-NH<sub>2</sub>) grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinden, 1618 cm<sup>-1</sup>' deki bant ise -NH<sub>2</sub> grubunun eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4 (c)' de ise elde edilen imin bileşiği hpmp'nin spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda salisilaldehitten kaynaklanabilecek karbonil titreşimi ve 4-aminofenolün -NH<sub>2</sub> grubuna ait titreşimlerin kaybolduğu ve oluşan imin yapısının C=N çift bağına ait 1614 cm<sup>-1</sup>' deki titreşimin ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.(a) Salisilaldehitin, (b) 4-aminofenolün ve (c) hpmp bileşiğinin 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki IR spektrumları.

Hpmp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

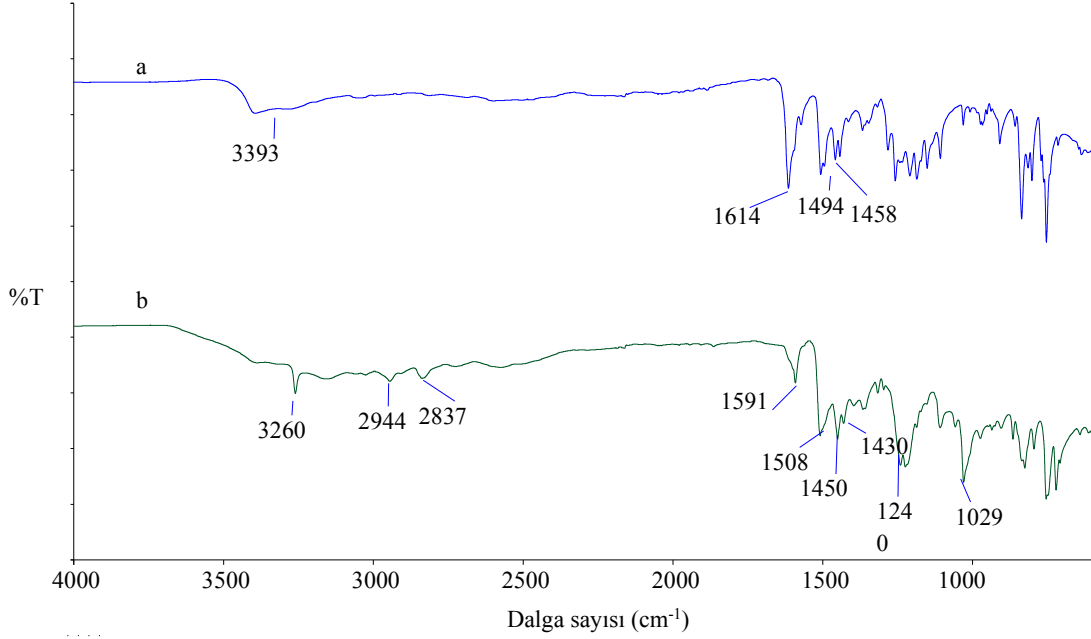
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) 5.80 (b, 1H, OH) 6.90 (d, 2H), 6.92 (t, 1H), 7.02 (d, 1H), 7.22 (d, 2H), 7.36 (m, 2H), 8.60 (s, 1H, HC=N)), 13.10 (b, 1H, OH).  $^1\text{H}$  NMR sonuçları yorumlandığında imin grubundaki hidrojenin 8.60 ppm'de tekli sinyal vermesi, bileşikteki aromatik hidrojenlere ait toplam 8 hidrojen sinyalinin bulunması ve aromatik halklara bağlı -OH grupları için 2 farklı hidrojen sinyalinin de 13.10 ve 5.80 ppm'de çıkması bileşiğin yapısını desteklemektedir.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) 116.1, 117.1, 119.1, 119.3, 122.4, 132.0, 132.8, 141.2, 155.0, 160.9 (Aromatik yapıdaki karbon atomları), 160.4 (C=N).  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçları incelendiğinde 160.4 ppm'de imin karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomu sinyalinin bulunması molekülün yapısını desteklemektedir.

#### ***Hpamp Bileşiğinin Yapı Analizi***

Şekil 5 (a)'daki IR spektrumu incelendiğinde hpmp bileşiğindeki C=N çift bağına ait titreşim  $614 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir, bu C=N çift bağının indirgenmesi ile elde edilen pamp bileşiğinin N-H titreşimi (b) spektrumunda  $1591 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

Aynı zamanda bir sekonder amin olan ürünün Şekil 5 (b)'de görülen  $3260 \text{ cm}^{-1}$ 'de tekli -NH-(sekonder amin) gerilme titreşimi mevcuttur. Bu IR verileri indirgenme işleminin gerçekleştiğini imin bileşiği hpmp'nin amin bileşiği hpamp'ye dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 5. (a) Hpmp (imin) bileşiğinin ve (b) Hpamp bileşiğinin (indirgenmiş ürün) 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki IR spektrumları.

Hpamp bileşiğine ait aşağıda verilen NMR verileri de ürünün yapısını desteklemektedir.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) 2,08 (b, 1H, NH), 4,38 (s, 2H), 5,60 (b, 2H, OH), 6,76 (m, 4H), 6,87 (m, 2H), 7,12 (d, 1H), 7,21 (t, 1H).  $^1\text{H}$  NMR sonuçları incelendiğinde -NH-grubuna komşu  $-\text{CH}_2-$  'deki hidrojenler 4,38 ppm'de tekli sinyal ve -NH- grubundaki hidrojenin 2,08 ppm'de sinyal vermiştir. Ayrıca bileşikteki aromatik yapıdaki toplam 9 hidrojenin aromatik bölgede sinyal vermesi ve fenolik -OH grubundaki hidrojenin de 5,60 ppm'de çıkmıştır.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) 50,2 ( $-\text{CH}_2-$ ), 116,1, 116,6, 118,0, 119,9, 122,5, 128,5, 129,1, 140,5, 150,3, 157,0 (Aromatik yapıdaki karbon atomları).  $^{13}\text{C}$  NMR sonuçları incelendiğinde 50,2 ppm'de amin grubuna komşu alifatik  $-\text{CH}_2-$  karbonunun ve aromatik bölgede de 10 farklı C atomunun sinyal vermesi molekül yapısını netleştirmektedir.

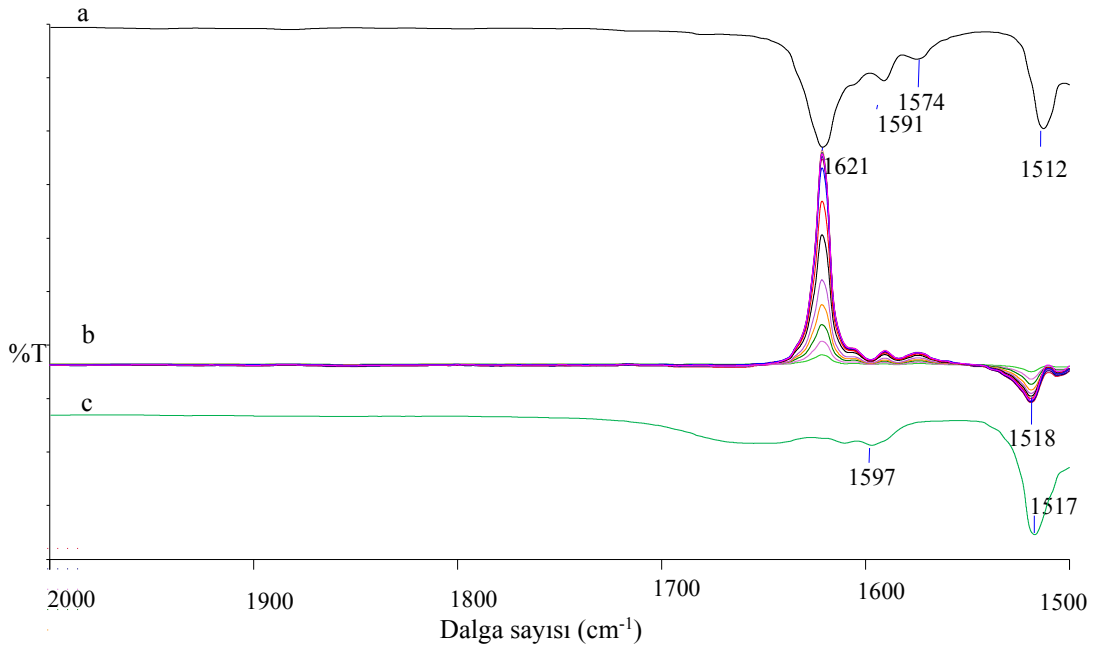
#### ***Hpamp bileşiği oluşum reaksiyonunun FT-IR ile eşzamanlı incelenmesi***

Şekil 6 (a) spektrumu hpmp bileşiğine, (c) spektrumu indirgenmiş ürün (hpamp) bileşiğine ait metanol bg'lı IR spektrumlarıdır. (b) spektrumları da hpmp bileşiğinin MeOH içinde hazırlanan çözeltisinin background tanımlandıktan sonra her  $\text{NaBH}_4$  ilavesiyle indirgenme reaksiyonun ortamının IR spektrumlarıdır.

Şekil 6' (b) spektrumları incelendiğinde reaksiyon başlangıcı background tanımlandığı için IR spektrumlarında transmittans çizgisinin altında ve üzerinde bantların olduğu görülmektedir. Transmittans çizgisinin üzerinde çıkan titreşimler giriş maddesine (hpmp) ait iken transmittans çizgisinin altında olan bantlar ise ürüne (hpamp) ait titreşimlerdir. (b) spektrumu incelendiğinde  $1621 \text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen  $\text{C}=\text{N}$  çift bağının titreşimleri  $\text{NaBH}_4$  ilavesi ile transmittans çizgisi üzerinde arttığı görülmektedir. Bu durum reaksiyon ortamda  $\text{C}=\text{N}$  çift bağlarının azaldığına işaret eder. Transmittans

çizgisinin altında ürüne ait  $1518\text{ cm}^{-1}$ ' de titreşim bandının zamanla artması,  $\text{NaBH}_4$  ilavesi ile ürünün arttığını göstermektedir. Ürüne ait  $1591$  ve  $1574\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim bantlarının tam olarak transmittans çizgisi üzerinde artmamasının ve ürüne ait  $1597\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim bandının da transmittans çizgisinin altında belirgin bir şekilde artmamasının sebebi cihazın bu dalga sayısı aralığındaki titreşim bantlarının farkını almasından kaynaklanmaktadır.

Bu sonuçlardan, reaksiyon ortamında  $\text{NaBH}_4$  ile etkileşime giren hpmp bileşiğindeki  $\text{C}=\text{N}$  çift bağının indirgenerek pamp bileşiğindeki  $\text{C}-\text{N}$  tekli bağına dönüştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 6.(a) Hpmp bileşiğinin, (b) Reaksiyon başlangıcı bg tanımlanmış belirli miktar  $\text{NaBH}_4$  ilavesi ile reaksiyon ortamının ve (c) Hpmp bileşiğinin  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki IR spektrumları.

#### 4. Sonuç-tartışma

Kullanılan yöntemin temel prensibi ölçümü alınacak maddenin IR spektrumu alınmadan önce dışarıdan gelebilecek her türlü etkiyi yok etmek amacıyla kullanılan kör okutma yani background tanımlama işlemidir. Çalışmada bg tanımlama giriş maddeleri için yapılmış ve o anda ortamdaki bütün maddelerden kaynaklı titreşimler cihaz tarafından sıfırlanmış ve sadece reaksiyon ortamındaki madde değişimleri incelenmiştir.

Aldehitlerin veya ketonların primer aminlerle oluşturdukları imin bileşiklerinin amine indirgeme reaksiyonları literatürde mevcuttur. Fakat daha önce imin oluşum reaksiyonlarının, kompleks oluşum reaksiyonlarının [17] ve hidrazon oluşum reaksiyonlarının [18] izlenmesinde kullanılan reaksiyon başlangıcı background tanımlama yöntemi çalışmada sentezlenen imin yapısındaki hpmp bileşiğinin indirgenmesi reaksiyonunda ilk defa çalışmamızda kullanılmıştır. Bu reaksiyon izleme

yönteminin diğer klasik indirgeme reaksiyonları için kullanılan yöntemlere göre avantajları şöyle sıralanabilir:

- İndirgeme işlemi yapılmadan önce imin bileşiğinin çözücü ile hazırlanan çözeltisi background tanımlanarak çözücünden ve ortamda oluşabilecek her türlü bileşenin titreşim etkileri sıfırlanarak yok edilmiş olur.
- İmin bileşiğinden kaynaklanan titreşim bantları transmittans çizgisinin üzerinde çıkarken amin (indirgenme ürünü) bileşiğinden kaynaklanan titreşim bantları ise transmittans çizgisinin altında çıkmaktadır ki bu da reaksiyon sonunda hangi bileşenin miktarının arttığına hangi bileşenin miktarının azaldığına daha kolay anlaşılmasını sağlar.
- Reaksiyon esnasında oluşan ürünler saflaştırma işlemi yapılmadan reaksiyon karışımı ortamında gözlenebilmektedir.
- Reaksiyon sırasında oluşan giriş maddeleri ve ürünlere ait olmayan pikler de ara ürün oluşumu hakkında bilgi verebilir.
- IR spektrumundaki pik yükseklikleri örnekteki madde miktarı ile orantılı olduğu için pik yüksekliklerine bakılarak hem giriş maddelerinin hem de ürünlerin ortamdaki miktarları hakkında ayrı ayrı bilgi edinilmesi mümkün olabilmektedir [19].

### **Teşekkür**

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP-2014-201 nolu proje ile desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

- [1] Buehler, C. A. and Pearson, D. E., **Survey of Organic Synthesis, 1**, New York, Wiley-Interscience, 413-512, (1970).
- [2] Liang, J., Ning, X., An, T., Sun, J., Zhang, Y., Wang, Y., Degradation of aromatic amines in textile-dyeing sludge by combining the ultrasound technique with potassium permanganate treatment, **Journal of Hazardous Materials**, 314, 1-10, (2016).
- [3] Tadashi, M., Hisato, N., Naohiko, F., Hisanobu, O., Silicic Acid Polymerization Catalyzed by Amines and Polyamines, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 71, 8, 2017-2022, (1998).
- [4] Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., ve Wochowicz, A., Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 53, 42-47, (2002).
- [5] Zhou, S., Fleischer, S., Junge, K., Das, S., Addis, D., ve Beller, M., Enantioselective Synthesis of Amines: General, Efficient Iron-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49, 8121-8125, (2010).
- [6] Hutchins, R.O., Natale, N., Fieser and Fieser's Reagent For Organic Synthesis, **Wiley India Edition**, 9, 201, (1979).
- [7] Nugenta, T.C., ve El-Shazly, M., Chiral Amine Synthesis - Recent Developments and Trends for Enamide Reduction, Reductive Amination, and Imine Reduction, **Adv. Synth. Catal.**, 352, 753- 819, (2010).

- [8] Goskulwad, S.P., Nadimetla, D.N., Shaikh, D. B., La, D.D., Kobaisi, M. A., Bhosale, R. S., Bhosale, S.V., Bhosale, S.V., Supramolecular self-assembly of naphthalene diimide bolaamphiphile with biologically important amines: Cyclam, spermine and melamine. **Journal of Molecular Structure**, 1206, 127743, (2020).
- [9] Look, G.C., Holmes, C.P., Chinn J.P. ve Gallop, M.A., Methods for Combinatorial Organic Synthesis: The Use of Fast <sup>13</sup>C NMR Analysis for Gel Phase Reaction Monitoring, **J. Org. Chem.**, 59, 7588-7590, (1994).
- [10] Le, T.T.N., Ly, N.H., Nguyena, T.D., Nguyena, T.H., Kimc, M.K., Zohc, K.D., Joo, S.W., In situ Raman spectroscopic monitoring of organic dyes and ferric ions in Fenton reactions on sharp-edged gold nanostar surfaces, **Colloids and Surfaces A**, 551 1-8, (2018).
- [11] Yan, M., Luo, T., Li, N., Korshin, G.V. , Monitoring the kinetics of reactions between natural organic matter and Al(III) ions using differential absorbance spectra, **Chemosphere**, 235, 220-226, (2019).
- [12] Turhan, O., Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligand Etkileşmelerinin FT-IR ile Eşzamanlı İncelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [13] Kırımlıkurt, G., Piridin Halkası İçeren İmin Türevlerinin Sentezi ve Çözelti Ortamında Kompleks Oluşumlarının FT-IR İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [14] Atıcı, S., Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri İle Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2013).
- [15] Tezbaşaran, E., Ninhidrinin Bazı Aromatik Aminlerle Olan Reaksiyonlarının FT-IR Sıvı Hücrelerinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [16] Namli, H. and Turhan, O., Background defining during the imine formation reaction in FT-IR liquid cell, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 64, 93-100 (2006).
- [17] Turhan, O., Namli, H. and Kurtaran, R., In situ IR monitoring of complexation reaction between 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)pyridine and some metal ions, **Vibrational Spectroscopy**, 56, 2, 111-115, (2011).
- [18] Turhan, O. ve Tezbasaran, E., In situ observation of ninhydrin and phenylhydrazine reaction in solution by FT-IR, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 113, 297-301, (2013).
- [19] Namli, H. ve Turhan O., Simultaneous observation of reagent consumption and product formation with the kinetic of benzaldehyde and aniline reaction in FT-IR liquid cell, **Vibrational Spectroscopy**, 43, 274-283, (2007).

# The structural and optical properties of Al and Mg doped ZnO synthesized by solid state reaction method

Özlem BİLGİLİ\*

*Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Department of Physics, Tinaztepe Campus, İzmir*

*Geliş Tarihi (Received Date): 09.01.2020*

*Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.06.2020*

## Abstract

*In this study, the structural and optical properties of Al and Mg doped zinc oxide  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  ( $M= Al, Mg$ ) prepared by solid state reaction method is investigated. X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy were employed to study the structural and optical properties. With XRD analysis, it was revealed that all the samples are hexagonal wurtzite structure and exhibit no impurity phases. The reflectance spectra was used to determine the optical band gap of the samples. And it was found that undoped ZnO sample has an energy band gap of 3.16 eV which increases with Al and Mg doping, probably driven by the decrease in the lattice parameters. The structural bond vibrations of undoped and doped ZnO were analysed by FTIR spectroscopy, and it was seen that the broad absorption band is at approximately  $550\text{ cm}^{-1}$  for all the samples, which corresponds to the stretching vibration of Zn–O bond.*

**Keywords:** *Semiconductors, ZnO, XRD, UV-Visible spectroscopy, FTIR, SEM.*

---

\* Özlem BİLGİLİ, ozlem.bilgili@deu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6334-2513>



# Katıhal reaksiyon yöntemi ile sentezlenen Al ve Mg katkılı ZnO'nun yapısal ve optik özellikleri

## Öz

*Bu çalışmada, katıhal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan Al ve Mg katkılı çinko oksidin  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  ( $M = Al, Mg$ ) yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Yapısal ve optik özellikleri incelemek için X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), UV-Görünür spektroskopisi (UV-Vis) ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. XRD analizi ile tüm örneklerin altıgen wurtzite yapıda olduğu ve hiçbir safsızlık fazı olmadığı ortaya çıkmıştır. Yansıma spektrumları örneklerin optik bant aralığını belirlemek için kullanılmıştır. Katkısız ZnO örneğinin 3.16 eV enerji band aralığına sahip olduğu ve Al ve Mg katkısı ile arttığı gözlenmiştir, ki bu muhtemelen örgü parametrelerindeki düşüşten kaynaklanmaktadır. Katkısız ve katkılı ZnO'nun yapısal bağ titreşimleri FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir, ve tüm örnekler için Zn-O bağının, gerilme titreşimine karşılık gelen, geniş soğrulma bandının yaklaşık  $550\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu görülmüştür.*

**Anahtar kelimeler:** Yarıiletkenler, ZnO, XRD, UV-Görünür spektroskopisi, FTIR, SEM.

## 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is an II-VI semiconductor having a wide direct band gap energy (3.37 eV) at room temperature and a large exciton binding energy (60 meV). Due to its features, ZnO is suitable for short-wavelength optoelectronic applications. Further, because of its properties like low cost, non-toxicity, abundance in nature, and suitability to doping, ZnO has wide device applications in different areas, such as ultraviolet light-emitters, gas sensors, piezoelectric transducers and solar cells [1-7].

Many studies have been deployed to optimize the optical and structural properties of ZnO materials, properties of ZnO, particularly a major challenge is incorporation of doping ions into the ZnO lattice. Doping with proper elements, such as Al, Mn, Cd, Mg, Ni, and Cr, is an effective method to improve and control the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. Additionally, doping with Group II elements (Cd, Mg) may change the value of the band gap and increase the intensity of UV emission [14-18]. ZnO has high electrical resistivity, which is a disadvantage and can be reduced by adding group III ions ( $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , and  $In^{3+}$ ). These ions improve ZnO optical and electrical properties providing extra electrons.  $Al^{3+}$  is the element mostly selected as dopant due to its small ionic radius and low material cost. The substitution of  $Zn^{2+}$  ions with  $Al^{3+}$  in ZnO lattice causes electrical conductivity to increase with the increase of charge carriers [19-22].

The purpose of this study is to investigate the effects of Al and Mg doping on the structural and optical properties of ZnO prepared by the solid state reaction method. The effects of doping on structural and morphological properties were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscope (SEM) and the optical absorption studies were performed by UV-Visible spectroscopy.

## 2. Material and method

Samples of nominal compositions  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  ( $M= Al, Mg$ ) were synthesized via solid state reaction method. The stoichiometric amounts of starting powders  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  and  $MgO$  were mixed and ground followed by calcination at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 8 h. After cooling, the resulting material was reground and pelletized. Finally, pellets of 10 mm diameter were prepared using press and sintered at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 12 h.

The crystalline structure of the samples was characterized by using XRD in  $2\theta$  range of 20-80 degrees. The phase and crystal parameters of all samples were determined using  $CuK_\alpha$  radiation ( $\lambda= 1.5406\text{ \AA}$ ). The major diffraction peaks for all the samples can be indexed to the hexagonal wurtzite structure of  $ZnO$  crystal with reference to Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) file No. 36-1451. The optical properties of the samples were characterized by using ultraviolet-visible spectrometer (UV-Vis). UV-Vis reflectance spectra of the samples were recorded in the wavelength range of 300 to 800 nm. The band gap of undoped and doped  $ZnO$  was identified by UV-Vis reflectance spectra recorded. The bonding between different atoms and chemical properties of the particles was analysed by FTIR spectra. The FTIR spectrum was gathered between the wavenumber of 400 and  $4000\text{ cm}^{-1}$ . The surface morphology and grain size of the samples were studied by employing SEM.

## 3. Results

XRD patterns of the undoped, Al doped and Mg doped  $ZnO$  samples are illustrated in Figure 1. XRD peaks at angle  $2\theta$  are  $31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.6^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.4^\circ$ ,  $68.0^\circ$ ,  $70.0^\circ$ ,  $72.6^\circ$  and  $77.0^\circ$  which are indexed as miller indices (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) and (202) corresponding to  $ZnO$ , respectively (space group  $p63mc$ , JCPDS no.36-1451) indicating that the phase of the samples are hexagonal wurtzite structure. As seen from XRD patterns, there are no secondary phases with Mg and Al doping into  $ZnO$  crystal lattice and notable changes are not detected in the XRD patterns.

XRD analysis enables studying the effects of Al and Mg ions on the crystallite size and lattice parameters. The lattice parameters were calculated from the relationship of the interplanar spacing of the  $\{hkl\}$  plane for the wurtzite structure and the lattice parameters by the Miller indices  $hkl$  using the below relationship [23]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (1)$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2)$$

The following equation is used to calculate the volume of the unit cell for hexagonal system [24]:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c \quad (3)$$

The obtained values are listed in Table 1. The lattice parameters for undoped ZnO were found to be  $a= 3.2502\pm 0.0001 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.2027\pm 0.0005 \text{ \AA}$  and the volume is  $47.60\pm 0.0001 \text{ \AA}^3$ . The calculated lattice constants are in line with 36-1451 JCPDS standard data ( $a= 3.2498 \text{ \AA}$  and  $c= 5.2066 \text{ \AA}$ ). The lattice parameters calculated from XRD data of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  powder are  $a= 3.2484 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.2008\pm 0.0020 \text{ \AA}$ , and the volume is  $47.53\pm 0.0003 \text{ \AA}^3$  and  $\text{Zn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}$  powder are  $a= 3.2479\pm 0.0008 \text{ \AA}$  and  $c= 5.1966\pm 0.0023 \text{ \AA}$ , and the volume is  $47.47\pm 0.0002 \text{ \AA}^3$ . The lattice parameters decrease slightly with Al and Mg doping.  $\text{Al}^{3+}$  has a smaller ionic radius ( $0.54 \text{ \AA}$ ) than that of  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ), and the substitution of Al into ZnO may be the reason for the decrease in the lattice parameter.  $\text{Mg}^{2+}$  ionic radius ( $0.72 \text{ \AA}$ ) is comparable to the  $\text{Zn}^{2+}$  ionic radius ( $0.74 \text{ \AA}$ ), thus the decrease may be due to the electronegativity difference between Zn and Mg, inducing an effect of the interaction of  $\text{Mg}^{2+}$  ions with  $\text{O}^{2-}$  ions. This leads to a compression of the structure along the c axis [25, 26].

The c/a ratio is 1.633 in a stoichiometric wurtzite structure [27]. The c/a ratio of undoped, Al and Mg doped ZnO samples are 1.607, 1.601, 1.600, respectively. As seen, c/a ratio of all samples is significantly smaller than ideal which might be linked to the presence of oxygen vacancies  $V_{\text{O}}$  and extended defects.

Atomic packing fraction (APF) was determined by [28]:

$$APF = \frac{2\pi a}{(3\sqrt{3} c)} \quad (4)$$

where a and c are the lattice parameters. The value of APF for all samples, which decreases with doping indicating the increase of voids in the samples, is listed in Table 2. The APF of bulk hexagonal ZnO materials is about 74%, however in this study, the APF of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}$  nanoparticles is nearly 75% in hexagonal structure, this can be related to the substitutional effect of Al and Mg.

For hexagonal structure of ZnO, the Zn–O bond length L is calculated using the following relations. The bond length L for Zn–O is given by:

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (5)$$

where a, c are the lattice parameters and u is the positional parameter of the wurtzite structure. u is a measure of the amount by which atom is displaced with respect to the next along the c-axis. The parameter u in the wurtzite structure is given by [29,30]:

$$u = \left(\frac{a^2}{3c^2} + 0.25\right) \quad (6)$$

The calculated Zn-O bond length (L) values are summarized in Table 1. Bond lengths (L) were obtained as  $1.9765 \text{ \AA}$ ,  $1.9758 \text{ \AA}$  and  $1.9775 \text{ \AA}$  in Al, Mg doped and undoped ZnO samples, respectively. This trend is similar to the one in the lattice parameters and also agrees with Zn-O bond length in the unit cell. The ionic radius of  $\text{O}^{2-}$  is  $1.21 \text{ \AA}$ , the ionic radius of the  $\text{Zn}^{2+}$  is  $0.74 \text{ \AA}$  and thus, the length of the Zn-O bond is  $1.95 \text{ \AA}$ . The calculated values in all samples are slightly higher than  $1.95 \text{ \AA}$ . This result reveals that there are structural defects, especially oxygen vacancies [31]. The oxygen positional

parameter (u) calculated for undoped ZnO, Al and Mg doped samples are 0.38009, 0.38004 and 0.38021, respectively.

The lattice parameters, unit cell volume, and the Zn-O bond length change with Al and Mg doping, also depicted in Table 1. The crystal parameter value of doped samples, in general, is smaller than the value of undoped ZnO. This shows that Al<sup>3+</sup> or Mg<sup>2+</sup>, which both have an ionic radius smaller than Zn<sup>2+</sup> ions, substitute into the ZnO lattice. When Al<sup>3+</sup> or Mg<sup>2+</sup> ions fill Zn<sup>2+</sup> ion lattice, this causes crystal defects and charge imbalance in ZnO structure.

The average crystallite size (D) is determined using the Scherrer's formula (ignoring the effect of strain):

$$D = (K\lambda)/\beta_{hkl}\cos\theta \quad (7)$$

where D is crystallite size in nanometer,  $\beta$  is the full width of diffraction peak at half of the maximum intensity (FWHM) in radians, K (= 0.9) is shape factor and  $\lambda$  (= 0.154 nm) is the wavelength of CuK $\alpha$  radiation and  $\theta$  is the peak position for corresponding hkl [32]. The calculated grain size of the samples is 38.12 nm, 36.00 and 39.14 nm for undoped, Al and Mg doped ZnO, respectively and listed in Table 2. Al<sup>3+</sup> has a small ionic radius and thus easily penetrates into ZnO crystal lattice and in turn, decreases the average crystallite size. In contrast, Mg doping in ZnO results in an increase of the crystallite size.

The average crystallite size and lattice strain are calculated by the Williamson–Hall method. The two sources for the broadening of diffraction peaks, in this method, are crystallite sizes and inhomogeneous strain. The crystallite size and strain induced broadening are linked by the following relationship:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) + (4\epsilon\sin\theta) \quad (8)$$

where  $\beta$  is the FWHM (rad), D is the crystallite size (nm),  $\lambda$  is the X-ray wavelength and  $\epsilon$  is the strain induced on the particle [33-34]. Plots shown in Figure 2 are drawn with  $4\sin\theta$  along the x-axis and  $\beta\cos\theta$  along the y-axis. Selected high intense peaks (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) are used to determine the crystallite size and strain in all samples. The crystallite size and strain due to lattice deformation in the sample can be obtained from the inverse of the intercept at the y-axis and slope, respectively. The obtained results show a positive slope, and this indicates the tensile strain. The lattice strain and crystallite size of the samples are expected to have a significant effect on the optical properties [35].

The crystallite size for undoped, Al and Mg doped ZnO samples are calculated as 62.46, 56.82 and 64.49 nm, respectively, and the microstrain are calculated as 0.00118, 0.00118 and 0.00114 units for undoped, Al and Mg doped ZnO samples, respectively. The strain values calculated were found to decrease with Mg doping and increase with Al doping, this can be interpreted as the incorporation of dopants in the ZnO lattice. The decrease of strain may result in the increase of crystal size and reduction in the peak broadening, while the increase of strain may result in the reduction of crystal size and increase of peak broadening. The values are listed in Table 2. The crystallite size estimated using W–H plots followed the same trend as observed in Debye Scherrer's

formula. The particle size reported using Scherrer's Formula is smaller than the particle size observed. The difference in crystallite size estimated from Scherrer relation and that from WH plot calculation is mostly linked to the inclusion of strain in the samples and their estimated strain values are reasonable.

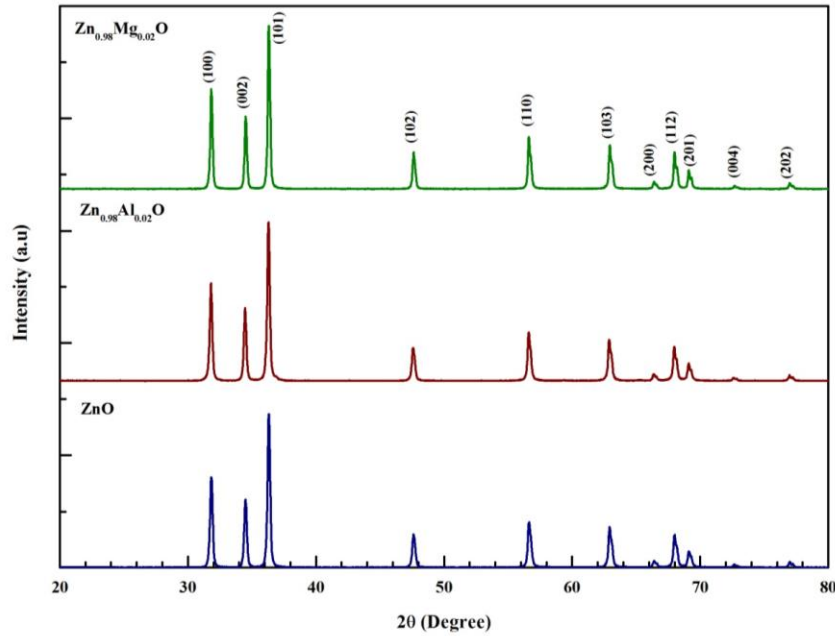


Figure 1. XRD patterns of undoped, Al and Mg doped ZnO samples.

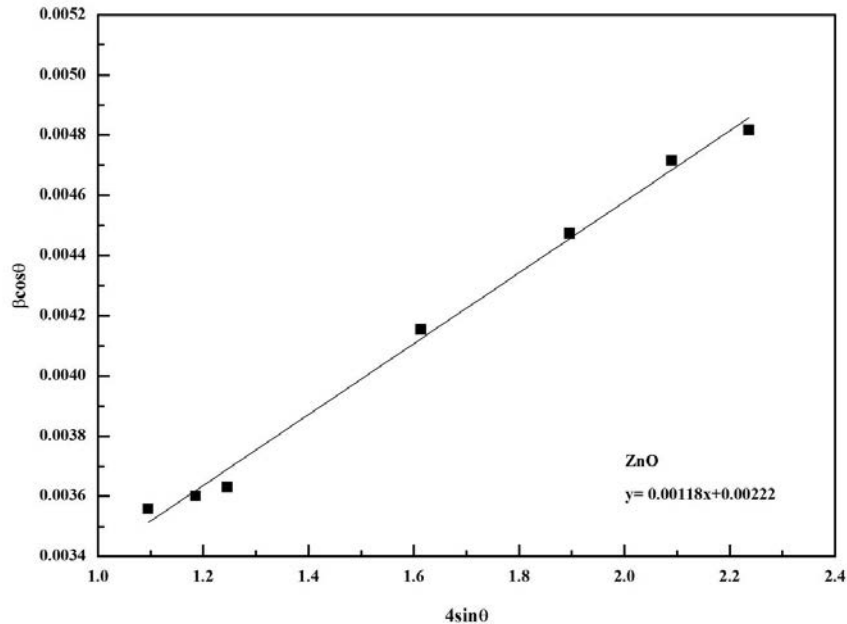


Figure 2. The Williamson-Hall analysis of (a) undoped, (b) Al and (c) Mg doped ZnO samples.

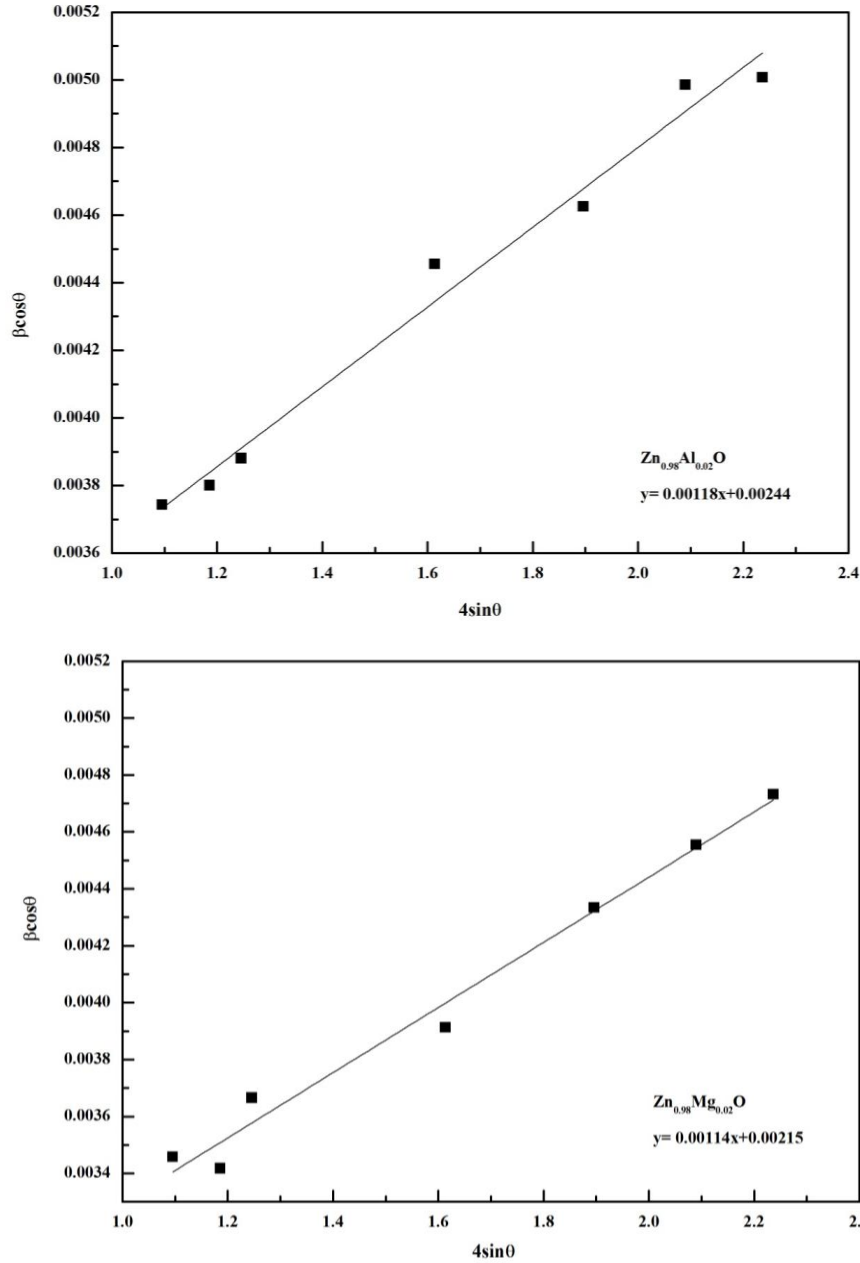


Figure 2. (Continued).

Table 1. Lattice parameters a and c, unit cell volume, lattice distortion c/a, positional parameter (u) and Zn-O bond length (L) of undoped ZnO and  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  (M= Al, Mg).

Samples	Lattice parameters (Å)		Volume of unit cell (Å <sup>3</sup> )	c/a	u	Zn-O bond Length (L) (Å)
	a (Å)	c (Å)				
ZnO	3.2502(1)	5.2027(5)	47.60(1)	1.6007	0.38009	1.9775
$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$	3.2484(8)	5.2008(20)	47.53(3)	1.6010	0.38004	1.9765
$Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$	3.2479(8)	5.1966(23)	47.47(2)	1.6000	0.38021	1.9758

Table 2. Calculated size of the particles, microstrain values and APF of undoped ZnO and Zn<sub>0.98</sub>M<sub>0.02</sub>O (M= Al, Mg).

Samples	Crystallite size (nm) (Debye-Scherrer)	Crystallite size (nm) (W-H plot)	$\epsilon$ no unit	APF
ZnO	38.12	62.46	0.00118	0.75502
Zn <sub>0.98</sub> Al <sub>0.02</sub> O	36.00	56.82	0.00118	0.75488
Zn <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.02</sub> O	39.14	64.49	0.00114	0.75537

UV-Vis reflectance spectra of the samples as a function of the wavelength range from 300 to 800 nm are shown in Figure 3. The entrance of the dopants into ZnO lattice may be associated with the decrease observed in the amount of reflectance. And a further strong decrease that was seen in the reflectance spectra after 450 nm, is linked to the optical transitions occurring in the optical band gap.

The optical band gap  $E_g$  of ZnO values were determined by the conversion of the reflectance values to absorbance. The Kubelka–Munk equation is used to convert the reflectance spectra to the equivalent of absorption spectra [36, 37]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

$F(R)$  and  $R$  are the equivalent of the absorption coefficient and the reflectivity, respectively.

The band gap energy of undoped and doped samples can be determined by using the Tauc relation [38-40]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient ( $\alpha = F(R)/t$  and  $t$  is the thickness of the sample),  $h\nu$  is the incident photon energy ( $h\nu = 1240/\text{wavelength}$ ),  $B$  is a constant which is related to the effective masses associated with the bands and  $E_g$  is the electronic energy of the optical band gap. The photon energy is determined by  $h$ , the Planck's constant ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js) and  $\nu$ , the frequency =  $c/\lambda$ , where  $c$  is the velocity of light ( $2.998 \times 10^8$  m/s) and  $\lambda$  is the wavelength of light. The value of  $n = 1/2, 3/2, 2$  or  $3$  depending on the nature of the electronic transition responsible for absorption, which is  $1/2$  for direct band gap material and  $2$  for indirect band gap material. ZnO has a direct band gap, thus in Equation,  $n = 1/2$ .

The curve of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for ZnO was plotted, as shown in Figure 4. The optical band gap  $E_g$  of all samples was determined from the intercept of the linear portion of the curve  $(\alpha h\nu)^2$  to  $y = 0$  and was found to be 3.16 eV, which is lower than the band gap of bulk ZnO materials (3.37 eV). This suggests that the optical band gap of ZnO semiconductor depends on the synthesis method used. The optical band gap increases from 3.16 eV to 3.25 and to 3.21 eV for Al and Mg doped ZnO, respectively. These results are listed in Table 3. The decrease in the crystallite size may be the cause of this increase in the optical band gap of the samples.

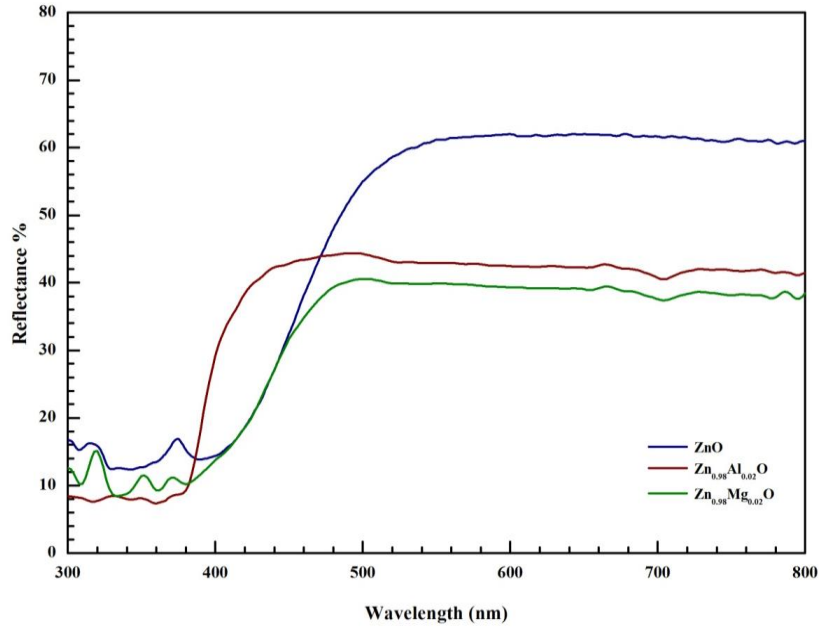


Figure 3. Reflectance spectra of undoped, Al and Mg doped ZnO samples.

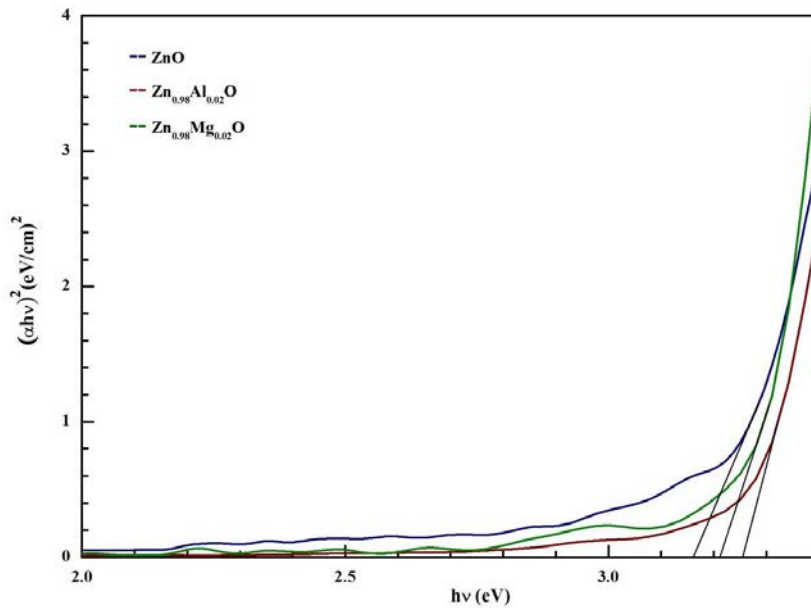


Figure 4.  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  for undoped, Al and Mg doped ZnO samples.

Table 3. Variation of optical band gap of undoped ZnO and  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  (M= Al, Mg).

Samples	Band gap (eV)
ZnO	3.16
$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$	3.25
$Zn_{0.98}Mg_{0.02}O$	3.21

The vibrational mode and chemical bonding of the samples were studied with FTIR spectroscopy. All measurements were recorded in the wavenumber range 4000 to 400  $cm^{-1}$  and the results are shown in Figure 5. The strong vibrational mode which was observed in all samples at 500–550  $cm^{-1}$ , can be attributed to Zn–O stretching in the



ZnO lattice. In Mg doped sample, the peak of the Zn–O band slightly shifts to a lower wavenumber, whereas in Al doped sample, it shifts slightly to a higher wavenumber. This shift may be associated with the change in the lattice parameters of ZnO. The absorption bands related to CO<sub>2</sub> absorbed from the atmosphere were detected between 2150 cm<sup>-1</sup> and 1976 cm<sup>-1</sup>. The band frequencies at around 2979, 2890 cm<sup>-1</sup> belong to CH<sub>2</sub> stretching vibration. Such bands are not considered as contamination in samples. These vibrational bands present the existence of absorbed groups on the surface of nanocrystals and hence may be disregarded. The peaks observed in the region 3650–3750 cm<sup>-1</sup> corresponds to O–H stretching vibrations which indicates the existence of water adsorbed on the surface of the samples [41–44]. Wide bands are at 703 cm<sup>-1</sup> for Al doped sample, which attributes to the Al–O stretching vibration and does not exist in the undoped sample.

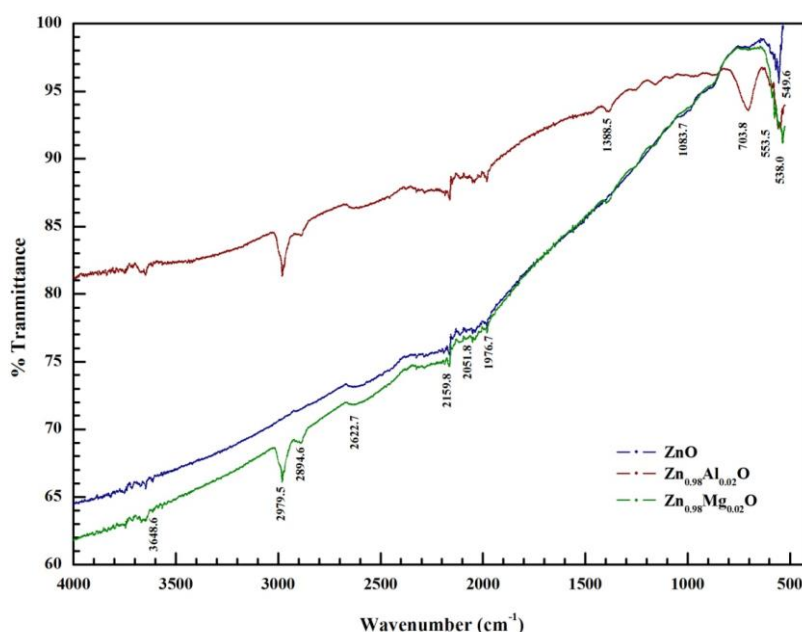


Figure 5. FTIR spectra of undoped ZnO and Zn<sub>0.98</sub>M<sub>0.02</sub>O (M= Al, Mg).

The surface morphology for undoped ZnO, Al and Mg doped ZnO samples was investigated by SEM and displayed in Figure 6. The grains of the samples are homogeneously distributed and hexagonal like grains were observed in all samples. SEM images of the undoped sample reveal that grains are more closely packed and have larger sizes when compared to the doped samples. The pores/voids between the grains increase with doping, which may be attributed to the existence of defects due to substitution. It is seen from SEM images that the grain size becomes smaller with Al doping, and slightly larger with Mg doping when compared to the undoped sample. These results are in good agreement with the particle sizes obtained from XRD.

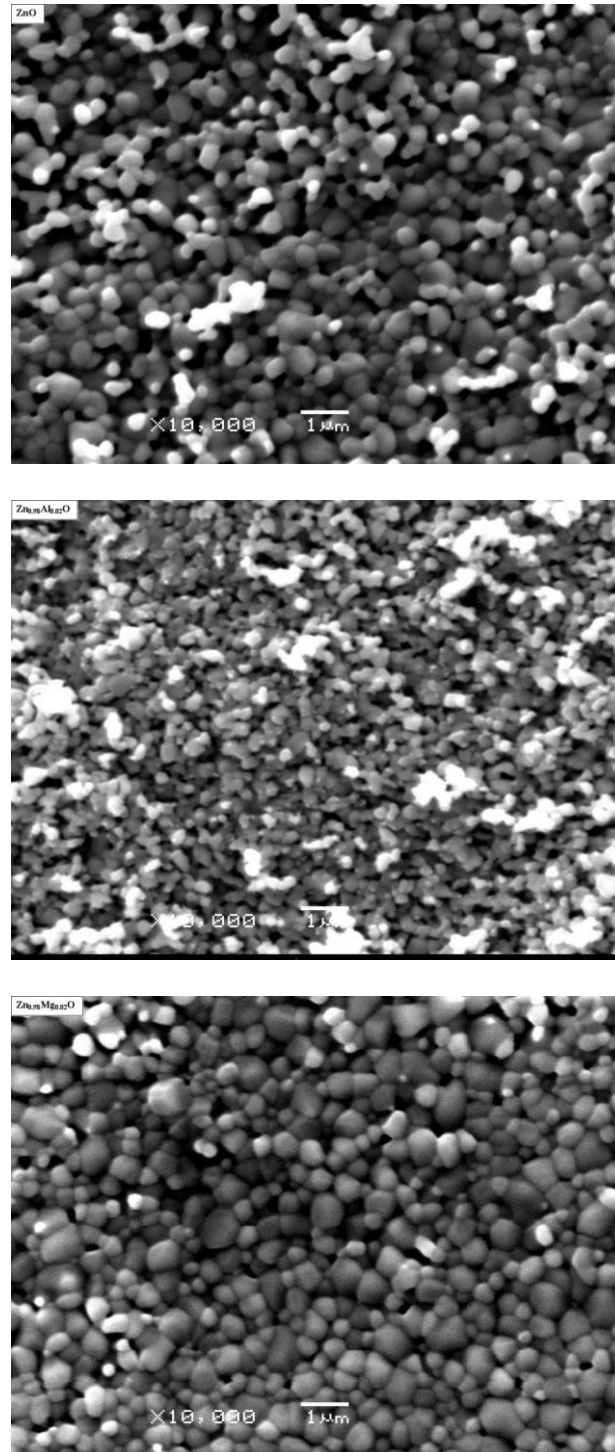


Figure 6. SEM images of (a) undoped, (b) Al and (c) Mg doped ZnO samples.

#### 4. Discussion and conclusion

In this work,  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  ( $M= Al, Mg$ ) was synthesized by solid state reaction method. The effects of doping on the structural and optical properties of undoped and doped ZnO were studied by using XRD, UV-vis spectra, FTIR and SEM. All samples have a hexagonal wurtzite structure without any impurity phases, as revealed by XRD patterns. The reflectance decreases as a result of the incorporation of dopants into ZnO. The

optical band gaps of all samples were determined from reflectance measurements. The band gap is 3.16 eV for the undoped sample, and it increases to 3.25 and to 3.21 eV for Al and Mg doped samples, respectively. Zn–O band shifts slightly towards to a lower wavenumber with Mg doping and to a higher wavenumber with Al doping, as observed from FTIR analysis. SEM images reveal that all samples have grains mainly in hexagonal form. Also, it is shown that the grain size and grain distributions of the samples change depending on the dopant content. Overall, the experimental results conclude that the structural and optical characteristics such as crystal size, lattice parameters, band gap may be modified with doping in ZnO system.

## References

- [1] Abaira, R., Dammak, T., Matoussi, A., Younes, A., Structural and optical properties of zinc oxide doped by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, 91, 365-374, (2016).
- [2] Koseoglu, Y., Durmaz, Y. C., Yilgin, R., Rapid synthesis and room temperature ferromagnetism of Ni doped ZnO DMS nanoflakes, **Ceramics International**, 40, 10685-10691, (2014).
- [3] Akilan, T., Srinivasan, N., Saravanan, R., Magnetic and optical properties of Ti doped ZnO prepared by solid state reaction method, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 30, 381-387, (2015).
- [4] Jin, C., Yuan, X., Ge, W., Hong, J., Xin, X., Synthesis of ZnO nanorods by solid state reaction at room temperature, **Nanotechnology**, 14, 667-669, (2003).
- [5] Das, T., Das, B. K., Parashar, K., Parashar, S. K., Temperature and frequency dependence electrical properties of Zn<sub>1-x</sub>CaxO nanoceramic, **Acta Physica Polonica A**, 130, 1358-1362, (2016).
- [6] Elilarassi, R., Chandrasekaran, G., Structural, optical and magnetic characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using solid state reaction method, **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 21, 1168-1173, (2010).
- [7] Lin, J. M., Zhang, Y. Z., Ye, Z. Z., Gu, X. Q., Pan, X. H., Yang, Y. F., Lu, J. G., He, H. P., Zhao, B. H., Nb-doped ZnO transparent conducting films fabricated by pulsed laser deposition, **Applied Surface Science**, 255, 6460–6463, (2009).
- [8] Ahn, G. Y., Park, S., Kim, C. S., Enhanced ferromagnetic properties of diluted Fe doped ZnO with hydrogen treatment, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 303, 329-331, (2006).
- [9] Ahmed, S. A., Effects of annealing temperature and dopant concentration on the structure, optical, and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanopowders, **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 28, 3733-3739, (2017).
- [10] Karamat, S., Ke, C., Tan, T. L., Zhou, W., Lee, P., Rawat, R. S., Investigation of impurity phase formation for (ZnO)<sub>1-x</sub>(TMO)<sub>x</sub> bulk samples formed by ball milling, **Applied Surface Science**, 255, 4814-4820, (2009).
- [11] Nahm, C., Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doping effect on electrical properties of ZnO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> varistor ceramics, **Ceramics International**, 38, 5281–5285, (2012).
- [12] Ahmed, S. A., Effects of Cu and Mn dopings on the structural, optical, and magnetic properties of Zn<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>O nanopowders, **Journal of Materials Science**, 52, 4977–4987, (2017).

- [13] Modwi, A., Lemine, O. M., Alshammari, M., Houas, A., Ferromagnetism at room temperature in Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O nanoparticles synthesized by sol-gel method, **Materials Letters**, 194, 98–101, (2017).
- [14] Shayesteh S. F., Dizgah, A. A., Effect of doping and annealing on the physical properties of ZnO:Mg nanoparticles, **Pramana journal of physics**, 81, 319–330, (2013).
- [15] Hallani, G. E., Nasih, S., Fazouan, N., Liba, A., Khuili, M., Sajieddine, M., Mabrouki, M., Laanab, L. Atmani, E. H., Comparative study for highly Al and Mg doped ZnO thin films elaborated by sol gel method for photovoltaic application, **Journal of Applied Physics**, 121, 135103, (2017).
- [16] Chauhan, J., Shrivastav, N., Dugaya, A., Pandey, D., Synthesis and Characterization of Ni and Cu Doped ZnO. **Journal of Nanomed Nanotechnol.**, 8, (2017).
- [17] Liu, Y., Yang, J., Guan, Q., Yang, L., Zhang, Y., Wang, Y., Feng, B., Cao, J., Liu, X., Yang, Y., Wei, M., Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol–gel method, **Journal of Alloys and Compounds**, 486. 835–838, (2009).
- [18] Kuo, S., Chen, W., Lai, F., Cheng, C., Kuo, S., Wang, H., Hsieh, W., Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films, **Journal of Crystal Growth**, 287, 78–84, (2006).
- [19] Akdağ, A., Budak, H. F., Yılmaz, M., Efe, A., Büyükaydın, M., Can, M., Turgut, G., Sönmez, E., Structural and Morphological Properties of Al doped ZnO Nanoparticles, **Journal of Physics: Conference Series**, 707, 012020, (2016).
- [20] Zhou, H., Yi, D., Yu, Z., Xiao, L., Li, J., Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties, **Thin Solid Films**, 515, 6909–6914, (2007).
- [21] Garces, F. A., Budini, N., Koropecki, R. R., Arce, R. D., Structural Analysis of ZnO:(Al,Mg) Thin Films by X-ray Diffraction, **Procedia Materials Science**, 8, 551–560, (2015).
- [22] Chitraa, M., Uthayarani, K., Rajasekaran, N., Girijac, E. K., Preparation and characterisation of Al doped ZnO nanopowders, **Physics Procedia**, 49, 177–182, (2013).
- [23] Köseoğlu, Y., Rapid synthesis of room temperature ferromagnetic Fe and Co co-doped ZnO DMS nanoparticles, **Ceramics International**, 41, 11655–11661, (2015).
- [24] Ghosh, A., Kumari, N., Bhattacharjee, A., Influence of Cu doping on the structural, electrical and optical properties of ZnO, **Pramana journal of physics**, 84, 621–635, (2015).
- [25] Osali, S., Esfahani, H., Karami, H., Effect of Al doping on crystallography and electro-optical properties of ZnO semiconductor thin films prepared by electrospinning, **Solid State Sciences**, 83, 90–98, (2018).
- [26] Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Preparation of Mg-doped ZnO nanoparticles by mechanical milling and their optical properties, **Procedia Engineering**, 32, 821–826, (2012).
- [27] Beltran, J. J., Osorio, J. A., Barrero, C. A., Hanna, C. B., Punnoose, A., Magnetic properties of Fe doped, Co doped, and Fe+Co co-doped ZnO, **Journal of Applied Physics**, 113, 17C308, (2013).

- [28] Mote, V. D., Dargad, J. S., Dole, B. N., Effect of Mn Doping Concentration on Structural, Morphological and Optical Studies of ZnO Nano-particles. **Nanoscience and Nanoengineering**, 1, 116-122, (2013).
- [29] Seetawan, U., Jugsujinda, S., Seetawan, T., Ratchasin, A., Euvananont, C., Junin, C., Thanachayanont, C., Chainaronk, P., Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk, **Materials Sciences and Applications**, 2, 1302-1306, (2011).
- [30] Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics**, 98, 041301, (2005).
- [31] Baghdad, R., Lemee, N., Lamura, G., Zeinert, A., Hadj-Zoubir, N., Bousmaha, M., Bezzerrouk, H. Bouyanfif, M. A., Allouche, B., Zellama, K., Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis method, **Superlattices and Microstructures**, 104, 553-569, (2017).
- [32] Pradeev raj, K., Sadaiyandi, K., Kennedy, A., Sagadevan, S., Chowdhury, Z. Z., Johan, M. R. B., Aziz, F. A., Rafique, R. F., Selvi, R. T., Bala, R. R., Influence of Mg Doping on ZnO, Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis, **Nanoscale Research Letters**, 13, 229, (2018).
- [33] Fajar, A., Kartini, G. E., Mugirahardjo, H., Ihsan, M., Crystallite Size and Microstrain Measurement of Cathode Material after Mechanical Milling using Neutron Diffraction Technique, **Atom Indonesia**, 36, 111-115, (2010).
- [34] Kumar, B. R., Hymavathi, B., X-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods, **Journal of Asian Ceramic Societies**, 5, 94–103, (2017).
- [35] Saravanan, S., Silambarasan, M., Soga, T., Structural, morphological and optical studies of Ag-doped ZnO nanoparticles synthesized by simple solution combustion method, **Japanese Journal of Applied Physics**, 53, 11RF01, (2014).
- [36] Yakuphanoglu, F., Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol–gel method, **Journal of Alloys and Compounds**, 507, 184–189, (2010).
- [37] Aydın, C., Abd El, M. S., Zheng, K., Yahia, I. S., Yakuphanoglu, F., Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcination technique, **Optics & Laser Technology**, 48, 447–452, (2013).
- [38] Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F., Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, **Applied Surface Science**, 255, 4491–4496, (2009).
- [39] Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Sukolrat, A., Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of Mn-doped ZnO nanopowders (M= Al, Mg, Ti), **Ceramics International**, 37, 1359–1365, (2011).
- [40] Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Bangrak, P., Synthesis, characterization and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O nanoparticles prepared via a high-energy ball milling technique, **Ceramics International**, 37, 333–340, (2011).
- [41] Xiong, G., Pal, U., Serrano, J. G., Ucer, K. B., Williams, R. T., Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective, **Physica status solidi (c)**, 3, 3577–3581, (2006).

- [42] Singhal, S., Kaur, J., Namgyal, T., Sharma, R., Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties, **Physica B**, 407, 1223–1226, (2012).
- [43] Mallika, A. N., Reddy, A. R., Babu, K., Sujatha, C., Reddy, K. V., Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO Nanoparticles, **Optical Materials**, 36, 879–884, (2014).
- [44] Elilarassi, R., Chandrasekaran, G., Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method, **Materials Science in Semiconductor Processing**, 14, 179–183, (2011).

# *Anisakis* spp. (Nematoda: Anisakidae) case in the small spotted dogfish (*Scyliorhinus canicula* (Linnaeus, 1758)) caught from the sea of Marmara (Turkey)

Hatice TORCU KOÇ\*, Zeliha ERDOĞAN

Balikesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Çağış Yerleşkesi, Balikesir, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 04.03.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 30.09.2020

## Abstract

*One specimen of the small spotted dogfish, Scyliorhinus canicula (L.) was caught with a liver having encapsulated cysts including Anisakis spp. larvae. Tumors occurred on the surface of the liver of this fish species, mostly. After dissection, a total of five nematod larvae were found on surface of liver to be encapsulated. In the macroscopic examination, liver was seen to pale and its surface was haemorrhagic due to cysts including larvae. The larvae were morphologically identified as Anisakis spp. and the importance of such cases in small spotted dogfish in base of public health was here pointed out.*

**Keywords:** Small spotted dogfish, *Anisakis* sp., the encapsulated liver.

Marmara Denizi (Türkiye)'nden yakalanan kedi balığı, (*Scyliorhinus canicula* (Linnaeus, 1758))'nda *Anisakis* spp. (Nematoda: Anisakidae) olgusu

## Öz

*Anisakis* spp. larvaları içeren kistlere sahip karaciğerli bir kedi balığı bireyi, *Scyliorhinus canicula* (L.) yakalandı. Tümörlerin en fazla bu türün karaciğerinin yüzeyinde oluşmuştu. Diseksiyondan sonra, toplam 5 nematod larvası kapsüllü şekilde karaciğerinin yüzeyinde bulundu. Makroskobik incelemede, karaciğerin soluk ve

\* Hatice TORCU KOÇ, htorcukoc@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0678-1509>  
Zeliha ERDOĞAN, zaka@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-5725-4402>

larvalı kistlerden dolayı kanamalıydı. Larvalar morfolojik olarak *Anisakis* spp. olarak teşhis edildi ve kedi balığındaki böyle vakaların halk sağlığı açısından önemi vurgulandı.

**Anahtar kelimeler:** Kedi balığı, *Anisakis* sp., kapsüllü karaciğer.

## 1. Introduction

The small spotted dogfish, *Scyliorhinus canicula* is one of the most abundant elasmobranchs which live in many different types of soft bottom substrates, at depths mainly between 10–100 and up to 780 m in the the northeast Atlantic and Mediterranean Sea [1, 2, 3]. The nematodes of the family Anisakidae were probably first recognized in fish hosts as early as the 13<sup>th</sup>. century, an occasional human disease in 1867, and as a more common human infection between the 1950's and 1960's. Since 1970, eight human cases have been documented from North America [4]. A first record of *Anisakis* sp. infections of *S. canicula* in the north-eastern Mediterranean by Bakopoulos et al. [5]. Anisakids are marine cosmopolitan parasites which show highly prevalent in wild fish stocks of commercial interest species. There are some metazoan parasites of the small spotted dogfish in the world. Henderson and Dunn [6] and Casadevall et al. [7] observed *Anisakis* parasites of *S. canicula* from Ireland. They are usually found in high amount in the third larval stage in the abdominal cavity [8]. Anisakid nematodes are heteroxenous and their life cycles involve small crustaceans as first intermediate or paratenic hosts, where second stage larvae (L2) mutate to L3, thus becoming potentially infective to their definitive hosts. *Anisakis* spp. was determined encysted in stomach wall from the Galway Bay with no information on pathology of this nematode [9]. While Sanmartin Duran et al. [9] reported the prevalence of *Anisakis simplex* infection of *S. canicula* specimens caught in the N.W. Spain, Casadevall et al. [7] recorded quantitative data of anisakiasis in this species in the north-western Mediterranean with prevalence, mean abundance, and mean intensity.

In Turkey, *Anisakis* spp. was morphologically identified in different fish species [10, 11, 12, 13]. Some reports about the pathogenic effect of larval *Anisakis* in fish are correlated with the effects of the larvae to the liver and other abdominal organs of the host [14].

To date, no work on *Anisakis* parasitism of *S. canicula* in Turkish Seas has been published. The aim of the present case is to report the occurrence and pathology of *Anisakis* sp. larvae from the small spotted dogfish from the Sea of Marmara for the first time.

## 2. Material and methods

Of 91 the small spotted dog fishes caught by trawl survey in Sea of Marmara, between October 2013 and April 2014, one specimen was found its liver to be infected by *Anisakis* spp. (Figure 1). Then, the parasitic nematod larvae were stored in 70% ethanol and were examined with a stereomicroscope at x12 and x50 magnifications in Hydrobiology laboratory. Morphological identifications of *Anisakis* larvae were conducted according to Berland [15].





Figure.1. *Scyliorhinus canicula* infected with *Anisakis* sp.(Original photo).

### 3. Results and discussion

A total of five larvae were macroscopically found in the abdominal cavity to be encapsulated on surface of liver and were identified morphologically as *Anisakis* larvae (Figure. 2, 3). In the macroscopic examination, liver was seen to pale and its surface was haemorrhagic with subcapsular cysts including larvae. Just below the liver capsula, *Anisakis* spp. larvae having a thin cuticle were seen covered with fibrous capsula. The nematodes were identified as larvae of *Anisakis* spp. Bakopoulos et al. [5] found larval forms of of the genus *Anisakis* nematode under the serosa layer of the liver, stomach and intestine of 14 *S. canicula* specimens caught in the north-eastern Aegean Sea. Our findings confirm the previous study.

According to Berland [15] larval morphological features including the absence of a ventricular appendage and an intestinal caecum are useful for the distinction between several anisakid genera. Similarly, the identification was made according to the presence of a long ventriculus with an oblique ventricular-intestinal junction, and absence of a ventricular appendage and intestinal caecum. The parasite has also a rounded tail possessing a mucron, (Figure 3) [13, 14, 16]. Some of our morphological measurements were similar to the relevant literature (Table 1).



Figure 2. Infestation of *Anisakis* sp. in visceral organs of small spotted dogfish *S. canicula* specimen (Original photo).



Figure 3. Infestation of *Anisakis* sp. in visceral organs of small spotted dogfish, *S. canicula* specimen in a different view (Original photo).



Figure 4. Posterior end of *Anisakis* sp. parasite found in liver of a small spotted dogfish, *S. canicula* specimen (4X, Scale 0.1 millimeter) (Original photo).

Table 1. Some morphometric measurements (mm) in third-stage larvae of *Anisakis* sp.

Morphological characters	Tepe and Oguz [13]	Yardımcı et al. [14]	Quiazon et al. [16]	Al-Zubaidy [17]	Present study
Total body length	12.05-17.64	12.80-24.65	11.10-26.78	12.45-22.5	12.79-27.69
Body width	0.30-0.54	0.40-0.51	0.38-0.60	0.13-0.41	0.42-0.63
Length of oesophagus	0.69-1.78	0.98-1.87	1.04-2.11	1.302-2.98	1.02-2.14
Ventriculus length	0.50-0.81	0.53-0.74	0.50-0.78	0.564-0.985	0.55-0.84
Tail length	0.07-0.21	0.08-0.11	0.05-0.12	0.088-0.579	0.09-0.13
Mucro length	-	0.01-0.02	0.02-0.03	(0.015-0.022	-

In the present study, for the first time, we reported on the morphological identification of *Anisakis* larva from *S. canicula* and described its pathological significance in a fish species from Turkish waters. Capsule formation around the *Anisakis* larva is a feature common in the parasitic infection in the other species of fish such as whiting [18]. The most probable larval damage is mainly caused by compression of the tissues [19, 20]. The measurements obtained in this study were harmony in the literature with small differences (e.g. minimum and maximum values). In the present case, the lower rate of infected small spotted dogfish (1/91) might not be assessed as a potential intermediate host of anisakiasis for Turkish waters. It is suggested that it might penetrate into the visceral organs of the specimen with its diet accidentally.

## 5. Conclusions

In Turkish coasts, fishermen either discard the captured spotted dogfish due to its low commercial value as by-catch or remove the intestines on board, in order to sell the cleaned fillets in the market. It is caught as by-catch, and has a moderate commercial value in the north-west Mediterranean traditional fish markets. In spite of its rare consumption in internal market, sharks fishery contributes to Turkey's economy as export fresh/chilled, frozen, topeshark fillets, dried, salted or in brine products [21]. The disposing of infected viscera into the sea of Marmara may therefore lead to parasite loading in the fishes. It is suggested that hygien control protocols should be increased for those areas carrying out such practices. Such protocols should also be extended to include Turkish Seas in the future [21].

Besides, Anisakiasis is a zoonotic disease with a dramatic and serious increase in its reported prevalence throughout the world in the last years [7, 22]. The occurrence of *Anisakis* sp. larvae in the fish may be reducing the quality and be harmful for consumer. These nematode causes human health implication and reduce the commercial value of fish. Human can act as incidental host by ingestion of raw or undercooked infected fish. *Anisakis* causes several symptoms such as stomach pain, vomiting [23], allergic reaction [24, 25] and in humans [26]. *Anisakis* should be evaluated as a public health problem by health authorities.

## References

- [1] Ellis J.R. and Shackley, S.E., The reproductive biology of *Scyliorhinus canicula* in the Bristol Channel, U.K., **Journal of Fish Biology**, 51, 361–372, (1997).
- [2] Mytilineou, C., Politou, C.-Y., Papaconstantinou, C., Kavadas S., D’Onghia G. and Sion, L., Deep-water fish fauna in the Eastern Ionian Sea, **Belgian Journal of Zoology**, 135, 229–233, (2005).
- [3] Ballard, W., Mellinger, J. and Lechenault, H., Series of normal stages for development of *Scyliorhinus canicula* the lesser spotted dogfish (Chondrichthyes: Scyliorhinidae), **Journal of Experimental Zoology**, 267, 318–336, (2005).
- [4] Myers, B. J., Research then and now on the Anisakidae nematodes, **Transactions of the American Microscopical Society**, 95 (2), 137-142, (1976).
- [5] Bakopoulos, V., Tsepa, E., Diakou, A., Kokkoris, G., Kolygas, M.N. and Athanassopoulou, F., Parasites of *Scyliorhinus canicula* (Linnaeus, 1758) in the north-eastern Aegean Sea, **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, 98 (8), 2133–2143, (2018).
- [6] Henderson, A.C. and Dunne, J.J., The Metazoan parasites of the lesserspotted dogfish *Scyliorhinus canicula* (L.) from the Galway Bay Area, **Journal of Irish Naturalist’s**, 26 (3/4), 104-107, (1998).
- [7] Casadevall, M., Martinez, N. and King, P., The lesser-spotted dogfish (*Scyliorhinus canicula*): parasites and scavenger habits, **Rapport Commission International de Mer Mediterranee**, 39, 470, (2010).
- [8] Abollo, E., Gestal, C. and Pascual, S., Anisakis infestation in marine fish and cephalopods from Galician waters: an updated perspective, **Parasitological Research**, 87, 492-499, (2001).
- [9] SanmartinDuran, M.L.,Quinteiro, P. and Ubeira, F.M., Nematode parasites of commercially important fish in NW Spain, **Diseases of Aquatic Organisms**, 7, 75–77, (1989).
- [10] Akmirza, A., Occurrence of *Callitetrarhynchus gracilis* (Rudolphi, 1819) in little thunny-bonito, **Journal of Turkish Parasitology**, 30 (3), 231-232, (2006) (In Turkish),.
- [11] Keser, R., Bray, R.A., Oğuz, M.C., Çelen, S., Erdoğan, S., Doğutürk, S., Aklanoğlu, G. and Martı, B., Helminth parasites of digestive tract of some teleost fish caught in the Dardanelles at Çanakkale, Turkey, **Helminthologia**, 44 (4), 217-221, (2007).
- [12] Akmirza, A., Parasithic nematodes of fishes coasts of Gökçeada. **Journal of Turkish Parasitology**, 3, 199-202, (2013) (In Turkish).
- [13] Tepe, Y. and Oğuz, M.C., Nematode and acanthocephalan parasites of marine fish of the eastern Black Sea coasts of Turkey, **Turkish Journal of Zoology**, 37, 753–760, (2013).
- [14] Yardımcı, B., Pekmezci, G.F. and Onuk, E.E., Pathology and molecular identification of *Anisakis pegreffii* (Nematoda: Anisakidae) infection in the John Dory, *Zeus faber* (Linnaeus, 1758) caught in Mediterranean Sea, **Veterinary Journal of Ankara University**, 61, 233-236, (2014).
- [15] Berland, B., Identification of larval nematodes from fish. International Council of Explorartion Sea C.M./F, 6, 16-22, (1989).
- [16] Quiazon, K.M.A., Yoshinaga, T., Ogava, K. and Yukami, R., Morphological differences between larvae and in vitro cultured adults of *Anisakis simplex*

- (sensu stricto) and *Anisakis pegreffii* (Nematoda: Anisakidae), **Parasitology International**, 57, 483–489, (2008).
- [17] Al-Zubaidy, A., Third-stage larvae of *Anisakis simplex* (Rudolphi, 1809) in the Red Sea Fishes, Yemen Coast. **Journal of King Abdülaziz University, KAU, Marine Sciences**, 21, 1, 95-112, (2010).
- [18] Elarifi, A.E., The histopathology of larval anisakid nematode infections in the liver of whiting, *Merlangius merlangus* (L.), with some observations on blood leucocytes of the fish, **Journal of Fish Diseases**, 5, 411-419, (1982).
- [19] Kahl, W., Nematoden in Seefischen. 11. Erhebungen über den Befall von Seefischen mit Larven von *Anacanthocheilus rotundatus* (Rudolphi) und die durch diese Larven hervorgerufenen Reaktionen des Wirtsgewebes. **Zeitschrift für Parasitenkunde**, 10, 513-534, (1938).
- [20] Brian, L., Ricerche sul ciclo biologico e l'ecologia di *Ascaris capsularia* Rud. **Atti dell'Accademia ligure di scienze e lettere**, 14, 249-263, (1958).
- [21] Doğan, K., The production and economic importance of sharks in Turkey. Proceedings of the International Workshop on Mediterranean Cartilaginous Fish with Emphasis on South- Eastern Mediterranean, Istanbul, Turkey, 79-87, (2006).
- [22] Chai J.Y., Murrell K.D. and Lymbery A.J., Fish-borne parasitic zoonoses: Status and issues, **International Journal of Parasitology**, 35, 1233- 1254,(2005).
- [23] Smith J.W. and Wooten, R., *Anisakis* and anisakiasis. **Advances in Parasitology**, 16, 93-163, (1978).
- [24] Ancillo, M., Cabalero, M.T, Cabanas, R., Contreras, J., Baroso, J.A.M., Barranco, P. and Serrano, M.C.L., Allergic reactions to *Anisakis simplex* parasitizing seafood. **Annals of Allergy, Asthma and Immunology**, 79, 246-250, (1997).
- [25] Audicana, M.T., Ansotegui, I.J., Corres, L.F. and Kennedy, M.W., *Anisakis simplex*: dangerous-dead and alive?, **Trends in Parasitology**, 18, 20-25, (2002).
- [26] Setyobudi, E. and Helmiata, S.P., Infection of *Anisakis* sp. larvae in some marine fishes from the southern coast of Kulon Progo, **Yogyakarta. Biodiversitas**, 12, 1, 34-37, (2011).

# Nar kabuğu destekli $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$ katalizörü varlığında sodyum bor hidrürün metanolizinin araştırılması

Duygu ELMA KARAKAŞ\*

\*Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kezer kampüsü, Siirt.

Geliş Tarihi (Received Date): 15.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.10.2020

## Öz

Bu çalışmada, organik atık kaynaklarından olan nar kabuğu, katalizör üretimi için ilk kez doğrudan destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Amaç, yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen üretimi için kullanılabilir metal içeren katalizörlerde kullanılacak olan destek maddesini doğrudan kullanarak yüksek etkinliğe sahip bir katalizör sentezlemektir. Çalışma kapsamında toz haline getirilmiş nar kabuğu üzerine etanol eklenerek, daha sonra üzerine sırasıyla belirli oranlarda (0.3 Pd (mg metal/g katalizör)), (0.15 Mn ( mg metal/g katalizör)), (0.075 Ag ( mg metal/g katalizör)) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan ilave edilerek katalizör sentezlenmiştir. Son olarak, elde edilen katalizör sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda hidrojen üretiminde kullanılmak üzere performansı test edilmiştir. Yapılan deneylerde Nar Kabuğu- $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$  ( $\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$ ) katalizörünün farklı  $\text{NaBH}_4$  miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) denenerek performans deneyleri tamamlanmıştır. Ayrıca üretilen katalizörün karakterizasyonu için FTIR ve ICP-OES analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak  $\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$  katalizörü tarafından katalize edilen % 2.5  $\text{NaBH}_4$  metanoliz reaksiyonunda 30 ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 7209.4 ve 11334 mL $\text{dak}^{-1}\text{g.kat}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$  katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22,56 kJ  $\text{mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri de aynı koşullar altında beş kez tekrarlanmış ve her kullanımda neredeyse % 100 dönüşüm elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Metanoliz, hidrojen,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{PPNH}_2/\text{PdMnAg}$ , kataliz, nar kabuğu.

\* Duygu ELMA KARAKAŞ, duyguelma@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2582-9993>

## Investigation of sodium borohydride methanolysis in the presence of pomagranate peel supported $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$ catalyst

### Abstract

*In this study, pomegranate peel, one of the organic waste sources, was used for the first time as a direct support material for catalyst production. The aim is to synthesize a high efficiency catalyst using directly the support material to be used in metal containing catalysts that can be used for the production of hydrogen. Within the scope of the study, the catalyst was synthesized by adding ethanol on the powdered pomegranate peel and adding certain proportions (0.3 Pd (mg metal/g catalyst), (0.15 Mn ( mg metal/g catalyst)), (0.075 Ag ( mg metal/g catalyst)) and 3-aminopropyltrimethoxysilane respectively. Finally, the performance of the obtained catalyst sodium boron hydride for the production of hydrogen by the methanolis reaction was tested. The effect of the amount of  $\text{NaBH}_4$  was investigated with 1%, 2.5%, 5%, and 7.5% ratio of  $\text{NaBH}_4$  while the influence of the concentration of catalyst was carried-out at 0.05, 0.1, 0.15, and 0.25 g catalysts. Four different temperatures were tested (20, 30, 40, 50 and 60 °C) to examined the performance of the catalyst under different temperatures. In addition, FTIR and ICP-OES analyzes were carried out for characterization of the produced catalyst. As a result, the reaction rates for 30 and 60 ° C in the 2.5%  $\text{NaBH}_4$  methanolisation catalyzed by the PP- $\text{NH}_2$  / PdMnAg catalyst were found to be 7209.4 and 11334 mLmin<sup>-1</sup>g.cat<sup>-1</sup>, respectively. The activation energy of PP- $\text{NH}_2$ /PdMnAg catalyst was calculated as 22.56 kJ mol<sup>-1</sup>. Also, reusability experiments were repeated five times under the same conditions and almost 100% conversion was achieved with each use.*

**Keywords:** Methanolysis, hydrogen,  $\text{NaBH}_4$ , PPNH<sub>2</sub>/PdMnAg, catalysis, pomagranate peel.

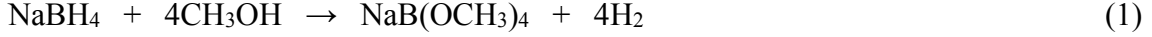
### 1.Giriş

Fosil yakıtların küresel ısınmaya neden olan başlıca etkenlerden olduğu bilinen bir gerçektir. Küresel atmosfer sıcaklığındaki artış olarak bilinen küresel ısınmanın çeşitli sonuçları olmuştur. Küresel ısınmanın temel nedenleri arasında fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve karbon monoksit ( $\text{CO}$ ) emisyonlarının neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle atmosferdeki karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve karbon monoksit ( $\text{CO}$ ) miktarındaki artış tehdit edici bir noktaya ulaşmıştır [1]. Bu yüzden dünya artan enerji ihtiyacını karşılayacak, doğayı tehdit etmeyecek ve sürdürülebilirlik açısından yenilenebilir yeni ve temiz enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Hidrojen, karbondioksit gibi sera gazı emisyonlarına neden olmadığı için gelecekteki yakıt ihtiyacı için gittikçe ilgi çekmektedir. Bu durumda, hidrojen gibi çevre dostu bir enerji taşıyıcısının üretilmesi sürdürülebilir enerjinin elde edilmesinde önemli bir rol oynayabilir [3,4]. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, toksik olmaması ve sıfır emisyonu nedeniyle yakıt hücreleri için temiz yakıtlar olarak kabul edilmektedir.

Hidrojen ( $\text{H}_2$ ) kaynağı olarak bilinen  $\text{NaBH}_4$ , toksik olmayan yapısı, güvenli depolama ve yüksek teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça% 10.8) nedeniyle gerçek uygulamalarda ideal bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Ancak  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizi veya metanolizi, katalizör kullanımını gerektirmektedir [5-7].  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonunun düşük sıcaklıktaki



sakıncaları, düşük dönüşüm kabiliyeti ve yavaş reaksiyon kinetiği, araştırmacıları, NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizi yerine hidrojen üretimi için yeni çözümler bulmaya sevk etmiştir. Bu nedenle, son yıllarda NaBH<sub>4</sub>'ün reaksiyonunda su yerine, metanol kullanımının bazı avantajlarının olduğu belirlenmiştir. NaBH<sub>4</sub>'ün metanoliz reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



(1) no'lu denklemdeki NaBH<sub>4</sub>'ün metanoliz reaksiyonunun, düşük ( $\leq 0^\circ\text{C}$ ) sıcaklıklarda bile NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizine kıyasla daha yüksek katalitik performans gösterdiği görülmüştür [8-10]. Ancak bu reaksiyonlarda katalizörün önemi katalitik aktivite bakımından oldukça önemlidir. Çünkü bu reaksiyonlar katalizör kontrollü olduğu için reaksiyon performansı katalizör ile birebir bağlantılıdır. Literatürde hazırlanan birçok destekli katalizör mevcuttur. Kullanılan destek malzemelerine örnek olarak ticari aktif karbon [11], grafen [12], karbon nanotüp [13], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14] ve TiO<sub>2</sub> [15] gibi birçok destek malzemesini saymak mümkündür. Ancak bu destek malzemelerinin birçoğu pahalı prosesler sonucu sentezlenmekte ve bu da katalizör maliyetini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra sodyum borhidrür metanolizi için üretilen katalizörün veriminin yüksek olması, ekonomik ve çevreci olması da oldukça önemlidir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada organik atık olarak değerlendirilen nar kabuğunun doğrudan kullanılması çalışmanın özgünlüğünü arttırmaktadır.

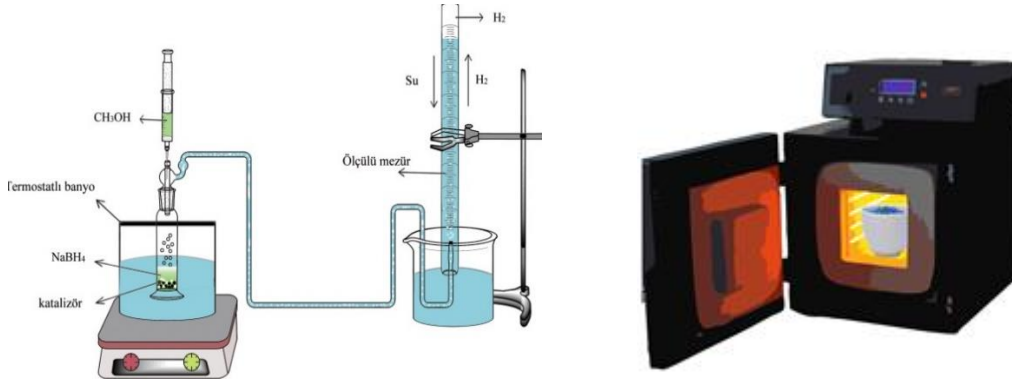
Çalışma kapsamında, doğada bol miktarda bulunan organik atık malzemelerden biri olan nar kabuğu, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonu için kullanılan yüksek verimli katalizör elde etmek için, Pd(Cl)<sub>2</sub> (30 mg Pd), MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (10.2 mg), Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7,5 mg Ag) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan maddeleri ile etkileştirilerek bir katalizör hazırlanmıştır. Elde edilen katalizör sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan deneylerde Nar Kabuğu-NH<sub>2</sub>/PdMnAg (PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg) katalizörünün farklı NaBH<sub>4</sub> miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) denenerek performans deneyleri tamamlanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Materyel ve metot

Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler ticari olarak metanol, paladyum (II) klorür (Pd(Cl)<sub>2</sub>), 3-aminopropiltrimetoksisilan (H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), mangan(II) klorür dihidrat (MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) ve gümüş sülfat (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sigma Aldrich ve Merck'den satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda gaz ölçümü için kullanılan sistem Şekil 1'de verilmiştir. Bu ünite, genel olarak deneyler 30 °C'de 0.25 g NaBH<sub>4</sub> içeren 10 mL'lik metanol çözeltisinde 0.05 g katalizör varlığında bozundurulmuş zamana bağlı hidrojen üretim miktarları (HGR) ölçülmüştür. Gerçekleştirilen metanoliz reaksiyon sonucu elde edilen H<sub>2</sub> gazı miktarı zamana bağlı kaydedilerek grafikleri çizilmiştir. Yapılan deneylerde Nar kabuğu-NH<sub>2</sub>/PdMnAg (PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg) katalizörünün farklı NaBH<sub>4</sub> miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) denenerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son olarak sentezlenen katalizörün karakterizasyonu için FTIR ve ICP-OES analizleri yapılmıştır.





Şekil 1. Katalizör hazırlama için hidrojen gazı ölçüm şeması ve fırın sistemi şeması.

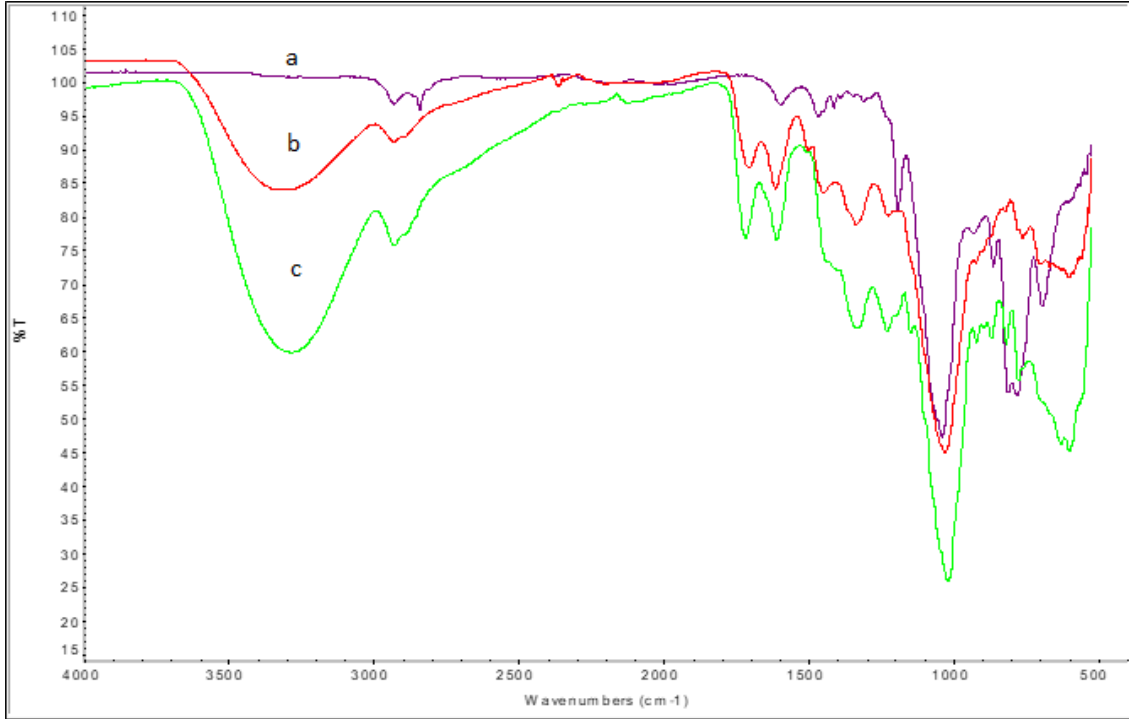
## 2.2. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün hazırlanması

5 gr toz haline getirilmiş nar kabuğu üzerine 25 mL etanol ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 5 mL %1 Pd(Cl)<sub>2</sub> (30 mg Pd), 10.2 mg MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (15 mg Mn), % 0.21 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7.5 mg Ag) ve %10'luk 5 mL 3-aminopropiltrimetoksisilan sırasıyla ayrı ayrı ilave edilmiş ve 2 saat ultrasonik banyoda tekrar homojenize edilmiştir. Hazırlanan bu karışım 12 saat 75 °C etüvde bekletilerek, 20 mL su içerisinde disperse edilmiş ve 1 gr NaBH<sub>4</sub> ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgenen katalizör, santrifüj (5000 rpm, 15 dk) yardımıyla su ile (3x50 mL) yıkanıp 100 °C etüvde kurutulmuş ve elde edilen katalizör metanoliz reaksiyonlarında kullanılmıştır.

## 3. Optimizasyon deneyleri ve katalizör karakterizasyonu

### 3.1. Fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

3-aminopropiltrimetoksisilan (a), PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörüne (b) ve saf nar kabuğuna(c) ait FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. FT-IR spektrumu, nar kabuğu ve PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü için sırasıyla 3281, 3318 cm<sup>-1</sup> de -OH gerilmesinin geniş bir absorbans verdiği ancak 3-aminopropiltrimetoksisilan'da ise bu pikin gözlemlenmediği görülmüştür. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü ve saf nar kabuğu için 2929, 2927 cm<sup>-1</sup> dalga boyu arasındaki tepe noktalarının C-H gerilmesini göstermektedir. Nar kabuğunun karakteristik polisakkarit gruplarına sahip olduğunu belirten C-OH yan gruplarının ve C-O-C glikozidik bant titreşimlerinin gerilmesi için 1100 civarında güçlü geniş bir absorbans verdiği görülmektedir [16, 17]. Ayrıca, 1609.48 ve 1437 cm<sup>-1</sup>deki -COOH'un asimetric ve simetric gerilmeleri, saf nar kabuğundaki üronik asitle zenginleştirilmiş polisakkaritler olarak kabul edilir [18, 19]. 3-aminopropiltrimetoksisilan ait karakteristik piklerin ( 1597 cm<sup>-1</sup> de N-H, 1190, 1037 ve 930 cm<sup>-1</sup> de Si-O-C, 1190, 780 cm<sup>-1</sup> de Si-C) PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörle kıyaslandığında Si-O-C ve Si-C titreşimlerinin yoğunluğu azalırken 1597 cm<sup>-1</sup> deki N-H bağı kaybolmuştur [20, 21].



Şekil 2. 3-aminopropiltrimetoksilan (a), PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg (b) ve Nar kabuğu (c) 'in FTIR spektrumu.

### 3.2. ICP-OES analizi

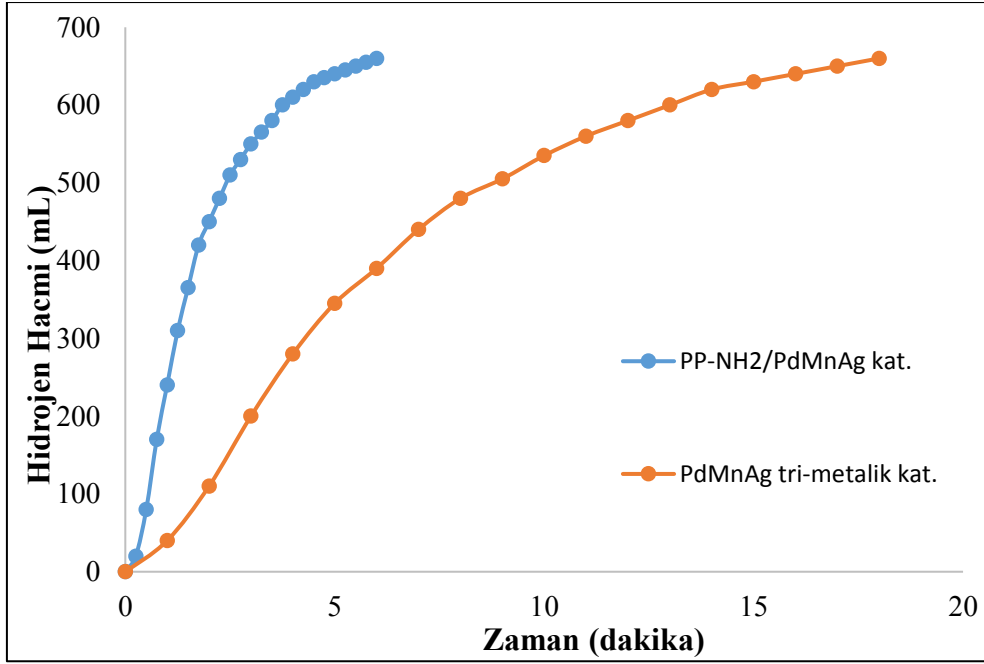
Tablo 1'de gösterilen sonuçlar saf nar kabuğu ve PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörün içerdiği elementlerin yüzdesini göstermektedir. ICP-OES analizi için Perkin Elmer ICP-OES Optima 2100 DV markalı cihaz kullanılmıştır. Sonuçlara göre, saf nar kabuğu dört ana elementten (Ca, K, Mg ve Na) oluşmaktadır. Buna ek olarak, diğer eser elementlerin bazıları Tablo 1'den görülebildiği gibi kaydedilmiştir. Hazırlanan PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü için eklenen metaller ICP-OES analiz sonucuna göre Pd (% 0.73), Mn (% 0.03) ve Ag (% 0.39) oranlarında yapıya tutunduğu görülmektedir.

Tablo 1. Saf narkabuğu ve PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg için ICP-OES analizi.

Elementler	Nar kabuğu (%)	Elementler	PP/NH <sub>2</sub> PdAgMn (%)
Ag	0,00038	Ag	0,39404
Ba	0,00311	Ba	0,00037
Ca	0,36077	Ca	0,34379
Co	0,00019	Co	0,00015
Cr	0,00129	Cr	0,00020
Cu	0,00147	Cu	0,00040
Fe	0,02611	Fe	0,00346
K	0,44400	K	0,06336
Mg	0,24620	Mg	0,01709
Mn	0,00112	Mn	0,03167
Na	0,26640	Na	0,04144
Pb	0,00128	Pb	0,00075
Pd	0	Pd	0,73159
Sr	0,00855	Sr	0,00216
Zn	0,00364	Zn	0,00035

### 3.3. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü ile Tri-metalik PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

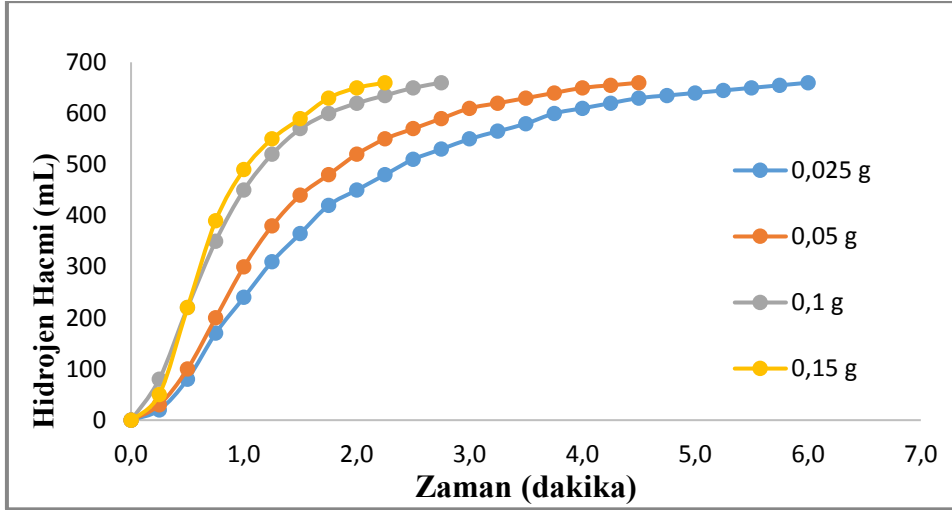
PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü ile tri-metalik PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi Şekil 2’de verilmiştir. Deneyler ağırlıkça %2.5 NaBH<sub>4</sub>’ün 30 °C’de 10 mL metanol içerisinde 0.025 g katalizör tarafından katalize edilmesiyle gerçekleşmektedir. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörün metanoliz reaksiyonunu tamamlama süresi 6 dakika iken, desteksiz tri-metalik PdMnAg katalizörünün reaksiyon tamamlama süresi 18 dakikadır. Şekil 2’deki grafikten de anlaşılacağı gibi nar kabuğu ile desteklenmiş PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörün desteksiz tri-metalik PdMnAg katalizörüne göre metanoliz reaksiyonundaki etkinliğin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü ve Tri-metalik PdMnAg katalizörü için HGR zaman içindeki değişimi. (% 2,5 NaBH<sub>4</sub>, PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg: 0.025g Tri-metalik PdMnAg : 0.025 g, T: 30 °C, metanol: 10 mL)

### 3.4. Farklı miktarlardaki PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

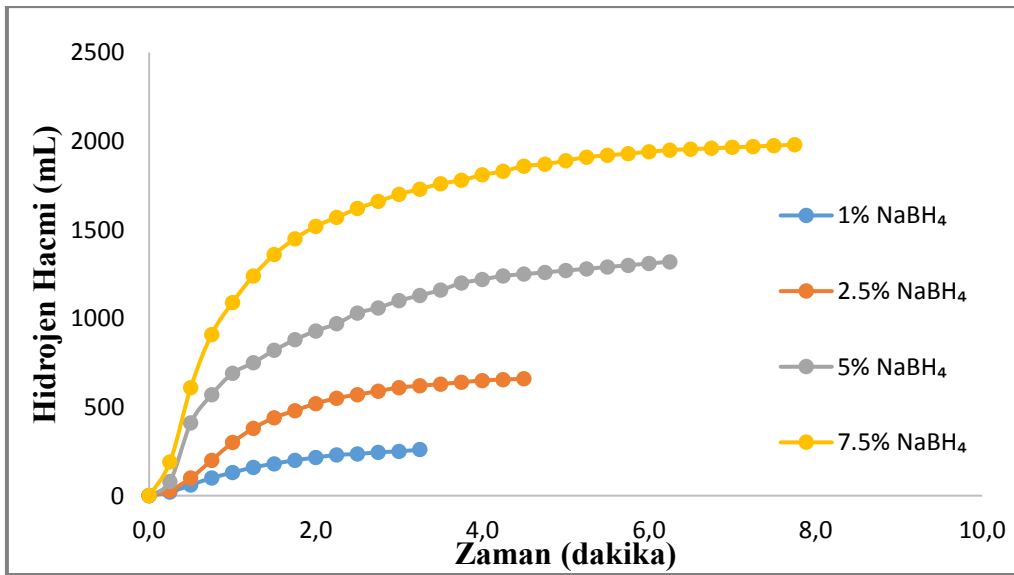
Katalizör etkinliği incelendiğinde, aynı sıcaklık ve aynı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu varlığında farklı miktarlarda katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerdeki zamana bağlı hidrojen hacmi değişimi, Şekil 3’te verilmiştir. Katalizör miktarının artırılması, genellikle sodyum bor hidürün metanoliz reaksiyonu süresini azaltırken, hidrojen üretim hızını da arttırmaktadır. Şekil 3’te, aynı sodyum bor hidürün konsantrasyonuna sahip çözeltilerde dört farklı miktarda (0.025, 0.05, 0.1 ve 0.15 g) katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon süreleri sırasıyla yaklaşık 6, 4.5, 2.75 ve 2.25 dakikada tamamladığı görülmektedir. Sonuç olarak, sodyum bor hidürden hidrojen üretim oranı, kullanılacak olan katalizörün hem cinsine hem de miktarına bağlı olduğu ve bu reaksiyonun katalizör kontrollü bir reaksiyon olduğu söylemek mümkündür.



Şekil 3. Dört farklı katalizör miktarları için HGR zaman içindeki değişimi. (% 2,5 NaBH<sub>4</sub>, katalizör: 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.15 g, T: 30 °C, metanol: 10 mL)

### 3.5. Farklı miktardaki NaBH<sub>4</sub>'ün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

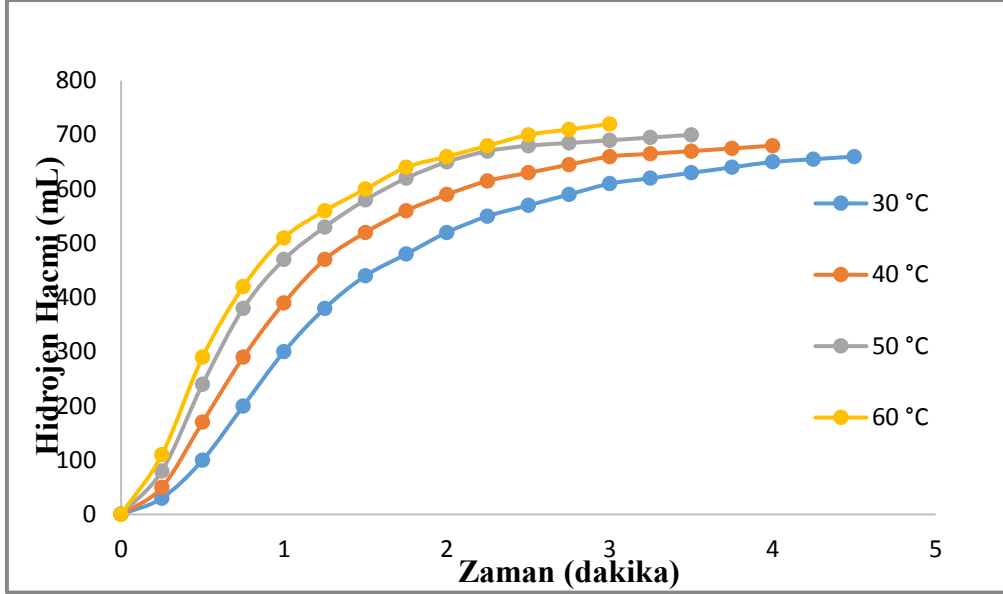
Bu aşamada, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda sabit PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü miktarı kullanılarak ve %1, %2.5, % 5 ve % 7.5 olmak üzere dört farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun HGR üzerindeki etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon süresi, reaksiyon hızı ve üretilen hidrojen miktarının arttığı görülmüştür. %1, %2.5, %5 ve %7.5 NaBH<sub>4</sub> oranları için reaksiyon tamamlanma süresi, sırasıyla 3.25, 4.50, 6.25 ve 7.75 dakika iken HGR'leri ise sırasıyla 3229.2, 7209.4, 9288.6 ve 11599.8 mL.dak<sup>-1</sup>.g.kat<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Böylece, sabit sıcaklık ve sabit katalizör miktarı kullanılarak yapılan deneylerde, hidrojen üretim hızı ve elde edilen hidrojen miktarının genellikle farklı miktarlarda sodyum borhidrürün varlığına bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Dört farklı NaBH<sub>4</sub> miktarları için HGR zaman içindeki değişimi. (% 1, 2,5, 5 ve 7,5 NaBH<sub>4</sub>, katalizör: 0.05 g, T = 30 °C, metanol: 10 mL).

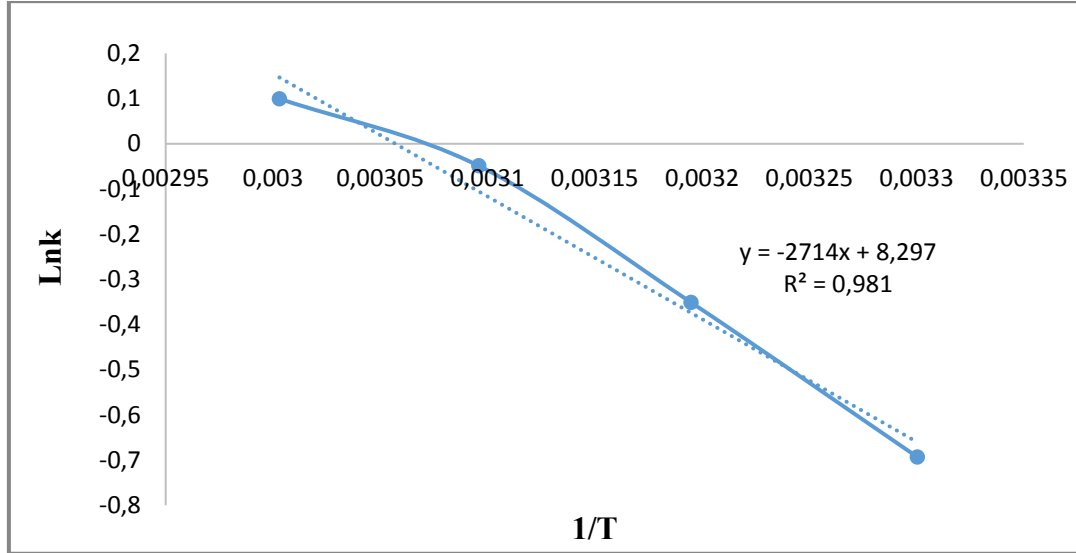
### 3.6. Dört farklı sıcaklık değişiminin metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

Çalışmanın bu bölümünde ise, 0.05 g PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu için dört farklı sıcaklıkta (30, 40, 50 ve 60 °C) etkisini incelemek üzere deneyler yapılmıştır. Hem hidrojen hacmi, hem de reaksiyon süresini içeren sıcaklık deneylerinin sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için, reaksiyon tamamlama süreleri sırasıyla 4.5, 4, 3.5, 3 dakika olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışının, katalizör kontrollü sodyum borhidrürün bozunma reaksiyonlarının hızını arttırarak, süreyi kısalttığı söylemek mümkündür. Bu arada, belirtilen sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) maksimum HGR sırasıyla 7209.4, 8689.6, 10324 ve 11334 mL.dak<sup>-1</sup>.g.kat<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Dört farklı sıcaklıkta HGR'nin zaman içindeki değişimi. (% 2,5NaBH<sub>4</sub>, katalizör : 0.05 g, T : 30, 40, 50 ve 60 °C, metanol: 10 mL)

PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg tarafından katalize edilen NaBH<sub>4</sub> metanolizinin aktivasyon enerjisini belirlemek için Arrhenius denklemi uygulanmış ve sonuç Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi metanoliz reaksiyonu için Ln*k*'ya karşılık 1/T grafiği doğrusaldır ve bu grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisinin 22.56 kJ mol<sup>-1</sup> olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün aktivasyon enerjisi ve maksimum hidrojen üretim hızı (HGR) için Tablo.2'de verilen, literatürdeki bazı katalizör ile kıyaslandığında birçok katalizörden üstün olduğu açıkça görülmektedir. Örneğin, Co-B/Spirulina microalgae strain treated phosphoric acid için 3940 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [22], MA-HCl-Mn 4335.3 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [23], SPM-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H 3975 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [24], DSCG 3171.4 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [25], SSMS-CH<sub>3</sub>COOH-NiB 3407 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [26], Co-B/Pd 2875 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [27], Co-Mo-Pd-B 6023 mLmin<sup>-1</sup>gkat<sup>-1</sup> [28]'den daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 2'den de belirgin bir şekilde görülmektedir.

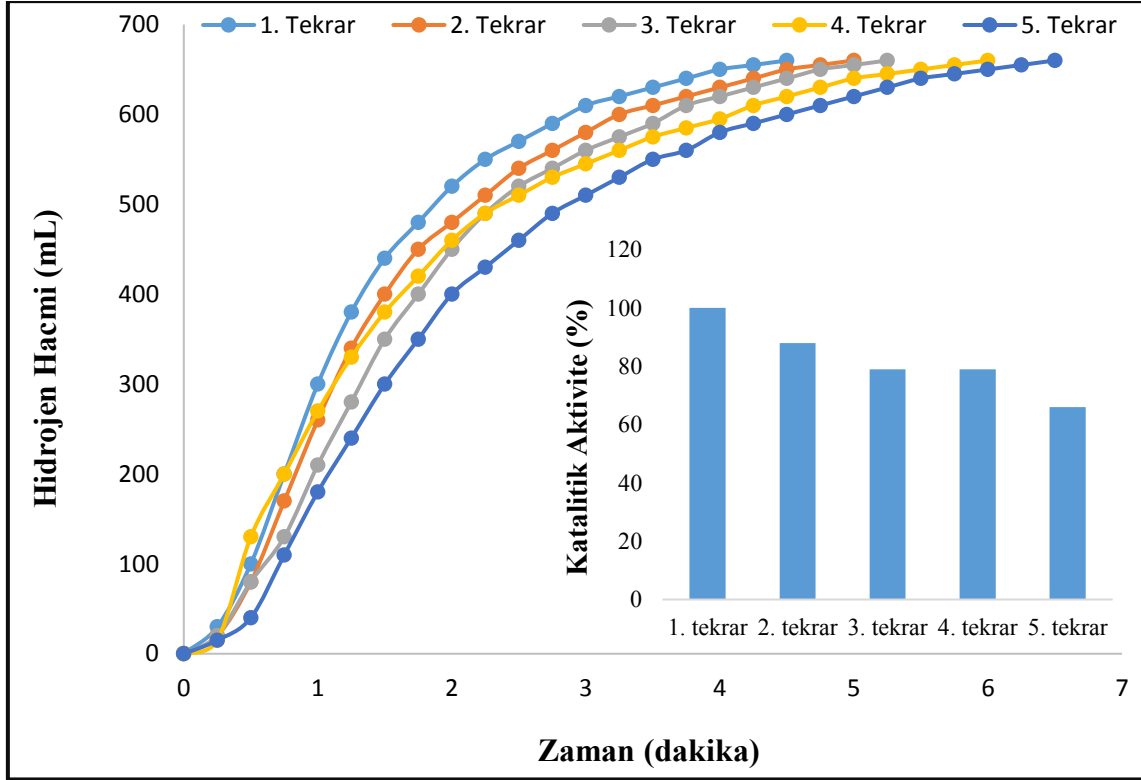
Şekil 6. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün kinetik grafiği

Tablo 2. Bazı metal ve metal içermeyen katalizörlerin maksimum hidrojen üretim hızlarının ve aktivasyon enerjilerinin diğer literatür verileriyle karşılaştırılması.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Maksimum hidrojen üretim hızı (mLmin <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> )	Ea (kJmol <sup>-1</sup> )	Ref.
Co-B/Spirulina microalgae strain treated phosphoric acid	30	3940	35.25	22
MA-HCl-Mn	30	4335.3	8.46	23
SPM-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H	30	3975	17.78	24
DSCG	30	3171.4	25.23	25
SSMS-CH <sub>3</sub> COOH-NiB	30	3407	28.8	26
Co-B/Pd	30	2875	-	27
Co-Mo-Pd-B	25	6023	36.36	28
Co-Pd-B	25	2920	-	28
PP-NH <sub>2</sub> /PdMnAg	30	7209.4	22,56	Bu çalışma

### 3.7. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün sodyum bor hidrürün metanolizi tepkimesindeki tekrar kullanılabilirliği

PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü, %2.5 NaBH<sub>4</sub> içeren metanoliz reaksiyonu deneyleri için 30 °C'de beş kez tekrarlanarak, kullanılabilirliği test edilmiştir ve sonuç Şekil 7'de verilmiştir. Her kullanımdan sonra, katalizörler, yüzeyinde oluşabilecek kirleri çıkarmak için bol saf su yıkanmış ve tekrar kullanılmak üzere etüvde kurutulmuştur. Şekil 7'den de görüleceği gibi, her kullanım için neredeyse %100 dönüşüm elde edilirken, her kullanımdan sonra aktivitenin kademeli olarak azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin ise yıkama ve geri dönüşüm sırasında oluşabilecek katalizör kaybına bağlı olarak NaBH<sub>4</sub>'ün metanolizi için yetersiz katalitik aktif alanların oluşumu ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 7. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

#### 4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, doğada bol miktarda bulunan organik atık malzemelerden biri olan nar kabuğundan çeşitli metaller eklenerek, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonu için etkin bir katalizör hazırlanmıştır. PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörü tarafından katalize edilen metanoliz reaksiyonunda 30 ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 7209.4 ve 11334 mLmin<sup>-1</sup>g.kat<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Ayrıca, PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22.56 kJ mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri aynı koşullar altında beş kez tekrarlanmış ve her kullanımda neredeyse % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün karakterizasyonu için FTIR, ICP - OES analizleri yapılmıştır. Nar kabuğundan hazırlanan PP-NH<sub>2</sub>/PdMnAg katalizörünün hidrojen üretimi için NaBH<sub>4</sub> metanolizinde oldukça etkili bir katalizör olduğu tespit edilmiştir. Atık kaynakların doğada bol olarak bulunması, düşük maliyetli olması ve bu tür atıklara metaller eklenerek hazırlanabilecek etkin katalizörlerin sentezi yüksek verimli katalizörlerin üretilmesi açısından önemli bir adım olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden yeşil sentez yöntemi, kimyasal senteze göre daha kolay, verimli ve çevre dostu olmasından dolayı bu tür organik atıkların katalizör üretiminde doğrudan kullanılması hem geri dönüşüm için hem de enerji sorunları için alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, bu tür çalışmalar artırılması, hem organik atıkların yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi bakımından hem de çevre sorunlarını azaltmaya katkı sunacağı düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Zerta, M., Schmidt, P.R., Stiller, C., Landinger, H., Alternative World Energy Outlook (AWE0) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 3021–3025, (2008).
- [2] Jean-Baptistea, P., Ducroux, R., Energy policy and climate change, **Energy Policy**, 31, 155–166, (2003).
- [3] Ibrahim, S.M., Hydrogen storage in proton conductive perovskite-type oxides and their application, **Korean J Chem. Eng.**, 31, 1792-7. (2014).
- [4] Muradov, N.Z., Veziroglu, TN., Green path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbonneutral Technologies, **Int. J. Hydrogen Energy**, 33, (6804-39), (2008).
- [5] Schlapbach, L., Andreas, Z. Hydrogen-storage materials for mobile applications, **Nature**, 414, 353-358, (2001).
- [6] Ozay, O., Aktas, N., Inger, E., Sahiner, N., Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride, **Int J Hydrogen Energy**, 36, 1998-2006, (2011).
- [7] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., Fast hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis catalyzed by carbon, **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 10864-10870, (2013).
- [8] Fernandes, V.R., Pinto, A.M.F.R., Rangel, C.M., Hydrogen production from sodium borohydride in methanol-water mixtures, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35, 9862-9868. (2010).
- [9] Lo, C.T.F., Karan, K., Davis, B.R., Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 5478-5484, (2007).
- [10] Nurettin S., Modified multi-wall carbon nanotubes as metal free catalyst for application in H<sub>2</sub> production from methanolysis of NaBH<sub>4</sub>, **Journal of Power Sources**, 366, 178-184, (2017)
- [11] Gao, P., Wang Y., Yang S., Chen Y., Xue Z., Wang L., Mechanical alloying preparation of fullerene like Co<sub>3</sub>C nanoparticles with high hydrogen storage ability, **Int. J. Hydrogen Energy**, 37, 17126–17130, (2012).
- [12] Wang, Y., Liu J., Wang K., Chen T., Tan X., Li, C.M., Hydrogen storage in Ni–B nanoalloy-doped 2D graphene, **Int. J. Hydrogen Energy**, 36, 12950–12954, (2011).
- [13] Barghi, S.H., Tsotsis T.T., Sahimi M., Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes, **Int. J. Hydrogen Energy**, 39, 1390–1397, (2014).
- [14] Chamoun, R., Demirci, U.B., Zaatar, Y., Houry, A., Miele, P., Co-aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu as shaped catalyst in NaBH<sub>4</sub> hydrolysis, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35, 6583-6591, (2010).
- [15] Demirci, S., Sunol, A.K., Sahiner, N., Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation, **Applied Catalysis B: Environmental**, 261, 118242, (2020).
- [16] Zhai, X., Zhu, C., Li Y., Zhang, Y., Duan, Z., Yang, X., Optimization for pectinase-assisted extraction of polysaccharides from pomegranate peel with chemical composition and antioxidant activity, **International Journal of Biological Macromolecules**, 109 244–253, (2018).



- [17] Zhao, L.Y., Dong, Y.H., Chen, G.T., Hu, Q.H., Extraction, purification, characterization and antitumor activity of polysaccharides from *Ganoderma lucidum*, **Carbohydr. Polym.**, 80, 783-789, (2010).
- [18] Zhao, B.T., Zhang, J., Guo, X., Wang, J.L., Microwave-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from *Lilium davidii* var. *unicolor* Salisb and its antioxidant activities evaluation, **Food Hydrocolloids**, 31, 346-356, (2013).
- [19] Ying, Z. Han, X., Li, J., Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves, **Food Chem.**, 127, 1273-1279, (2011).
- [20] Demjen, Z., Pukanszky, B., Nagy, Jr.J., Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene, **Polymer**, 40, 1763-1773, (1999).
- [21] Pang, A.L., Ismail, H., Tensile properties, water uptake and thermal properties of polypropylene/waste pulverized tire/kenaf (PP/WPT/KNF) composite, **BioResources**, 8(1), 806-817, (2013).
- [22] Saka, C., Kaya, M., Bekirogullari, M., Spirulina Platensis microalgae strain modified with phosphoric acid as a novel support material for CoB catalysts: Its application to hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 2872-2883, (2020).
- [23] Duman, F., Atelge, M.R., Kaya, M., Atabani, A.E., Kumar, G., Sahin, U., Unalan, S., A novel Microcystis aeruginosa supported manganese catalyst for hydrogen generation through methanolysis of sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 12755-12765, 2020.
- [24] Saka, C., Kaya, M., Bekirogullari, M., Spirulina microalgal strain as efficient a metal-free catalyst to generate hydrogen via methanolysis of sodium borohydride, **Int. J. Energy Res.** 44, 402-410, 2020.
- [25] Kaya, M., Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 12731- 12742, 2020.
- [26] Kaya, M., NiB loaded acetic acid treated microalgae strain (Spirulina Platensis) to use as a catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, 41, 20, 2549-2560, (2019).
- [27] Liang, J., Li, Y., Huang, Y., Yang, J., Tang, H., Wei, Z., Shen, K.P., Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co-B/Pd catalysts, **Int. J. Hydrogen Energy**, 33, 4048-4054, (2008).
- [28] Zhao, Y., Ning, N., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Y., Li, X., Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution on Co-Mo-Pd-B amorphous catalyst with efficient catalytic properties, **J. Power Sources**, 207, 120-126, 2012.

## Tekrarlanan işlerde algılanan zihinsel iş yükü

Demet GÖNEN OCAKTAN<sup>1\*</sup>, Aslan Deniz KARAOĞLAN<sup>1</sup>, Alper AKÇA<sup>2</sup>,  
Ali ORAL<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

<sup>2</sup>İŞBİR Elektrik Sanayi A.Ş., Balıkesir, Türkiye

<sup>3</sup>Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 16.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.07.2020

### Öz

Gün içerisinde gerçekleştirilen işlerin ağırlığı, tekrarlı ve sürekli olması çalışanları zorlamakta ve zamanla kas iskelet sistemi rahatsızlıklarına yol açabilmektedir. Endüstride genelde işin yaratacağı fiziksel etkileri önlemek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Ancak yapılan işlerin çalışanlara fiziksel etkilerinin yanında zihinsel etkileri de söz konusudur. Oluşabilecek performans ve verim kayıplarının önüne geçebilmek için hem fiziksel hem zihinsel iş yüklerini azaltacak iyileştirmelerin yapılması gereklidir. Bu çalışmada, alternatör üretiminde kullanılan stator sac kesim işlemi esnasında operatörlerin çalışma duruşları ve zihinsel iş yükü incelenmiştir. Alternatör üretim süreci emek yoğun gerçekleştirilen işlerden birisidir. Stator sac kesim işleminde, çalışma duruşu değerlendirildiğinde çalışanın fiziksel olarak çok fazla zorlanmadığı düşünülmektedir. Çalışma duruşunun ergonomik açıdan uygun olduğu düşünülse de gün içerisinde işin sürekli tekrarlanmasının çalışana fiziksel etkisinin yanında bıkkınlık, isteksizlik ve iş motivasyonu düşüklüğü gibi zihinsel etkilerinin de olabileceği düşünülmektedir. Yapılan işin çalışanda oluşturacağı zihinsel iş yükünü değerlendirmek için NASA-TLX yöntemi kullanılmıştır. Yöntemde önem ağırlıklarının belirlenmesinde ikili karşılaştırma süreci yer almaktadır. Bu süreçte belirsizlikler söz konusu olduğundan daha gerçekçi sonuçlar elde etmek üzere bulanık önceliklendirme metodu kullanılmıştır. Zihinsel işyükü boyutlarının ikili karşılaştırması sonucu elde edilen önem ağırlıklarının belirlenmesinde, iki akademisyen ve iki üretim yöneticisinin yer aldığı bir ekibin değerlendirmelerinden yararlanılmıştır. Böylece daha objektif sonuçlar ortaya konulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Tekrarlanan işler, NASA-TLX yöntemi, bulanık önceliklendirme metodu.

\* Demet GÖNEN OCAKTAN, dgonen@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-1997-6719>

Aslan Deniz KARAOĞLAN, deniz@balikesir.edu.tr; <https://orcid.org/0000-0002-3292-5919>

Alper AKÇA, tsr01@isbirelektrik.com.tr; <https://orcid.org/0000-0002-2729-2635>

Ali ORAL, alioral@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9144-3821>

## Mental workload perceived in repetitive works

### Abstract

*The weight of the work done during the day, and the repetition and continuity, force the employees and may cause musculoskeletal disorders in time. In the industry, studies generally are carried out in order to prevent the physical effects of the work. However, the work done has physical effects as well as mental effects to the employees. Improvements are needed to reduce both physical and mental workloads are required to prevent performance and efficiency losses that may occur. In this study, the working postures and mental workload of the operators during the stator sheet cutting process used in alternator production were examined. Alternator production process is one of the labor intensive works. In the stator sheet cutting process, when the working stance is evaluated, it is thought that the employee is not having too much physical difficulty. Although it is thought that the working posture is ergonomically appropriate, it is thought that continuous repetition of work during the day may have physical effects on the employee, as well as mental effects such as boredom, unwillingness and low motivation of work. NASA-TLX method was used to evaluate the mental workload of the work done in the employee. NASA-TLX method was used to evaluate the mental workload of the job done in the employee. The method involves a binary comparison process in determining the importance weights. Fuzzy prioritization method has been used to obtain more realistic results since uncertainties are involved in this process. The evaluations of a team composed of two academicians and two production managers were used to determine the importance weights obtained as a result of the pairwise comparison of mental workload dimensions. Thus, more objective results have been revealed.*

**Keywords:** Repeated works, NASA-TLX, fuzzy prioritization method.

### 1.Giriş

Gün içerisinde yapılan işler, aynı ya da benzer hareketlerin tekrarı ile gerçekleştiriliyorsa, bu işler tekrarlanan işler olarak tanımlanmakta ve insanlara hem fiziksel hem de zihinsel yük oluşturmaktadır. Çalışana etki eden yükün ağırlığı, yüke maruz kalma süresine ve sıklığına bağlı olarak değişen iş yükünün fiziksel güce bağlı olan kısmı *fiziksel iş yükü* ile ifade edilirken hesaplama, karar verme, hatırlama ve araştırma gibi zihinsel güce bağlı olan kısmı *zihinsel iş yükü* olarak ifade edilir. Hem fiziksel iş yükü hem de zihinsel iş yükü çalışanın sağlığını, performansını ve verimini, dolayısıyla da işin verimini etkiler [1-6].

Bir çalışanın kendisinden beklenen bir işi uzun süre yapabilmesini sağlayacak zihinsel iş yükü seviyesini belirlemek, fiziksel iş yükü seviyesini belirlemekten daha zordur. Fiziksel iş yükünü çalışılan saat, üretilen miktar gibi performans kriterleri ile ölçebilirken, zihinsel iş yükünü ölçebileceğimiz bir metrik bulunmamaktadır [4].

Zihinsel iş yükü, fizyolojik ölçüm, subjektif ölçüm ve görev ölçümleri ile belirlenebilmektedir. Subjektif ölçüm teknikleri esnek olması, fazla zaman gerektirmemesi, ucuz olması ve sonuçlardaki hassasiyeti nedeniyle tercih edilmektedir.

Subjektif ölçüm yöntemleri; Cooper-Harper Puanlama Ölçeği, Ardışık Karar Ölçütü, SWAT, Öznel İş Yükü Üstünlük Tekniği, Bedford Ölçütü, İş yükü profile, NASA İş Yükü İndeksi'dir. NASA-TLX yöntemi duyarlılık, seçicilik, güvenilirlik ve uygulama kolaylığı gibi özelliklerin tümünü içermektedir [4, 7].

Rahman ve Sen [8] yaptıkları çalışmada, tekrarlı hareketlerin iş tatmini, stres, performans ve sağlık üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. İşinden memnun çalışanların performansının yüksek, memnun olmayan çalışanların performansının düşük olduğunu göstermişlerdir. Weber [9], Ford Motor Şirketinin hareket yakalama teknolojisini kullanarak montaj işlemlerinin benzetimlerini yaptıklarını ve böylece sürekli tekrar eden hareketlerin ergonomik etkilerini tahmin ederek, fiziksel olarak daha az stresli işler tasarladıklarını belirtmiştir. Bommer ve Fendley [10], tekrarlı işlerin bulunduğu imalat süreçlerinde, çalışanların zihinsel iş yükü kullanımını ayarlayarak çalışan performansını ve karlılığı arttırmak için bir yapı ortaya koymuşlardır. Mehta ve Agnew [11], tekrarlayan omuz çalışması sırasında zihinsel iş yükünün kas yorgunluğu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Zihinsel iş yükünün kas yorgunluğunu olumsuz yönde etkilediğini ve aynı zamanda fiziksel iş yükü ile etkileşim içerisinde olduğu sonucuna varmışlardır. Yener ve ark. [6], çalışmalarında işçilerin fiziksel ve zihinsel zorlanmalarını en küçükmeyi aynı zamanda üretim miktarını en büyükmeyecek iş rotasyonunu belirlemeyi amaçlamışlardır. Zihinsel zorlanmayı hesaplarken NASA-TLX yönteminden yararlanmışlardır.

Riono ve ark. [12] yaptıkları çalışmada, gemi personelinin zihinsel iş yükünün ölçümü için NASA TLX yöntemini bulanık mantık ile birleştirerek kullanmışlardır. Elde edilecek sonuçlardan görev süresinin ayarlanmasını, performansın iyileştirilmesini ve iş riskini azaltmayı hedeflemişlerdir. Eraslan ve ark. [13] yaptıkları çalışmada, bir fakültede görev yapan akademisyen, idari ve teknik personelin zihinsel iş yükünü geliştirdikleri bir ölçek ile değerlendirmişlerdir. Zihinsel iş yükünü belirlemek üzere kullanılan subjektif yöntemlerde ikili karşılaştırma yaparken gerçekçi sonuç vermesi için Bulanık AHP yönteminden yararlanmışlardır. Can [14] yaptığı çalışmada endüstriyel bir yelken firmasında zihinsel iş yükünü belirlemek için NASA-TLX yöntemini sezgisel bulanık küme teorisi ile birleştirerek sezgisel bulanık TLX yöntemini kullanmıştır.

Bu çalışmada, fiziksel olarak çalışmanı zorlamayacağı düşünülen tekrarlı bir iş ele alınmıştır. İşin, yapılışı ve çalışma duruşu göz önünde bulundurulduğunda, ergonomik açıdan uygun olduğu düşünülse de tekrarlı ve sürekli olmasının yaratacağı zihinsel zorlanmanın ne düzeyde olacağı değerlendirilmek istenmiştir. Çalışmada zihinsel iş yükü ölçüm yöntemlerinden NASA-TLX yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin altı boyutunun öncelik ağırlıklarının belirlenmesinde bulanık önceliklendirme metodu kullanılarak belirsizliği ortadan kaldırıp, daha gerçekçi sonuçların elde edilmesi amaçlanmıştır.

## 2.Yöntem

### 2.1 NASA iş yükü indeksi

NASA-TLX yöntemi, iş yükü seviyesini zihinsel gereksinim, fiziksel gereksinim, zamansal gereksinim, performans, çaba, rahatsızlık seviyesi olmak üzere altı alt boyut ışığında ortaya koyan etkili bir yöntemdir. Bu boyutların kısa açıklamaları ve

değerlendirme aralıkları Tablo 1’de verilmiştir. Yöntemin hekimlerin [4, 15] ve hemşirelerin [16] zihinsel iş yüklerinin belirlenmesinde, üretim miktarını arttırmak üzere iş rotasyonu stratejisinin oluşturulmasında [6], gıda üretiminde çalışanlarda [17], engelli insanlar için teknoloji tabanlı yardımcı çözümlerde [18], artırılmış gerçeklik destekli öğrenme sistemi kullanarak katı geometrinin öğrenilmesinde [19], proje uzmanı seçiminde [20] ve E-ticaret sektöründe [21] gibi birçok uygulama örnekleri vardır.

Tablo 1. NASA-TLX bilişsel yük değerlendirme boyutları [4,22].

Boyut	Değerlendirme Aralığı	Tanım
Zihinsel Gereksinim (MD:Mental Demand)	Düşük-Yüksek	Yapılan iş esnasında (anlama, kavrama, düşünme, arama, karar verme, hesaplama, hatırlama gibi faaliyetlere) ne kadar zihinsel aktiviteye ihtiyaç duyulduğu ve işin kolay mı zor mu? Sade mi karışık mı? olduğuna dair değerlendirme boyutu.
Fiziksel Gereksinim (PD:Physical Demand)	Düşük-Yüksek	Yapılan iş esnasında (itme, çekme, döndürme, kontrol etme, çalıştırma gibi faaliyetlerde) ne kadar fiziksel aktiviteye ihtiyaç duyulduğu ve işin kolay mı zor mu? yavaş mı hızlı mı? olduğuna dair değerlendirme boyutu
Zamansal Gereksinim (TD:Temporal Demand)	Düşük-Yüksek	Yapılan iş esnasında zaman baskısı hissedilip hissedilmediğine, ne kadar acele etmek zorunda kalındığına dair değerlendirme boyutu.
Performans (P: Performance)	İyi-Kötü	Kişinin tamamladığı işle ilgili kendi performansından ne kadar memnun kaldığına dair değerlendirme boyutu.
Çaba (E: Effort)	Düşük-Yüksek	İşi tamamlayana kadar zihinsel ve fiziksel olarak ne kadar çaba gösterildiğine dair değerlendirme boyutu.
Rahatsızlık Seviyesi (F: Frustration)	Düşük-Yüksek	İş esnasında ne kadar sinirli, güvensiz, isteksiz hissedildiğine dair değerlendirme boyutu.

NASA-TLX yönteminde ilk aşamada, altı alt boyutun yapılan işe etkisi; "0 (düşük)", ile "100 (yüksek)" arasında ölçülendirilir (Şekil 1). Bu değerler ağırlıklandırılmamış iş yükü değerleridir [15].



Şekil 1. İş yükü puanlama skalası.

Yöntemin zihinsel gereksinim boyutunda çalışanın işi yerine getirirken anlama, kavrama, karar verme gibi faaliyetleri değerlendirilirken, fiziksel gereksinim boyutunda ise işin "kolay mı-zor mu?" olduğu ve ne kadar fiziksel aktiviteye ihtiyaç duyulduğu belirlenmektedir. İş yerine getirilirken zaman kısıtının çalışma hızına ve çalışan psikolojisine etkisi değerlendirilmektedir. Aynı zamanda işin tamamlanma sürecinde çalışanın kendi performansını olumlu yada olumsuz olarak belirlemesi de performans olarak ortaya konulmaktadır. Çaba boyutunda, çalışanın iş ile ilgili zihinsel ve fiziksel olarak ne kadar çaba gösterdiği değerlendirilmektedir. Son boyut olan rahatsızlık seviyesi boyutunda ise çalışanın iş süresince isteksiz, sinirli, güvensiz hissetme durumları belirlenmektedir [6].

NASA-TLX'in ikinci aşaması altı alt boyutun kendi arasında ikili karşılaştırmasıdır (Tablo 2). Bu aşamada çalışan yaptığı görevde, hangi boyutun diğer boyuta göre daha önemli olduğunu ya da kendisini daha çok zorladığını belirlemektedir. Her bir boyutun karşılaştırıldığı boyuta göre baskın gelmesi sıklık olarak değerlendirilmekte ve sıklık

değer toplamı, toplam ikili karşılaştırma sayısına bölünerek her bir boyutun ağırlığı bulunmaktadır. En yüksek ağırlığa sahip boyut algılanan zihinsel iş yükünü en fazla etkisi olan boyuttur. Ağırlıklandırılmamış iş yükü değerleri, her bir boyutun ağırlığı ile çarpılarak, genel iş yükü indeksi (NASA-TLX) elde edilmektedir (Eş. 1).

Tablo 2. NASA-TLX ağırlıklandırma ölçeği.

Zihinsel Gereksinim	Fiziksel Gereksinim
Zamansal Gereksinim	Fiziksel Gereksinim
Performans	Zihinsel Gereksinim
Rahatsızlık Seviyesi	Zamansal Gereksinim
Efor	Performans
Zamansal Gereksinim	Performans
Efor	Zamansal Gereksinim
Fiziksel Gereksinim	Efor
Zihinsel Gereksinim	Zamansal Gereksinim
Rahatsızlık Seviyesi	Fiziksel Gereksinim
Efor	Zihinsel Gereksinim
Rahatsızlık Seviyesi	Zihinsel Gereksinim
Performans	Fiziksel Gereksinim
Rahatsızlık Seviyesi	Performans
Rahatsızlık Seviyesi	Efor

$$\text{Zihinsel İş Yükü} = MD \times WMD + PD \times WPD + TD \times WTD + P \times WP + E \times WE + F \times WF \quad (1)$$

Burada;

MD, PD, TD, P, E, F algılanan iş yükünün altı boyutunu

$W_x$ :  $x$  MD, PD, TD, P, E, F olmak üzere algılanan iş yükünün her bir boyutuna ilişkin baskın olma sıklığını göstermektedir [6, 22].

Elde edilen zihinsel iş yükünün seviyesi 0-20 aralığında ise "çok düşük", 21-40 aralığında ise "düşük", 41-59 aralığında ise "orta", 60-79 aralığında ise "yüksek" ve 80-100 aralığında ise "çok yüksek" olarak değerlendirilmektedir. Zihinsel iş yükünün yüksek olduğu çalışmalarda çalışanlara nasıl rahat ve konforlu bir çalışma ortamı yaratılabileceği düşünülmelidir [12].

Bulanık Önceliklendirme, klasik Analitik Hiyerarşi Prosesinin sözel ikili karşılaştırma matrislerindeki belirsizliği sayısallaştırarak en iyi sonucu belirleyen kriter ağırlıklarının bulunmasında kullanılmaktadır. Benzer bir yaklaşımla bu çalışmada NASA-TLX yönteminde alt boyutların ikişerli karşılaştırmalarındaki sözel belirsizliği sayısallaştırmak ve böylece en iyi sonucu belirleyen önem ağırlıklarının bulunması için Bulanık Önceliklendirme Metodundan yararlanılmıştır.

## 2.2 Bulanık önceliklendirme metodu (BÖM)

Bulanık önceliklendirme metodu (BÖM), amacın belirlendiği tanımlama aşaması, ikili karşılaştırmalar ile her bir kriterin ağırlıklarının belirlendiği analiz aşaması ve her kriterin önceliğinin belirlendiği karar aşamalarından oluşan bulanık analitik hiyerarşi prosesi (BAHP) yönteminin, ikinci aşamasında kriterlerin ağırlıklarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bulanık önceliklendirme metodunda, amacın ve

karar verme kriterlerinin belirlenmesinden sonra bulanık ikili karşılaştırma matrisleri oluşturulur ve karar kriterlerinin katsayıları matematiksel modelleme ile bulunur. Sonucun tutarlı olup olmadığına bakılarak karar verilir [23].

Bulanık önceliklendirme metodu Mikhailov ve Tsvetinov tarafından geliştirilmiştir ve alternatif hizmet sağlayıcıların değerlendirilmesinde [24], yeraltı mekanizasyon yöntemlerinin madende uygulanıp uygulanamayacağı değerlendirilmesinde [25], maden ocağında oluşabilecek tehlike ve riskleri önlemek amacıyla gerçekleştirilen FMEA (hata türleri ve etkileri analizi) çalışmasında [23], üniversite hastanesinde görev yapan hekimler üzerinde algılanan zihinsel iş yüklerinin değerlendirilebilmesinde [15] kullanılmıştır.

Bulanık önceliklendirme metodunda ikili karşılaştırma matrisleri (Eş. 2) bulanık mantık kurallarına göre oluşturulur. İki kriterin birbirlerine göre önem dereceleri belirlenirken bir alt sınır değeri ( $l_{ij}$ ), bir üst sınır değeri ( $u_{ij}$ ) ve bir de gerçekleşme olasılığı yüksek değer ( $m_{ij}$ ) belirlenir. Burada  $w_i$ : i. kriterin önem katsayısını ifade etmektedir.

$$D = \begin{bmatrix} \frac{w_1}{w_2} & \dots & \frac{w_1}{w_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{w_n}{w_1} & \dots & \frac{w_n}{w_n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & (l_{12}, m_{12}, u_{12}) \dots & (l_{1n}, m_{1n}, u_{1n}) \\ (l_{21}, m_{21}, u_{21}) & 1 & (l_{2n}, m_{2n}, u_{2n}) \\ (l_{n1}, m_{n1}, u_{n1}) & (l_{n2}, m_{n2}, u_{n2}) & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Karşılaştırmalarda Saaty'nin 9'lu ölçeği kullanılır. İkili karşılaştırma matrisi oluşturulduktan sonra BÖM ile karar verme kriterlerinin önem katsayıları bulanık ölçek (Tablo 3) kullanılarak bulunur [13]. Bulanık mantık kurallarına göre yapılan ikili karşılaştırmalarda, değerler aralıklarla verildiği için hata olasılığı azalacak ve daha doğru sonuçlara ulaşılabilecektir [23].

Tablo 3. İkili karşılaştırma için bulanık ölçek.

Ölçek değeri	Bulanık sayı eşdeğeri
1	1, 1, 1
3	2/3, 1, 3/2
5	3/2, 2, 5/2
7	5/2, 3, 7/2
9	7/2, 4, 9/2

İkili karşılaştırmalarda Chang (1996) tarafından geliştirilen derece analizi yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk olarak, karşılaştırma matrisinde her bir satırın bulanık toplamı (Eş. 3) ve daha sonra her bir sütunun toplamı bulunur (Eş. 4). Satır toplamları normalize edilir (Eş. 5).

$$\sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = (\sum_{j=1}^m l_j, \sum_{j=1}^m m_j, \sum_{j=1}^m u_j) \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = (\sum_{i=1}^n l_i, \sum_{i=1}^n m_i, \sum_{i=1}^n u_i) \quad (4)$$

$$S_i = \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \times \left[ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (5)$$

Normalizasyonun ardından olabilirlik dereceleri (Eş. 6) hesaplanır ve diğer satırlar ile karşılaştırılarak minimum değer alınır (Eş. 7). Bu değerlerin birleştirilmesi ile ağırlık vektörü elde edilir (Eş. 8).

$$V(S_2 \geq S_1) = \mu_{M_2}(d) = \left\{ \begin{array}{l} 1, m_2 \geq m_1 \\ 0, l_1 \geq u_2 \\ \frac{l_1 - u_2}{(m_2 - u_2) - (m_1 - l_1)}, \text{ diğ}er \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$d'(A_i) = \min V(S_i \geq S_k) \quad (7)$$

$$W' = (d'(A_1), d'(A_2), \dots, d'(A_n))^T \quad (8)$$

Ağırlık vektörü Eş. 9 kullanılarak normalize edilir ve karar elemanlarına ait önem dereceleri bulunur [26].

$$W = (d(A_1), d(A_2), \dots, d(A_n))^T \quad (9)$$

### 3. Uygulama

Çalışma Balıkesir ilinde bulunan jeneratör ve alternatör üretimini gerçekleştiren İŞBİR Elektrik Sanayi A.Ş.'de yapılmıştır. Firmada alternatör üretim süreci değerlendirilmiş ve alternatörü oluşturan önemli parçalardan birisi olan stator için sac kesim işlemi ve bu işlemi gerçekleştiren operatörün çalışma duruşları ergonomik açıdan gözlenmiştir (Şekil 2). Bu işlem çalışan tarafından manuel olarak gerçekleştirilmekte ve sırasıyla kesilecek sacın alınıp prese yerleştirilmesi ve kesim işleminden sonra sacın alınıp paletin üzerine konulması işlemlerinden oluşmaktadır. Stator sac kesim işlemi esnasında; çalışan oturarak çalışmaktadır. Sandalye ve tezgah yüksekliği ergonomik standartlar açısından uygundur. Kullanılan pres, teknoloji açısından eski olduğu için sesli çalışmaktadır ve ses seviyesi 103 dBA'dır. Çalışan, kişisel koruyucu olarak kulaklık takmaktadır. Çalışan, sacın prese yerleştirilmesi ve presten alınıp palete dizilmesi esnasında dönme hareketini kısmen sandalyede dönerek kısmen de vücudunu hafif burarak yapmaktadır. Yapılan iş ilk bakıldığında çalışana fiziksel olarak zorlamayacak bir iş olarak değerlendirilmektedir. Ancak işin sürekli ve tekrarlı olduğu dikkate alındığında çalışana fiziksel olarak çok fazla olmasa da zorlayacaktır. Fiziksel olarak çok fazla zorlanma yaratmayacağı değerlendirilen ancak; sürekli ve tekrarlı olarak, aynı zamanda sesli bir ortamda gerçekleştirilen bu işlemin çalışana zihinsel olarak zorlayacağı düşünülmüştür. Çalışanda oluşacak zihinsel iş yükünü belirlemek üzere NASA-TLX yöntemi kullanılmıştır.





Şekil 2. Stator sac kesim işlem süreci.

Çalışana yöntemin ilk aşamasını oluşturan altı boyut açıklanmıştır. Yaptığı işte ne kadar zihinsel aktiviteye ve fiziksel aktiviteye ihtiyaç duyduğu, zaman baskısı hissedip hissetmediği, performansından ne kadar memnun kaldığı, zihinsel ve fiziksel olarak ne kadar çaba gösterdiği ve sınırlı, güvensiz, isteksiz hissedip hissetmediğini 0 (düşük) ile 100 (yüksek) arasında puanlaması istenmiştir. Çalışanın altı boyut için puanlaması Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Çalışanın zihinsel iş yükü faktör puanları.

	Stator Sac Kesim Operatörü
Zihinsel Talep	70
Fiziksel Talep	85
Zamansal Talep	70
Performans	75
Çaba/Efor	75
Rahatsızlık Seviyesi	30

Tablo 4'e bakıldığında, verilen puanların bazı boyutlar için biraz yüksek/düşük olduğu düşünülmüştür. Bunun nedeni olarak, insanların kendi yaptıkları işleri diğer işlerden önemli görmeleri ve işlerini yerine getirirken en çok kendilerinin zorlandıklarını ve emek harcadıklarını düşünmeleri olabileceğine karar verilmiştir. Objektif bir değerlendirme sağlayabilmek amacıyla zihinsel iş yükü hesaplanırken NASA-TLX yönteminde ikili karşılaştırmalar için, iki akademisyen ve iki üretim yöneticisinin değerlendirmeleri alınmıştır. Akademisyen ve üretim yöneticilerine ait ikili karşılaştırma matrisleri en çok tekrarlanan puanlar dikkate alınarak birleştirilmiştir. İkili karşılaştırma matrisinin (Eşitlik 2) oluşturulmasında, kriterlerin birbirlerine göre üstünlükleri belirlenirken Bulanık AHP yöntemi kullanılmıştır. Uzman ekip tarafından oluşturulan ikili karşılaştırma matrisi üçgenel üyelik fonksiyonu (Tablo 3) ile bulanıklaştırılmış ve Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Bulanık ikili karşılaştırma matrisi.

	Zihinsel	Fiziksel	Zamansal	Performans	Çaba/Efor	Rahatsızlık
Zihinsel Talep	1, 1, 1	2/7, 1/3, 2/5	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	2/5, 1/2, 2/3
Fiziksel Talep	5/2, 3, 7/2	1, 1, 1	3/2, 2, 5/2	3/2, 2, 5/2	3/2, 2, 5/2	2/3, 1, 3/2
Zamansal Talep	2/3, 1, 3/2	2/5, 1/2, 2/3	1, 1, 1	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2
Performans	2/3, 1, 3/2	2/5, 1/2, 2/3	2/3, 1, 3/2	1, 1, 1	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2
Çaba/Efor	2/3, 1, 3/2	2/5, 1/2, 2/3	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	1, 1, 1	2/5, 1/2, 2/3
Rahatsızlık Seviyesi	3/2, 2, 5/2	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	2/3, 1, 3/2	3/2, 2, 5/2	1, 1, 1

Yöntemde ağırlıkların belirlenmesi aşamasında bulanık önceliklendirme yönteminden yararlanılmıştır.

İlk aşamada, Tablo 5'de elde edilen bulanık ikili karşılaştırma matrisinde yer alan her bir satırın bulanık toplamı hesaplanır (Örneğin, zihinsel boyut için  $= 1+2/7+2/3+2/3+2/3+2/5 = 3.69$ ). Bulanık satır toplamlarından sonra her bir sütunun toplamı bulunur ( $\sum l = 3.69 + 8.67 + 4.07 + 4.07 + 3.80 + .6.00 = 30.30$ ). Satır toplamları normalize edilir.

$$\begin{aligned}
S_{\text{Zihinsel}} &= (3.69; 4.83; 6.57) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.069; 0.121; 0.216) \\
S_{\text{Fiziksel}} &= (8.67; 11.00; 13.50) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.164; 0.276; 0.445) \\
S_{\text{Zamansal}} &= (4.07; 5.50; 7.67) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.077; 0.138; 0.253) \\
S_{\text{Performans}} &= (4.07; 5.50; 7.67) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.077; 0.138; 0.253) \\
S_{\text{Çaba/Efor}} &= (3.80; 5.00; 6.83) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.072; 0.125; 0.225) \\
S_{\text{Rahatsızlık}} &= (6.00; 8.00; 10.50) \times (1/52.73; 1/39.83; 1/30.30) = (0.113; 0.200; 0.346)
\end{aligned}$$

ve normalizasyon işleminin ardından olabilirlik dereceleri hesaplanır.

$$\begin{aligned}
V(SZ \geq SF) &= 0.255 & V(SZ \geq SZa) &= 0.892 & V(SZ \geq SP) &= 0.892 & V(SZ \geq Sç) &= 0.967 & V(SZ \geq SR) &= 0.563 \\
V(SF \geq SZ) &= 1.000 & V(SF \geq SZa) &= 0.392 & V(SF \geq SP) &= 1.000 & V(SF \geq Sç) &= 1.000 & V(SF \geq SR) &= 1.000 \\
V(SZa \geq SZ) &= 1.000 & V(SZa \geq SF) &= 0.392 & V(SZa \geq SP) &= 1.000 & V(SZa \geq Sç) &= 1.000 & V(SZa \geq SR) &= 0.688 \\
V(SP \geq SZ) &= 1.000 & V(SP \geq SF) &= 0.292 & V(SP \geq SZa) &= 1.000 & V(SP \geq Sç) &= 1.000 & V(SP \geq SR) &= 0.688 \\
V(Sç \geq SZ) &= 1.000 & V(Sç \geq SF) &= 0.292 & V(Sç \geq SZa) &= 0.925 & V(Sç \geq SP) &= 0.925 & V(Sç \geq SR) &= 0.599 \\
V(SR \geq SZ) &= 1.000 & V(SR \geq SF) &= 0.709 & V(SR \geq SZa) &= 1.000 & V(SR \geq SP) &= 1.000 & V(SR \geq Sç) &= 1.000
\end{aligned}$$

Hesaplanan olabilirlik derecelerine göre elde edilen matriste, satırların en küçük değeri alınarak ağırlık vektörü elde edilir.

$$W' = (0.255; 1; 0.392; 0.392; 0.292; 0.709)$$

Son aşamada ağırlık vektörü normalize edilir ve altı boyutun önem ağırlıkları belirlenir.

$$W = (0.08; 0.33; 0.13; 0.13; 0.10; 0.23)$$

$$NASA-TLX-BÖM = 70 \times (0.08) + 85 \times (0.33) + 70 \times (0.13) + 75 \times (0.13) + 75 \times (0.10) + 30 \times (0.23) = 66.73$$

Ekip tarafından belirlenen önem ağırlıklarına ve çalışan tarafından belirlenen faktör puanlarına göre, stator sac kesim operatörünün zihinsel iş yükü %66.73 olarak hesaplanmıştır. Çalışanın üzerindeki zihinsel iş yükü “Yüksek” tir. Zihinsel iş yükünü en fazla “fiziksel gereksinim” ve “rahatsızlık seviyesi” nin etkilediği görülmektedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma, İŞBİR Elektrik Sanayi ve A.Ş.'nin üretim süreçlerinde iyileştirmeler yapmak üzere, çalışan üzerinde oluşan zihinsel iş yükünün belirlenmesi ve risk oluşturabilecek işlerin ve iş ortamlarının yeniden düzenlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Üretim süreçleri değerlendirilerek belirlenen stator sac kesim işinin yapılışı ve çalışanın çalışma esnasındaki çalışma duruşu, ergonomik açıdan uygun görülmüş ve fiziksel açıdan çalışana çok fazla zorlamayacağı düşünülen bu işin, çalışanda zihinsel yük oluşturup oluşturmayacağı araştırılmıştır. İşin seçilme nedenlerinden bir diğeri de mesai saati süresince tekrarlanmasıdır. Tekrarlanan iş olması nedeniyle çalışanda ileride kas iskelet sistemi rahatsızlığı oluşturma ihtimali verilen yeterli sayıdaki molalarla önlenmeye çalışılmıştır. Ancak gün boyu aynı işlemin tekrarlanması çalışanda yorgunluk ve monotonluk nedeniyle isteksizlik yaratabilmektedir.

Çalışanda algılanan zihinsel iş yükünü belirlemek için, NASA-TLX yönteminden yararlanılmıştır. Çalışandan yaptığı işi düşünerek yöntemde yer alan altı boyutu değerlendirmesi istenmiştir. Zihinsel iş yükü değerlendirilirken boyutlar arasında yapılan ikili karşılaştırmalar sonucu elde edilen önem ağırlıklarının belirlenmesi aşamasında uzman görüşleri alınmış ve karşılaştırma işleminde bulanık önceliklendirme metodu kullanılmıştır. NASA-TLX-BÖM sonucunda zihinsel iş yükünü en fazla “fiziksel gereksinim” in ve “rahatsızlık seviyesi” in, en az da “zihinsel gereksinim” in etkilediği sonucuna varılmıştır. Fiziksel gereksinimin yüksek bulunmasının nedeni, çalışanın sacı alıp makineye yerleştirilmesi, makineyi çalıştırması, makineyi durdurup, sacı alıp tezgaha koyması gibi faaliyetlerin gün boyu tekrarlanması ve bu işlemler esnasında sürekli oturması, hareketsiz kalmasıdır. Rahatsızlık seviyesinin yüksek bulunmasının nedeni olarak, işin yapılması sürecinde tekrarlı olması nedeniyle bıkkınlık, isteksizlik ve belli bir miktarda sac kesmeye çalışmasının yaratacağı gerginlik vb. gibi faktörlerin olacağı düşünülmektedir. Stator kesim işlemi anlama, kavrama, düşünme, arama, karar verme, hesaplama, hatırlama gibi faaliyetleri çok fazla içermediği için zihinsel gereksinim en az etkileyen faktör olarak bulunmuştur.

Çalışanda oluşan zihinsel iş yükünü ve az da olsa fiziksel iş yükünü ortadan kaldırabilmek amacıyla; stator sac kesim işleminin öncesinde ve sonrasında emek yoğun gerçekleştirilen rotor ve rondel sac kesim işlemlerinin de gerçekleştirileceği bir makinenin tasarımının yapılması önerilmiştir. Tasarım çalışmaları devam etmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesini mümkün kılan İŞBİR Elektrik Sanayi A.Ş.'ye teşekkür ederiz. Ayrıca katkılarından dolayı Öznur ALKAN'a teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- [1] Atik, E. ve Akoğlan, M. K., İş Yükü Algısı ve İş Yükünün İnsan Kaynakları Yönetiminde Kullanımı: Eskişehir’de Otel İşletmeleri Örneği, **Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 16, 5, 341–366, (2016).

- [2] Çetinkaya, F. ve Baykent, G., İşyeri Çalışma Ortamı Koşullarının Ergonomik Yönden İncelenmesi (Örnek: Şekerleme Firması), **Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa Bilimleri Dergisi**, 1, 1, 15-31, (2017).
- [3] Dağdeviren, M., Eraslan, E. ve Kurt, M., Çalışanların Toplam İş Yükü Seviyelerinin Belirlenmesine Yönelik Bir Model Ve Uygulaması, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, 20, 4, 517-525, (2005).
- [4] Kılıç, E. D., Acil Servis Hekimlerinin NASA-RTLX Yöntemi İle Zihinsel İş Yüklerinin Değerlendirilmesi: Bir Uygulama Çalışması, **Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi**, 30, 3, 645-662, (2016).
- [5] Ordukaya, H., Fiziksel İş Yükü ve Ergonomi, **Anahtar Dergisi**, 273-274, 42-47, (2011).
- [6] Yener, Y., Can, G. F. ve Toktaş P., Fiziksel Zorlanma ve Algılanan İş Yükü Düzeylerini Dikkate Alan Bir İş Rotasyonu Önerisi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 27, 1, 8-18, (2019).
- [7] Yağmuroğlu, Z., Günaydın, H.M. ve Kale, S., İş Gereksinim Analizi Yönteminin İş Güvenliği Bağlamında İncelenmesi, **3. İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu**, 195-200, Çanakkale, (2011).
- [8] Rahman, M. ve Sen, A. K., Effect of job satisfaction on stress, performance and health in self-paced repetitive work, **International Archives Occupational Environmental Health**, 59, 2, 115-121, (1987).
- [9] Weber, A., Ergonomics: Ford Simulates, (2008) <https://www.assemblymag.com/articles/86145-ergonomics-ford-simulates>, (07.01.2020)
- [10] Bommer, S. C. ve Fendley, M., A theoretical framework for evaluating mental workload resources in human systems design for manufacturing operations, **International Journal of Industrial Ergonomics**, 63, 7-17, (2018).
- [11] Mehta, R. K. ve Agnew, M. J., Effects of physical and mental demands on shoulder muscle fatigue, **Work**, 41, 2897-2901, (2012).
- [12] Riono, Suparno ve Bando, A., Analysis of Mental Workload With Integrating Nasa TLX and Fuzzy Method, **International Journal of ASRO**, 1, 1, 37-45, (2018).
- [13] Eraslan, E., Can, G. F. ve Atalay, K. D., Mental Workload Assessment Using A Fuzzy Multi-Criteria Method, **Tehnički vjesnik**, 23, 3, 667-674, (2016).
- [14] Can, G.F., Intuitionistic Fuzzy TLX (IF-TLX): Implementation Of Intuitionistic Fuzzy Set Theory For Evaluating Subjective Workload, **Journal of Turkish Operations Management**, 2, 1, 79-90, (2018).
- [15] Emeç, Ş. ve Akkaya, G., Sağlık Sektöründe Zihinsel İş Yükü Değerlendirmesi Ve Bir Uygulama, **Ergonomi**, 1, 3, 156-162, (2018).
- [16] Karadağ, M., Cankul, İ. H., Hemşirelerde Zihinsel İş Yükü Değerlendirmesi, **Anadolu Hemşirelik ve Sağlık Bilimleri Dergisi**, 18, 1, 26-34, (2015).
- [17] Mamak, E. B. E. ve Can, G. F., Algılanan İş Yükü ve Çalışma Duruşları Dikkate Alınarak Operatörlerin Ergonomik Risk Düzeylerinin Çok Kriterli Karar Verme Yaklaşımı İle Değerlendirilmesi, **Ergonomi**, 1, 2, 77-91, (2018).
- [18] Riccio, A., Leotta, F., Bianchi, L., Aloise, F., Zickler, C., Hoogerwerf, E-J., Kübler, A., Mattia, D. ve Cincotti, F., Workload measurement in a communication application operated through a P300-based brain-computer interface, **Journal of Neural Engineering**, 8, 2, 37-46, (2011).

- [19] Lin, H. C. K., Chen, M. C. ve Chang, C. K., Assessing the effectiveness of learning solid geometry by using an augmented reality-assisted learning system, **Journal Interactive Learning Environments**, 23, 6, 1-12, (2013).
- [20] Şeker, A., Using Outputs of NASA-TLX for Building a Mental Workload Expert System, **Gazi University Journal of Science**, 27, 4, 1131-1142, (2014).
- [21] Soenandi, I. A., Christy, L. ve Ginting, M., Work Performance Measurement of Data Entry Employees in E-Commerce Industry Based on Mental Workload Value, **Computer, Mathematics and Engineering Applications**, 10, 2, 67-73, (2019).
- [22] Mouzé-Amady, M., Raufaste, E., Prade, H. ve Meyer, J.-P., Fuzzy-TLX: using fuzzy integrals for evaluating human mental workload with NASA-Task Load index in laboratory and field studies, **Ergonomics**, 56, 5, 752-763, (2013).
- [23] Özfirat, P. M., Bulanık Önceliklendirme Metodu Ve Hata Türü Ve Etkileri Analizini Birleştiren Yeni Bir Risk Analizi Yöntemi, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, 29, 4, 755-768, (2014).
- [24] Mikhailov, L. ve Tsvetinov, P., Evaluation of services using a fuzzy analytic hierarchy process, **Applied Soft Computing**, 5, 1, 23–33, (2004).
- [25] Özfirat, M. K., A Fuzzy Method for Selecting Underground Coal Mining Method Considering Mechanization Criteria, **Journal of Mining Science**, 48, 3, 533-544, (2012).
- [26] Ülker, S. N., İnsan Kaynaklarında Bulanık AHP Destekli Yetenek Yönetimi İle Liderlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2019).

# Assessment of antioxidant properties and *in-vitro* bioaccessibility of some pomegranate products

**Bige İNCEDAYI\***

Bursa Uludag University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Görükle, Bursa

Geliş Tarihi (Received Date): 17.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 30.09.2020

## Abstract

*In this research, pomegranate molasses, pomegranate sour sauces and pomegranate jams were evaluated in terms of some physicochemical properties including hydroxymethylfurfural, total phenolic content, antioxidant capacity and bioaccessibility. While ascorbic acid of these products ranged between 0.89-19.78 mg 100g<sup>-1</sup>, total phenolic contents changed between 31.40-2061.10 mg gallic acid equivalent 100g<sup>-1</sup>. Antioxidant capacities of the products were determined as 34.01-2377.52 mg trolox equivalent 100g<sup>-1</sup> with DPPH assay and 18.9-6439.0 mg trolox equivalent 100g<sup>-1</sup> with CUPRAC assay. The bioaccessibilities regarding phenolic substance and antioxidant capacity after simulated gastrointestinal digestion ranged between 74-247% and 53-213%, respectively. High HMF levels, which were reflected on color and sensory features, have indicated the necessity of improving the production and storage conditions. On the other hand, the highest ascorbic acid, total phenolic content and antioxidant capacity of pomegranate molasses and the bioaccessibility of pomegranate jams in terms of antioxidants showed the importance of consumption of these products in the daily diet. So, this study can be regarded as a case surveillance study that can be used by producers, nutritionals and authorities to make assessments on manufacturing conditions, consumer health and nutrition.*

**Keywords:** Pomegranate, antioxidant capacity, polyphenols, HMF, bioaccessibility.

## Bazı nar ürünlerinin antioksidan özellikler ve *in-vitro* biyoerişilebilirlik açısından değerlendirilmesi

### Öz

*Bu çalışmada, nar ekşisi, nar ekşili sos ve nar reçelleri hidrokümetilfurfural, toplam fenolik madde, antioksidan kapasite ve biyoerişilebilirliği de kapsayacak şekilde bazı*

\* Bige İNCEDAYI, bige@uludag.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-6128-7453>

*fizikokimyasal özellikler yönünden değerlendirilmiştir. Ürünlerin askorbik asit içeriği 0.89-19.78 mg 100g<sup>-1</sup> arasında değişirken, toplam fenolik madde miktarları 31.40-2061.10 mg gallik asit eşdeğeri 100g<sup>-1</sup> arasında saptanmıştır. Ürünlerin antioksidan kapasiteleri DPPH yöntemi ile 34.01-2377.52 mg troloks eşdeğeri 100g<sup>-1</sup>; CUPRAC metodu ile 18.9-6439.0 mg troloks eşdeğeri 100g<sup>-1</sup> arasında belirlenmiştir. Simüle edilmiş gastrointestinal sindirim sonrası fenolik madde ve antioksidan kapasiteye ilişkin biyoerişilebilirlik değerleri sırasıyla %74-247 ve %53-213 arasında değişim göstermiştir. Renk sonuçları ve duyuşal özelliklere yansıyan yüksek HMF seviyeleri, üretim ve depolama koşullarının iyileştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. Diğer taraftan, nar ekşilerinin yüksek askorbik asit, toplam fenolik madde içeriği ile antioksidan kapasitesi; nar reçellerinin ise antioksidanlar açısından yüksek biyoerişilebilirliğe sahip olması, bu ürünlerin günlük diyetle tüketiminin önemini göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışma üreticiler, beslenme uzmanları ve diğer otoriteler tarafından üretim koşulları, tüketici sağlığı ve beslenme ile ilgili değerlendirmelerde kullanılacak bir durum tespit çalışması olarak değerlendirilebilir.*

**Anahtar kelimeler:** Nar, antioksidan kapasite, polifenoller, HMF, biyoerişilebilirlik.

## 1. Introduction

The pomegranate belongs to the genus *Punica* of the *Punicaceae* family and the most important species is *Punica granatum* L. [1]. The bioactive compounds of this fruit (punicalagin, ellagic acid, gallic acid, ellagitannins, and gallotannins) exhibit functional and therapeutic properties such as antioxidant, antiviral, anticancer, antibacterial, antidiabetic, antineoplastic, antihyperlipidemic and play a role in the prevention of many diseases [2, 3].

Recent studies showed a higher antioxidant activity of pomegranate juice than red wine and grape, apple, blackberry, cornelian cherry, blueberry juices regarding its high phenolic content [4, 5]. So the edible portion of this favorite fruit can be consumed fresh or processed into different products with a long shelf life such as jam, juice, molasses, sour sauces, leather or wine. It is also used as a sweetener or colorant in food formulations [6].

Sour pomegranate varieties (with 2-3 pH), which cannot be consumed as tableware, are pressed, clarified, then concentrated to minimum 68 brix for pomegranate molasses production [7]. This is a product with high nutritional value and contains at a significant level of minerals (K, P, Mg, Ca) and phenolics [8]. Pomegranate sour sauce dissimilarly contains pomegranate syrup, water, pomegranate aroma, acidity regulator (citric acid), colorant and preservative [9]. Pomegranate jam is a kind of another product obtained by adding some sugar, pectin, citric acid on the arils and concentrating to a certain level of brix. Pomegranate jam, pomegranate molasses and pomegranate sour sauce are concentrated products that are subjected to long term heat treatment during their production. As well as commercial production, adulterations can be made to these products with inappropriate production and storage conditions. In this sense, it is important to carry out studies on checking the composition of pomegranate products.

Recent studies have mainly focused on the composition of pomegranate juice, pomegranate molasses, clarification of pomegranate juice, pomegranate juice powder

production, bioactive components of pomegranate arils, peel and seed oil [10-12]. There is a limited number of studies on pomegranate products and their bioactive potentials [13, 14]. In addition, there is not enough research in the literature about the changes in the functional properties of pomegranate products in gastro-intestinal track. There are some studies on the bioavailability of only ellagic acid found in the pomegranate [15]. In this study, it is aimed to assess some physicochemical and biochemical properties of pomegranate products belonging to different commercial brands. The ascorbic acid, hydroxymethylfurfural, antioxidant capacity, total phenolic content of these products were analyzed within this scope. In order to evaluate the functional aspects, the bioaccessibilities of phenolic content and antioxidants after *in-vitro* gastrointestinal (GI) digestion were also determined. It is thought that this research will give an information about the reliability of these products and provide up-to date data for further studies.

## 2. Materials and method

In this study, commercially available pomegranate molasses (PM), pomegranate sauces (PS) and pomegranate jams (PJ) with two different brands (encoded as 1 and 2) were used with three replications. Attention was paid to the purchase products with closer production dates.

### 2.1. Chemicals

All reagents were in analytical grade. TPTZ (2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine) and bile salts were purchased from Fluka (Switzerland). Trolox ((±)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), neocuproine (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), DPPH (2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl), methanol, sodium carbonate, gallic acid, oxalic acid, sodium bicarbonate and sodium hydroxide were obtained from Sigma Aldrich (MO, Germany). Pepsin, pancreatin, Folin-Ciocalteu reagent, 2,6 dichlorophenol indophenol, copper (II) chloride, ammonium acetate and hydrochloric acid were supplied from Merck (Darmstadt, Germany).

### 2.2. Physicochemical analysis

The pH values of pomegranate products were measured with Sartorius Basic PB-11 model pH meter [16] and the amount of water-soluble dry matter (WSDM) content (brinx) were determined with RA-500 KEM model refractometer [17]. Total acidity was analyzed by potentiometric method in diluted samples [18]. The color of the samples (*L*, *a*, *b*, *Chroma*, *hue angle*) were measured with CR Konica Minolta CR-5 model device [19]. Ascorbic acid content was determined by Shimadzu UV 1208 spectrophotometer by using 2,6, dichlorophenolindophenol dye solution [20]. In HMF analysis, the absorbance of the red color formed by the reaction of clarified samples with p-toluidine and barbituric acid was determined at the wavelength of 550 nm [21].

### 2.3. Total phenolic content

Total phenolic content was determined using Folin-Ciocalteu reagent. The products were diluted with pure water at a certain concentration to obtain absorbance in the range of the calibration curve. Then, 1 mL of Folin-Ciocalteu reagent (1:3) was added to 1 mL of diluted sample, and after 5 minutes, 2 mL of 35% saturated sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) was added to the mixture. In the final stage, 2 mL of distilled water was added and the test tubes were vortexed (Vortex Mixer Classic, Velp Scientifica, Italia). The mixture was allowed to stand for 30 min in the dark and blue color formed is measured at 700 nm



against the control sample. Results were expressed as milligram gallic acid equivalents (GAE) 100g<sup>-1</sup> WSDM [22].

#### 2.4. Antioxidant Capacity

The antioxidant capacity (AC) of pomegranate products was measured by DPPH assay (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) [23] and CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) method [24]. According to the literature, both of these methods were used to determine the AC of pomegranate, so these methods were chosen.

In DPPH method, diluted pomegranate products were mixed with DPPH radical ( $6 \times 10^5$  M) and the reaction mixture was allowed to stand for 30 min at 25°C in the dark. Absorbance of the reduced radical and control sample was measured at 515 nm using methanol as a blank. Antioxidant capacity was expressed as the percentage inhibition of DPPH radical and determined by the following equation [25];

$$AC (\%) = \frac{Abs\ control - Abs\ sample}{Abs\ control} \times 100 \quad (1)$$

A trolox calibration curve ( $R^2=0.9951$ ) was obtained by measuring the reduction in the absorbance of DPPH solution in the presence of different concentrations of trolox (10-100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). The results as mg trolox equivalent (TE) 100g<sup>-1</sup> of WSDM were calculated using this curve.

Estimation of cupric ion reducing antioxidant capacity was achieved based on the method of Apak et al. [26]. 3 mL of CUPRAC solution [1 mL of  $1 \times 10^{-2}$  M copper (II) chloride + 1 mL of  $7.5 \times 10^{-3}$  M neocuproine + 1 mL of 1 M ammonium acetate] was added to 1 mL diluted sample. Then final absorbance of green color was measured at 450 nm after waiting 30 min in the dark. Calculation of antioxidant capacity was done as mg trolox equivalents (TE) 100g<sup>-1</sup> of WSDM by using calibration curve ( $R^2=0.9978$ ).

#### 2.5. In-vitro digestion procedure

An *in-vitro* digestion enzymatic extraction method, slightly modified version of the one described by Vitali et al. [27], that mimics the conditions in the GI tract was used to measure the bioaccessibility of antioxidants and total phenolics. The simulation of GI conditions using commercial digestive enzymes (pepsin and pancreatin) is a widely used method for specifying the potential availability of bioactives. Briefly, 10 mL of distilled water and 0.5 mL of pepsin (20 g L<sup>-1</sup> in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl) were added to 0.5 g of sample, pH was adjusted to 2 using 5 mol L<sup>-1</sup> HCl and sample was incubated at 37 °C in a shaking water bath (Memmert WNB 22 model) for 1 h. Simulation of gastric digestion was stopped by the addition of 1 M NaHCO<sub>3</sub> (to adjust pH to 7.2). 2.5 mL of bile/pancreatin solution (2 g L<sup>-1</sup> of pancreatin and 12 g L<sup>-1</sup> of bile salt in 0.1 M NaHCO<sub>3</sub>) and 2.5 mL of NaCl/KCl (120 mmol L<sup>-1</sup> NaCl and 5 mmol L<sup>-1</sup> KCl) were added to the samples and simulation of intestinal digestion was conducted for the following 2 h at 37 °C. Samples were centrifuged (Sigma 3K30 model) at 3500 rpm for 10 min and the supernatant was used for the analysis. After gastric and intestinal digestion, digested samples were used to determine the bioaccessibility of antioxidants and phenolics as described above. *In-vitro* bioaccessibility was calculated as the percentage of antioxidant capacity and total phenolics of digested and undigested concentrations.

### 2.6. Sensory analysis

The products were evaluated based on color, odor, appearance, consistency, taste and flavor by a panel comprising 10 panelists. The evaluation was done using 5-point structured scales, 5 being the best and 1 the worst quality [28]. The results were interpreted on average scores.

### 2.7. Statistical analysis

The experiment was conducted in a completely randomized design with three replications. The results were statistically evaluated by one-way analysis of variance (ANOVA) using the JMP software package version 7.0.1 (SAS Institute Inc. NC, 27513). When significant differences were found ( $p < 0.05$ ), the Least Significant Difference (LSD) test was used to determine the differences among means.

## 3. Results and discussion

The highest pH values and so the lowest total acidity levels were seen in jams as seen in Table 1. According to Turkish Standardization Institute (TS 4953) PM standard, the total acidity and brix values of PM is at least 7.5% and 68%, respectively [29]. While the brix values of the samples were in accordance with the standard, the total acidity of the PM 2 sample was determined below the standard. Karabiyikli et al. [30] found the pH values and total acidity of commercial PM between 2.51-2.64 and 12.6-18%, respectively. In the same study, the pH values and total acidity of PS were determined as 2.33-2.68 and 8.6-9.3%. Metin [9] found the pH values of PM and PS between 2.7-3.0 and 1.74-2.62, respectively. The pH, brix and total acidity (in citric acid) values were reported as 1.71-2.96; 62.40-75.00 g 100g<sup>-1</sup> and 4.70-9.73 g 100g<sup>-1</sup> in commercial PM by Akpınar-Bayizit et al. [31]. In another study, total acidity of homemade and two different brands of commercial PM were determined as 1.92 g 100g<sup>-1</sup>, 3.2 g 100g<sup>-1</sup> and 3.52 g 100g<sup>-1</sup> [10]. The results obtained from this study were substantially consistent with the literature data and it was thought that the possible differences were mainly due to the raw material and process conditions.

Abid et al. [14] reported the pH of the PJ prepared with different concentrations of sugar and low methoxyl pectin between 2.70 and 3.11. Üstün and Tosun [32] suggested that the required pH range is 3.0-3.5 in order to form a good gel and provide flavor balance in the jams. According to the Turkish Food Codex (2006/55), it was stated that the pH of traditional jam and extra traditional jam should be between 2.8-3.5. In this study, pH values of PJ were determined at these intervals. As known pectin gel is formed in the presence of at least 68% soluble dry matter in jams [33]. In relation to this, Abid et al. [14] determined dry matter of PJ between 59.8% and 66.5% manufactured by using pomegranate peel powder instead of pectin. A limited number of studies are available in the literature on PJ and it is thought that the differences between the results can be based on the composition of the fruit, recipe and process conditions.

While the highest amount of ascorbic acid (vitamin C) was determined in PM 2, the lowest value was found in PJ 1 (Table 1). The antioxidant capacity of PM 2 sample was found to be higher in accordance with high ascorbic acid content (Figure 2). The high HMF content of PJ 1 refers to inappropriate process conditions and this could cause a loss in ascorbic acid content. Eyigün [34] and Kamal et al. [35] determined the ascorbic acid contents of PM samples between 0.02-0.19 g L<sup>-1</sup> and 0.154-0.250 g 100g<sup>-1</sup> respectively.

The results of Eyigün [34] were consistent with our results, while the results of Kamal et al. [35] were found to be higher. This may be due to differences in raw material, production parameters and analysis methods.

PJ 1 and following PS 2 had the highest HMF level in concentrated pomegranate products. The contribution of sugar, added during the production process, to HMF formation has been revealed in PJ and PS samples. Incedayi et al. [36] and Metin [9] reported the amounts of HMF in PM between 18.56-1542.98 mg kg<sup>-1</sup> and 91.10-11485.70 mg kg<sup>-1</sup>. This value was found to be 41-151.9 mg kg<sup>-1</sup> in PS [9]. Eyigün [34] produced PM under vacuum and atmospheric pressure using Hicaznar variety pomegranate and determined the HMF values of both products between 7.70-190.99 mg L<sup>-1</sup> and 184.39-1380.64 mg L<sup>-1</sup>, respectively. In the same study, HMF values of homemade PM were consumedly increased and found between 506.74 and 3266.35 mg L<sup>-1</sup>. The amount of HMF in concentrated pomegranate products mainly varies according to the concentration technique (under atmospheric pressure or vacuum) and composition (pH, dry matter, reducing sugar and so on) [37]. Additionally, improper conditions and long times of storage may increase post-production HMF levels in these products [9]. Sabanci et al. [38] reported 2.70-5.4 mg L<sup>-1</sup> HMF in vacuum evaporated and ohmic heating assisted vacuum evaporated pomegranate juice concentrates (40 brix). Also, Karaca [39] found that HMF level of concentrated pomegranate juice in 55-60 brix increased by about 92% compared to pomegranate juice.

The upper amount of HMF for PM is limited to 50 mg kg<sup>-1</sup> according to Turkish Standards Institute (TS 4953). While PM 1 was complied with the standard, PM 2 had an undesirable HMF level. In previous studies on PM, it was remarkable that HMF contents differ and were mostly above the standard [9, 34, 36]. There is no arrangement with respect to PS and so any evaluation was made for HMF values of this product. Metin [9] determined the HMF content of commercially produced PM in the range of 41-151.90 mg kg<sup>-1</sup> similar to this study. PS and PJ contain glucose syrup, water, pomegranate aroma, acidity regulator (citric acid), coloring and preservative, unlike PM. The differences in the HMF levels of PM and PS may be due to differences in production methods and inputs.

### 3.1. Color

While the *L*, *a*, *b* and chroma values were highest in PM 1, the lowest color values were determined in PM 2 (Table 2). This indicates that PM 1 has a lighter red color and higher color intensity than the other commercial products. The low HMF value of this product was also showed the lowest undesirable change in the original color. The color tone (*h*<sup>o</sup>) was higher in PM 2. The degradation of anthocyanins and the formation of polymeric oxidation products cause the product color to change to yellowy-brown color over time, resulting in a complete variation in color values. The *h*<sup>o</sup> value of PM 2 was thought to be high due to the brown colored pigments formed during the heat process [40].

Yilmaz et al. [41] found the *L*, *a* and *b* values of commercial PM in order of 1.88, 2.30, 2.39, whereas Kaya and Sözer [42] found the same values of the pomegranate juice concentrate (71° Brix) as 5.54, 0.57, -0.31, respectively. It was thought that the difference between the results varied depending on the raw material and process conditions. Abid et al. [14] stated the *L*, *a* and *b* values of PJ samples prepared with different concentrations of fruit, pectin and sugar between 31.82-51.61, 8.15-14.57 and -0.55-4.97, respectively. In parallel with our results, it was detected by Garrido et al. [43] that the longer concentration time of the jam samples with higher fruit content was caused to darkening

of the samples with non-enzymatic browning reactions. In addition, Kopjar et al. [44] presented that different pectin sources and concentrations directly affect the color of the products. Based on this information, factors as pomegranate ratio, pectin concentration and degree of esterification, concentration parameters (temperature and time), storage temperatures *etc.* could be the causes of differences in color values of PJ samples.

### 3.2. Total phenolic content and antioxidant capacity

The total phenolic content of the PM 2 was remarkably about 7 times higher than that of the PM 1 (Figure 1). This difference may be due to the phenolic level of the raw material and the process parameters. The higher brix value of PM 1 could have a greater loss of phenolic content due to prolonged heat treatment. The jams may also have a lower phenolic content than PM in as much as their high concentration and reaction of the Maillard reaction by-products by Folin Ciocalteu reagent [45].

In previous studies, the results of phenolic substances of PM were found as 2.74 mg GAE / g [46], 118.28-828.15 mg GAE g<sup>-1</sup> [31], 52.6 mg GAE g<sup>-1</sup> [41], 551.61-9695.17 mg GAE kg<sup>-1</sup> [36]. In this study, total phenolic content of PM samples varied between 0.23-15.21 mg GAE g<sup>-1</sup> on fresh weight and so accorded with the results of Incedayi et al. [36] and Öztan [46]. The difference with others may be the result of extraction methods and dissimilarity of the composition of the raw material.

The antioxidant capacity results of CUPRAC method were higher than DPPH assay (Figure 2). In parallel, Koçak [47] found higher antioxidant capacity values of strawberry jam samples in CUPRAC method. The antioxidant capacity of PS 1 could not be detected in DPPH method at the common dilution rate. It was found to be higher in PM 2 than the other products with both methods. The antioxidant ascorbic acid level and total phenolic content of the same sample were also observed to be similarly high (Table 1 and Figure 1).

Öztan [46] and Akpinar-Bayizit et al. [31] found the antioxidant capacity of the PM by DPPH method as 54.8 µmol TE g<sup>-1</sup> and 560.23-1885.23 µmol TE g<sup>-1</sup>, respectively. In this study, antioxidant capacity values of PM and PS (in DPPH method) varied between 1.25-70.10 µmol TE g<sup>-1</sup> on fresh weight. Among these results, only PM 2 sample (70.10 µmol TE g<sup>-1</sup> sample) with the highest antioxidant capacity was found closer to the result obtained by Öztan [46]. Differences between the results of the other study and this study could be explained by the extraction method or type and concentration of solvent as well as the properties of the raw material and so the product.

In general, the antioxidant capacity of jams with low phenolic and ascorbic acid contents was determined lower. Poiana et al. [48] showed a significant loss of antioxidant capacity with thermal treatment in jam production. Mena et al. [49] stated an increment in punicalagine with a high antioxidant effect and a decrement in the other bioactive components such as ellagic acids (free and glycoside forms) with heat treatment. The high antioxidant capacity of PM 2 could be related with the increase in bioactive components during the heat treatment or the antioxidant content of the raw material.

The differences in the composition, heat treatment parameters (temperature and time), production methods, storage conditions *etc.* could be affected the total phenolic content and antioxidant capacity of these concentrated products [39].

### 3.3. *In-vitro* bioaccessibility

As known, the biological action and health effects of phenolic compounds rely on the consumed amount and their bioaccessibility which is defined as the quantity of an ingested food constituent that is available for absorption in the gut after digestion [50, 51]. At this point, it is essential to comprehend the bioaccessibility of antioxidants because phytochemicals must be previously available to exert their biological activities [52].

Antioxidant capacity values of all samples could not be determined after simulated GI digestion by DPPH assay in this study. DPPH radical is a reagent with a limited effect on biological mediums due to its structure [53]. Therefore, it was thought that the reaction of the pomegranate samples with the DPPH radical could not be sufficient because of the changes in the structure of the bioactive components after GI digestion.

Biological properties of bioactive components may vary during *in-vitro* GI digestion. It is known that the antioxidant capacity of the phenolic compounds is significantly dependent on the pH level as far as their chemical structures. Aglycone forms have a higher antioxidant capacity than glycosides. Besides the presence, solubility and antioxidant capacity of polyphenols are influenced by the interaction of other compounds (dietary fiber, proteins, *etc.*) released during GI digestion with polyphenols. While antioxidants show higher capacity in gastric phase due to acidic pH conditions, these effects may be reduced in the gut phase. Bioaccessibilities of the constituents might be changed according to physical properties and chemical composition of the food, its release from the food matrix, possible interactions with other food components, the presence of suppressors or cofactors and individual digestive capacity in brief [54, 55].

The total phenolic content of the concentrated pomegranate products after simulated GI digestion was changed between 57.93-2723.49 mg GAE 100 g<sup>-1</sup> WSDM. Contrary to others, PM 1 and PS 2 samples had a reduction of the total phenolic content after *in-vitro* digestion. The *in-vitro* bioaccessibility of total phenolic contents of the concentrated pomegranate samples was found to be 74-247% (Figure 3). The increase in the amount of bioaccessible phenolics of PJ 1 was also reflected in the antioxidant capacity after digestion (Figure 3). PS 2 had the lowest bioaccessibility in terms of total phenolic content and antioxidant capacity. The processing conditions effect the absorption kinetics of the food in the digestive system [56]. Kamiloğlu et al. [57] notified that the high sugar content of black carrot jam and marmalade was effective on the propagation of polyphenols during *in-vitro* GI digestion. The bioaccessibility of polyphenols depends on a variety of factors, including its digestive stability, its release from the solid food matrix during GI, cellular uptake, metabolism and further transport in the circulatory system. The structural changes after GI digestion affect both further polyphenol uptake and result in a significant loss of the antioxidant capacity.

In this study, after the *in-vitro* GI digestion, the total phenolic content of PM 2, PS 1, PJ 1 and PJ 2 and the antioxidant capacity of PS 1, PJ 1 and PJ 2 samples (after CUPRAC assay) were increased compared to undigested samples. This can be explained by the fact that the cell walls become more permeable as a result of the deterioration of their structure by the heat treatment applied during the production of foods. In this way, access to the compounds within the cell is facilitated. Heat treatment has a positive impact on making bioactive substances in food more accessible and increasing their extractability. Degirmencioglu et al. [58] identified a similar increase in total phenolic content of

vegetable juices and explained it by the metabolism of phenolics, such as hydrolysis via deglycosylation or cleavage by esterases during GI digestion. These structural changes could affect both their further uptake and bioactivity. As reported by Fang et al. [59], the increase of the antioxidant capacity of the products (PS 1, PJ 1 and PJ 2) might be explained by the increase of the total phenols. Generally, PM, PS and PJ are the products with differences between their composition and production methods. So, it was expected to see some differences for polyphenols present in these products during *in-vitro* digestion.

#### **3.4. Sensorial evaluation**

Each pomegranate product group (PM, PS and PJ) was evaluated separately in itself in terms of color, appearance, consistency, odor, taste and flavor as seen in Table 3. PS contains glucose syrup, acidity regulators and colorants unlike PM, so the change in composition affects the sensory properties of these products and consumer appreciation as well. The astringency taste of PM, which contains nothing but pomegranate juice, was more perceptible. The higher phenolic substances, which take charge in taste and aroma formation and low total acidity of PM 2, caused sensory preference for this sample. Also, PJ 1 was more acceptable than PJ 2.

#### **4. Conclusion**

The PM samples were found to have the highest ascorbic acid and phenolic contents with antioxidant capacity. Although the samples of PM 1 and PM 2 were the same product type, the total phenolic content of PM 2 was about 7 times higher and the antioxidant capacity values were approximately 21 times higher in the DPPH assay and 15 times higher in the CUPRAC assay than the PM 1. The lowest phenolic content and antioxidant capacity were observed in PS 1.

PM 1 did not exceed the legal limit of HMF ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) specified by TS 4953. The differences in the production techniques, storage conditions, heat treatment parameters, sugar contents, pH levels, water activities *etc.* of these products was thought to effect the HMF content and many other physicochemical properties. As sensorial, PM 2, PS 1 and PJ 1 were the most appreciated products by the panelists.

The total phenolic contents of PM 2, PS 1, PJ 1 and PJ 2 were increased after *in-vitro* GI digestion. The antioxidant capacity results obtained by CUPRAC method were generally increased after digestion and the maximum increment was seen in PJ samples. This was thought to be due to the differentiation of the antioxidant properties after the interaction of food matrices of the products with the digestive enzymes and other chemicals under the *in-vitro* digestion conditions and the increase of the release of bioactive components from the cells. There is a limited research in the literature about the changes in the total phenolic content and antioxidant capacity of commercial pomegranate products in *in-vitro* or *in-vivo* digestion conditions. Therefore, the data obtained through this study will be important for further studies on the *in-vitro* bioaccessibility of total phenolics and antioxidants and the effects of these commercial products on health and nutrition.

## References

- [1] Onur, C., Akdeniz Bölgesi narlarının seleksiyonu, Ph.D Thesis, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Adana, (1982).
- [2] Aviram, M., Dornfeld, L., Kaplan, M., Coleman, R., Gaitini, D. and Nitecki, S., Pomegranate juice flavonoids inhibit low-density lipoprotein oxidation and cardiovascular diseases: Studies in atherosclerotic mice and in humans, **Drugs Under Experimental and Clinical Research**, 28, 49-62, (2002).
- [3] Fischer, A. U., Carle, R. and Kammerer, R. D., Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD-ESI/MSn, **Food Chemistry**, 127, 807-821, (2011).
- [4] Kim, D. B., Shin, G. H., Lee, Y. J., Lee, J. S., Cho, J. H., Baik, S. O. and Lee, O. H., Assessment and comparison of the antioxidant activities and nitrite scavenging activity of commonly consumed beverages in Korea, **Food Chemistry**, 151, 58-64, (2014).
- [5] Seeram, P. N., Aviram, M., Zhang, J., Henning, M. S., Feng, L., Dreher, M. and Heber, D., Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, 4, 1415-1422, (2008).
- [6] Holland, D., Hatib, K. and Bar-Yákov, I., Pomegranate: botany, horticulture, breeding, **Horticultural Reviews**, 35, 127-191, (2009).
- [7] Cemeroglu, B., Nar Suyu Üretim Teknolojisi Üzerinde Araştırmalar, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, No: 664, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 71 p, (1977).
- [8] Chalfoun-Mounayar, A., Nemr, R., Yared, P. Khairallah, S. and Chahine, R., Antioxidant and Weight Loss Effects of Pomegranate Molasses, **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, 02, 06, 45-50, (2012).
- [9] Metin, Z. E., Ankara piyasasında satışa sunulan nar ekşisi, nar ekşisi sosu ve üzüm pekmezlerinin hidroksimetilfurfural düzeyinin saptanması, MSc thesis, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Beslenme ve Diyetetik, Ankara, (2014).
- [10] El Darra, N., Rajha, H. N., Saleh, F., Al-Oweini, R., Maroun, R. G. and Louka, N., Food fraud detection in commercial pomegranate molasses syrups by UV-VIS spectroscopy, ATR-FTIR spectroscopy and HPLC methods, **Food Control**, 78, 132-137, (2017).
- [11] Costa, A. M. M., Silva, L. O. and Torres, A. G., Chemical composition of commercial cold-pressed pomegranate (*Punica granatum*) seed oil from Turkey and Israel, and the use of bioactive compounds for samples' origin preliminary discrimination, **Journal of Food Composition and Analysis**, 75, 8-16, (2019).
- [12] Zhai, X. C., Zhu, C. P., Zhang, Y., Sun, J. R., Alim, A. and Yang, X. B., Chemical characteristics, antioxidant capacities and hepatoprotection of polysaccharides from pomegranate peel, **Carbohydrate Polymers**, 202, 461-469, (2018).
- [13] Melgarejo, P., In-Sanchez, A. C., Vazquez-Araujo, L., Hernandez, F., Jose Martinez, J., Legua, P. and Carbonell-Barrachina, A. A., Anthocyanin content and colour development of pomegranate jam, **Food and Bioprocess Technology**, 89, C4, 477-481, (2011).
- [14] Abid, M., Yaich, H., Hidouri, H., Attia, H., Ayadi, M. A., Effect of substituted gelling agents from pomegranate peel on colour, textural and sensory properties of pomegranate jam, **Food Chemistry**, 239, 1047-1054, (2018).

- [15] Mosele, J. I., Macià, A., Romero, M., Motilva, M. and Rubió, L., Application of *in vitro* gastrointestinal digestion and colonic fermentation models to pomegranate products (juice, pulp and peel extract) to study the stability and catabolism of phenolic compounds, **Journal of Functional Foods**, 14, 529-540, (2015).
- [16] Cemeroglu, B. S., **Gıda Analizleri** (Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No. 34), 535 p, Ankara, Bizim Büro Basımevi, (2007).
- [17] AOAC, AOAC Official Method 932.12 Solids (soluble) in fruits and fruit products refractometer method, file:///C:/Users/ASUS/Downloads/kupdf.net\_37115-aoac-official-method-93212-solids-soluble-in-fruits-and-fruit-products.pdf, (1980).
- [18] AOAC, AOAC Official Method 942.15 Acidity (Titratable) of fruit products read with AOAC official method 920.149 preparation of test sample, file:///C:/Users/ASUS/Downloads/dlscib.com-pdf-942-15-dl\_99ac2d7d3adcf66d29ecbec953f1639b.pdf, (2000).
- [19] Bakker, J., Priddle, P. and Timberlake, C. F., Tristimulus measurements (CIELAB 76) of portwine colour, **Vitis**, 25, 67 -78, (1986).
- [20] Simona, B., Alexandrina, F., Mirela, Ț. D. and Ildikó, S., Studies on citrus species fruits ascorbic acid content using kinetic, spectrophotometric and iodometric methods, **Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protecția Mediului**, XVI, 212-217, (2011).
- [21] Zappalà, M., Fallico, B., Arena, E. and Verzera, A., Methods for the determination of HMF in honey: a comparison, **Food Control**, 16, 273-277, (2005).
- [22] Türkmen, N., Sarı, F. and Velioglu, Y. S., Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods, **Food Chemistry**, 99, 835-841, (2006).
- [23] Benzie, I. F. F. and Strain, J. J., The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”, **Analytical Biochemistry**, 239, 1, 70-76, (1996).
- [24] Katalinic, V., Milos, M., Kulisic, T. and Jukic, M., Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols, **Food Chemistry**, 94, 550-557 (2006).
- [25] Yen, G. C. and Duh, P. D., Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active oxygen species, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 42, 629-632, (1994).
- [26] Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M. and Çelik, S. E., Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay, **Microchimica Acta**, 160, 413-419, (2008).
- [27] Vitali, D., Vedrına Dragojević, I. and Šebečić, B., Effects of incorporation of integral raw materials and dietary fibre on the selected nutritional and functional properties of biscuits, **Food Chemistry**, 114, 1462-1469, (2009)
- [28] Altuğ, T. and Elmacı, Y., **Gıdalarda Duyusal Değerlendirme**, 134 p, 2. Baskı, Sidas Medya, ISBN:978-9944-5660-8-7, İzmir, (2011).
- [29] TS 12720, Nar ekşisi standardı, **Türk Standartları**, Ankara, (2001).
- [30] Karabıyıklı, S. and Kışla, D., Inhibitory effect of sour pomegranate sauces on some green vegetables and kisir, **International Journal of Food Microbiology**, 155, 211-216, (2012).
- [31] Akpınar-Bayizit, A., Özcan, T., Yılmaz-Ersan, L. and Yıldız, E., Evaluation of antioxidant activity of pomegranate molasses by 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl



- (DPPH) method, **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, 7, 1, 71-74, (2016).
- [32] Üstün, N. Ş. and Tosun, İ., Çeşitli reçellerin bileşimi üzerine bir araştırma, **Gıda**, 23, 2, 125-131, (1998).
- [33] Broomfield, R. W., **The Manufacture of Preserves, Flavourings and Dried Fruits**, Blackie Academic & Professional Pub, New York, ABD, 165-195, (1996).
- [34] Eyigün, F. Ş., Hicaz nar çeşidine ait narlardan elde edilen nar ekşilerinin özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma, MSc thesis, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 112 p, (2012).
- [35] Kamal, Y. T., Alam, P., Alqasoumi, S. I., Foudah, A. I., Alqarni, M. H. and Yusufoglu, H. S., Investigation of antioxidant compounds in commercial pomegranate molasses products using matrix-solid phase dispersion extraction coupled with HPLC, **Saudi Pharmaceutical Journal**, 26, 6, 839-844, (2018).
- [36] İncedayi, B., Tamer, C. E. and Çopur, Ö. U., A Research on the composition of pomegranate molasses, **Journal of Agricultural Faculty of Uludag University**, 24, 2, 37-47, (2010).
- [37] Yildiz, O., Sahin, H., Kara, M., Aliyazicioğlu, R., Tarhan, Ö. and Kolayli, S., Maillard reaksiyonları ve reaksiyon ürünlerinin gıdalardaki önemi, **Akademik Gıda**, 8, 44-51, (2010).
- [38] Sabancı, S., Cevik, M., Cokgezme, O. F., Yildiz, H. and İcier, F., Quality characteristics of pomegranate juice concentrates produced by ohmic heating assisted vacuum evaporation, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 99, 2589-2595, (2019).
- [39] Karaca, E., Nar suyu konsantresi üretiminde uygulanan bazı işlemlerin fenolik bileşenler üzerine etkisi, MSc thesis, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 144 p, (2011).
- [40] Fischer, U. A., Carle, R. and Kammerer, D. R., Thermal stability of anthocyanins and colourless phenolics in pomegranate (*Punica granatum* L.) juices and model solutions, **Food Chemistry**, 138, 1800-809, (2013).
- [41] Yılmaz, Y., Çelik, I. and Isık, F., Mineral composition and total phenolic content of pomegranate molasses, **Journal of Food, Agriculture and Environment**, 5, 3&4, 102-104, (2007).
- [42] Kaya, A. and Sözer, N., Rheological behaviour of sour pomegranate juice concentrates, **International Journal of Food Science & Technology**, 40, 223-227 (2005).
- [43] Garrido, J. I., Lozano, J. E. and Genovese, D. B., Effect of formulation variables on rheology, texture, colour, and acceptability of apple jelly: Modelling and optimization, **LWT-Food Science and Technology**, 62, 325-332, (2015).
- [44] Kopjar, M., Pilizota, V., Tiban, N. N., Subaric, D., Babic, J., Ackar, D. and Sajdl, M., Strawberry Jams: Influence of Different Pectins on Colour and Textural Properties, **Czech Journal of Food Sciences**, 27, 1, 20-28, (2009).
- [45] Vignoli, J. A., Viegas, M. C., Bassoli, D. G. and de Toledo Benassi, M., Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees, **Food Research International**, 61, 279-85, (2014).
- [46] Öztan, T., Mor havuç, konsantresi, şalgam suyu, nar suyu ve nar ekşisi ürünlerinde antioksidan aktivite tayini ve fenolik madde profilinin belirlenmesi, MSc thesis, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).

- [47] Koçak, E., The determination of the antioxidant capacities and the in-vitro bioavailabilities of Osmanlı strawberry, Osmanlı strawberry jam and strawberry tree (*Arbutus unedo*), MSc thesis, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2014).
- [48] Poiana, M., Munteanu, M., Bordean, D., Gligor, R. and Alexa, E., Assessing the effects of different pectins addition on colour quality and antioxidant properties of blackberry jam, **Chemistry Central Journal**, 7, 1-13, (2013).
- [49] Mena, P., García-Viguera, C., Navarro-Rico, J., Moreno, D. A., Bartola, J., Saura, D. and Martí, N., Phytochemical characterisation for industrial use of pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 91, 1893-1906, (2011).
- [50] Manach, C., Polyphenols: food sources and bioavailability, **American Journal of Clinical Nutrition**, 79, 727-747, (2004).
- [51] Palafox-Carlos, H., Ayala-Zavala, J. F. and González-Aguilar, G. A. The role of dietary fiber in the bioaccessibility and bioavailability of fruit and vegetable antioxidants, **Journal of Food Science**, 76, 6-15, (2011).
- [52] Costa, P., Grevenstuk, T., Rosa da Costa, A. M., Gonçalves, S. and Romano, A. Antioxidant and anti-cholinesterase activities of *Lavandula viridis* L'Hér extracts after in vitro gastrointestinal digestion, **Industrial Crops and Products**, 55, 83-89, (2014).
- [53] Wootton-Beard, P. C., Moran, A. and Ryan, L., Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin-Ciocalteu methods, **Food Research International**, 44, 1, 217-224 (2011).
- [54] Sandström, B., Micronutrient interactions: effects on absorption and bioavailability, **British Journal of Nutrition**, 85, Suppl 2, 181-185, (2001).
- [55] Parada, J. and Aguilera, J. M., Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients, **Journal of Food Science**, 72, 21-32, (2007).
- [56] Sensoy, I., A review on the relationship between food structure, processing, and bioavailability, **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 54, 902-909, (2014).
- [57] Kamiloğlu, S., Paslı, A. A, Özçelik, B., Van Camp, J. and Çapanoğlu, E., Influence of different processing and storage conditions on in vitro bioaccessibility of polyphenols in black carrot jams and marmalades, **Food Chemistry**, 186, 74-82 (2015).
- [58] Değirmencioglu, N., Gürbüz, O. and Şahan, Y., The monitoring, via an in vitro digestion system, of the bioactive content of vegetable juice fermented with *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces boulardii*, **Journal of Food Processing and Preservation**, 40, 798-811, (2016).
- [59] Fang, F., Li, J. M., Zhang, P., Tang, K., Wang, W., Pan, Q. H. and Huang, W. D., Effects of grape variety, harvest date, fermentation vessel and wine ageing on flavonoid concentration in red wines, **Food Research International**, 41, 1, 53-60, (2008).

Table 1. The results of the physicochemical analysis of samples\* (mean ± standard deviation)

	pH	**Titratable acidity (g 100 g <sup>-1</sup> )	Brix (g 100 g <sup>-1</sup> )	Ascorbic acid (mg 100 g <sup>-1</sup> )	HMF (mg kg <sup>-1</sup> )
PM 1	1.69±0.01d	10.25±0.05a	75.17±0.33a	3.07±0.12b	9.20±3.11c
PM 2	2.83 ±0.01a	7.14±0.05b	73.8 ±0.06b	19.78±0.66a	118.68±3.19b
PS 1	1.71±0.01c	3.29±0.00d	72.3 ±0.29c	1.42±0.27c	117.15±6.91b
PS 2	2.01±0.00b	3.73±0.01c	70.6 ±0.20d	1.06±0.18c	387.32±66.36a
PJ 1	3.13±0.00b	0.53±0.00a	75.3±0.03b	0.89±0.20a	479.63±2.15a
PJ 2	3.40±0.01a	0.44±3.925e	78.5 ±0.22a	1.65±0.26a	175.11±2.67b

\* Different letters means significantly different at  $p < 0.05$  according to the LSD test. \*\* Citric acid

PM: Pomegranate molasses, PS: Pomegranate sour sauce, PJ: Pomegranate jam

Table 2. Color values of samples\* (mean ± standard deviation)

	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C*ab</i>	<i>h°</i>
PM 1	31.69±0.00a	44.42±0.01a	53.79±0.02a	69.76±0.02a	50.45±0.01b
PM 2	0.00±0.00d	0.07±0.04d	-0.07±0.03d	0.10±0.05d	298.84±15.16 b
PS 1	6.99±0.30c	26.30±0.01c	12.02±0.02c	28.92±0.01c	24.56±0.05a
PS 2	18.19±0.01b	32.69±0.01b	31.30±0.02b	45.25±0.02b	43.76±0.01b
PJ 1	5.24±0.02a	7.18±0.02a	6.15±0.03a	9.45±0.02a	40.56±0.17a
PJ 2	2.85±0.01b	3.55±0.04b	1.92±0.02b	4.04±0.04b	28.47±0.19b

\* Different letters means significantly different at  $p < 0.05$  according to the LSD test.

Table 3. Sensory analysis results of concentrated pomegranate products\* (mean ± standard deviation)

	Color	Appearance	Consistency	Odor	Taste	Flavor	Average
PM 1	4.2±0.92	4.2±1.03	3.2±1.32	3.5 ±1.35	3.1±1.29	3.0±1.33	3.53
PM 2	3.8±0.63	4.1±0.74	4.1±0.99	3.6±1.43	3.6±0.97	3.5±1.08	3.78
PS 1	3.7±0.82	4.3±0.67	4.3±0.82	3.8±0.79	3.9±0.74	3.7±1.1	3.95
PS 2	3.5±1.18	4.2±0.92	3.1±1.29	3.4±0.97	3.4±1.07	3.3±1.06	3.48
PJ 1	3.9±0.93	4.0±0.87	4.2±0.67	4.3±0.1	3.8±1.09	3.9±1.35	4.01
PJ 2	3.4±1.13	3.3±1.00	3.7±1.12	4.0±0.2	3.6±1.24	3.6±1.2	3.60

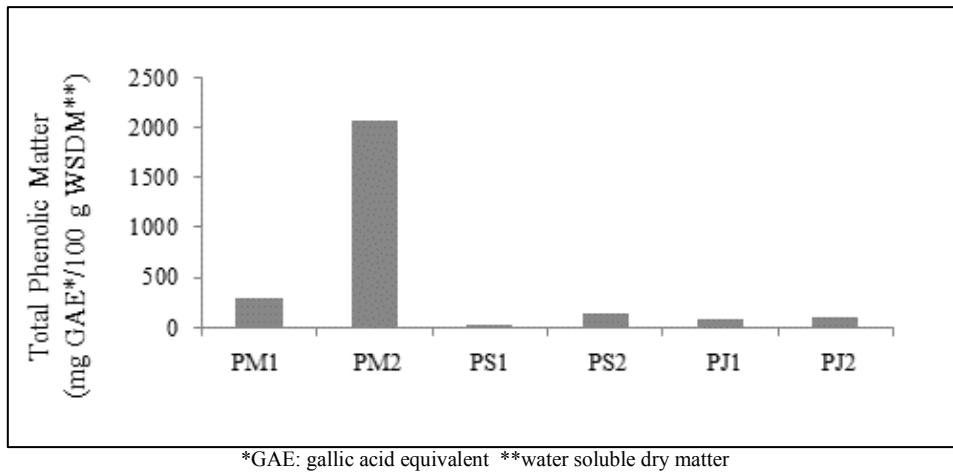


Figure 1. Total phenolic content of samples.

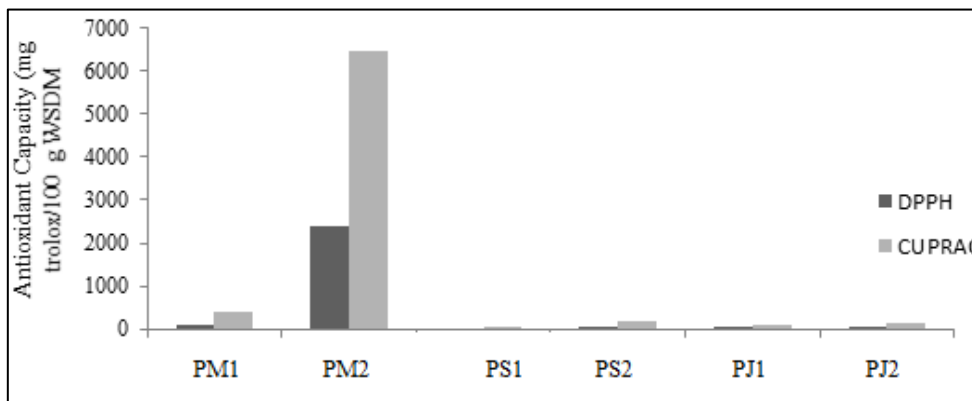


Figure 2. Antioxidant capacity of samples.

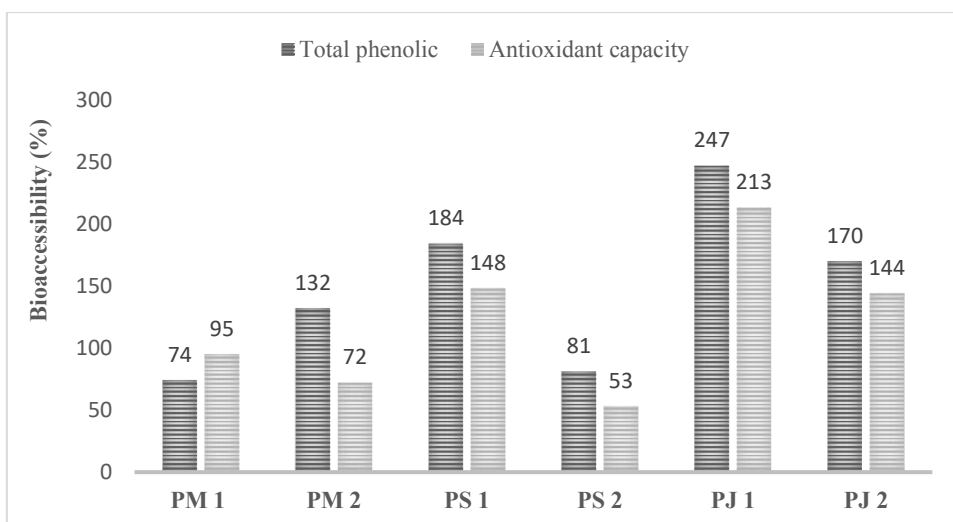


Figure 3. *In-vitro* bioaccessibility of total phenolics and antioxidants of concentrated pomegranate products.

# Bilgisayar destekli eğitimle öğrenme: Bir meta-tematik analiz

Veli BATDI<sup>1</sup>, Özgür ANIL<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep Eğitim Fakültesi, Eğitim Bilimleri Bölümü, Gaziantep.

<sup>2</sup>Milli Savunma Üniversitesi, Kara Harp Okulu, Temel Bilimler Bölümü, Ankara.

Geliş Tarihi (Received Date): 18.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 17.07.2020

## Öz

*Bu çalışmanın amacı, bilgisayar destekli eğitimin (BDE) etkisini meta-tematik analiz çerçevesinde belirlemektir. Bu amaçla, Yükseköğretim Kurulu Tez Merkezi ve Google Akademik veri tabanlarından faydalanılarak 2009-2020 yıl aralığında yapılan BDE konulu nitel çalışmalar analize dâhil edilmiştir. Doküman incelemesine dayalı toplanan veriler içerik analizinden faydalanılarak çözümlenmiştir. Araştırma sonunda, BDE'nin akademik gelişime, tutuma, teknolojiyi kullanma becerilerine etkisi ile BDE'nin sınırlılıklarına değinen temalara ulaşılmıştır. BDE'nin katkıları noktasında dersi sevme, motivasyon, ilgi ve istek açısından gelişme kaydetmeyi sağladığı ve teknolojiyi bilinçli kullanabilmeye pozitif yönde etkilerinin olduğu anlaşılmıştır. Belirtilen teknik problemler, sağlık sorunları ve bilgisayar kullanabilme yetersizliği gibi bazı sınırlılıklarına rağmen, bu yöntemle öğrenme sürecinin verimli ve istendik yönde sürdürülebileceği algılanmıştır. Araştırma sonucunda sunulan bazı önerilere ek olarak BDE'nin zaman ve mekân sınırı tanımadan, kapsamındaki zengin içeriğiyle öğrenme ortamına canlılık ve kalıcılık sunacağı düşünülmektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** BDE, meta-tematik analiz, akademik gelişim, tutum, teknoloji, sınırlılık.

Veli BATDI, veb\_27@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7402-3251>

\* Özgür ANIL, ozgurani1@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-2886-0817>

## Learning by computer-based education: A meta-thematic analysis

### Abstract

*The aim of this study is to determine the effect of computer-based education (CBE) within the framework of meta-thematic analysis. For this purpose, qualitative studies on CBE including the years of 2009-2020 are selected for the analysis by using the Higher Education Council Thesis Centre and Google Scholar databases. The data collected based on the document review was analyzed using the content analysis. Following the collection of the data, the themes addressing the limitations of CBE, the effect of CBE on academic development, attitude and technology usage skills were reached. It was understood that CBE contributed to the development of motivation, interest, desire and love of the lesson, and has also a positive effect on using technology consciously. Despite some of its limitations like technical and health problems, inability to use computers, it has been perceived that the learning process can be continued efficiently and in the desired direction with this method. In addition to some suggestions presented as a result of the research, CBE is thought to offer vitality and permanence to the learning environment with its rich content without the time and place limit.*

**Keywords:** CBE, meta-thematic analysis, academic development, attitude, technology, limitation.

### 1. Giriş

Yirminci yüzyılla birlikte teknolojik gelişmelerin hız kazanması sonucu dünyada birbirini takip eden önemli gelişmeler yaşanmıştır. Hayatın her alanına nüfuz etmeye başlayan teknoloji, eğitim alanında da kendisine yer bulmuş ve eğitim sürecine dâhil olmuştur. Bilgisayarın günlük hayatımıza girmesi yaşamımızı kolaylaştırmış ve günlük hayatımızda bilgisayar kullanım alanlarının genişlemesiyle birlikte toplumsal yaşantımız da buna göre yön bulmuştur. Teknolojik aletlerin başında gelen bilgisayar hemen hemen eğitimin her alanında kullanılmaya başlanmıştır [1]. Çünkü eğitim sürecinde kullanılan bilgisayar, hem öğretmenler için büyük bir yardımcı materyal olmuş hem de birden çok duyuya hitap ederek öğrencilerin dikkatini çekmiştir. Dolayısıyla bilgisayar kullanımı eğitimde artık bir yöntem hâline gelmiş ve günümüzde eğitim sürecinin kaçınılmazlarından biri haline gelmiştir.

Bilgisayar teknolojisi, eğitim programlarının tüm seviyelerinde öğretmen kalitesi ve öğrenci başarılarını desteklemeye yardımcı olan bir araç olarak belirtilebilir. Bilgisayarlar, ilk kez 1950'li yıllarda uygun programlar geliştirilmesiyle öğrenme sürecine dâhil edilmiştir [2]. Eğitim-öğretim sürecinde bilgisayar tek başına değil, farklı materyallerle beraber kullanılmaktadır. Bunun yanında bilgisayar, diğer teknolojik aletlerle birlikte kullanılarak daha etkili bir materyal hâline dönüşebilmektedir. Bilgisayar, bireysel öğrenme ortamı sunmada ve bilginin kalıcı olarak öğrenilmesinde önemli bir eğitsel materyaldir [3]. Dolayısıyla, bilgisayarların öğrenme sürecindeki kullanımı bilgisayar destekli/temelli öğrenme/eğitim/öğretim gibi isimlerle eğitimde etkili yöntemlerden biri olarak kullanılmaktadır. BDE kaynağını bireye dayandırmakta olup amacı eğitimi bireyselleştirmektir [4]. Bilgisayar destekli eğitim (BDE) ile çocuklar,

kendi öğrenme hızlarında bilgiye ulaşabilmekte ve öğrenme sürecinden daha fazla faydalanabilmektedirler. Bilişsel gelişimi desteklemesi bakımından bilgisayarlar; çocukların zihinsel süreçlerde daha aktif olmasını sağlayarak öğrenme sürecine katkı sağlayıp soyut deneyimleri somutlaştırmaktadır. Aynı zamanda bilgisayarlar, çocukların zihinsel dünyalarını yaratıcı bir şekilde gelişmesine imkân sunmaktadır [3]. BDE’de öğretmen temel öğretici; bilgisayar ise ders içeriklerinin ve etkinliklerinin sunulduğu bir materyaldir [5]. Bilgisayar aracılığıyla sunulan eğitim, sınıf ortamında öğretmen ve öğrenci arasında bir bağ kurarak eğitim sürecini öğretmen merkezli durumdan öğrenci merkezli duruma getirmektedir [6]. Bu sayede öğrenci kendini daha yetkin hissederek sürece daha aktif katılım sağlamaktadır.

## 2. BDE ve öğrenme süreci arasındaki ilişki

Çocuklar; yaş gruplarına göre kavramları tanımlama, sınıflandırma ve değerlendirme işlemlerini gerçekleştirmektedir [7]. Okul öncesi dönem, Piaget’e göre işlem öncesi dönemi içerisine alan bir süreçtir. Bu dönemde çocuk soyut kavramları anlayamamaktadır. Soyut kavramların öğretiminde somutlaştırma, büyük bir öneme sahip olduğu için okul öncesi dönemde bilgisayarların kullanılması önemlidir [8]. Çünkü erken çocukluk dönemi, hayatın başı ve zihinsel gelişimin en hızlı olduğu süreçtir [9]. Bu dönemde, çocuğun zengin uyarıcılara sahip bilgisayarla eğitim görmesi çocuk için faydalı olmaktadır. Ayrıca öğrenme sürecinde çocuğun yaptığı davranışa anında dönüt vermeleri bakımından da bilgisayarlar büyük bir öneme sahiptir. Bilgisayarlar; resim, video, müzik, renkli grafikler ve kullanan kişiye anında dönüt vermesiyle öğrenme-öğretme sürecini zenginleştirmektedir [10]. Öğrenme sürecinde yaptığı davranışın doğru olup olmadığı konusunda bilgisayar tarafından uyarılan öğrenci, amacına ulaşmak için gerekli düzenlemeleri yapip tam bir öğrenme gerçekleştirmektedir.

BDE ile çocuklar mantıklı düşünmeyi kazanmakta ve keşfederek öğrenmektedir. Okul öncesinde başlanan BDE ile ilk sınıflardan itibaren çocuklar programlamayı öğrenmektedir [11]. BDE’de yaygın olarak kullanılan beceri programları çocukların sorulara doğru veya yanlış yanıt verip vermediğini görmesini sağlayarak öz-kontrol ve öz-değerlendirme yapabilmelerine imkân tanımaktadır [12]. Ayrıca okul öncesi dönemde de beceri programlarının kullanılması çocuklara yaptığı davranış hakkında dönütler vermesi ve öğrenciyi öğrenme sürecinde aktif kılması açısından önemlidir. Bu dönemde BDE’de kullanılan yazılımlar, eğitici ve öğretici olmasının yanında aynı zamanda motive eden, öğrenciyi aktif kılan bir yapıda olmalıdır [13]. Okul öncesi dönemde, çocuklar okuma ve yazma becerilerine sahip olmadığından BDE’de kavram ve programlarının görsel uygulamaları içermesi önem taşımaktadır [14]. Bu sebeple, hazırlanan yazılımların ses ve görseller taşıması çocukların eğitim sürecinde kavramları doğru şekilde algılamalarına ve öğrenmelerine yardımcı olacaktır.

Bilgisayar sadece sınıf ortamına bağlı kalmayıp duvarları aşarak iletişim becerisini destekleyen, üst düzey düşünme becerisini geliştirici ve öğrencilerin karmaşık problemleri çözmelerine olanak sağlayan bir materyaldir [15]. İlkokullarda bilgisayarların kullanımıyla öğrenilenlerin daha kalıcı olduğu, derslerin daha zevkli hale geldiği, somutlaştırma yapıldığı ve hayal dünyasının geliştiği anlaşılmaktadır [16]. Okul öncesinde olduğu gibi ilkokulda da BDE öğrencilerin bilişsel ve duyuşsal yönden gelişimlerini desteklemektedir. Özellikle kalıcı öğrenme sağlama, hayal dünyasını geliştirme ve dersleri zevkli hale getirme gibi özelliklerle BDE öğrencilerin gelişimlerine

katkı sağlamaktadır. Dünyada Almanya, Amerika, Fransa, Hollanda, İngiltere, İsveç, İspanya, Japonya, Norveç ve Rusya gibi pek çok ülke de bu alanda kendilerini geliştirerek öncü duruma gelmiştir [12]. Ülkemizde ise eğitim- öğretim alanında bilgisayarlar 1984 yılında Milli Eğitim Bakanlığının oluşturmuş olduğu komisyondan geçerek kullanılmaya başlanmıştır. 1985 yılında 1100 tane bilgisayar liselere dağıtılmış ardından 1989-1993 yılları arasında ise daha hızlı gelişmeler yaşanarak 2001 yılına kadar her okula bilgisayar laboratuvarı kurulması amaçlanmıştır [17]. Bu gelişmeler BDE yönteminin daha yaygın kullanılmasına imkân tanımıştır.

### **2.1. Alanyazında BDE çalışmaları**

Ülkemizde BDE üzerine yapılan çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Kaçar ve Doğan [4], yapmış oldukları çalışmada okul öncesi eğitimde BDE'nin rolünü araştırmıştır. BDE ve geleneksel eğitim uygulanarak okul öncesi döneme devam eden çocukların geometrik şekil ve sayı kavramlarını öğrenme başarıları incelenmiştir. Araştırmada bilgisayar desteği ile sunulan eğitimin geleneksel eğitimden daha başarılı ve etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak çalışmada okuma-yazma bilmeyen çocukların bilgisayar kullanma noktasında zorluk yaşayabilme ihtimalleri ve bilgisayarda geçirilen süre hususlarının dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. Buna ek olarak Aladağ [18] yapmış olduğu çalışmada BDE'nin çocukların ilk okuma-yazma becerilerini destekleyici bir etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşmış ve Ovalı [19] çalışmasında 8. Sınıf öğrencilerinin Türkçe dersine yönelik başarılarında BDE'nin etkisini inceleyerek araştırma sonucunda BDE'nin geleneksel yöntemle göre daha etkili ve başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şen [20] ise bir ortaokul 7. Sınıfta müzik öğretiminde kullandığı BDE'nin etkili ve eğlenceli olduğu, öğrenci açısından aktiflik sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Sakallı'nın [21] Milli Eğitim Bakanlığına bağlı bir ortaokulda matematik öğretiminde bilgisayar destekli proje tabanlı öğretimle geleneksel yöntemi karşılaştırdığı görülmüştür. Araştırma sonucunda bilgisayar destekli proje tabanlı matematik eğitimin geleneksel yöntemle göre öğrencilerin akademik başarılarını arttırdığı anlaşılmıştır. Çevik [22] yürüttüğü çalışmada kimya eğitiminde farklı lise türlerinde görev yapan öğretmen görüşlerini inceleyerek araştırma sonucunda BDE'nin kimya öğretimini kolaylaştırdığına ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalara bakıldığında okul öncesi dönemden yükseköğrenime kadar bireylerin eğitimsel sürecinde bilgisayar temeli eğitimin etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Uluslararası alanyazın incelendiğinde ise, Kulik ve Kulik [23] tarafından BDE'nin etkililiğine ilişkin yürütülen bir meta-analiz çalışmasına rastlanmıştır. Bu çalışmada, anasınıfından üniversite düzeyine kadar olan çalışmaların analize dâhil edildiği görülmüştür. Bu yöntem kullanılarak işlenen derslerde, sınav puanlarının 0.30 düzeyinde artış gösterdiği, bu sonucun başarıyı orta düzeyde, anlamlı ve pozitif yönde etkilediği anlaşılmıştır. Diğer yandan, Morrison ve ark. [24] ise BDE başarısıyla uygulamada sunulan dönüt ve teşvik arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu çalışmalarında, özellikle BDE kullanımında öğrencilere sağlanan görev odaklı teşviklerin daha etkili olduğu ve kullanıcılara sağlanan geri bildirim bilgilerinin yüzeysel olarak değil, zihinsel olarak işlenmesi gerektiği elde edilmiştir. Roblyer, Castine ve King [25] ise "Assessing the Impact of Computer-Based Instruction" (BDE'nin etkililiğinin değerlendirilmesi) isimli kitaplarında, BDE uygulamalarının belli kademe, öğrenci grubu ve derslerde en etkili kullanıldığı yolların incelenmesi gerektiğini belirtmiştir. BDE'nin öğrenme sürecine sağladığı katkıların yanı sıra, bazı dezavantajlarının da olduğu yapılan incelemelerden anlaşılmıştır. Bu noktada, özellikle kültürel farklılıklar veya davranışsal eğitim gibi



öğrenci tutumlarını değiştirmeye çalışan programların öğretiminde, BDE gibi online uygulamaların pek etkili olmayacağı, bu tarz programlarda BDE'nin geleneksel yüzyüze eğitimi destekleme anlamında etkili bir şekilde kullanılabilmesi belirtilmiştir [26]. Yine uluslararası nitelikteki bazı çalışmalarda BDE'ye ilişkin uygulamaların öğrenenlerin performansında olumsuz etki göstermemekle birlikte anlamlı bir fark da yaratmadığı ifade edilmiştir [27, 28]. Bu nedenle, meta-tematik analiz yapılarak BDE konusundaki nitel araştırma sonuçlarının neler olduğu, öğrenme sürecindeki boyutlarının farklı açıları ele alınmak istenmiştir. Bu noktada, mevcut araştırmanın incelediği nitel çalışmalarla bu alana ayna tutacağı, alanyazını net bir şekilde yansıtarak BDE'nin çalışmalarda ulaşılan sonuçlarını farklı açılarıyla ortaya koyacağı beklenmektedir.

### 3. Araştırmanın amacı ve önemi

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak eğitim alanında kullanılan yöntem ve tekniklerde de değişimler meydana gelmeye başlamıştır. Bilgisayarın eğitim sürecine dâhil edilmesiyle öğrenme süreci daha verimli ve etkili olmaya başlamıştır. Özellikle bireyi merkeze alan eğitim faaliyetlerinde bilgisayarın, bireyin kendi öğrenme hızında ilerlemesine imkân sağladığı bilinmektedir. Bu anlamda, yakından uzağa ilkesi ve öğrenciye yönelik ilkelerine göre bilgisayarın eğitim ortamına girmesiyle çocuğa yol gösterici rolünün ortaya çıktığı anlaşılmıştır [19]. Bu açıdan bakıldığında alanyazın taramalarında BDE'nin öğrencilerin başarılarını arttırmalarının yanında üst düzey düşünme becerilerini desteklediği ve ezberden ziyade kavrayarak öğrenmelerini sağladığı görülmüştür [29]. Ulusal alanyazında BDE'ye ilişkin yapılan nitel boyutlu çalışmaların etkililiği katılımcı görüşleri çerçevesinde ele alınmıştır [30, 31]. BDE ile ilgili yapılan meta analiz çalışmaları içerisinde ise yine bazı çalışmalarının ön planda olduğuna rastlanmıştır. Örneğin, Tabuk [32] bilgisayar destekli matematik eğitimi uygulamaları hakkında yapılan lisansüstü tezleri incelemiştir. Cristmann [33] meta analizden faydalanarak 24 tane çalışmayı bir araya getirdiği incelemesinde BDE'nin kırsal bölgelerde zayıf ancak şehirde daha verimli olduğu sonucuna ulaşmıştır. Batdı [34] BDE ile ilgili olarak yapmış olduğu meta analiz çalışmasında BDE'nin akademik başarıyı arttırdığını ortaya koymuştur. Bütün bu çalışmalar incelendiğinde, BDE'ye ilişkin yapılan çalışmaların meta analiz [35, 36] veya katılımcı görüşüne dayalı nitel araştırmalar [37] olduğu kaydedilmiştir. Bu bakımdan, BDE ile ilgili alanyazında yapılmış nitel boyutlu çalışmaların meta-tematik analiz açısından incelenerek nitel çalışma bulgu ve sonuçlarının birleştirilmesi önemli görülmüştür. Dolayısıyla, BDE'nin etkililiğinin meta-tematik analiz çerçevesinde incelenmesi temel amacı bağlamında;

- BDE'nin akademik gelişime, tutuma ve teknolojiyi kullanma becerilerine etkisi ile
- BDE'nin sınırlılıklarına yönelik değerlendirmeler yapılmıştır.

### 4. Yöntem

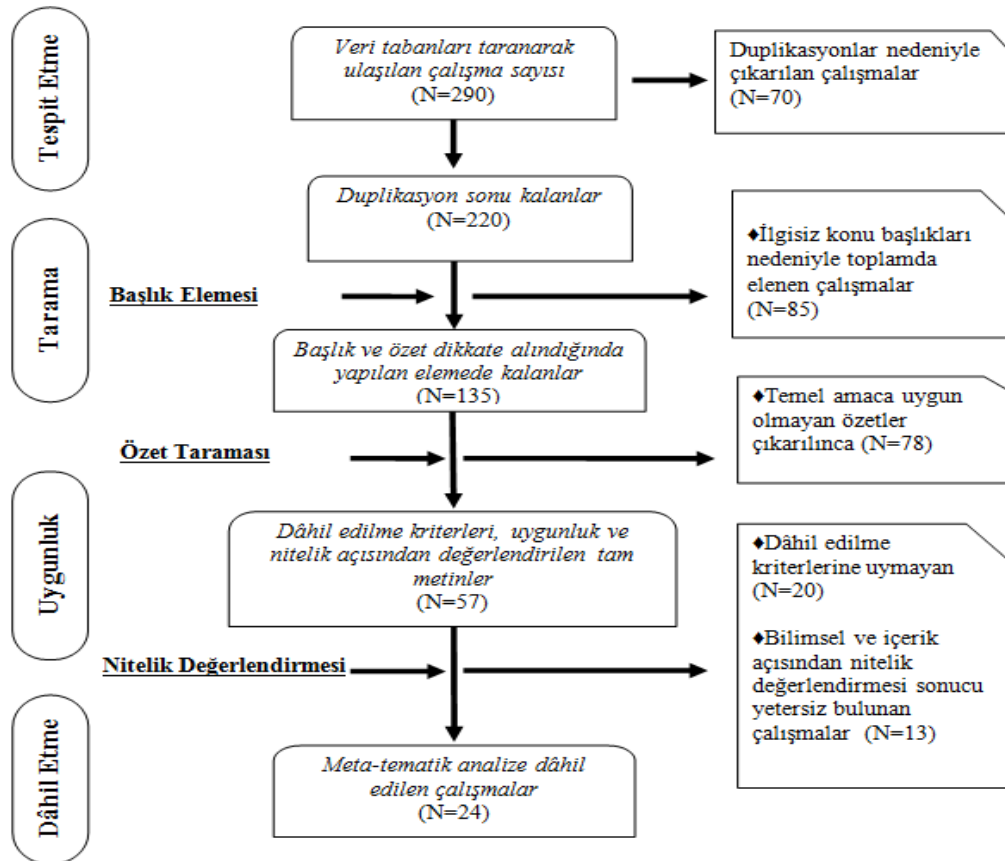
#### 4.1. Araştırmanın türü ve deseni

Bu araştırmada BDE'nin akademik gelişime, tutuma, teknolojiyi kullanmaya katkıları ile BDE'nin sınırlılıkları incelenmiştir. Yapılan incelemeler, nitel desende ve katılımcı görüşlerini içeren çalışmaların analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, doküman

incelemesine dayalı, metinsel içerikli çalışmalardan yeniden tema ve kodlar oluşturarak çalışmaların nitel bulgularını birleştiren bir analiz türü olan meta-tematik analizden faydalanılmıştır. Bu analiz türü ile belli bir araştırma konusunda nitel bağlamda gerçekleştirilmiş, doküman incelemesine dayalı elde edilen araştırmalardaki verilerin, ortak bir paydada toplanarak yeniden tema ve kodlar oluşturulması ve anlamlandırılması söz konusudur [38]. Meta-tematik analiz doğrudan katılımcı görüşlerine dayalı olarak gerçekleştirildiği için, geçerlik ve güvenilirlik noktasında sağlam temellere dayandığı belirtilebilir.

#### 4.2. Analize dâhil edilen çalışmalar

Meta-tematik analiz kapsamında ulusal nitelikli Yükseköğretim Kurumu (YÖK) Tez Merkezi ve Google Akademik veri tabanlarından yapılan taramalar ile çalışmalara ulaşılmıştır. Bu amaçla “Bilgisayar temelli eğitim/öğretim, bilgisayar destekli eğitim/öğretim”, anahtar kelimeleriyle yapılan taramalar sonucunda uygun tez ve makalelere ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu aşamada, analiz için belli dâhil edilme kriterleri belirlenmiştir. Şekil 1’de bu kriterler ve analiz dışı gerekçeler görülmektedir. Moher ve ark. [39] geliştirmiş olduğu akış diyagramı (PRISMA) bu çalışmada meta-tematik analiz için uyarlanarak sunulmuştur.



Şekil 1. Meta-tematik analize dâhil edilen çalışmaların akış diyagramı.

PRISMA diyagramı incelendiğinde, belirtilen 2 veri tabanından BDE’ye ilişkin 290 çalışmaya ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışmaların yayım yılları aralığı 2009-2020 olarak belirlenmiştir. Bu yıllar arasında ilgili konuya ilişkin ulaşılan 290 çalışmanın 70’i duplikasyon gerekçesiyle analiz dışı tutulmuştur. Duplikasyon, bir çalışmanın farklı veri tabanlarından erişilmesiyle birkaç kez indirilmiş olmasından kaynaklanmıştır. Bu

çıkarımlar yapıldıktan sonra geriye 220 çalışma kalmıştır. Kalan çalışmaların 85'i başlık ve özetin içeriğine göre yapılan incelemede elenmiştir. Çünkü bu 85 çalışmanın başlık olarak uygun gibi görünüp içerik olarak araştırmanın temel amacıyla örtüşmediği görülmüştür. Tarama sonucu elde kalan 135 çalışmanın özetlerinin "uygunluk" kriteri açısından değerlendirilmesiyle amaca uygun olmayan 78'i daha çıkarılmıştır. Bu çalışmaların BDE'nin akademik gelişime, tutuma ve teknoloji kullanım becerilerine etkisiyle BDE'nin sınırlılıklarını içermeyen çalışmalar olduğu görülmüştür. Geriye 57 çalışma kalmıştır. Elde kalan çalışmaların, meta-tematik analiz için belirlenen dâhil edilme kriterleri doğrultusunda değerlendirilmesiyle 20'sinin katılımcıların görüşlerine yer vermediği, tarama/derleme tazında çalışmalar olduğu görülerek elenmesine karar verilmiştir. Kalan 37'sinin 13'ü içerik açısından ayrıntılı olarak incelendiğinde, yetersiz veri sunumu ve zayıf araştırma deseni gibi özellikler açısından bilimsel niteliği düşük olarak kabul edilmiştir. Bu sebeple analiz dışında tutulan 13 çalışmadan sonra araştırma dâhilinde 24 çalışma kalmıştır. Analize dâhil edilen bu çalışmalardan kod oluşturma sürecinde benzer tema ve kodları içeren çalışmalar analizden çıkarılmayıp, bu çalışmada sadece tema ve kodlarından yararlanan çalışmalardan (N=8) [19, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46] alıntılar yapılmıştır.

#### **4.3. Verilerin toplanması ve analizi**

Doküman incelemesinin yapıldığı bu çalışmalarda içerik analizinden faydalanılmıştır. Doküman incelemesi, araştırılması hedeflenen olgu veya olaylar hakkında bilgi içeren yazılı materyallerin analizini kapsamaktadır [47]. Doküman incelemesinde yazılı kaynaklar ele alınıp incelenmektedir. İçerik analizi, araştırmada incelenen verilerin tekrarlanabilir ve geçerli çıkarımlar yapmak amacıyla kullanıldığı bir araştırma yöntemi olarak açıklanabilir [48]. İçerik analizinde araştırmacı öncelikle kategorileri belirler, daha sonra bu kategoriler önceden elde edilmiş bilgi, kuram ve tecrübelerle göre şekillendirilir [49].

Meta-tematik analiz aracılığıyla nitel boyutlu çalışmalardan elde edilen veriler tema ve kodlar şeklinde ifadelendirilmiştir. İlgili kodların oluşturulması bilgisayar programları aracılığıyla yapılabileceği gibi elle (manüel) de yapılabilmektedir [50]. Bu araştırmada kodlar elle oluşturularak görsel sunumu Wisemapping programıyla bilgisayarda yapılmıştır. Bu kodlar, akademik gelişim, tutum, teknolojiyi kullanma becerisi ve sınırlılıklar olarak 4 tema altında toplanmıştır. Ayrıca bu temalara yönelik iki veri kodlayıcısı arasındaki uyum hesaplanarak (Cohen Kappa uyum değerleri) uyumun iyi düzeyde olduğu görülmüştür. Bu arada analize dâhil edilen çalışmalardan, YÖK Tez Merkezi veri tabanından ulaşılmış tezler "T", numara ve kodun alındığı sayfa numarası verilerek kodlanmıştır (Örn: T6- s.64). Google akademik veri tabanında ulaşılan makaleler ise "M", numara ve kodun alındığı sayfa numarası ile kodlanmıştır (Örn: M1-s.906). Çalışmaların kodlanmış şekli, bulguların yorumlanması sürecinde doğrudan alıntılar yapılırken verilmiştir. Güvenirlik noktasında yapılan alıntılarının araştırmanın teyit edilebilirliğine katkı sunduğu [51] belirtilebilir.

## **5. Bulgular**

Meta-tematik analiz bağlamında bu çalışmada elde edilen verilerin sunumu ve yorumlanması bu bölümde yapılmıştır. Ulaşılan temaların dört modelle görselleştirildiği görülmektedir (Şekil 2, 3, 4, 5). Bu tema başlıkları: BDE'nin akademik gelişime (Şekil 2), tutuma (Şekil 3), teknolojiyi kullanım becerilerine katkıları (Şekil 4) ile BDE'nin

sınırlılıkları olarak belirtilebilir. Şekil 2’de sunulan görselde BDE’nin akademik gelişime etkisine yönelik kodların öğretmen ve öğrenci çerçevesinden değerlendirilerek iki alt tema şeklinde sunulduğu görülmektedir.

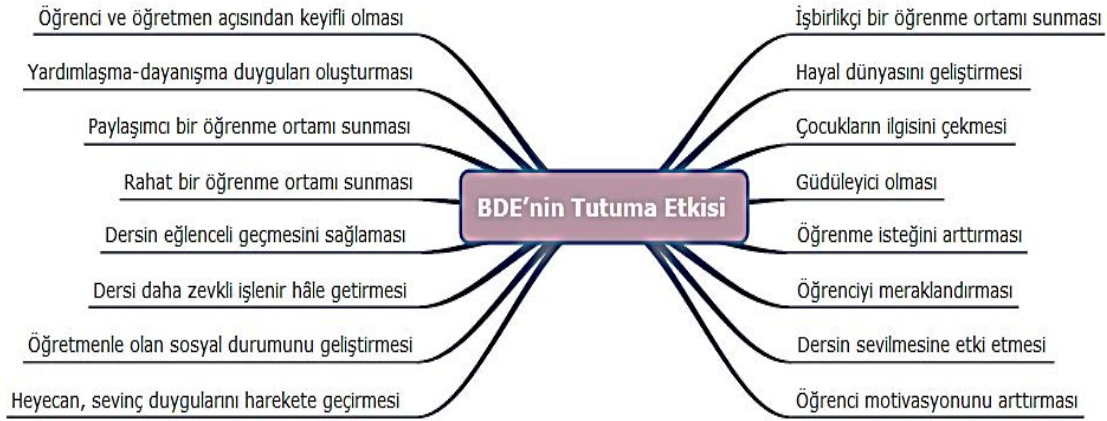


Şekil 2. BDE’nin akademik gelişime etkisi.

Şekil 2’de BDE’nin akademik gelişime etkisi teması altında öğretmen ve öğrenci açısından sıralanan kodlar olduğu görülmektedir. Öğretmen açısından oluşturulan kodlardan bazılarının “dersi planlamada kolaylık sağlama, anında dönüt vermesine imkân tanınması, öğrencileri yönlendirmeye fırsat vermesi, her an ve her yerde öğrenciye ulaşma fırsatı sunması” şeklinde belirtildiği görülmüştür. Bu noktada referans alınan ifadelerden bazıları M1- s. 906 kodlu çalışmada “*Temel amacı yani öğrenciye öğretmektir. Öğrenciyi derse katmak olabilir diye düşünüyorum.*”, T1- s. 56 kodlu çalışmada “*Kendimi yeterli buluyorum. Çocuklara öğretilen kavramları sınıfta öğrettikten sonra, bilgisayardaki etkinliklerden yararlanarak onları destekliyorum...*” T1-s. 57 kodlu çalışmada “*Çocuklara öğrendiklerini pekiştirme fırsatı sağlayabilir...*”, T2-s. 81 kodlu çalışmada “*Genelde birçok çocuk bilgisayarı sevdiğinden matematik gibi anlaşılması zor bir ders böylelikle daha ilgi çekici hâle geldi. Üç boyutlu cisimleri aklımızda canlandırmamız zor olduğu için anlamakta daha önce sıkıntı yaşıyorduk ama bilgisayar destekli öğretimde bu sıkıntı ortadan kalkmış oldu*” biçimindedir. BDE’nin öğretmenlere sağladığı kolaylıklar kodlarda belirtildiği gibi öğrencinin dikkatini çeken ve farklı öğrenme faaliyetleri sunarak öğrenciyi derse odaklayan türdedir. Ayrıca öğretmenin her an ve her yerde öğrenciye ulaşabilmesi “öğretimin her yerde gerçekleştirilebilmesi”ne imkân vermektedir.

BDE’nin öğrencilerin akademik gelişimine etkisi bağlamında görseldeki kodlardan bazıları “bireysel öğrenmeye teşvik etmesi, yaratıcılığını geliştirmesine fırsat vermesi, hatırlamasını kolaylaştırması, ders kontrolünün öğrencide olması, ilgi ve dikkatini çekmeye yardımcı olması, öz-değerlendirme yapabilmesine imkân tanınması, tekrar yapabilme imkânı sunması” şeklinde belirtilmiştir. İlgili kodlar oluşturulurken, T7- s. 106 kodlu çalışmada “*Etkinlikler için önceden biraz çalışmamız gerekiyordu, ben şiir*

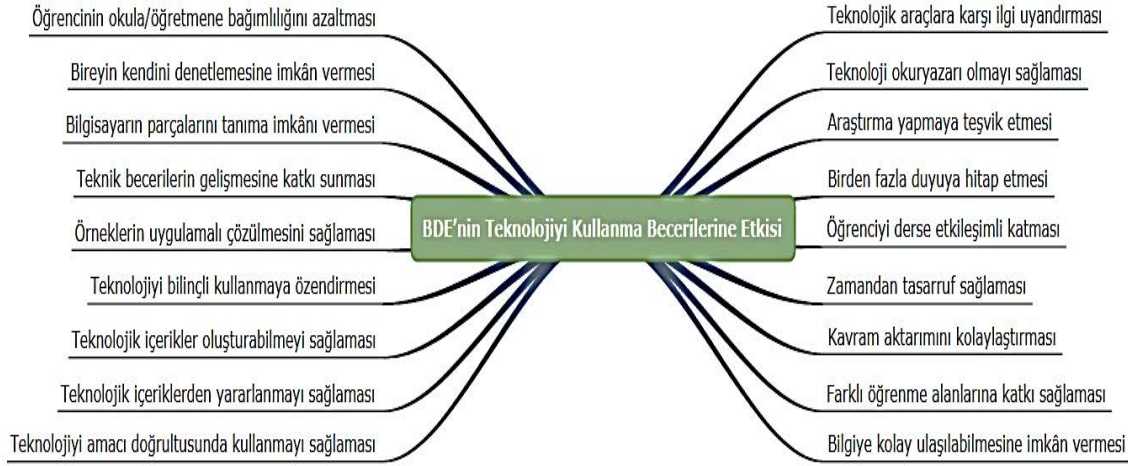
yazarın mesela bunu arkadaşlarının göreceğini tahmin etmedim. Gruba eklediğim zaman sınıf arkadaşlarının tamamı gördü.”; yine aynı çalışmadan “Elektronik ortamda ders yaptık, bu derslerde sınıftaki ortamdan farklı olarak bilgisayar bizim kontrolümüzdeydi. Etkinliklerde ile çeşitli grafikler oluşturduk biraz uğraşmak gerekti. Ama eğlenceliydi diyebilirim.”; T5-s.121 kodlu çalışmada “Animasyonlu ders işlediğimizde animasyonlar aklımda kalıyor. Bu nedenle konuları kolay hatırlıyorum.”; T4-s.66 kodlu çalışmada ise “Öğretmen her yaptığımız soruya hemen doğru ya da yanlış diyemiyor ama bilgisayarda hemen söylüyor ve ipucu da veriyor.” şeklindeki ifadelerden yararlanıldığı belirtilebilir. Bu kodlar ve alıntılar incelendiğinde, BDE’nin akademik açıdan öğrenciye birçok alternatif sunarak her yerde öğrenebilme ve kendi düzeyi, hızı ve ilgi alanı doğrultusunda ilerleyebilme imkânları sunduğu anlaşılmaktadır. Öğrenciye düz anlatım, sunu gibi geleneksel öğrenme yaklaşımlarında ulaşamayacağı fırsatlar sunması, öğrenilenleri pekiştirmesi, yeni öğrenmeleri desteklemesi öğrenciyi eğitim sürecinde aktif kılmaktadır. Bundan dolayı BDE’nin akademik gelişime katkılarının yadsınamayacak düzeyde olduğu düşünülmektedir. BDE’nin öğrencilerin duyuşsal özellikleri ve derse karşı tutumlarıyla ilgili de etkisine değinilmiştir. Şekil 3’ü inceleyelim.



Şekil 3. BDE’nin tutuma etkisi.

Şekil 3’te BDE’nin öğrencilerin derse karşı tutumları açısından ulaşılan kodlar olduğu görülmektedir. Bu kodlardan bazıları “dersi daha zevkli işlenir hâle getirmesi, çocukların ilgisini çekmesi, öğrenci motivasyonunu arttırması, işbirlikçi bir öğrenme ortamı sunması, heyecan, sevinç duygularını harekete geçirmesi” şeklinde sunulmuştur. Bu kodların referans aldığı ifadeler T3- S. 169 kodlu çalışmada “Türkçe dersini bilgisayarla geçirmek daha zevkli ve T1-s. 53 “Bilgisayar kullanmak çocuğum oldukça ilgisini ve dikkatini çeken, derse yönelmesini sağlayan bir kullanımdır...” T1- s. 91 kodlu çalışmada “...gerekli olduğunu düşünüyorum. Öğrencinin motivasyonunu arttırır...” T7- s. 108’de “Ben pek fazla bir şey paylaşmadım. Sınıfta sadece internet ortamında grup çalışmasını sanal bir şekilde yaptık.” şeklinde belirtilebilir. İlgili kodlar ve alıntılar, BDE’nin derse yönelik iyi duygular beslemeyi, ders esnasında mutlu ve istekli olmayı, dersi sevmeyi sağlayarak öğrencilerin ‘ders ve öğrenme süreci’ konusundaki algılarını değiştirdiği belirtilebilir. Bunun yanı sıra, BDE’nin, teknolojik becerileri geliştirmede de katkısı olduğu görülmektedir. Şekil 4’te bu katkıları model halinde görmek mümkündür.

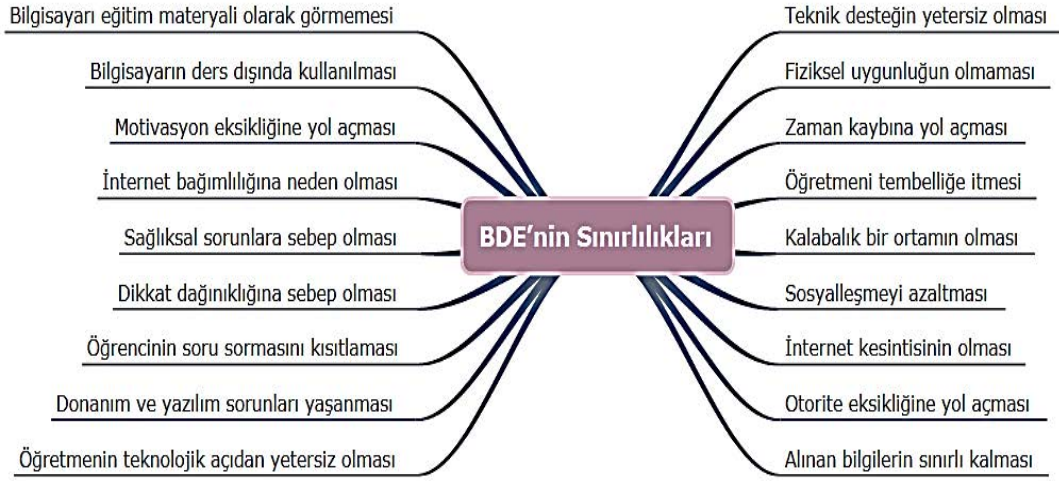




Şekil 4. BDE'nin teknolojiyi kullanma becerilerine etkisi.

Şekil 4'te BDE'nin teknolojiyi kullanma becerilerine etkisine ilişkin kodların sıralandığı görülmektedir. “Zaman tasarrufu sağlaması, birden fazla duyuya hitap etmesi, teknolojiyi amacı/ihtiyacı doğrultusunda kullanmayı sağlaması, teknolojik içerikler oluşturabilmeyi sağlaması, teknolojik araçlara karşı ilgi uyandırması, teknik becerilerin gelişmesine katkı sunması, teknoloji okuryazarı olmayı sağlaması, teknolojik içerikler oluşturabilmeyi sağlaması” ilgili kodlardan bazılarıdır. Belirtilen kodların alıntılandığı çalışmalardan bazı örnek ifadeler “Zamandan kazanç sağlanır. Çünkü şu anki eğitimde tahta kullanılıyor, bunu da büyük bir zaman kaybı olarak düşünüyorum.” (M1-s. 905), “...çocukların birçok duyu organına hitap ettiği için öğrenmelerinde faydalı olur.” (T1- s.56), “Günlük, aylık, yıllık planlar çıkarma ve farklı etkinlikler bulma açısından bilgisayar kullanımı önemli bir yer tutmaktadır.” (T1-s. 53), “... Öğrenciye hangi örneklerle ne şekilde etkili olabilir diye. Tabii en etkili örnekler bulmamız ve hazırlamamız gerekir. Bunu görsel olarak da aktarabildiğimiz zaman çok da mükemmel bir eğitim olur.” (M1-s. 908), “.. Bilgisayar görsel ve işitsel öğeler barındırması gibi özellikleriyle daha öğretici ve açıklayıcı oluyor.” (T2- s. 87), “Bilgisayarlardan daha kolay ve farklı kaynaklara ulaşım, güzel etkinlikler bulabiliriz... bilgiye kolay erişilebilir” (T1-s. 55), M1- s.906 kodlu çalışmada “Öğrenci açısından dersi daha zevkli işlenir hale getirmek olabilir. Öğrencinin görselliğine hitap etmek, benim amacım o olur. Yani öğrenciye görsel olarak aktarabilmek...”, şeklinde belirtilebilir. BDE'nin hem öğretmen hem de öğrencilerin teknolojiyi bilinçli, amaç ve ihtiyaçlar doğrultusunda kullanma alışkanlığı edinmelerine imkân verdiği anlaşılmaktadır. Öğretmenlerin bu içerikleri öğrencilerle paylaşımlarının ve öğrencilerin de süreci kontrollü bir şekilde takip edebilmelerinin her ikisinin de teknolojiyi gelişimleri doğrultusunda kullandıkları şeklinde yorumlanabilmektedir. Özellikle zamandan bağımsız davranabilme öğrenme sürecinde esneklik sağlayarak daha verimli ve etkili bir süreç oluşmasına imkân vermektedir.

Şekil 5 incelendiğinde BDE'nin sınırlılıklarına değinen bazı kodlarla karşılaşılmaktadır. Bu kodlar “teknik sorunların yaşanması, zaman kaybına yol açması, dikkat dağınıklığına sebep olması, sosyalleşmeyi azaltması, bilgisayar kullanımının bilinmemesi, bilgisayarın ders dışında kullanılması” şeklinde belirtilmiştir.



Şekil 5.BDE'nin sınırlılıkları.

İlgili kodların oluşturulmasında T2- s.95 kodlu çalışmadan “Zaman zaman bazı teknik sorunlar yaşandı. İnternet bağlantısı yavaştı veya hiç yoktu. Bu durumlarda dersimiz aksadı. Bunun dışında bazı arkadaşlarımız bilgisayarı bir oyun aracı olarak gördükleri için dersi ciddiye almadılar.”, T1-s. 55 kodlu çalışmadan “Kullanımı konusunda belirli basit düzeyde şeyleri biliyorum. Yeterli tecrübe ile kendimi geliştirmem gerek...”, M1-s. 905 kodlu çalışmadan alıntılanan “...tabii ki olumsuz yanları.. en basitinden zaman kaybıdır öğretici için ve öğrenci için de bu.” Ve T4- s.74 kodlu çalışmadan “Bireysel olduğu için sosyalleşme yok, öğretmen-öğrenci ya da öğrenci-öğrenci arasında bilgi alışverişi mümkün değil.” şeklinde alınan ifadelerden faydalandığı belirtilebilir. Bu ifadelerden yola çıkarak BDE'nin teknik yönlerden, öğretmenin yeteri kadar bilgisayar kullanmayı bilmemesi, öğrencilerin bilgisayarı bir oyun olarak görmesi ve BDE sunulurken internet bağlantısının kesilmesi gibi olumsuz etkileri olduğu belirtilebilir. Daha planlı ve bilinçli bilgisayar kullanımı ile bu sorunların üstesinden gelinebileceği düşünülmektedir.

## 6. Tartışma ve sonuç

Meta-tematik analize bağlı olarak yapılan bu çalışmada BDE'nin öğrenme sürecindeki etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan değerlendirmelerde, ulaşılan çalışmalardan elde edilen verilere göre, BDE'nin akademik gelişim, tutum ve teknolojiyi kullanma becerileri noktalarındaki katkısı ile sınırlılıklarına ilişkin kodlar elde edildiği görülmüştür. Analiz sonuçları BDE'nin birçok açıdan öğrenme sürecinde pozitif etkileri olduğunu göstermiştir.

Eğitim materyali olarak kullanılan bilgisayarın öğrenci ve öğretmen üzerinde pek çok etkisi bulunmaktadır. Öğrencinin derse olan ilgisini artırarak aktif katılımını sağlaması ve konuları zorluk çekmeden eğlenerek öğretmesine etki etmesi BDE'nin en belirgin özellikleri arasında sayılabilir. Mevcut çalışmada, meta-tematik analiz ile ulaşılan kodlar arasında BDE'nin öğretmen ve öğrenciler açısından sunduğu yararlar ayrı olarak belirtilmiştir. Hem öğretmen hem de öğrencinin daha rahat ve ulaşılabilir içerik sağladığı sonuçlardan anlaşılmaktadır. Alanyazında da Dikmen ve Tuncer [52] meta-analiz yöntemini kullanarak 2007-2017 yılları arasında yapılmış olan BDE ile ilgili yapılmış olan tezleri incelemiş ve her geçen yıl BDE'nin akademik başarıya etkisinin daha fazla

olduğu sonucuna ulaşmıştır. Teyfur [43], “9. Sınıf Coğrafya Dersinde Bilgisayar Destekli Öğretimin Öğrenci Başarısı ve Tutumuna Etkisi” adlı çalışmasında BDE’nin eğitim sürecine katkılarını ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra çocuklara ulaşamayacağı fırsatlar sunma, düz anlatımdan uzak ders işleme ve anlatımı kolaylaştırma BDE’nin diğer önemli işlevleri arasında sayılmaktadır. Bilgisayar yoluyla sunulan ders içeriklerinin anlatımı düzlükten kurtararak daha ilgi çekici hâle getirdiği anlaşılmıştır. Ayrıca çocukların seviyelerine uygun olarak hazırlanmış yazılımların hem öğretmenin ders anlatma sürecini kolaylaştırmakta hem de öğrencilerin dikkatini çekmekte olduğu vurgulanmıştır. Bu sonuçlar, bilgisayarların eğitim sürecinde pekiştirmeyi sağlayan araçlar olduğu düşüncesini desteklemektedir.

Modern çağda bilgisayar yoluyla yapılan eğitim dünyanın birçok yerinde uygulama aşamasındadır. Bu süreçte öğrenilen bilgilerin pratiğe dökülmesi ve bir sonraki aşamaya geçilmesinde de BDE dikkat çekmektedir [53]. Yapılan mevcut çalışmada da BDE’nin akademik gelişime büyük katkıları olduğu görülmüştür. Bu noktada Durukan’ın [45] çalışmasında BDE’nin Dilbilgisi öğretiminde başarı ve tutuma etkisinin incelendiği kaydedilmiştir. BDE’nin başarı açısından anlamlı öğrenmeler sağladığı görülmüştür. Özcan’ın [44] Türkçe dersinde kullandığı animasyon destekli 5E modeline ilişkin çalışmasında, bilgisayar uygulamalarının kalıcı öğrenmeler sağlandığı belirtilmiştir. Bu sonuçlar, mevcut araştırma sonucumuza benzer şekilde BDE ile çocukların kalıcı öğrenmelerinin arttığını ve yeni öğrenmelerinin pekiştirildiğini göstermektedir. Alanyazında buna benzer başka çalışmalarla [13, 54] karşılaştırılması mevcut sonucu kuvvetlendirmektedir.

BDE’nin tutuma olan etkisi de sorgulanan diğer bir boyuttur. Bu kapsamda, BDE’nin motivasyonu arttırma, derse karşı ilgiyi destekleme, merak unsurunu arttırma ve dersten haz alma gibi etkilerinin göze çarptığı söylenebilir. Aynı konuda yürütülmüş çalışmalara bakıldığında, Özcan’ın [44] Türkçe dersinde bilgisayarlı uygulama sonucunda, öğrencilerin derse olan ilgilerinin arttığı, motivasyonun sağlandığı ve dersin daha çok sevildiği gibi tutuma ilişkin veriler elde ettiği görülmüştür. Yine benzer şekilde, Ovalı’nın [19] çalışmasında dersten zevk alma, eğlenerek öğrenme, dersi sevme, motivasyon gibi tutumla ilgili sonuçlara ulaşıldığı tespit edilmiştir. Benzer sonuçların ulusal olduğu gibi [46, 55] uluslararası alanyazınla da desteklendiğine ilişkin örnek çalışmalara [56, 57] rastlanmıştır. BDE’nin tutum noktasındaki etkililiği hususunda, öğretmenlerin istekli ve ilgili olmalarının ayrıca önemli olduğu ve BDE’nin verimlilik düzeyinin bu istek oranında artabileceği vurgulanmıştır [58]. Bu durumda öğretmenlerin BDE’yi kullanmaya yönelik tutumlarının öğrencileri de etkilediği söylenebilir.

BDE’nin teknolojiyi kullanma becerilerine de etkisinin olduğu dikkat çekmiştir. Bu noktada, bilgisayar kullanımından dolayı, teknolojiyi daha bilinçli kullanabilme, otokontrol becerisiyle hareket edebilme, teknolojik içerikler hazırlayabilme ve bunlardan faydalanabilme gibi özelliklerin geliştiğine dikkat çekilmiştir. Bilgisayarların teknik bilgi ve becerilerin gelişimde etkili olduğu ve bu becerilerin araştırma yapma becerilerini olumlu yönde etkilediği belirtilebilir. Özellikle zaman tasarrufu sağladığı ve kavram aktarımını kolaylaştırdığı için, bu becerileri farklı ders ve öğrenme alanlarında (ilgi alanına göre sanat, spor, müzik, yemek, vb.) da kullanabilmektedir. Benzer sonuçlara alanyazında yürütülmüş bazı çalışmalarda da rastlanmıştır. Yıldırım ve Kaban [59], BDE’nin öğrenme hızını belirleme, etkileşimli öğrenme, öğretimsel yazılım kullanma ve zaman tasarrufu açısından birçok faydası olduğunu belirtmiştir. Adıgüzel ve Berk [60] öğretme-öğrenme sürecinde bilgisayar gibi öğretim teknolojileri kullanımının



yaygınlaştıkça, ülkenin teknoloji okuryazarlık düzeyinin de yükseleceğini ve böylece bilgi çağına ulaşmış bir toplum olacağını belirtmiştir.

BDE'nin olumlu yanlarının yanı sıra olumsuz yönleri de vardır. Eğitim sürecinde kullanılan materyalin elektronik olması bir takım sıkıntıları beraberinde getirebilmektedir. Bilgisayarın bir eğitim materyali yerine bir oyun aracı olarak algılanması ise ayrı bir bakış açıdır. BDE'de kullanılan yazılımın yetersiz olması, öğretmenin bilgisayar kullanmadaki tecrübesizliği bu süreci olumsuz etkileyebilmektedir. Alanyazına bakıldığında öğretmen tutumlarıyla ilgili olumsuz görüşlere Aydoğdu'nun [61] çalışmasında ulaşılmıştır. Ayrıca yeterli donanımına sahip olan bazı okullarda da yine öğretmenlerin çok tercih etmedikleri [62], BDE'nin bilgisayar veya oyun bağımlılığı yapabildiği [63], eleştirel düşünme ve analiz becerilerini negatif yönde etkileyebildiği [64] gibi bazı sonuçlarla da alanyazında karşılaşılmaktadır. Ancak gerekli planlamalar ve düzenlemeler yapıldığında, bilgisayar kullanım saatleri ayarlandığında ve bilinçli kullanım alışkanlığı edinildiğinde, BDE'nin olumsuz yönlerinin azalacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada BDE'yi bilgisayarı bir öğrenme materyali olarak kullanmamızı sağlayan BDE'nin akademik, tutum, teknolojik becerileri ve sınırlılıklar de ele alınmıştır. Sağladığı katkılar düşünüldüğünde, zaman ve mekân sınırı olmadan öğrenme ve ilgi çekici içeriklerle öğrencilerin dikkatini çekebilme gibi özellikleri ile tercih edilmesi gereken bir yöntem olduğu belirtilebilir. Okul öncesi dönemde sayı ve şekil kavramlarını geliştirme; ilkökul döneminde okuma becerilerini destekleme; ortaokul ve lise düzeyinde ise ders bazında akademik açıdan pozitif katkılar sunma noktalarındaki etkililiği dikkat çekmiştir. Ayrıca üniversite düzeyinde mesleki alan konusunda içerdiği grafik, animasyon, video ve ses kayıtları gibi araçlarla ve sunduğu uzaktan eğitim imkânları kapsamında hazırlanan sunular aracılığıyla sesli, hareketli ve görüntülü dersler sayesinde bireylerin etkili ve kalıcı öğrenme, alanlarında iyi düzeyde yetiştirilebilme, ve teknolojik yeterliklerini arttırabilme açılarından olumlu yönlerinin belirtildiği görülmüştür. Bu açıdan ülke olarak daha dikkatli ve bilinçli kullanıcılar gibi davranarak BDE'nin sunduğu imkânlardan yararlanmalıyız. Diğer yandan alanyazında bu alanda yapılmış olan çalışmaların daha çok nicel yönlü olduğu dikkat çekmiştir. Bu çalışmanın nitel veriler çevresinde gerçekleştirilmesi ve bireylerin konuyla ilgili görüşlerine ulaşılması bu noktada çalışmanın önemini arttırmaktadır. Özellikle bu durum meta-tematik analiz çalışmalarının önemini ortaya koymaktadır. Bu sebeple BDE'nin farklı boyutlarıyla ilgili yapılacak olan çalışmaların meta-tematik analiz çerçevesinde incelenmesi önerilmektedir.

## Kaynaklar

### (\* Analize Dâhil Edilen Kaynaklar)

- [1] Bayraktar, B., Tapan Broutin, M.S. ve Güneş, H., Cabri 3D kullanımının öğretmen adaylarının analitik geometri dersi başarılarına etkisinin incelenmesi, **Academy Journal of Educational Sciences**, 2(2), 172-192, (2018).
- [2] Vernadakis, N., Avgerinos, A., Tsitskari, E. ve Zachopoulou, E., The use of computer assisted instruction in preschool education: making teaching meaningful, **Early Childhood Education Journal**, 33(2), 99-104. (2005).
- [3] Kesicioğlu, O. S., Doğrudan öğretim yöntemiyle hazırlanan eğitim programının ve bu yönteme göre hazırlanan bilgisayar destekli eğitim programının okul öncesi

- çocuklarının geometrik şekil kavramlarını öğrenmelerine etkisinin incelenmesi, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2011).
- [4] Kaçar, A.Ö. ve Doğan, N., Okul öncesi eğitimde bilgisayar destekli eğitimin rolü, **Akademik Bilişim**, 31, 1-11. (2007).
- [5] Tosun, N., Bilgisayar destekli ve bilgisayar temelli öğretim yöntemlerinin, öğrencilerin bilgisayar dersi başarısı ve bilgisayar kullanım tutumlarına etkisi: "Trakya üniversitesi eğitim fakültesi örneği, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, (2006).
- [6] Varol, N., Bilgisayar destekli eğitim, **Türk Cumhuriyeti ve Asya Pasifik Ülkeleri Uluslararası Eğitim Sempozyumu**, Elazığ, 138-145, (1997).
- [7] Çeliköz, N. ve Kol, S., Bilgisayar destekli öğretimin (BDÖ) altı yaş çocuklarına zaman ve mekân kavramlarını kazandırmaya etkisi, **Kastamonu Eğitim Dergisi**, 24 (4), 1803-1820, (2016).
- [8] Okur, A. N. ve Halmatov, M., Okulöncesi öğretmen adaylarının bilgisayar destekli eğitim yapmaya ilişkin tutumlarının incelenmesi, **Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 5 (1), 44-50, (2015).
- [9] Schweinhart, L.J., **Günümüzde erken çocukluk eğitimi ve müfredat modelleri**, Ebru Aktan Acar (Ed.), Erken Çocukluk Eğitimi Mozaığı içinde (ss.1-11), Ankara: Nobel akademik yayıncılık, (2017).
- [10] Gündoğan, A., Okul öncesi dönemde bilgisayar destekli eğitim projeleri, **Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 34(3), 437-449, (2014).
- [11] Çoruh, L., Bilgisayar Destekli Eğitim kapsamında hazırlanan bilgisayar oyunlarının 4-6 yaş arası çocuklara temel kavramların öğretilmesindeki etkisi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).
- [12] Atalay, Y., Okul öncesi öğretmenlerinin bilgisayar destekli eğitime ilişkin tutumları, bilgisayar kullanma yeterlilikleri ve bilgisayar kullanma sıklıklarının etkileyen faktörlerin incelenmesi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, (2016).
- [13] Kaçar, A.Ö., Okulöncesi eğitimde bilgisayar destekli eğitimin önemi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).
- [14] Karabulutlu, L., Okul öncesi fen eğitiminde analogilerin ve bilgisayar destekli eğitimin akademik başarı açısından değerlendirilmesi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, (2018).
- [15] Gürol, A. ve Yıldız, E., İlk okuma yazma öğretiminde bilgisayar destekli eğitimin ilköğretim birinci sınıf öğrencilerinin ilk okuma yazma becerilerine etkisi, **International Journal of Field Education**, 1 (1), 1-18, (2015).
- [16] Kaplan, A., Öztürk, M., Altaylı, D. ve Ertör, E., Sınıf öğretmenlerinin bilgisayar destekli öğretime yönelik tutumlarının bazı değişkenlere göre karşılaştırılması, **Turkish Journal of Computer and Mathematics Education**, 4 (2), 89-103, (2013).
- [17] Engin, A.O., Tösten, R. ve Kaya, M.D., Bilgisayar destekli eğitim, **Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi**, 5, 69-80, (2010).
- [18] Aladağ, U. İlk okuma yazma öğretiminde bilgisayar destekli öğretim yöntemine ilişkin öğretmen görüşlerinin incelenmesi (Ağrı ili örneği), Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Erzincan, (2012).

- [19] \*Ovalı, T., İlköğretim sekizinci sınıf Türkçe dersinde bilgisayar destekli öğretimin öğrencilerin anlama becerisine etkisi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2011).
- [20] Şen, Ü. S., Müzik öğretiminde bilgisayar destekli programlı öğretim yönteminin etkililiği, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2011).
- [21] Sakallı, A.N., Bilgisayar destekli proje tabanlı öğretim yaklaşımına göre hazırlanmış bir dersin öğrencilerin ders başarılarına ve tutumlarına etkisinin belirlenmesi ve öğrenci görüşlerine yansımaları (Matematik dersi örneği), Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2013).
- [22] Çevik, E., Bilgisayar destekli kimya eğitimi ile ilgili öğretmen ve öğrenci görüşleri, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2006).
- [23] Kulik, C. L. C. ve Kulik, J. A., Effectiveness of computer-based instruction: an updated analysis, **Computers in Human Behavior**, 7, 75-94, (1991).
- [24] Morrison, G. R., Ross, S. M., Gopalakrishnan, M., ve Casey, J., The effects of feedback and incentives on achievement in computer-based instruction, **Contemporary Educational Psychology**, 20(1), 32–50, (1995).
- [25] Roblyer, M. D., Castine, W., & King, F. J., Assessing the impact of computer-based instruction: A review of recent research, The Haworth Press: NY, (1988).
- [26] Taylor, R. W. (2002). Pros and cons of online learning – a faculty perspective. Pros and cons of online learning – a faculty perspective. **Journal of European Industrial Training**, 26(1), 24-37. doi: [doi.org/10.1108/03090590210415876](https://doi.org/10.1108/03090590210415876)
- [27] Lane, A. & Porch, M. (2002) Computer Aided Learning (CAL) and its impact on the performance of nonspecialist accounting undergraduates, **Accounting Education: An International Journal**, 11(3), 217 –233.
- [28] Sangster, A. (1992) Computer-based instruction in accounting education. **Accounting Education: An International Journal**, 1(1), 12–32.
- [29] Renshaw, C. E. ve Taylor, H. A., The educational effectiveness of computer-based instruction, **Computers and Geosciences**, 26(6), 677-682, (2000).
- [30] Aktepe, V. (2011). Sınıf öğretmenlerinin derslerinde bilgisayarı kullanımlarına ilişkin görüşleri. **Ahi Evran Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 12(3), 75-92.
- [31] Yıldız, E. (2020). Çevrimiçi öğrenme ortamlarında uzaktan eğitim öğrencilerinin topluluk hissine etki eden faktörlerin incelenmesi. **Eğitimde Nitel Araştırmalar Dergisi/ENAD– Journal of Qualitative Research in Education**, 8(1), 180-205. doi:10.14689/issn.2148-2624.1.8c.1s.9m
- [32] Tabuk, M., Lisansüstü tezlerde bilgisayar destekli matematik eğitimi uygulamaları: meta- sentez çalışması, **Kuramsal Eğitimbilim Dergisi**, 12(2), 656-677, (2019).
- [33] Christmann, E.P., A meta-analysis of the effect of computer-assisted instruction on the academic achievement of students in grades 6 through 12: A comparison of 127 urban, suburban, and rural educational settings, Unpublished Doctoral Dissertation, Old Dominion University, Norfolk, VA, (1995).
- [34] Batdı, V., A meta-analytic study concerning the effect of computer based teaching on academic success in Turkey, **Educational Sciences: Theory & Practice**, 15(5), 1-16, (2015).

- [35] Camnalbur, M. (2008). Bilgisayar destekli öğretimin etkililiği üzerine bir meta analiz çalışması. , Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] Dikmen, M., & Tuncer, M. (2018). Bilgisayar destekli eğitimin öğrencilerin akademik başarıları üzerindeki etkisinin meta-analizi: son 10 yılda yapılan çalışmaların incelenmesi. **Turkish Journal of Computer and Mathematics Education**, 9(1), 97-121.
- [37] Gürbüz, T., Yıldırım, S., & Özden, M. Y. (2001). Öğretmen adaylarının çevrimiçi ve geleneksel bilgisayar okuryazarlığı derslerinde bilgisayara yönelik tutumlarının karşılaştırılması: Bir durum çalışması. **Eğitim ve Bilim**, 26(119), 49-56.
- [38] Batdı, V., **Meta-tematik analiz**, V. Batdı (Ed.), Meta-tematik analiz: örnek uygulamalar içinde, (ss. 10-76), Ankara: Anı Yayıncılık, (2019).
- [39] Moher, D., Liberati, A., Tetzlaff, J., ve Altman, D. G., Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: the PRISMA statement. **Annals of Internal Medicine**, 151(4), 264-269, (2009).
- [40] \*Akalan, M. E., Bilgisayar destekli programlı öğretim yaklaşımına göre hazırlanmış öğretim teknolojileri ve material geliştirme dersinin öğrencilerin akademik başarısına etkisi ve öğrenci görüşleri, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2012).
- [41] \*Hangül, T., Bilgisayar destekli öğretimin (BDÖ) 8. sınıf matematik öğretiminde öğrenci tutumuna etkisi ve BDÖ hakkında öğrenci görüşleri, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [42] \*Kağızmanlı, B. ve Tatar, E., Matematik öğretmeni adaylarının bilgisayar destekli öğretim hakkındaki görüşleri: Türevin uygulamaları örneği, **Kastamonu Eğitim Dergisi**, 20(3), 897-912, (2012).
- [43] \*Teyfur, E., 9. Sınıf coğrafya dersinde bilgisayar destekli öğretimin öğrenci başarısı ve tutumuna etkisi, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (2009).
- [44] \*Özcan, M. F., 7. sınıf Türkçe dersi “bildirme ve dilek kipleri” konusunun öğretiminde animasyon destekli 5e modelinin başarı, kalıcılık ve tutuma etkisi, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimler Enstitüsü, Erzurum, (2015).
- [45] \*Durukan, E., İlköğretim 6. sınıfta bilgisayar destekli dil bilgisi öğretiminin başarı ve tutuma etkisi, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2011).
- [46] \*Yenilmez, K., Öğretmen adaylarının bilgisayar destekli matematik öğretimi dersine yönelik görüşleri, **Manas Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 21, 207-220, (2009).
- [47] Yıldırım, A. ve Şimşek, H., **Sosyal Bilimlerde Nitel Araştırma Yöntemleri**, Ankara: Seçkin Yayıncılık, (2013).
- [48] Krippendorff, K., **Content analysis: An introduction to its methodology**, Thousand Oaks, CA: Sage, (2004).
- [49] Büyüköztürk, Ş., Kılıç Çakmak, E., Akgün, Ö. E., Karadeniz, Ş. ve Demirel, F., **Bilimsel Araştırma Yöntemleri**, Ankara: Pegem Akademi, (2018).
- [50] Merriam, S., **Qualitative research: a guide to design and implementation (Third edition)**, San Fransisco, CA: Jossey Bass, (2009).
- [51] Shenton, A. K., Strategies for ensuring trustworthiness in qualitative research projects, **Education for information**, 22(2), 63-75, (2004).

- [52] Dikmen, M. ve Tuncer, M., Bilgisayar destekli eğitimin öğrencilerin akademik başarıları üzerindeki etkisinin meta-analizi: Son 10 yılda yapılan çalışmaların incelenmesi, **Turkish Journal of Computer and Mathematics Education**, 9(1), 97-121, (2018).
- [53] Tanju, E. H. ve Gönen, M., 4-5 yaş grubu zihinsel engelli çocuklara şekil kavramının kazandırılmasında bilgisayar destekli eğitimin etkisi, **Çocuk Gelişimi ve Eğitimi Dergisi**, 3(2), 81-92, (2006).
- [54] Öztürk, D., Bilgisayar oyunlarının çocukların bilişsel ve duyuşsal gelişimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (2007).
- [55] Esen, B., Matematik eğitiminde ilköğretim 6. sınıflarda olasılık konusunun öğretiminde bilgisayar destekli eğitimin rolü, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2009).
- [56] Singleton, C., ve Simmons, F., An evaluation of Wordshark in the classroom, **British Journal of Educational Technology**, 32(3), 317-330, (2001).
- [57] Ruffin, M. A., **The acquisition of inquiry skills and computer skills by 8th grade urban middle school students in a technology-supported environment**, Saint Luis; University of Missouri, (2003).
- [58] Christiensen, R., Effects of technology integration education on the attitudes of teachers and students, **Journal of Research on Technology in Education**, 34(4), 411-433, (2002).
- [59] Yıldırım, S. ve Kaban., Öğretmen adaylarının bilgisayar destekli eğitime karşı tutumları, **Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi**, 7 (2), 158-168, (2010).
- [60] Adıgüzel, O. C. ve Berk, Ş., Mesleki ve teknik ortaöğretim alan öğretmenlerinin bilgi gereksinimlerini karşılama kaynakları, **Elektronik Sosyal Bilimler Dergisi**, 8(29), 64-75, (2009).
- [61] Aydoğdu, A., Ortaöğretim okullarında görev yapan coğrafya öğretmenlerinin bilgisayar destekli eğitime ilişkin tutumları, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara, (2003).
- [62] Adıgüzel, A., İlköğretim okullarında öğretim teknolojilerinin durumu ve sınıf öğretmenlerinin bu teknolojileri kullanma düzeyleri, **Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Dergisi**, (15), 1-17, (2010).
- [63] Harris, J., The effects of computer games on young children: A review of the research, **Journal of the American Academy of Child & Adolescent**, 72(22), 1-30, (2001).
- [64] Gerardi, S., Use of computers/apps and the negative effects on children's intellectual outcomes, **Sociology Mind**, 7 (3), 128-132, (2017).

# Taze marul dezenfeksiyonunda ozonlanmış su kullanımı

Elif SAVAŞ\*

Balikesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Geliş Tarihi (Received Date): 05.09.2019

Kabul Tarihi (Accepted Date): 07.04.2020

## Öz

Taze marul (*Lactuca sativa L.*) yapraklarının paketlenme öncesi kalite parametreleri, taşıdığı mikrobiyal yüke bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmanın amacı, taze marul yapraklarının yıkanmasında ozonlanmış su kullanımının bakterisit etkisini belirlemektir. Bu amaçla marul yaprakları ozon jeneratörü ile entegre edilmiş bir üniteye yıkanmıştır. Yıkanan marul yapraklarında toplam bakteri, fekal koliform, *E.coli*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio spp.* sayıları izlenmiştir. +4°C'de 13 gün depolanan marul örneklerinde analizler doğrudan ya da en uygun tarihten hemen önce analiz edilmiştir. Uygulamada kullanılan su örneklerinde pH ölçümleri yapılmıştır. Depolama sürecinin ilk kısmında toplam kabul edilebilir özelliklerde belirgin bir farklılık gözlenmez iken ilerleyen günlerde belirgin kayıplar meydana gelmiştir. Yıkama işlemi ile toplam mikroflora etkin bir şekilde azalmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ozon, iceberg marul, *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio spp.*

## The usage of ozonated water in fresh-cut lettuce disinfection

### Abstract

The quality parameters of the pre-packaged iceberg lettuce are affected by microbial invasions. Aim of this study to determination of disinfection effect of ozonated water in the washing process of iceberg lettuce leaves. For this purpose lettuce samples were washed in the commercial foundation integrated with an ozone generator. And then monitored for total bacteria, fecal coliform, *E.coli*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio spp.* counts. The analyses were performed after washing in which lettuces were stored at 4°C for 13 days. The sensory evolution was monitored. Water samples were analysed for pH. In the first part of the storage process, no significant changes in acceptable properties were observed. However, a significant decrease was detected in the

\* Elif SAVAŞ, esavas@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-4878-0013>

*population of microorganisms. Negative changes in sensory properties were detected in the second half of the storage process.*

**Keywords:** *Ozone, iceberg lettuce, E.coli, Staphylococcus aureus, Vibrio spp..*

## 1. Introduction

Increased demand for healthy nutrition, it also brings the problems of storing these nutrients in natural and fresh conditions. Fresh vegetables and fruits can provide the expected benefits in a storage environment where they can maintain the microbiological and nutritional properties carried under harvest conditions. Especially vegetables cause many epidemics and diseases due to the microorganisms contaminated from the soil and water from which they are harvested. It is known that many food pathogen cases reported with fresh fruits and vegetables can be resolved using effective and practical sanitation and disinfection methods. Ensuring food safety depends on the use of effective sanitation and disinfection methods [1-3]. It is targeted that food pathogens can be completely eliminated or their development stopped completely. The fact that the washing water used in conventional washing processes of fruits and vegetables does not contain residual disinfectant also requires a separate sensitivity.

In addition to the microorganisms in the raw material, usage of dirty washing water, processing and transport equipments as sources of cross contamination, and improper storage are cause of deterioration in fruit and vegetables. Use of appropriate sanitation tools and methods can prevent the deterioration of fruit and vegetable quality due to these possible reasons. Domains of known sanitation means (chlorine, hydrogen peroxide, acidifiers, etc.) can be restricted. The effectiveness of known sanitation means is limited due to some properties such as being inactive against spore forms of microorganisms and being effective at high pH. On the other hand, the fact that residues and cause some chronic diseases (asthma, cancer, etc.) are among the other negative effects. The ease of application and protection without damaging the sensory properties of the product are among the features expected from sanitation materials. Chlorine is one of the most well-known sanitizers. It has many features mentioned above; is an important point in widespread use. Some toxic contaminants as much as food safety also known as a chemical contamination agent pose a risk to food safety. These substances, which are produced as disintegration or conversion products of disinfectants used, can cause harm to human health. Trihalomethanes [4-9], also known as chlorine conversion products, are also included in this group [10-12]. Disinfectant residues or conversion products should not pose a health risk [13].

In recent years, ozone as sanitation agent alternative to chlorine has been used in many food production [11-15]. Ozone, which is effective against bacteria, viruses, yeast, mold and protozoa in a wide spectrum is a sanitation tool that has been approved by the U.S. Food and Drug Administration [15-36]. The profits of ozone treatments (O<sub>3</sub>) was discovered firstly by German chemist Christian Fredrick Schönbein on Switzerland in 1840. The ozone that was used for herbs's water clarification between 1903-1906 years on the USA, was began to use for clarification of drinking water in 1940's [9]. The ozone applications increased as well as the technologic improvements, easy and low costly ozone production on 1980's [8].

Ozone was considered GRAS (generally recognized as safe) status in 1997 provided that it was used within the scope of good manufacturing practices [9,14,19]. Although ozone was used for food processing and water clarifications in Europe [14, 20], FDA gave permission to ozone applications on American Food Industry in 2001 [8,21,29]. Ozone has been used to applied for the food industry as a disinfectant or sanitizer in the US and Europe [9, 31]. But necessary any technical regulations have not been established in Turkey.

Ozone applications reported good results in disinfection of drinking water in food industry and broiler farms. Ozone applications also gave promising results in the decomposition of chemical impurities such as mycotoxins and pesticides in addition to the results related to the reduction of microbial load. Ozone can be used safely in food industry with its properties such as not forming dangerous decomposition products and conversion to oxygen in the application medium. However, ozone usage may cause losses of sensorial properties caused by oxygen damage (9,18,26). It is possible to prevent adverse effects of ozone usage by optimizing product-specific conditions of use. Many sanitation agents are used to ensure the food safety of fresh cut fruits and vegetables and their products. Some have been tested in industrial applications and others have been tested on a laboratory scale. In laboratory experiments, artificial and controlled contaminated food raw material is immersed in aqueous sanitation solution to determine the protective effect. The several factors such as concentration of sanitation agent and duration of antimicrobial action are determined by trials. The results of such studies vary with vaccination method, selection of test organism, vaccination and application time, ambient conditions and recovery of test organism [37,38]. However, in our study, especially in terms of the industry is based on the application of ozone on the natural microflora was investigated.

The aim of this study was to determine the antimicrobial efficacy of ozonated water generated by a recirculating ozone reactor (CFG 20) against various bacteria as pathogens and indicators of fecal contamination on the lettuce. The studies that investigate the disinfection effects of ozone under controlled conditions, is missing an important point which can not be observed physical changes in the product. For that reason we planned our study considering the conditions of production at the plant.

## **2. Material and methods**

### **2.1. Material**

Iceberg lettuce (*Lactuca sativa* L.) were harvested in Balıkesir (Turkey) province. Lettuce samples were transported to the laboratory (20 km) under cooling conditions ( $\pm 4$  °C and 70% relative humidity (RH)) and processed without waiting. After removing of wrapper leaves heads were cutted. 2 kg of lettuce samples divided into the five bathches for homogeneous sampling. Lettuce leaves were washed with adapted conditions at 20°C under sanitary conditions. Trials were conducted in 3 repetitions. Also similar results were obtained each trials.

### **2.2. Technical equipment**

After the outer leaves were removed using knife, the lettuces were individually divided into the washing equipment (custom-made bagy) by two-step process: volume washer 1:2m<sup>2</sup>, volume washer 2:2 m<sup>2</sup>, custom production pvc cap. After air was compressed



using a Max Extra Air Liquide compressor, passed discharge  $\text{dO}_3$  generator (Model CFG 20) to obtain ozone (Figure 1). Gaseous ozone ( $3 \text{ g h}^{-1}$ ) by flow  $0.12 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$  dissolved in a 50 L tank by reverse mixer. A thermal destroyer was used as a neutralizer (model DOT 1.1, Ozono Electronica Iberica) at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ozonated water was directed by a pump (flow rate of  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) carry through a stainless steel plate heat exchanger (model UFX 6-11, Barriquand, Roanne Cedex, France). The capacity of joined with a watercooling apparatus was  $1.98 \text{ kW}$  (model TAE 015 PO, MTA Srl, Conselve, Italy). In that system ozonated water was recirculated in the washing tank (50 L) by a circulation pump. The circuit is completed by the second pump which presses water back into the solution tank. In order to measure the amounts of ozone mixed and dissolved in water during the process; an amperometric probe and temperature compensation sensor were equipped the system (B&C electronics Srl, Carnate, Milano, Italy). Ozone concentration was measured in two ranges between  $0\text{-}2$  and  $0\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$ . Instant ozone measurement was also monitored spectrophotometrically for control purposes. Unstable ozone is rapidly decomposed into oxygen by organic compounds, residual chemicals and other factors in the washing water. The most important point is to be able to accurately and instantly measure the ozone concentration in the application tank as a sanitizer. Therefore, inactivation or destruction of microorganisms is associated with disinfectant concentration ( $C$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ) and contact time [ $t$ , min]. The product of these two parameters is called the CT value or dose and expressed in units of  $\text{mg L}^{-1} \text{ min}$  [39].

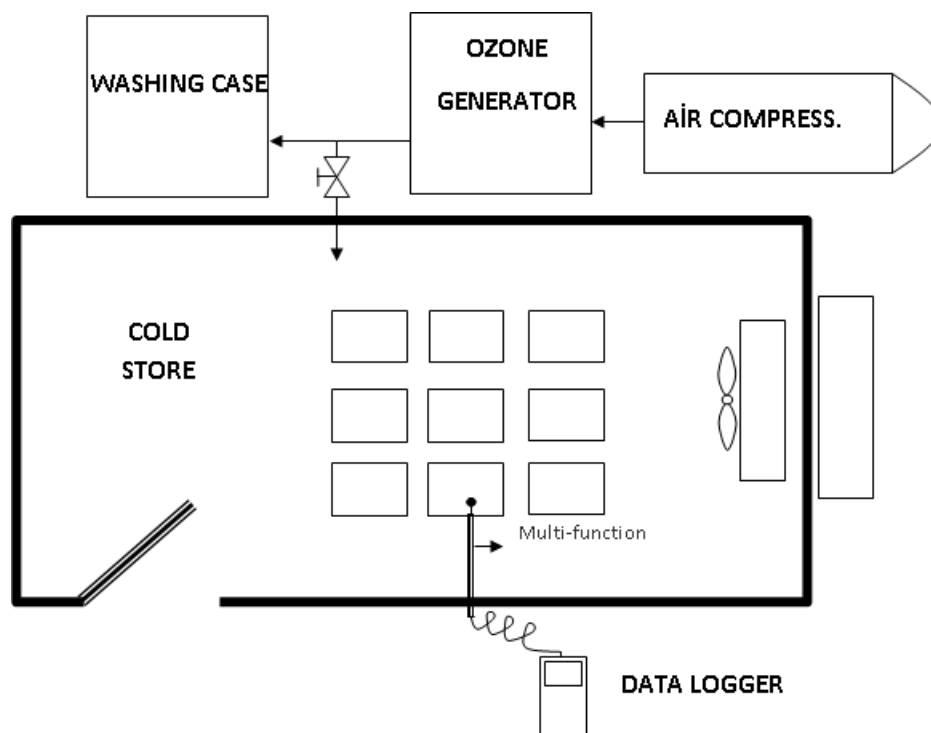


Figure 1. Ozone experiment equipment.

### 2.3. Ozone treatment and measurement

The tap water with chlorine content  $100 \text{ ppm}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) was used in the washing process of lettuce samples. It is considered advantageous that the water is filtered and contains chlorine. Ozonation was achieved by generator (CFG 20) as detailed in the technical equipment part. The generator produced  $7.2 \text{ g}$  ozone per hour, the flow rate was constant [ $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ] during the study. A final ozone concentration was  $3.6 \text{ ppm}$ .

Lettuces were washed at 20 °C with two different solutions: (A) The tap water was used as a control sample containing 100 ppm of chlorine. (pH 7.3), (B) 3.6 mg L<sup>-1</sup> min total ozone dose. The washing time were respectively 2,4,6,8,10 min for ozonated water except for tap water, for which the time for treatment was the time that was sufficient to achieve the reported doses (always shorter than 5 min) (Figure 2) [40]. The pH levels were 7.35, 7.42, 7.57, 7.55, 7.47 in 2, 4, 6, 8, 10 min ozonated water. In our study, unwashed lettuce samples were not analyzed where the effect of washing processes was investigated as recommended in other studies [36, 41].

#### **2.4. Packaging**

Lettuce samples were packaged in polypropylene bags (165- 120- 57 mm) using with a vacuum packaging machine (Novac, Sakarya, Turkey). All samples were stored for up to 13 days at 4 °C and evaluated on day 0 and after 5, 9, and 13 days. Three replicates of 100 g of fresh-cut lettuce were used for each treatment and sampling date.

#### **2.5. Microbial analysis**

In order to be a realistic industrial assay, the trials were carried out with environmental microflora. The mesophilic bacteria and coliforms in fresh-cut lettuce were monitored a 25 g sample of fresh-cut lettuce was homogenized with a 1:10 dilution of sterile 1% peptone-buffered water (AES Laboratoire, Combourg, France) in sterile 400 Lab Stomacher bags (Seeward Medical, London, U.K.) by using a Stomacher (IUL Instrument, Barcelona, Spain) for 90 s. Total aerobic mesophilic bacteria were enumerated by the standard plate count method using plate count agar [PCA Merck] at 30 (1 °C for 48 h. Coliforms were isolated using Mac Conkey Broth (Merck) at 37 (± 0.5 °C for 48 h) (according to the MPN method). *E.coli* were generated by Eocin Methylene Blue Agar (Merck) incubated at 37 °C during 24 h [37]. *S. aureus* cells were counted on Baird-Parker Agar (BPA, Merck) incubated at 37° C during 48 h [32]. *Vibrio spp.* cells were generated on Violet Red Bile Agar (Merck) incubated at 37° C during 48 h [32]. Microbial analyses were achieved on day 0 and after 5, 9, and 13 days of storage. All samples were analyzed in duplicate, and each microbial count is the mean of three samples from three packages. Microbial counts were expressed as log CFU g<sup>-1</sup> of tissue.

#### **2.6. Sensory evaluation**

The sensorial properties of lettuce samples on 0, 5, 9 and 13th days of storage were monitored according to the total acceptability, browning, texture, and aroma by a four membered expert panel. The appearance features of gloss, freshness, and color uniformity and intensity was scored on a 9-1 scale, where 9) excellent, 5) acceptable (limit of marketability), and 1) poor, inedible for evaluating of visual quality. Browning were evaluated as leaf edge and surface on a 5-1 scale, where 5) severe, 3) moderate, and 1) no browning. The texture was marked as 5) very firm and turgid, 3) moderately firm, and 1) very soft. Aroma evaluation points were 5) full typical aroma or flavor, 3) moderate, and 1) none [39].

#### **2.7. Statistical analysis**

There were three repetitions per treatment and evaluation period. All data represent the mean of three replicates. Analysis of variance (ANOVA) followed by Duncan's multiple range test with a significance level of p≤0.05 was performed using SPSS (Windows 2000, Statistical Analysis).

### 3. Results

The initial load of the total aerobic mesophilic microorganisms in control group was  $5.3 \times 10^4$  CFU g<sup>-1</sup> and proliferated approximately 50% to  $1.2 \times 10^5$  CFU g<sup>-1</sup> within 2 h of production. The antimicrobial effects of ozonated water and tap water consisting 100 mg.L<sup>-1</sup> of chlorine were determined in washed lettuce samples. Trials were achieved at room temperature (19 to 21°C). Determined bactericidal activity [log<sub>10</sub> CFU/ml] of ozonated water on lettuce leaves indicated that Table 1. The live cells of *E.coli* and other microorganisms were decreased by washing with ozonated water for 10 min (1-3 log<sub>10</sub> CFU/mL). The antimicrobial effects of ozone against total viable cells are shown in Figure 2. When antimicrobial effects of ozone application and chlorine-containing tap water usage in lettuce samples were compared; there was no significant difference ( $p \leq 0.005$ ).

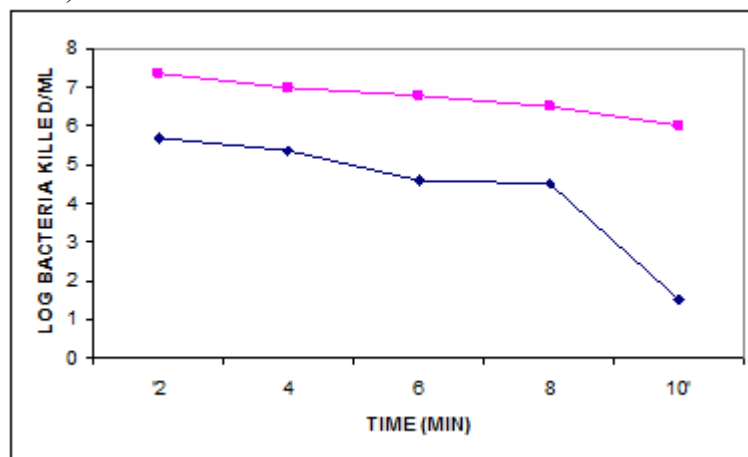


Figure 2. ◆ Killing of viable cells of total bacteria by ozone in deionized water. ■ Killing of viable cells of total bacteria by ozone in deionized water with chlorine.

It was determined that the initial antimicrobial effect of gave better results of the washing with ozonated water than only in tap water washing with chlorine. 1 log unit of live cell death per 1mL occurred in both sample groups on average.

The death rate curves of ozonated and tap water for fecal coliform are shown in Figure 3. A bit difference was observed in terms of gram negative bacteria. More than 2 log units each of *Staphylacoccus spp.* and *E. coli* cells per ml was killed instantaneously [time zero) after exposure to ozonated water (Figure3, 4, 5). There is no significant difference ( $p > 0.05$ ) between ozone treatments at 4, 6, 8, 10 min effects on *E.coli* and *Staphylacoccus spp.* death rate.

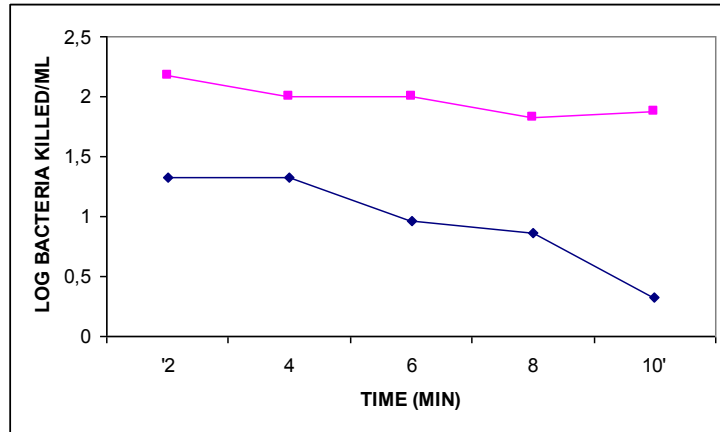


Figure 3. ◆ Killing of viable cells of fecal coliform by ozone in deionized water. ■ Killing of viable cells of fecal coliform by ozone in deionized water with chlorine.

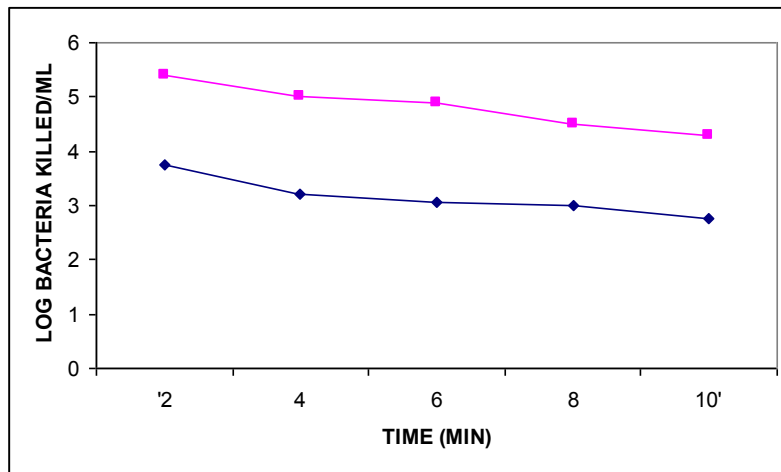


Figure 4. ◆ Killing of viable cells of E. coli by ozone in deionized water. ■ Killing of viable cells of E.coli by ozone in deionized water with chlorine.

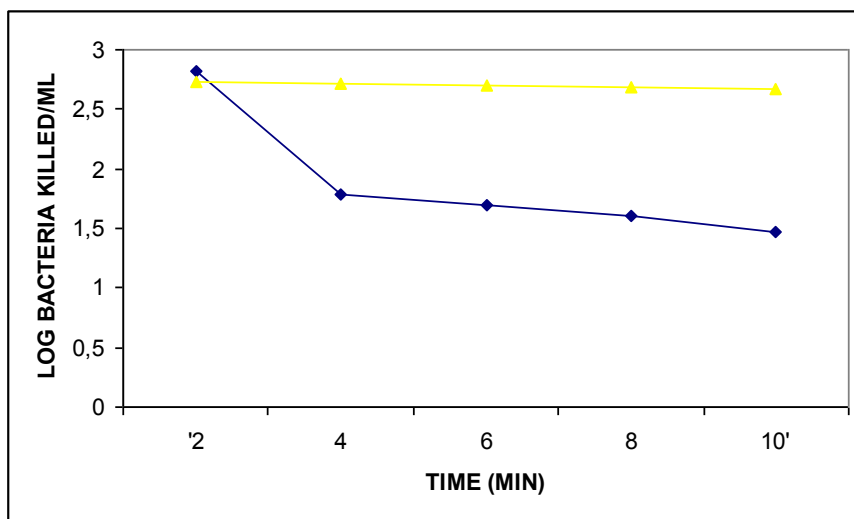


Figure 5. ◆ Killing of viable cells of Staphylacoccus spp. by ozone in deionized water. ▲ Killing of viable cells of Staphylacoccus spp. by ozone in deionized water with chlorine.

Table 1. Bactericidal activity of Ozonated water during washing of lettuce leaves as measured by a different time.

Water dip solutions	Surviving population (log <sub>10</sub> CFU/mL) on the lettuce leaves			
	Total viable cells	Fecal Coliform	E.coli	Staphylacoccus spp.
UW*	3,8.10 <sup>10</sup>	2,7.10 <sup>7</sup>	0,9.10 <sup>6</sup>	0,4.10 <sup>3</sup>
T**	0,1.10 <sup>8</sup>	1,1.10 <sup>3</sup>	0,18.10 <sup>3</sup>	5,3.10 <sup>2</sup>
OW*** 2 min	4,7.10 <sup>5</sup>	2,1.10 <sup>2</sup>	0,8.10 <sup>2</sup>	6,5.10 <sup>2</sup>
OW*** 4 min	1,8.10 <sup>5</sup>	2,1.10 <sup>2</sup>	0,6.10 <sup>2</sup>	0,6.10 <sup>2</sup>
OW*** 6 min	1,31.10 <sup>5</sup>	0,092.10 <sup>2</sup>	0,3.10 <sup>2</sup>	0,5.10 <sup>2</sup>
OW*** 8 min	3,9.10 <sup>4</sup>	0,072.10 <sup>2</sup>	0,2.10 <sup>2</sup>	0,4.10 <sup>2</sup>
OW*** 10 min	0,9.10 <sup>4</sup>	2,1.10 <sup>0</sup>	0,1.10 <sup>2</sup>	0,3.10 <sup>2</sup>

After all washing processes, no color loss such as darkening, fading, yellowing was observed in lettuce samples. The visual quality was found to maintain total acceptable values (Figure 6). But unfortunately, initially obtained promising values were unprotected during storage and significant decrease in visual quality was observed at the end of the day 5th.

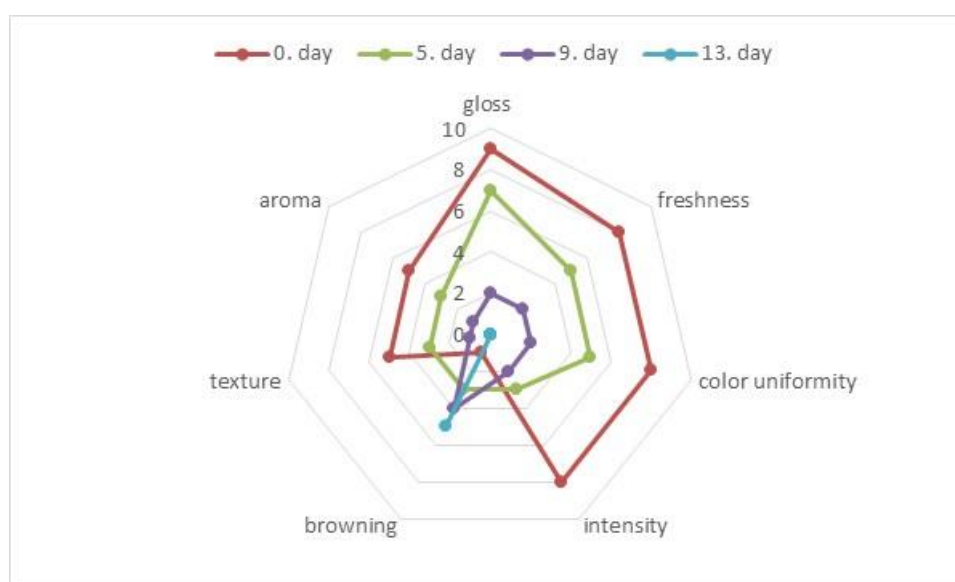


Figure 6. General sensory and visual quality of lettuce samples washed in ozonated water.

After different washing procedures, tissue losses gradually increased during storage. There are no significant variation between applications. The crispy tissue was observed in all samples by day 13.

#### 4. Discussion

Previous studies have declared that chlorine, ozone and chlorine-ozone pairs cause a decrease of 1.1 - 2.5 log units in aerobic plate counts and shelf life of commercial lettuce salads 16, 20 and 25 days. shelf life of commercial lettuce salads increased 16, 20 and 25 days, respectively [27, 28]. On the other hand, no successful results were obtained in pear decay [32] and lettuce leaves inoculated with *Pseudomonas fluorescens* [42, 43].

The purposes of the washing treatment on the commercial lettuce products are removing soil and other remains, reducing microbial load, limiting the reconstruction of browning and lowering product temperature. After broke and washing with chlorinated water steps (50-200 mg / L free chlorine) leaves were rinsed tap water. However, under the operating conditions in industrial application, the use of ozonated water is becoming widespread. In order to limit the use of chlorine and to reduce microbial load in the washing of cutted lettuce leaves the use of chlorinated and then ozonated water constitutes an alternative washing procedure. In this procedure, many factors, such as the target microorganism, the attachment and interaction of this group of microorganisms to the plant surface, determine the effectiveness of this method used to reduce the charge of the microorganism. Baur et. al. [2004] were declared that washing with ozonated water was more effective on reduction of *Enterobacteriaceae* species than mesophiles and *Pseudomonas* [36]. Our results are similar to these researchers. *Vibrio* was not found on the samples after treatment with ozone [ $p < 0.05$ ] in 2 min. The reduction in living viable cells of *E.coli* O157:H7 and *L. monocytogenes* were decreased on lettuce leaves over than 2.49 log units was reported by Park et al. (2001) [37]. In general, most bacteria, except where sudden death occurs showed effective two-phase death curves when effective ozone levels were reduced in the presence of chlorine (Figure 3). Although washing treatment by ozonated water with  $\text{ClO}_2$  and thyme oil showed slight effect on microorganisms whereas drop-inoculated samples [27]. The effectiveness of sanitizing agents depend on the method of inoculation, lettuce incubation time, population size and multiple washing treatment [45]. The use of neutral electrolyzed water has been reported to cause significant reductions (*S. typhimurium*, *E. coli*, and *L. monocytogenes* population up to 2 log units) in surface microflora in lettuce samples and increased wash efficiency with 300 ppm of chlorine were recorded [46]. Guentzel et. al. (2008) has reported that the biocidal activity of near-neutral electrolyzed water (EW) at 25 °C on cultures of *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, and *Enterococcus faecalis* [48]. In another study, oxidized water ( $2 \cdot 5 \pm 0 \cdot 8$ )  $\times 10^{-3}$  mmol l<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>,  $0 \cdot 5 \pm 0 \cdot 2$  mmol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment (60 min at 30°C) under acidic conditions (pH  $4 \cdot 30 \pm 0 \cdot 20$ ) resulted in reduction of surfce *E.coli* population (more than 3 log CFU ml<sup>-1</sup>) [1]. Ozonated water usage in lettuce washing process has been suggested as an alternative method [39, 48]. Sanitizers used in many industrial vegetables such as spinach, leek, asparagus and cabbage to reduce soil-borne microorganisms are important for food safety. It has been reported meaningful results about ozonated water usage in washing step of watercress, spinach, coriander, and celery seeds for reduction in population of *Listeria monocytogenes* NCTC 7973 and *Escherichia coli* P36 [49].

Ozone, with the advantages of rapid conversion to oxygen and has no residue, can be safely used as a sanitizing agent for washing green leafy vegetables.

Its protective effect against many known microorganisms (bacteria, cysts of protozoa, viruses, and fungal spores) shows that it is more effective than hypochlorite [50]. Identical to previous findings, ozonated water has shown a protective effect against many pathogens on environmental microflora of lettuce leaves [39].

As a conclusion, the comparison was made according to washing in ozonated water process in 5 different time (2, 4, 6, 8, 10 min), sensory results did not show significant differences ([ $p > 0.05$ ]). In analogy with the findings of other studies [36] washing in ozonated water did not show the expected effect literally while reducing the number of

microorganisms. In this case, the effect of ozone is thought to results from research on the environmental microflora. A wide variety of pathogens are present in the natural microflora in the lettuces which brought to the factory from post-harvest to be processed, the efficiency of the washing operation is determined by remove of the microflora. If conditions such as discharged time, the flow quantity, concentration are optimized, ozone can be used as a disinfectant in the cleaning of lettuce actively.

### Acknowledgements

This study was supported by Balıkesir University Scientific Research Projects Unit [BAP] with the project coded 2008/02-44.

### References

- [1] Sapers, G.M., Efficacy of Washing and Sanitizing Methods for Disinfection of Fresh Fruit and Vegetable Products. Efficacy of Washing and Sanitizing Methods, **Food Technology and Biotechnology**, 39 (4), 305–311, (2001).
- [2] Sengun, İ.Y. and Kendirci, P., Potential of Ozonated Water at Different Temperatures to Improve Safety and Shelf-Life of Fresh Cut Lettuce, **Ozone: Science & Engineering**, 40, 3, 216–227, (2018).
- [3] Bahreini, M., Jahed, E., Lotfian, F., Mousavi Khaneghah, A., Ghaderifarah, M., The Efficacy of Ozonated Water on Reduction of Four Food Borne Pathogens and Microbial Quality of Lettuce, **Journal of Applied Science and Agriculture**, 8(7), 1425-1430, (2013).
- [4] Ewell, A.W., Ozone and its application in food preservation, **International Journal of Refrigeration**, 58, 1-4, (1950).
- [5] Haraguchi, T., Simidu, U., and Aiso, K. Preserving effect of ozone to fish. **Bulletin of the Japanese Society for the Science of Fish**, 35, 915–919, (1969).
- [6] Rice, R.G., Ozone in United States of America State-of-the-art, **Ozone Science & Engineering**, 21(2), 99-118, (1999).
- [7] Parish, M.E., Beuchat, L.R., Suslow, T.V., Haris, L.J., Garrett, E.H., Farber, J.N., and Butsa, F.F., Methods to Reduce/ Eliminate Pathogens from Fresh and Fresh-Cut Produce. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 2, 161-173, (2003).
- [8] Ekici L., Sagdic, O., and Kesmen, Z., Gıda Endüstrisinde Alternatif Bir Dezenfektan: Ozone, **GTED**, 1, 47-57, (2006).
- [9] Karaca H. and Velioglu Y.S. Ozone applications in Fruit and Vegetable Processing, **Food Reviews International**, 23, 91-106, (2007).
- [10] Kaess, G., and Weidemann, J.F., Ozone treatment of chilled beef. I. Effect of low concentrations of ozone on microbial spoilage and surface colour of beef, **Journal of Food Science and Technology**, 3, 325–334, (1968).
- [11] Hassenberg, K., Idler, C., Molloy, E., Geyer, M., Plöchl, M., and Barnes, J., Use of ozone in a lettuce washing process: an industrial trial, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 87, 914–919 (2007).
- [12] Hidaka, T., T. Kirigaya, M. Kamijo, T. Kawamura, and S. Kawauchi., Disappearance of residual chlorine and formation of chloroform in vegetables treated with sodium hypochlorite, **Journal of the Food Hygienic Society of Japan**, 33, 267-273, (1992).

- [13] Galgano, F., Caruso, M.C., Condelli, N., Stassano, S., and Favati, F., Application of ozone in fresh-cut iceberg lettuce refrigeration, **Advances in Horticultural Science**, 29(2-3), 61-64, (2015).
- [14] Graham D.M., Pariza M., Glaze W.H., Newell G.W., Erdman J.W. and Borzelleca J.F., Use of ozone for food processing, *Food Technology*, 51, 72-76, (1997).
- [15] Achen, M., and Yousef, A.E., Efficacy of ozone against Escherichia coli O157:H7 on apples, *Journal of Food Science*, 66, 1380-1384, (2001).
- [16] Xu, L., Use of ozone to Improve the Safety Fresh Fruits and Vegetables, **Journal of Food Technology**, 53(10), 58-63, (1999).
- [17] Smilanick, J.L., Crisosto, C., and Mlikota, F., Postharvest use of ozone on fresh fruit, **Perishables Handling Quarterly**, 99, 10-14, (1999).
- [18] Schomer H.A., and McColloch L.P., Ozone in Relation to Storage of Apples. **USDA Circular**, 765, 1-23, (1948).
- [19] Kraybill, H.F., Origin, classification and distribution of chemicals in drinking water with an assessment of their carcinogenic potential, In water chlorination: enviromental impact and health effects, **Ann Arbor Scientific Publishers, Ins. Ann Arbor, Mich.**, 1, 211-228 (1978).
- [20] Sheldon, B.W. and Brown, A.L. Efficacy of ozone as a disinfectant for poultry carcasses and chill water. *Journal of Food Science*, 51, 305-309, (1986).
- [21] Restaino, L., Frampton, E.W., Hemphill, J.B., and Palnikar, P. Efficacy of ozonated water against various food-related microorganisms, **Applied and Enviromental Microbiology**, 3471-3475, (1995).
- [22] Guzel-Seydim Z.B. The Use of Ozonated Water as a Cleaning Agent in Dairy. Thesis. **Suleyman Demirel University**, 32260 Cunur, Isparta, Turkey, (1996).
- [23] Zagory, D., and Hurst, W.C. [Eds.]: Food Safety Guidelines for the Fresh-cut Produce Industry, **International Fresh-cut Produce Association, Alexandria, V.A.** (1996).
- [24] Strasser J. Ozone applications of apple processing, Tech. Application, **Electric Power Research Institute, Inc., Palo Alto, CA.**, (1998).
- [25] Anonymous. Secondary Direct Food Additives Permitted in Food for Human Consumption. Rules and Regulations, Ozone, Final Rule, 66, 123, 173-368, (2001).
- [26] Koseki S., Yoshida K., Isobe S., and Itoh K. Decontamination of Lettuce Using Acidic Electrolyzed Water, **Journal of Food Protection**, 64 (5), 652-658, (2001).
- [27] Singh N., Singh R.K., Bhunia A.K. and Stroshine R.L. Efficacy of Chlorine Dioxide, Ozone, and Thyme Essential Oil or a Sequential Washing in Killing Escherichia coli O157:H7 on Lettuce and Baby Carrots, **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, 35, 720-729, (2002).
- [28] Garcia A., Mount J.R., and Davidson P.M. Ozone and Chlorine Treatment of Minimally Processed Lettuce, **Journal of Food Science**, 68 (9), 2747-2751, (2003).
- [29] Palou L., Smilanick J.L., Crisosto C.H., Mansour M., and Plaza P. Ozone Gas Penetration and Control of the Sporulation of Penicillium digitatum and Penicillium italicum within Commercial Packages of Oranges during Cold Storage, **Crop Protection**, 22, 1131-1134, (2003).
- [30] Smilanick J. Use of ozone in storage and packing facilities. **Washington Tree Fruit Postharvest Conference**, December 2nd and 3rd, Wenatchee, WA. (2003).



- [31] Anonymous. FAQs on ozone, **Food Revolution**, 32 (9), 43-44, (2005).
- [32] Halkman A.K. Merck Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları, **Ed. Başak Matbaacılık Ltd. Şti.**, Ankara, 358 s, (2005).
- [33] Tan, B.K., Watson, I.A., Patron, R., and Peden, I. A Real-Time Monitoring and Detection Instrument for Analysis of the Effects of O<sub>3</sub> on Bioluminescent Escherichia coli on Agar Surfaces-Potential Applications of the Food Industry, **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 6, 183-188, (2005).
- [34] Smilanick J. Photos of Fruits and Vegetables Treated with Ozone. UCDAVIS Postharvest Technology Research & Information Center, **USDA-ARS**, Fresno, (2006).
- [35] Daş, E., Gürakan, G.C., and Bayındırlı, A. Effect of Controlled Atmosphere Storage, Modified Atmosphere Packaging and Gaseous Ozone Treatment on the Survival of Salmonella enteritidis on Cherry Tomatoes, **Food Microbiology**, 23 (5), 430-438, (2006).
- [36] Baur S., Klaiber R., Hammes, W.P., Carle R. Sensory and microbial quality of shredded, packaged iceberg lettuce as affected by pre-washing procedures with chlorinated and ozonated water, **Innovative Food Science and Emerging Technology**, 5, 45-55, (2004).
- [37] Park, C.M., Hung, Y.C., Doyle, M.P., Ezeike, G.O.I., and Kim, C., Pathogenic reduction and quality of lettuce treated with electrolyzed oxidizing and acidified chlorinated water, **Journal Food Science**, 66, 1368-1372, (2001).
- [38] Izumi, H., Electrolyzed water as a disinfectant for fresh-cut vegetables. **Journal of Food Science**, 64, 536-539, (1999).
- [39] Beltran, D., Selma, M.V., Marian, A. and Gil, M.I. Ozonated Water Extends the Shelf Life of Fresh-Cut Lettuce, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 53, 5654-5663, (2005).
- [40] Hassenberg, K., Fröhling, A., Geyer, M., Schlüter, O. and Herppich, W.B., Herppich Ozonated Wash Water for Inhibition of Pectobacterium carotovorum on Carrots and the Effect on the Physiological Behaviour of Produce, **European Journal of Horticultural Science**, 73(1), 37-42, (2008).
- [41] Pirovani, M., Piagentini, A., Gemes, D., and Arkwright, S. Reduction of chlorine concentration and microbial load during washing/disinfection of shredded lettuce. **International Journal of Food Science and Technology**, 39, 341-347, (2004).
- [42] Spotts, R.A., and Cervantes, L.A., Effect of Ozonated Water on Postharvest Pathogens of Pear in Laboratory and Packinghouse Tests, **Plant Disease**, 76, 256-259, (1992).
- [43] Kim, J.G., Yousef, A.E., and Chism, G.W., Use of Ozone to Inactivate Microorganisms on Lettuce. **Journal of Food Safety**, 19, 17-34, (1998).
- [44] Kim, J.-G., Yousef, A.E. and Dave, S., Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. **Journal of Food Protection**, 62, 1071-1087, (1999).
- [45] Yang, H., Swem, B.L. and Li, Y., The effect of pH on inactivation of pathogenic bacteria on fresh-cut lettuce by dipping treatment with electrolyzed water, **Journal of Food Science**, 68 (3), 1013-1017, (2003).
- [46] Wang, L., Gong, L., Zhao, E., Yu, Z., Torimoto, Y., Sadakata, M., and Li Q.X., Inactivation of Escherichia coli by O<sup>-</sup> water, **Letters in Applied Microbiology**, 45(2), 200-205, (2007).
- [47] Guentzel, J.L., Lam, K.L., Callan, M.A., Emmons, S.A. and Dunham, V.L., Reduction of bacteria on spinach, lettuce, and surfaces in food service areas

- using neutral electrolyzed oxidizing water, **Food Microbiology** 25, 1, 36-41, (2008).
- [48] Koseki S., and Isobe S., Effect of ozonated water treatment on microbial control and on browning of iceberg lettuce [*Lactuca sativa* L.]. **Journal of Food Protection**, 69(1): 154-160, (2006).
- [49] Warriner, K.F., Ibrahim, F., Dickinson, M., Wright, C., and Waites, W.M., Seed decontamination as an intervention step for eliminating *Escherichia coli* on salad vegetables and herbs, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 85(13), 2307-2313, (2005).
- [50] Bachelli, M.L.B., Amaral, R.D.A., Benedetti, B.C., Alternative sanitization methods for minimally processed lettuce in comparison to sodium hypochlorite, **Brazilian Journal of Microbiology**, 44, 3, 673-678, (2013).

# New $\Delta_q^v$ -difference operator and topological features

Abdulkadir KARAKAŞ\*, Mahir Salih Abdulrahman ASSAFI

Siirt University Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Kezer Campus, Siirt.

Geliş Tarihi (Received Date): 20.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.10.2020

## Abstract

We extended  $\Delta^v$  by using difference operator  $\Delta_q^v$ . We generated the difference sequence space  $l_p(\Delta_q^v)$  and investigated some of their properties. We showed that, if  $l_p(\Delta_q^v)$  is supplied with an proper norm  $\|\cdot\|_{p,\Delta_q^v}$  then it will be a Banach space. We further more showed that, the sequence spaces  $(l_p(\Delta_q^v), \|\cdot\|_{p,\Delta_q^v})$  and  $(l_p, \|\cdot\|_p)$  are linearly isometric. At the end of this studies, it was shown that  $l_p(\Delta_q^v) \subset l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$ . The family of the Orlicz functions  $\mathcal{M}$  is coincides the  $\Delta_2$ -condition.

**Keywords:** Difference sequence spaces, isometric sequence spaces, sequence spaces.

## Yeni $\Delta_q^v$ -fark operatörü ve topolojik özellikleri

### Öz

$\Delta_q^v$  fark operatörünü kullanarak  $\Delta^v$ 'yi genişlettik.  $l_p(\Delta_q^v)$  fark dizi uzayını oluşturduk ve bazı topolojik özelliklerini inceledik. Eğer  $l_p(\Delta_q^v)$  uygun bir  $\|\cdot\|_{p,\Delta_q^v}$  normu verilirse bunun bir Banach uzayı olacağını gösterdik. Ayrıca  $(l_p(\Delta_q^v), \|\cdot\|_{p,\Delta_q^v})$  ve  $(l_p, \|\cdot\|_p)$  dizi uzaylarının lineer izometrik olduklarını gösterdik. Çalışmanın sonunda ise  $l_p(\Delta_q^v) \subset l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$  olduğu gösterildi. Orlicz fonksiyonlarının ailesi  $\mathcal{M}$ ,  $\Delta_2$ -şartı ile örtüşmektedir.

\* Abdulkadir KARAKAŞ, kadirkarakas21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0630-8802>  
Mahir Salih Abdulrahman ASSAFI, mahersalih2015@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6666-8877>

**Anahtar kelimeler:** Fark dizi uzayları, izometrik dizi uzayları, dizi uzayları.

### 1. Introduction

Let  $c, l_\infty$  and  $c_0$  be the Banach spaces of convergent, bounded and null sequences  $u = (u_k)_1^\infty$  respectively with complex terms, normed by

$$\|u\|_\infty = \sup_k |u_k|,$$

where  $k \in \mathbb{N}$ .

Kızmaz [1] presented the difference sequence spaces,

$$U(\Delta) = \{u = (u_k) : \Delta u \in U\}$$

for  $U = c$ , and  $l_\infty, c_0$  where

$$\Delta u = (\Delta u_k) = (u_k - u_{k+1}).$$

We have the norm for these Banach spaces as:

$$\|u\|_\Delta = |u_1| + \|\Delta u\|_\infty.$$

Çolak and Et [2] have extended the spaces  $U(\Delta)$  to the  $U(\Delta^v)$  for  $U = c, l_\infty$  and  $c_0$ . Let  $U$  be any sequence spaces and defined

$$U(\Delta^v) = \{u = (u_k) : \Delta^v u \in U\}$$

where  $v \in \mathbb{N}$  and  $\Delta^v u = ((\Delta \circ \Delta^{v-1})u_k)$  for all  $k \in \mathbb{N}$  and prove that  $c(\Delta^v), l_\infty(\Delta^v)$  and  $c_0(\Delta^v)$  are Banach spaces with the norm

$$\Delta^v u_k = \sum_{t=0}^v (-1)^t \binom{v}{t} u_{k+t}, \quad \|u\|_{\Delta^v} = \sum_{i=1}^v |u_i| + \|\Delta^v u\|_\infty.$$

Karakaş et al. [3] have defined the sequence spaces  $c(\Delta_q), l_\infty(\Delta_q)$  and  $c_0(\Delta_q)$ . He also presented

$$\Delta_q u = (\Delta_q u_k) = (qu_k - u_{k+1})$$

for  $q \in \mathbb{N}$ . Karakaş et al. [4] have presented

$$U(\Delta_q^v) = \{u = (u_k) : \Delta_q^v u \in U\}$$

for  $U = c, l_\infty$  and  $c_0$ , where  $q, v \in \mathbb{N}$ . They showed that the spaces  $U(\Delta_q^v)$  are Banach spaces by:

$$\|u\|_{\Delta_q^v} = \sum_{i=1}^v |u_i| + \|\Delta_q^v u\|_\infty,$$

where

$$\Delta_q^v u = (\Delta_q^v u_k) = (q\Delta_q^{v-1}u_k - \Delta_q^{v-1}u_{k+1})$$

and

$$\Delta_q^v u = (\Delta_q^v u_k) = \sum_{t=0}^v (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{k+t}.$$

Recently, Peralta [5] has studied  $l_p(\Delta^v)$  and investigated the topological features of this space. In this work, we choose  $p \in [1, \infty)$ . By  $\omega$ , we denote the space of all sequences

$$u = (u_k), \text{ for } u_k \in \mathbb{C} \text{ and all } k \in \mathbb{N}. \text{ Taken } u \in \omega, \text{ describe } \|u\|_p = \left( \sum_{k=1}^{\infty} |u_k|^p \right)^{1/p}$$

and let

$$l_p = \left\{ u = (u_k) : \|u\|_p < \infty \right\}.$$

The linear operator  $\Delta_q^v : \omega \rightarrow \omega$  is presented recursively as the composition  $\Delta_q^v = \Delta_q \circ \Delta_q^{v-1}$  for  $v \geq 2$  and  $q \in \mathbb{N}$ . It is obvious that for  $u \in \omega$  and  $v \geq 1$  we have the following Binomial representation

$$\Delta_q^v u_k = \sum_{t=0}^v (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{k+t}$$

for all  $k \in \mathbb{N}$ .

Let  $v \in \mathbb{N}$  and define the sequence space  $l_p(\Delta_q^v)$  by

$$l_p(\Delta_q^v) = \left\{ u = (u_k) : \Delta_q^v u \in l_p \right\}.$$

The sequence spaces are Banach spaces normed by

$$\|u\|_{p, \Delta_q^v} = \left( \sum_{i=1}^v |u_i|^p + \|\Delta_q^v u\|_p^p \right)^{1/p} \tag{1.1}$$

For Euler difference sequence spaces and sequence spaces generated by a sequence of Orlicz functions, the reader can consult Altay and Polat [6], Altay and Başar [7] and Qamaruddin and Saifi [8], respectively.

## 2. Main results

**Theorem 2.1.** The sequence space  $l_p(\Delta_q^v)$  is a Banach space with the norm  $\|\cdot\|_{p,\Delta_q^v}$ .

**Proof:** Let  $(u^{(n)}) = (u_k^{(n)})$  is a Cauchy sequence in  $l_p(\Delta_q^v)$ . Thus, for  $\varepsilon > 0$  we may find a positive integer  $N$  such that

$$\|u^{(n)} - u^{(r)}\|_{p,\Delta_q^v} < \varepsilon$$

whenever  $n, r \geq N$ . In other words, we have

$$\left( \sum_{i=1}^v |u_i^{(n)} - u_i^{(r)}|^p + \|\Delta_q^v u^{(n)} - \Delta_q^v u^{(r)}\|_p^p \right)^{\frac{1}{p}} < \varepsilon,$$

for  $n, r \geq N$ .

Since

$$|u_i^{(n)} - u_i^{(r)}| \leq \|u^{(n)} - u^{(r)}\|_{p,\Delta_q^v}$$

for  $i = 1, 2, 3, \dots, v$  and

$$\|\Delta_q^v u^{(n)} - \Delta_q^v u^{(r)}\|_p \leq \|u^{(n)} - u^{(r)}\|_{p,\Delta_q^v}.$$

Therefore,  $(u_i^{(n)})$  and  $(\Delta_q^v u^{(n)})$  are Cauchy sequences in  $\mathbb{C}$  and  $l_p$ , respectively. The completeness of the spaces  $\mathbb{C}$  and  $l_p$  show the existence of elements  $y_i \in \mathbb{C}$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, v$ , and  $z = (z_k) \in l_p$  such that

$$\lim_n |u_i^{(n)} - y_i| = 0 \tag{2.1}$$

for  $i = 1, 2, 3, \dots, v$  and

$$\lim_n \|\Delta_q^v u^{(n)} - z\|_p = 0. \tag{2.2}$$

Since

$$|\Delta_q^v u_k^{(n)} - z_k| \leq \|\Delta_q^v u^{(n)} - z\|_p$$

we get

$$|\Delta_q^v u_k^{(n)} - z_k| \rightarrow 0$$

as  $n \rightarrow \infty$  for all  $k \in \mathbb{N}$  by equation (2.2).

We obtain a recursive formula for  $\lim_n u_{v+i}^{(n)}, i \geq 1$ , as  $n \rightarrow \infty$ . We have

$$(-1)^v u_{v+1}^{(n)} = \Delta_q^v u_1^{(n)} - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{t+1}^{(n)}$$

and so

$$w_{v+1} := \lim_n u_{v+1}^{(n)} = (-1)^v \left( z_1 - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{v+1} \right)$$

Assume that  $w_{v+1}, \dots, w_{v+k-1}, 1 < k \leq v$ , have been established. Where

$$w_{v+i} := \lim_n u_{v+i}^{(n)}, i = 1, 2, \dots, k-1.$$

Using these, we acquire, for  $1 < k \leq v$

$$w_{v+k} := \lim_n u_{v+k}^{(n)} = (-1)^v \left( z_k - \sum_{t=0}^{v-k} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+k} - \sum_{t=1}^{k-1} (-1)^{v-k+t} \binom{v}{v-k+t} q^{k-t} w_{v+t} \right)$$

On the other side, for  $k > v$  we get

$$(-1)^v u_{v+k}^{(n)} = \Delta_q^v u_k^{(n)} - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{t+k}^{(n)}.$$

So that

$$w_{v+k} := \lim_n u_{v+k}^{(n)} = (-1)^v \left( z_k - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} w_{k+t} \right).$$

Let  $w = (y_1, \dots, y_v, w_{v+1}, w_{v+2}, \dots)$ . We assert that  $w \in l_p(\Delta_q^v)$ , that is,  $\Delta_q^v w \in l_p$ . First, show that

$$\begin{aligned} (\Delta_q^v w)_1 &= \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+1} + (-1)^v w_{v+1} \\ &= \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+1} + \left[ z_1 - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+1} \right] \\ &= z_1 \end{aligned}$$

Also, for  $k = 2, 3, \dots, v$ . We get

$$\begin{aligned} (\Delta_q^v w)_k &= \sum_{t=0}^{v-k} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+k} + \sum_{t=v-k+1}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} w_{t+k} + (-1)^v w_{v+k} \\ &= z_k \end{aligned}$$

Similarly, for  $k > v$  we acquire

$$\begin{aligned} (\Delta_q^v w)_k &= \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} w_{t+k} + (-1)^v w_{v+k} \\ &= z_k. \end{aligned}$$

Thus we have presented that  $\Delta_q^v w = z \in l_p$ . It remains to prove that

$$\|u^{(n)} - w\|_{p, \Delta_q^v} \rightarrow 0 \text{ as } n \rightarrow \infty$$

Then, we obtain

$$\begin{aligned} \lim_n \|u^{(n)} - w\|_{p, \Delta_q^v}^p &= \lim_n \left( \sum_{k=1}^v |u_k^{(n)} - y_k|^p + \|\Delta_q^v u^{(n)} - \Delta_q^v w\| \right) \\ &= \sum_{k=1}^v \lim_n |u_k^{(n)} - y_k|^p + \lim_n \|\Delta_q^v u^{(n)} - z\|_p^p \\ &= 0. \end{aligned}$$

This is proof of the theorem.

**Theorem 2.2.** The sequence spaces  $(l_p(\Delta_q^v), \|\cdot\|_{p, \Delta_q^v})$  and  $(l_p, \|\cdot\|_p)$  are linearly isometric.

**Proof:** Take in to consideration the map  $T: l_p(\Delta_q^v) \rightarrow l_p$  given by  $Ty = u$ , where  $y = (y_k) \in l_p(\Delta_q^v)$  and  $u = (u_k)$  with

$$u_k = \begin{cases} y_k, & \text{if } 1 \leq k \leq v; \\ \Delta_q^v y_{k-v}, & \text{if } k > v. \end{cases}$$



The linearity of the difference operator  $\Delta$  refers the linearity of  $T$ . If  $y \in l_p(\Delta_q^v)$  and  $Ty = u$ , then

$$\begin{aligned} \|Ty\|_p^p &= \|u\|_p^p = \sum_{k=1}^v |y_k|^p + \sum_{k=v+1}^{\infty} |\Delta_q^v y_{k-v}|^p \\ &= \sum_{k=1}^v |y_k|^p + \sum_{k=1}^{\infty} |\Delta_q^v y_k|^p \\ &= \|y\|_{p, \Delta_q^v}^p < \infty. \end{aligned}$$

This demonstrates that  $T$  is well-defined and it is also norm preserving. We presented that  $T$  is one-to-one and onto. Assume that  $Ty = 0$ .

Then, we obtain

$$\Delta_q^v y_k = 0 \text{ for all } k \geq 1, \tag{2.3}$$

$$y_1 = y_2 = \dots = y_v = 0. \tag{2.4}$$

We show that the difference equation (2.3) with initial conditions (2.4) refers that  $y_k = 0$  for all  $k \geq 1$ , that is,  $y = (0, 0, \dots)$ . Therefore,  $T$  is one-to-one.

Assume that  $u = (u_k) \in l_p$ . Describe the sequence  $y = (y_k)$  as follows. Let  $y_k = u_k$  for  $u_{k+v} = \Delta_q^v u_k, k = 1, 2, \dots, v$ .

The succeeding terms of the sequence  $y$  is then showed recursively by

$$\begin{aligned} y_{v+1} &= (-1)^v \left[ u_{v+1} - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{t+1} \right] \\ y_{v+k} &= (-1)^v \left[ \begin{aligned} &u_{v+k} - \sum_{t=0}^{v-k} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} u_{t+k} \\ &- \sum_{t=1}^{k-1} (-1)^t \binom{v-k+t}{v-k+t} q^{k-t} y_{v+t} \end{aligned} \right], \quad 1 < k \leq v \end{aligned}$$

and

$$y_{v+k} = (-1)^v \left[ u_{v+k} - \sum_{t=0}^{v-1} (-1)^t \binom{v}{t} q^{v-t} y_{t+k} \right], \quad k > v.$$

Utilizing a similar argument as in the proof of the previous theorem, we prove that

$$\Delta_q^v y_k = u_{k+v}$$

for  $k \in \mathbb{N}$ . Therefore it follows that  $Ty = u$ .

Thus, we obtain

$$\begin{aligned} \|\Delta_q^v \mathcal{Y}\|_p^p &= \sum_{k=1}^{\infty} |\Delta_q^v y_k|^p \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} |u_{k+v}|^p \\ &= \|u\|_p^p < \infty. \end{aligned}$$

So that  $y \in l_p(\Delta_q^v)$ . Since  $T$  is onto,  $l_p(\Delta_q^v)$  and  $l_p$  are linearly isometric.

**Definition 2.3.** An Orlicz function is a continuous, convex function and nondecreasing  $M : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$  such that  $M(z) = 0$ , if and only if  $z = 0$ ,  $M(u) > 0$ , and  $M(u) \rightarrow \infty$  as  $u \rightarrow \infty$ .  $M$  is said to fulfil  $\Delta_2$ -condition if there exists a positive constant  $K$  such that  $M(2z) \leq KM(z)$  for all  $z \geq 0$ . Let  $\mathcal{M} = (M_k)$  be a sequence of Orlicz functions meeting the  $\Delta_2$ -condition [9]. An Orlicz function  $M$  has been defined in [10] also see [11] for a more general representation in this direction in the following from:

$$M(u) = \int_0^u p(t) dt$$

where  $p$ , know as the kernel of  $M$ , is right-differentiable for  $t \geq 0$ ,  $p(t) > 0$ ,  $p(0) = 0$  for  $t > 0$ ,  $p$  is nondecreasing, and  $t \rightarrow \infty$ ,  $p(t) \rightarrow \infty$ .

Lindenstrauss and Tzafriri [12] have utilized the view of Orlicz function to find the sequence space,

$$l_p(\mathcal{M}) = \left\{ u = (u_k) : \sum_{k=1}^{\infty} |M_k(|u_k|/\rho)|^p < \infty, \text{ for some } \rho > 0 \right\},$$

which is a Banach Spaces with respect to the norm

$$\|(u_k)\| = \inf \left\{ \rho > 0 : \sum_{k=1}^{\infty} |M_k(|u_k|/\rho)| \leq 1 \right\}.$$

The space  $l(\mathcal{M})$  is closely related to space  $l_p$ , which is an Orlicz sequence space with  $M(u) = |u|^p$ , for  $1 \leq p < \infty$ .

Describe the sequence spaces as:

$$l_p(\mathcal{M}) = \left\{ u = (u_k) : \sum_{k=1}^{\infty} |M_k(|u_k|/\rho)|^p < \infty, \text{ for some } \rho > 0 \right\},$$

and

$$l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v) = \{u = (u_k) : \Delta_q^v u \in l_p(\mathcal{M})\}.$$

**Theorem 2.4.** Let  $\mathcal{M} = (M_k)$  be a sequence of Orlicz functions fulfil the  $\Delta_2$  – condition. If

$$\sum_{k=1}^{\infty} |M_k(|u_k|/\rho)|^p < \infty \tag{2.5}$$

for all  $t, \rho > 0$  then  $l_p(\Delta_q^v) \subset l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$ .

**Proof:** Assume that condition (2.5) exists and let  $u = (u_k) \in l_p(\Delta_q^v)$ . Then, we get

$$\sum_{k=1}^{\infty} |\Delta_q^v u_k|^p < \infty. \tag{2.6}$$

The convergence of

$$\sum_{k=1}^{\infty} |\Delta_q^v u_k|^p < \infty$$

implies that

$$\lim_k |\Delta_q^v u_k| = 0.$$

Thus, we can find  $n \in \mathbb{N}$  such that  $|\Delta_q^v u_k| \leq 1$  for all  $k \geq N$ .

Let

$$K = \max \{|\Delta_q^v u_1|, \dots, |\Delta_q^v u_{N-1}|, 1\}.$$

Then  $|\Delta_q^v u_k| \leq K$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . For  $\rho > 0$ , utilizing the monotonicity of  $M_k$ , we get  $M_k(|\Delta_q^v u_k|/\rho) \leq M_k(K/\rho)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ .

This inequality shows that

$$\sum_{k=1}^{\infty} |M_k(|\Delta_q^v u_k|/\rho)|^p \leq \sum_{k=1}^{\infty} |M_k(K/\rho)|^p.$$

This estimate proves that  $\Delta_q^v u \in l_p(\mathcal{M})$  that is,  $u \in l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$ . By equation (2.5)

Therefore, the inclusion  $l_p(\Delta_q^v) \subset l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$  holds.

### 3. Results and discussion

Peralta [5] studied  $l_p(\Delta_q^v)$  and checked the topological properties of this space. Later Karakaş et al. [4] defined difference operator  $\Delta_q^v$ . We used Peralta's [5] studies and extended it by using the generalized difference operator  $\Delta_q^v$ . We generated the difference sequence space  $l_p(\Delta_q^v)$  and  $\|\cdot\|_{p,\Delta_q^v}$ , and investigated some of their properties. We showed that, if  $l_p(\Delta_q^v)$  is equipped with an appropriate norm  $\|\cdot\|_{p,\Delta_q^v}$  is a Banach space. We further more showed that, the sequence spaces  $(l_p(\Delta_q^v), \|\cdot\|_{p,\Delta_q^v})$  and  $(l_p, \|\cdot\|_p)$  are linearly isometric. It is shown that  $l_p(\Delta_q^v) \subset l_p(\mathcal{M}, \Delta_q^v)$ . Where  $\mathcal{M}$  a family of Orlicz functions, is coincides the  $\Delta_2$  – condition.

### References

- [1] Kizmaz, H., On certain sequence spaces, **Canadian Mathematical Bulletin**, 24, 169-176, (1981).
- [2] Çolak, R. and Et, M., On some generalized difference sequence spaces and related matrix transformations, **Hokkaido Mathematical Journal**, 26, 3, 483-492, (1997).
- [3] Karakaş, A., Altın, Y. Et, M., On some topological properties of a new type difference sequence spaces, **Advancements In Mathematical Sciences, Proceedings of the International Conference on Advancements in Mathematical Sciences (AMS-2015)**, Fatih University, Antalya, 144, (2015).
- [4] Karakaş, A., Altın, Y. and Çolak, R., On some topological properties of a new type difference sequence spaces, **International Conference on Mathematics and Mathematics Education (ICMME-2016)**, Fırat University, Elazığ-Turkey, 167-168, (2016).
- [5] Peralta, Isometry of a sequence space generated by a difference operator, **International Mathematical Forum**, 5, 42, pp. 2077-2083, (2010).
- [6] Altay, B. and Polat, H., On some new Euler difference sequence spaces, **Southeast Asian Bull. Mathematics.**, 30, 209-220, (2006).
- [7] Altay, B., Başar, F., The matrix domain and the fine spectrum of the difference operator  $\Delta$  on the sequence space  $l_p$ ,  $0 < p < 1$  **Communications in Mathematics and Applications**, 2, 2, 1-11, (2007).
- [8] Qamaruddin and Saifi, A. H., Generalized difference sequence spaces defined by a sequence of Orlicz functions, **Southeast Asian Bull. Mathematics**, 29, 1125-1130, (2005).
- [9] Kamthan, P. K., Gupta, M., Sequence Spaces and Series, **Marcel Dekker Inc. Newyork**, (1981).
- [10] Krasnoselskii, M. A., and Rutickii, Y. B., Convex Functions and Orlicz Spaces, **Groningen, Netherlands**, (1961).
- [11] Kamthan, P. K., Convex functions and their applications, **Journal of Istanbul University Faculty of Science. A Series**, 28, 71-78, (1963).
- [12] Lindenstrauss, J. and Tzafriri, L., On Orlicz sequence spaces, **Israel Journal. Mathematics**, 10, 3, 379-390, (1971).

# Twitter üzerinde Türkçe sahte haber tespiti

Süleyman Gökhan TAŞKIN<sup>1,\*</sup>, Ecir Uğur KÜÇÜKSİLLE<sup>2</sup>, Kamil TOPAL<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi Bilgi İşlem Daire Bşk., Bandırma, Balıkesir

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi Müh. Fak. Bilgisayar Müh. Böl., Batı kampüsü, Isparta

<sup>3</sup>Balıkesir Üniversitesi Müh. Fak. Bilgisayar Müh. Böl., Çağış kampüsü, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 25.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.10.2020

## Öz

Son yıllarda internet kullanımının artmasıyla insanların bilgi ve haber alma kaynakları da değişmiştir. Radyo, televizyon, gazete ve dergi gibi geleneksel medya platformları yerine sosyal medya platformlarının kullanımı giderek artmaktadır. Geleneksel medyada haberler belirli bir kaynak tarafından gönderilirken, sosyal medyada her kullanıcı bir haber kaynağı olabilmektedir. Bu da sosyal medyadaki haberlerin bir süzgeçten geçirilmeden paylaşılmasına ve sahte haberlerin büyük bir hızla yayılmasına neden olmaktadır. Sahte haber; propaganda, provokasyon veya insanları yanıltma amacıyla sahte veya provokatif kullanıcılar tarafından yayılan haberlerdir. Dikkat çekici özellikte oldukları için sosyal medya aracılığı ile çok kısa sürede yayılabilmektedirler. Bu nedenle sahte haberlerin en kısa sürede tespit edilmesi büyük öneme sahiptir. Çoğu sosyal medya platformunda sahte haber tespiti uzmanlar tarafından yapılmaktadır. Çok yoğun paylaşım trafiği bulunan sosyal medya platformlarında uzmanlar tarafından kısa sürede sahte haber tespiti mümkün olmamaktadır. Bu da sahte haberin kısa sürede çok kişi tarafından paylaşılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle yarı otomatik ve otomatik sahte haber tespiti sistemleri, uzmanlara göre daha kısa sürede sahte haber tespitini sağlayabilmektedir. Sahte haberleri kısa sürede tespit edebilmek için otomatik tespit sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada Türkçe dilinde, denetimli ve denetimsiz makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak Twitter üzerinde sahte haber tespiti yapılmış ve sonuçları incelenmiştir. Denetimsiz öğrenme algoritmalarından, K-ortalamlar (K-means), Negatif Olmayan Matris Çarpımı (Non-Negative Matrix Factorization-NMF) ve Doğrusal Diskriminant Analizi (Linear Discriminant Analysis-LDA); denetimli öğrenme algoritmalarından, K En Yakın Komşu (K Nearest Neighbor-KNN), Destek Vektör Makinaları (Support Vector Machines-SVM) ve Rassal Orman (Random Forest-RF) algoritmaları ile tahmin yapılmıştır. Her bir algoritma 100 defa çalıştırılarak ortalama F1 metrik değerleri incelenmiştir. Denetimli öğrenme algoritmalarında 0.86 F1-metrik değeriyle başarılı sonuçlar alınmıştır. Denetimsiz öğrenme algoritmalarının F1-metrik değeri ise 0.72'de kalmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Sahte haber tespiti, makine öğrenmesi, yapay zeka.

\* Süleyman Gökhan TAŞKIN, taskinster@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1535-7462>  
Ecir Uğur KÜÇÜKSİLLE, ecirkucuksille@sdu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3293-9878>  
Kamil TOPAL, kamiltopal@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-0266-7365>

## Turkish fake news detection on twitter

### Abstract

*In recent years, news and their sources have transformed with the increasing use of the internet. Instead of traditional media platforms such as radio, television, newspaper and magazine, the use of social media platforms is also growing. While certain sources share the news in traditional media, every user can be a news source in social media. Fake news is news produced by fake or provocative users for the purpose of propaganda, provocation or misleading users. Since an ordinary social media user may share any news without any filter and they are usually interesting, a fake news can spread rapidly. For this reason, it is very important to detect fake news as soon as possible. Sometimes, fake news is detected by expert systems. It is not possible to detect fake news in a short time with such expert systems on social media platforms with very dense sharing traffic. This causes fake news to be shared by many people in a short time. Therefore, semi-automatic and automatic fake news detection systems can provide fake news detection in a shorter time than non-autonomous expert systems. Automatic detection systems are needed to be developed in order to overcome this shortcoming. In this study, we collect data from Twitter, annotate them whether they are fake or real news. Then, we use supervised (K-Nearest Neighbor-KNN, Support Vector Machines-SVM, and Random Forest) and unsupervised (K-means, Non-Negative Matrix Factorization-NMF, and Linear Discriminant Analysis-LDA) machine learning algorithms to detect fake news automatically. We run each algorithm 100 times and the average F1-score values were examined. The best results were obtained with 0.86 F1-score value in supervised learning algorithms. The F1-score value of unsupervised learning algorithms remained at 0.72.*

**Keywords:** Fake news detection, machine learning, artificial intelligence.

### 1. Giriş

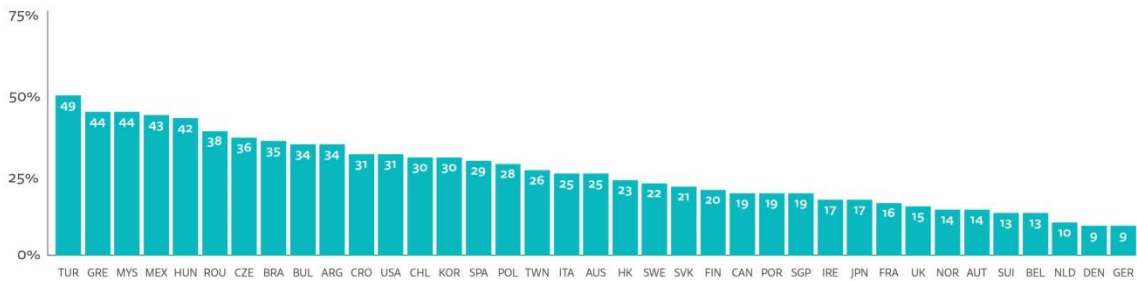
Geleneksel haber paylaşımlarında, iletişim tek yönlü olduğu için haber kaynaklarının sayıları sınırlıdır. Dolayısıyla, bu kaynakları denetlemek ve haberlerin içeriğini önceden kontrol etmek daha kolay olduğu için toplumun sahte haberlere maruz kalmasını engellemektedir. Dijital çağa geçişle birlikte, insanların habere erişim kaynakları çok çeşitlilik göstermeye başlamıştır. İletişim tek yönlü olmaktan çıkıp, haber alıcılarının habere karşı gösterebilecekleri tepkiler de dijitalleşmiştir. Bu tepkiler, paylaşmak, beğenmek/beğenmemek, yorum yapmak gibi farklı türlerde olabilmektedir. Kişiler, haberleri paylaşarak aynı zamanda haber kaynağı olduğundan, tüm paylaşımların denetleyici kurumlar tarafından gerçek kişiler (denetçiler) ile doğruluğunun kontrol edilmesi mümkün değildir. Sahte haber paylaşımlarının ilk 2 saat ile 20. saate kadar hızla yayılması göz önünde bulundurulduğunda sahte haber tespiti otomatik sistemler ile anlık olarak tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır [1].

Kurumsal hesapları veya siteleri taklit ederek birçok dolandırıcılık yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin; T.C. İletişim Başkanlığı tarafından 04.01.2020 tarihinde atılan tweet mesajında, kurumun logo ve ismini kullanarak elektrik ve doğal gaz fatura iadesi bildirimini yaparak dolandırıcılık yapılmaya çalışıldığı bildirilmiştir [2]. Ayrıca 07.01.2020 tarihinde sahte bir Twitter hesabından Eskişehir'de okulların yoğun kar yağışı dolayısıyla

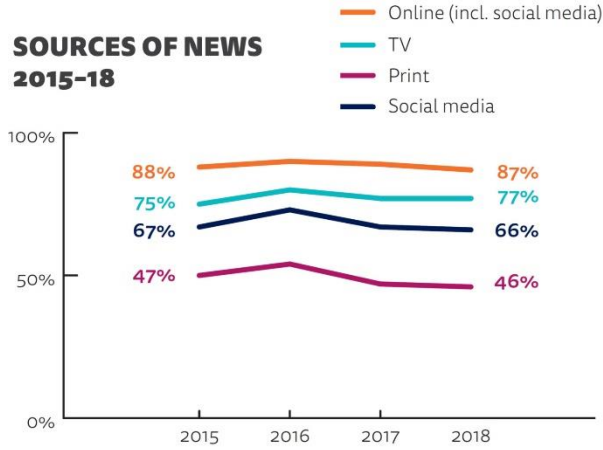
tatil olduğu sahte mesajı çok hızlı bir şekilde yayılmıştır [3]. İhlas Haber Ajansı tarafından bu haberin yetkililer tarafından yalanlandığı bildirilmiştir [4]. Yarı otomatik ve otomatik sahte haber tespiti sistemleri ile bunun gibi çok hızlı yayılan sahte ve dolandırma amaçlı haberlerin hızlıca önlenmesi gerekmektedir. Bu sayede birçok insanın dolandırılması veya yanlış bilgilendirilmesi önenebilir.

Sahte haberin en genel tanımını, Shu vd., kasıtlı olarak yapılan ve kesinlikle yanlış olan bir haber makalesi olarak tanımlamıştır. Ayrıca geleneksel medya ve sosyal medyayı sahte haber bakımından karşılaştırmıştır. Sahte haberler, genellikle bot veya trol hesaplardan yapıldığını bildirmişler, trol hesapları, insan tarafından kontrol edilen, propaganda amaçlı hesaplar olarak ve bot hesapları ise propaganda amaçlı oluşturulmuş bilgisayar tarafından kontrol edilen hesaplar olarak tanımlamışlar ve bu hesapların kısa sürede ve çok sayıda oluşturulduğunu belirtmişlerdir. Aynı anda birden fazla bot veya trol hesaptan paylaşılan bir haber normal kullanıcılar tarafından gerçekmiş gibi algılanabildiğini belirtmişlerdir [5].

Türkçe dilinde sahte haberle mücadele çalışmaları, İngilizce dilinde sahte haberle mücadele çalışmalarına göre yetersizdir. Literatürde Türkçe dilinde sahte haberle mücadele için yapılmış çalışmalar oldukça az sayıdadır. Bu da Türkiye'de yaşayan insanların sahte habere maruz kalma oranını yükseltmiştir. Newman vd., 2018 yılındaki raporunda ülkelere göre sahte habere maruz kaldığını belirten kişilerin oranının %49 ile Türkiye'de en fazla olduğu belirtilmiştir [6] (Şekil 1). Aynı raporda Türkiye'deki kişilerin %87'si haberleri sosyal medya ve çevrimiçi kaynaklardan takip ettiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2). Yine Newman vd. 2019 raporunda 38 ülkede yapılan araştırmaya göre bu ülkelerde yaşayan kişilerin ortalama %55'i internette gerçek ve sahte haberi ayırma yeteneklerinden endişe duymaktadır. Türkiye'de yaşayanlarda ise bu oran %63'tür [7] (Şekil 3). Bu durum Türkiye'de sahte bir haberin çok hızlı bir şekilde yayılmasına neden olmaktadır.



Şekil 1. Ülkelere göre sahte habere maruz kaldığını belirten kişilerin oranı [5].



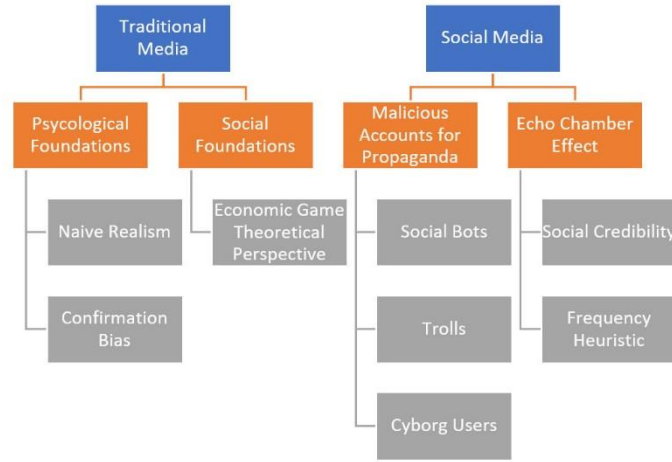
Şekil 2. Türkiye’de yaşayan kişilerin haberlere erişim kaynakları [5].



Şekil 3. Ükelere göre sahte habere maruz kaldığını belirten kişilerin oranı [5].

Sahte haber tespiti yapılmadan önce sahte haberin iyi incelenmesi gerekmektedir. İyi kategorize edilmiş bir sahte haberin tespit edilmesi de daha kolay olacaktır. Şu vd. çalışmasında, Şekil 4’de görüldüğü gibi geleneksel medyadaki sahte haberleri, psikolojik ve sosyal bulgular bakımından; sosyal medyadaki sahte haberleri ise iki farklı kategoride incelemiştir. Bu kategorilerden ilki, propaganda için açılmış sahte hesaplar ve ikincisi ise kullanıcıların aynı fikirde oldukları kullanıcıları takip ettiklerinden ve bu hesaplardan gelen haberlere güvendiklerinden dolayı sahte haber olsa bile kendi ilgisine yakın haberleri alıp, paylaşımları olarak tanımladıkları yankı odası etkisidir (echo chamber effect). Sosyal medyada propaganda için açılmış sahte hesaplar tarafından yayılan sahte haberlerin sosyal botlar, trol hesaplar ve yarı robot hesaplar tarafından yayıldığını belirtmişlerdir. Trol veya bot hesaplardan birbirine yakın zamanlarda çok sayıda paylaşılan haber gerçek kullanıcılar için doğru gibi görülerek kısa sürede çok sayıda gerçek hesap tarafından da paylaşılmaktadır. Gerçek hesaplardan paylaşılan sahte haberlerin inandırıcılığı bu sayede artmaktadır [5].





Şekil 4. Sahte haber türleri [1].

Sahte haber tespiti üzerine çalışmalar 2011 yılında Zhao ve Jiang'ın çalışmasıyla başlamış ve 2016 yılındaki Amerika Başkanlık Seçimlerindeki komplo teorileri ile bu çalışmalar artmıştır [8]. İngilizce dilinde birçok çalışma olmasına rağmen Türkçe dilinde otomatik sahte haber tespiti üzerine çalışmalar oldukça sınırlı sayıda kalmıştır.

Türkiye'deki insanların çoğunun sahte haberi ayırt etme yeteneklerinden şüphe etmesi ve sahte haberlerin kısa sürede çok fazla hesap tarafından paylaşılması sahte haber tespitinin önemini göstermektedir. Uzmanlar, kullanıcıları sahte haberi bilgilendirmesi konusunda otomatik sahte haber tespiti sistemlerine göre yavaş kalmaktadır. 2 saatlik zaman diliminde büyük oranda paylaşım yapılan bu sahte haberlerin uzmanlar yerine otomatik tespit sistemleri ile tespit edilmesi önemlidir. Bu çalışmada Twitter [9] platformunda paylaşılan Türkçe dilindeki tweet mesajlarında sahte haber tespiti yapan otomatik bir sistem üzerine çalışılmıştır.

## 2. Kaynak özetleri

Reuters Gazeteciliği Araştırma Enstitüsü tarafından 2012 yılından itibaren her yıl Oxford Üniversitesinde, “Digital News Report” ismiyle rapor yayınlanmaktadır. Bu rapor dijital haberlerin durumunu, sosyal medyanın haber alma açısından yeri ve önemi ve birçok ülkenin sosyal medya haberleri de dahil olmak üzere dijital haberleri hakkında bilgi sunmaktadır. Ayrıca bu raporda sahte haberler ile ilgili istatistiksel bilgiler paylaşılan bölümlerde bulunmaktadır [6], [7].

Shu vd. çalışmalarında, sahte haberi tanımlamışlar, sahte haber türlerinden bahsetmişlerdir. Geleneksel medyadaki sahte haber türleri ve sosyal medyadaki sahte haber türlerini ayrı ayrı listelemişlerdir. Ayrıca hem geleneksel medyadaki hem de sosyal medyadaki sahte haberleri tespit etmek için çıkarılabilecek özellikleri de açıklamışlardır [1].

Alpaydin [10], makine öğrenmesini, sensörler ve algılayıcılardan toplanan veya veritabanında biriken çok sayıda verinin sınıflandırılması, kümelenmesi veya tahminini olanaklı kılan algoritmaların tasarım ve geliştirme süreçlerini konu alan bir bilim dalı

olarak tanımlamıştır. Makine öğrenmesi; görüntü işleme ([11], [12]), konuşma tanıma ([13], [14]) ve metin işleme ([15], [16]) gibi birçok görevde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Doğal Dil İşleme (DDİ), insanların iletişimde kullandıkları doğal dilleri, bilgisayarların anlaması için işleyen bir bilim dalıdır. İlk örnekleri, doğal dillerin birbiri arasında çevrilmesini konu alan makine çevirisi ile başlamıştır. DDİ ilk zamanlarda geleneksel yöntemlerle yapılmış ve ilerleyen zamanlarda makine öğrenmesi yöntemleri kullanılarak daha etkili sonuçlar vermeye başlamıştır. Farklı dillerde sahte haberin kısa sürede tespitinin sağlanması amacıyla da makine öğrenmesi yöntemleri kullanılmıştır.

2015 yılında, Carnegie Mellon Üniversitesi'nde öğretim üyesi olan Dean Pomerleau ve "Joostware AI Research Corporation"ın kurucusu Delip Rao tarafından makine öğrenimi ve doğal dil işlemenin sahte haberlerle savaşmakta ne kadar başarılı olabileceğini keşfetmek amacıyla Fake News Challenge-1 (FNC-1) yarışması düzenlendi. Bu yarışmada amaç başlıktaki bilginin makale içeriğiyle ilgisinin olup olmamasını tahmin etmektir. Toplam 50 yarışmacı bu etkinliğe katıldı. Başlık ve haber çiftleri ilişkili olduğunu doğru tahmin eden takım 0.25 ağırlık puanı, ilişkili çiftleri kabul etme (agree), kabul etmeme (disagree) ve tartışma (discussion) olarak doğru etiketleyen takım ise 0.75 ağırlık puanı almaktadır. "SOLAT in the SWEN" takımı 82.02 puan, "Athene (UKP Lab)" takımı 81.97 puan ve "UCL Machine Reading" takımı ise 81.72 puan ile sıralamadaki ilk 3 takım olmuştur [17].

Yine 2015 yılında "Massachusetts Institute of Technology"de Vosoughi tarafından yapılan doktora tezinde 7000 adet etiketlenmiş İngilizce tweet verilerini, Lojistik regresyon kullanarak iddia, ifade, soru, öneri, istek ve diğer etiketleri ile sınıflandırmıştır. Sınıflandırmak için, denetimli öğrenme algoritmalarından, Naive Bayes (NB), Decision Tree (DT), Logistic regresyon (Logistic Regression-LR) ve Linear çekirdek ile Support Vector Machine (L-SVM) algoritmalarını kullanmıştır. LR algoritmasının, 0.70 f1-metrik değeri ile diğer algoritmalarından daha yüksek f1-metrik değerine sahip olduğu sonucuna varmıştır [18].

Chen ve Chen çalışmalarında, telefonlar hakkında Çince bir forum sitesi olan "mobile01.com" üzerindeki forum mesajlarını spam veya spam değil olarak etiketlemiştir. Forum mesajlarını zamana bağlı olarak incelemişler ve spam mesajlarının daha çok çalışma günleri ve saatlerinde, spam olmayan mesajların ise çalışma saatleri dışında paylaşıldığını belirtmişlerdir. Scikit-Learn kütüphanesini kullanarak; LR, L-SVM, RBF Çekirdek ile SVM ve SVMperf algoritmalarını kullanmış ve F1 skorlarını karşılaştırmışlardır. Farklı özellikler kullanarak, 6 tane model oluşturmuşlar ve en yüksek başarıyı, 5. modellerinde 0.61 f1-metrik değeri ile elde etmişlerdir [19].

Ahmed yüksek lisans tez çalışmasında, semantik benzerlik ve n-gram analizi ile sahte haber tespitini araştırmıştır. TF (Term Frequency) ve TF-IDF (Term Frequency- Inverse Document Frequency) yöntemleriyle özellik çıkarma işlemi yapmış ve Olasılıklı Dereceli Azalma (Stochastic Gradient Descent-SGD), SVM, L-SVM, K En Yakın Komşu (KNN), Lojistik Regresyon ve Karar Ağaçları (Decision Tree-DT) olmak üzere 6 farklı makine öğrenme algoritması ile sınıflandırma işlemi yaparak bu algoritmaların sonuçlarını karşılaştırmıştır. TF-IDF kelime temsili yöntemi ile kullandığı LSVM algoritması 0.90 doğruluk değeri ile en başarılı algoritma olmuştur [20].

Bajaj, derin öğrenme kullanarak sahte haberlerin tespiti üzerine yaptığı çalışmada, Lojistik regresyon, ileri beslemeli ağlar, RNN (Recurrent Neural Network), GRU (Gated Recurrent Unit), LSTM (Long-Short Term Memory), BiLSTM (Bidirectional LSTM), Maxpooling ile CNN (Convolutional Neural Network), maxpooling ve attention ile CNN metotlarını kullanarak, 63 bin veri içerisinde gerçek ve sahte haberlerin sırasıyla 0 ve 1 şeklinde ikili sınıflandırma ile sınıflandırmış ve bu algoritmaların sonuçlarının f1-metrik değerlerini karşılaştırmıştır. GRU algoritması ile 0.84 f1-metrik değerine ulaşmıştır [21].

Granik ve Mesyura çalışmalarında, naif bayes sınıflandırıcı kullanarak sahte haber tespiti için bir yöntem uyguladıklarını belirtmişlerdir. Facebook sayfalarından toplanan 2282 gönderiyi “çoğunlukla doğru (mostly true)”, “çoğunlukla yanlış (mostly false)”, “doğru ve yanlış karışık (mixture of true and false)” ve “tam bilgi yok (no factual content)” etiketi ile kelime torbası kullanarak etiketlenmişlerdir. Yöntemleri ile 0.75 doğruluk değeri elde etmişlerdir [22].

Patel yüksek lisans tez çalışmasında, 2016 yılındaki Amerika Başkanlık seçimlerinde yayınlanan sahte haberleri tespit etmeye çalışmıştır. Bunun için; KNN, SVM ve LSTM olmak üzere 3 farklı makine öğrenme algoritması kullanmış ve sonuçlarını incelemiştir. LSTM algoritmasının ortalama F1-metrik değerinin 0.90 olduğunu belirtmiştir [23].

Tacchini vd. çalışmalarında, Facebook üzerinde paylaşılan sahte haberlerin tespiti için kullanıcıları incelemişler ve bu kullanıcıların beğendiği gönderi ve sayfalara göre paylaştıkları haberlerin sahte olup olmama durumuna karar vermişlerdir. Sahte haber ile gerçek haberleri sınıflandırmak için lojistik regresyon ve Harmonik Kitle-Kaynak Boole Etiketi (Boolean Label Crowd-sourcing) olmak üzere 2 yöntem kullanmışlardır. LR algoritması ile 0.79, HBLCS ile 0.99 doğruluk değeri elde etmişlerdir. [24].

Ågren ve Ågren yüksek lisans tez çalışmasında, Yenilemeli sinir ağlarını kullanarak sahte haber tespiti üzerine çalışmıştır. Haber makalesi verilerini başlığıyla ilgili durumunu “ilişkisiz (unrelated), onaylama (agree), onaylamama (disagree) ve tartışma (discuss)” etiketleri ile Paralel kodlayıcı ve koşullu kodlayıcılar ile LSTM ve GRU metotları ile sınıflandırmıştır. Algoritma başarılarını FNC yarışmasındaki değerlendirme ölçütleri ile değerlendirmişler ve algoritmaları 0.69 puana erişmiştir [25].

Rajendran vd. çalışmalarında başlık ve içerik çiftlerinin alakalı veya alakasız olarak etiketlenmesi üzerine çalışmışlardır. Alakalı olan başlık-içerik çiftlerini de onaylama, onaylamama ve tartışma olarak 3 farklı etikete bölmüşlerdir. Sınıflandırma işlemi için; BiLSTM, LSTM, BiGRU, GRU, RNN, BiGRU ve BiLSTM algoritmalarının birlikte kullanımı ve MLP (Multi-layered Perceptron) algoritmalarını kullanmış ve karşılaştırmışlardır. En yüksek başarıyı, BiLSTM algoritması kullanarak 0.84 f1-metrik değeri ile elde etmişlerdir. [26].

Türkçe dilinde makine öğrenmesi yöntemleri kullanarak sahte haber tespiti çalışmaları çok sınırlı sayıda kalmıştır. Yapılan çalışmalara bakıldığında aynı kişiler tarafından haber metinlerinde sınıflandırma ve konu bazlı etiketleme olmak üzere 2 adet çalışmaya rastlanılmıştır.

Mertoğlu vd., 2018 yılındaki bildiride TF-IDF kullanarak sahte ve gerçek haber makaleleri üzerine bir prototip sunmuşlardır. Bu prototipte otomatik, yarı otomatik ve manuel veri toplayan bir kullanıcı arayüzü geliştirmişler ve spor, politika, şehir efsanesi,

sağlık ve diğer konulardan oluşan 3 farklı veri kümesi oluşturmuşlardır. Kullanıcı arayüzü ile toplam 250 haber toplamışlardır. SVM ve Naive Bayes (NB) sınıflandırıcıları ile terim sıklığı ve n-gram özellikleri ile elde edilen sonuçları, TF, n-gram, argo kullanımı ve noktalama işareti kullanımı özellikleri ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlardır. 4 özellik ile kullanılan SVM kullanarak 0.79 f1-metrik değeri ile diğer sonuçlara göre daha yüksek başarı elde etmişlerdir [27].

Mertoğlu vd., 2019 yılındaki bildirimlerinde Türkçe sahte haber tespitinde otomatik etiketleme modeli sunmuşlardır. Çalışmalarında evrensel bir veritabanı projesi olan GDELT (Global Data on Events, Languages and Tone) projesi tarafından ve kendi geliştirdikleri kullanıcı arayüzü tarafından haber makaleleri toplamışlardır. Toplanan verilerin 1305 tanesi etiketli veriden oluşmuştur. Kalan 250 etiketsiz veri için ise 7 tane lisansüstü öğrencisi tarafından en az 2 en fazla 4 konu etiketi ile etiketlenmesini sağlamışlardır. TF-IDF kelime torbası yöntemi ile kelimeler vektör olarak temsil edilmiş ve toplam 1550 verinin 1150 tanesi eğitim setinde ve eğitim setinde kullanılmamış olan 400 tanesi ise test setinde kullanılmıştır. Etiket olma olasılığını hesaplamak için NB kullanmışlardır [28].

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, literatürde farklı dillerde sahte haber tespiti üzerine çalışmalar bulunmakta fakat Türkçe dilinde yapılan çalışmalar ise SVM ve NB sınıflandırıcısı ile sınırlı kalmıştır. Bu çalışmada farklı olarak denetimli ve denetimsiz öğrenme algoritmaları ile Türkçe dilinde sahte haber tespiti yapılmıştır. Ayrıca veri seti, Twitter platformunda belirlenen konulardan toplanmış özgün bir veri setidir. Sosyal medya platformlarından yayınlanan Türkçe mesajlar üzerinde sahte haber tespiti yapan ilk çalışmadır. Çalışmada kullanılan yöntem, Türkçe dilinde yapılmış makine öğrenmesi ile yapılan sahte haber tespiti çalışmasından daha iyi sonuçlar vermiştir.

### 3. Veri seti

Çalışmamızda Twitter internet sitesinde paylaşılan sahte haber tweet mesajlarının tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle belirlenen 6 konuda tweet mesajları toplanmış ve manuel olarak etiketlenmişlerdir. Daha sonra bu konuların içinden sahte haber sayısı ve tweet mesajı sayısı fazla olan konular seçilmiştir. Sonuç olarak 3 konu veri setine eklenmiştir.

#### 3.1. Tweet mesajlarının toplanması

Twitter sitesinde paylaşılan tweet mesajlarının toplanması için Twitter tarafından “Twitter Search API” uygulama programlama arayüzü sunulmaktadır. Bu arayüz Standart, Premium ve Enterprise olmak üzere 3 farklı sürümde kullanıcılara sunulmaktadır. Ücretsiz olan standart sürümde son 7 gün içinde paylaşılmış olan tweet mesajları çekilebilmekte, ücretli olan diğer premium ve enterprise sürümlerinde ise herhangi bir tarih sınırlaması bulunmamaktadır [29]. Standart API kullanılması denenmiş fakat ücretsiz sunulan bu uygulama programlama arayüzünün (API) sadece son 7 gün içerisindeki tweet mesajları çekebilmesinden dolayı bu uygulama programlama arayüzünün etiketsiz tweet mesajlarını toplamak için kullanılmasından vazgeçilmiştir.

TweetScraper [30] uygulaması ile Twitter platformundaki aranan konudaki tüm mesajlar “.txt” uzantılı dosyalar halinde çekilip bilgisayarda bir klasöre kaydedilebilmektedir. Bu “.txt” uzantılı dosyaların içinde tweet mesajları JSON formatında tutulmaktadır. Bu

uygulama ile Twitter API uygulama programlama arayüzü ile çekilen bilgiler kadar kapsamlı olmasa da herhangi bir zaman aralığı olmadan tweet mesajları çekilebilmektedir. Uygulama verileri toplarken kullanıcının gördüğü Twitter sayfasındaki içerikleri tarayarak oluşturduğu için Twitter API kadar kapsamlı bilgi verememektedir.

### **3.2. Konu seçimi**

Haber makalelerinin doğruluğunu kontrol eden birçok siteler bulunmaktadır. Teyit.org, organizasyonel ve editoryal süreçlerinin Uluslararası Doğruluk Kontrolü Ağı'nın (IFCN - International Fact-checking Network) prensipleriyle uyduğunu gösterir IFCN sertifikası bulunan haber doğrulama sitesidir [31]. Tweet mesajlarının çekilmesinde konu seçimi için teyit.org internet sitesinde bulunan sahte haberlerden sayıca fazla tweet bulunan konular seçilmiştir.

Tüm hastanelere 4440911 telefon numarasından ulaşılacağı iddiası, Bayburt Havalimanı'nın yolcu garantili olarak yaptırılması iddiası, hamile kadına saldıran baklavacıların dağıttığı ücretsiz baklavaları almak isteyenlerin kuyruk oluşturduğu iddiası, Falcao'nun Galatasaray takımına geldiği iddiası, İstanbul Havalimanı'nda hava taksi yolunun çöktüğü iddiası ve Kuleli Askerî Lisesi'nin satıldığı iddiasından oluşan 76738 tane tweet mesajı toplanmıştır.

### **3.3. Veritabanının oluşturulması ve tweet mesajlarının kaydedilmesi**

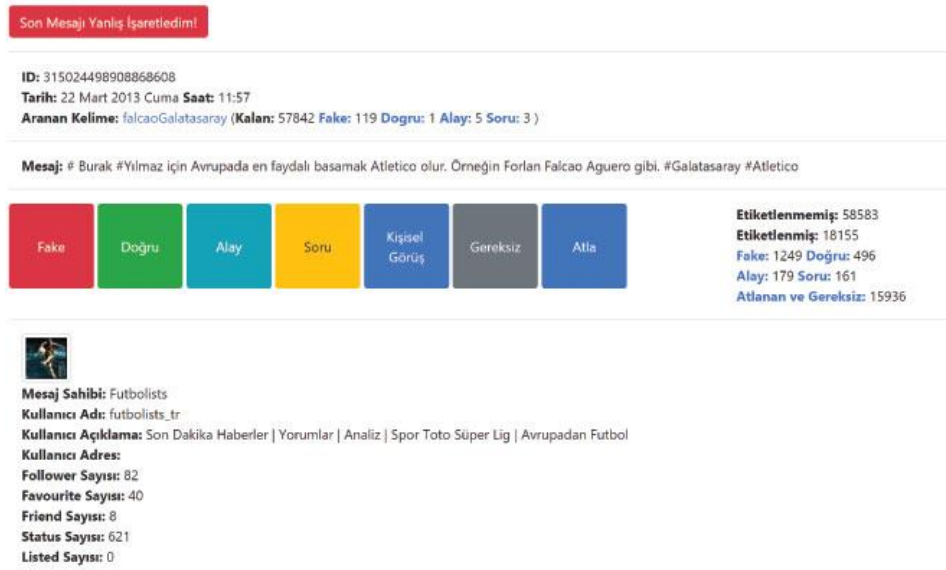
Çekilen tweet mesajlarını saklamak için ve Bölüm 3.4'de anlatılacak olan manuel etiketleme kullanıcı arayüzünün oluşturulması için bir ilişkisel veritabanı oluşturulmuştur. Bu veritabanında Tweet mesajları "Tweet" tablosunda ve bu tweet mesajlarını gönderen kullanıcıların bilgileri ise "User" tablosunda tutulmaktadır.

TweetScraper ile belirlenen 6 konuda toplam 76738 tweet mesajı toplanmıştır. Daha sonra JSON formatında ".txt" uzantılı dosyalar içinde bulunan bu tweet mesajlarını ilişkisel veritabanına aktarmak için C# konsol uygulaması oluşturulmuş ve tüm bu tweet mesajları ilişkisel veritabanında saklanmıştır.

### **3.4. Verilerin etiketlenmesi**

Denetimli öğrenme algoritmaları sınıflandırma işlemini yapabilmeleri için etiketli verilere ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle Twitter platformu üzerinden toplanan veriler denetimli öğrenme algoritmalarında kullanılmak üzere etiketli olmaları gerekmektedir.

Manuel etiketlemenin yapılabilmesi için, ASP.NET MVC çatısı kullanılarak C# programlama dili ile bir kullanıcı arayüzü oluşturulmuştur. Toplanan tweet mesajları etiketleyiciye gösterilmiş ve etiketleyiciden "Sahte, Doğru, Alay, Soru, Kişisel Görüş, Gereksiz ve Atla" etiketlerinden birini tercih etmesi istenmiştir (Şekil 5). Aynı zamanda kullanıcı arayüzünde bilgilendirme amaçlı konu bazlı etiketli mesaj sayıları ve tüm etiket sayıları da gösterilmektedir. "Aranan Kelime" kısmında sayısal bilgilerin önündeki Sahte, Doğru, vb. başlıklar tıklandığında o konu ile ilgili etiketlenmiş mesajlar görülebilmektedir. Sağ tarafta bulunan etiketler tıklandığında ise tüm konular için Sahte, Doğru, vb. ile etiketlenen mesajlar görülebilmektedir.



Şekil 5. Manuel etiketleme yapılabilmesi için oluşturulan kullanıcı arayüzü.

Belirlenen konular teyit.org üzerinden ve çeşitli kaynaklardan teyit edildikten sonra, tweet mesajları oluşturulan kullanıcı arayüzü aracılığıyla etiketlenmiştir. Eğer bir tweet mesajı yanlış etiketlenirse veya yanlışlıkla farklı bir etiket seçilirse kullanıcı arayüzünün en üstünde bulunan “Son Mesajı Yanlış İşaretledim” butonu ile son etiketlenen mesajın etiketi iptal edilebilmektedir.

Veritabanında bulunan 76738 adet tweet mesajının 18021 tanesi etiketlenmiştir. Bu etiketlenen tweet mesajlarından 1249 tanesi sahte, 496 tanesi doğru, 179 tanesi alay, 161 tanesi soru, 40 tanesi kişisel görüş ve 15896 tanesi ise gereksiz olarak etiketlenmiştir.

### 3.5. Etiketlenen verilerin seçilmesi

Tweet mesajları etiketlendikten sonra, etiket bazında en az tweet mesajı sayısı 180 olarak görülmüştür. Her konuda eşit sayıda ve eşit etiketlerde tweet mesajları alınmıştır. Bu nedenle, 180 doğru ve 180 sahte tweet mesajına sahip olan konular seçilmiştir. Daha sonra iki metin arasındaki eklenen silinen karakterleri de dikkate alarak benzerlik puanı oluşturan, Levenshtein Mesafe Algoritması kullanılarak tweet mesajlarının her birinin diğerleri ile benzerlikleri ölçülmüş ve 0.5 değerinin altında benzerlik oranı çıkan tweet mesajları Denetimli öğrenme ve denetimsiz öğrenme modellerinde kullanılmak üzere seçilmiştir.

$$lev_{a,b}(i,j) = \begin{cases} \max(i,j), & \min(i,j) = 0 \text{ ise,} \\ \min \begin{cases} lev_{a,b}(i-1,j) + 1 \\ lev_{a,b}(i,j-1) + 1 \\ lev_{a,b}(i-1,j-1) + 1_{(a_i \neq b_i)} \end{cases}, & \text{diğer durumlarda.} \end{cases} \quad (1)$$

Denklem 1'de a ve b metnlerinin Levenshtein Uzaklığı denklemi verilmiştir.  $a_i = b_i$  olduğu zaman,  $1_{(a_i \neq b_i)}$  gösterge fonksiyonu 0, diğer durumlarda 1'dir.  $lev_{a,b}(i,j)$ , a metninin ilk  $i$  karakteri ile b metninin ilk  $j$  karakteri arasındaki uzaklığı hesaplar [32].

Levenshtein Uzaklığı uygulanan, benzer tweet mesajları çıkarıldıktan sonra her konuda 90 doğru, 90 sahte tweet mesajı alınmıştır. Bu 3 konudaki tweet mesajları aşağıda açıklanmıştır.

- *Konu-1:* Bayburt Havalimanı'nın T.C. Ulaştırma ve Altyapı Bakanlığı tarafından yıllık 2 milyon yolcu garantili olarak yaptırıldığı iddiasına (Konu-1) ait doğru tweet mesajına örnek olarak “*Bayburt 'un yılda 2 milyon yolcu kapasiteli havalimanı olacakmış ahxnbabxbabd*” tweet mesajı verilebilir. Yanlış tweet mesajına örnek olarak ise “*Bayburt 'a 2 milyon yolcu garantili havalimanı. Kendine güvenen bir ekonomi profesörü bunu bize anlatsın.*” tweet mesajı verilebilir. Doğru ve yanlış tweet mesajı örneklerine bakıldığında “*garantili*” ve “*kapasiteli*” kelimeleri tweet mesajının gerçek veya sahte olduğunu göstermektedir. Bu konudaki tweet mesajları “*Bayburt havalimanı*” arama cümlesi kullanıldığında Temmuz 2009 ile Eylül 2019 tarihleri arasındaki tweet mesajlarını kapsamaktadır.
- *Konu-2:* Galatasaray futbol kulübünün Radamel Falcao isimli futbolcuyu transfer etti iddiasına (Konu-2) ait doğru tweet mesajına örnek olarak “*Kafayı Falcao ile bozduk doğrudur gelecekte gelsin artık #Galatasaray*” veya “*Bu gece de bekledik gelmedin @FALCAO #ultraAslan #Galatasaray*” tweet mesajları verilebilir. Yanlış tweet mesajına örnek olarak ise “*@FALCAO Galatasaray camiamıza hayırlı olsun.*” veya “*Ve Galatasaray Falcao ile anlaştığını Borsaya bildirdi!*” gibi tweet mesajları verilebilir. İlk konudan farklı olarak bu konudaki tweet mesajlarında sahte tweet mesajları ile gerçek tweet mesajları tamamen farklı kelimelerden oluşabilmektedir. Bu konudaki tweet mesajları “*Falcao Galatasaray*” arama cümlesi kullanıldığında Nisan 2011 ile Ağustos 2019 tarihleri arasındaki tweet mesajlarını kapsamaktadır. Bu tarihlerde Galatasaray futbol takımı tarafından Radamel Falcao isimli futbolcunun transferi gerçekleşmemiş fakat daha sonraki tarihlerde bu transfer gerçekleşmiştir.
- *Konu-3:* Kuleli Askerî Lisesi'nin T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı tarafından satıldığı iddiasına (Konu-3) ait doğru tweet mesajlarına örnek olarak “*Kültür ve Turizm Bakanı Mehmet Nuri Ersoy, Kuleli Askerî Lisesi'nin satıldığına ilişkin sosyal medya ve basına yansıyan haberlerin tamamen asılsız olduğunu belirtti.*” tweet mesajı verilebilir. Yanlış tweet mesajlarına örnek olarak ise “*Kuleli askeri lisesi araplara satılmış*” tweet mesajı verilebilir. Bu konudaki tweet mesajları “*kuleli askeri lisesi*” arama cümlesi kullanıldığında Mayıs 2009 ile Ağustos 2019 tarihleri arasındaki tweet mesajlarından oluşmaktadır. Bu konudaki tweet mesajlarında da sahte tweet mesajlarında “*satılmış*” kelimesi geçerken, gerçek tweet mesajları ise farklı kelimelerden oluşmaktadır.

#### 4. Materyal- metod

##### 4.1. Doğal dil işleme

Doğal Dil İşleme, insanların iletişimde kullandıkları doğal dillerin makinenin anlamasını sağlayan bir bilim dalıdır. İlk örnekleri, doğal dillerin birbiri arasında çevrilmesini konu alan makine çevirisi ile başlamıştır. Doğal Dil İşleme ilk zamanlarda geleneksel yöntemlerle yapılmakta fakat ilerleyen zamanlarda makine öğrenmesi kullanarak etkili sonuçlar vermeye başlamıştır. Makine öğrenmesinin kullanılması ile Doğal Dil İşleme tanınır hale gelmiş ve yapılan çalışmalar artmıştır. Bu çalışmada da makine öğrenmesi kullanarak doğal dil işleme yöntemleri ile sahte ve gerçek haber tespiti yapılmıştır.

Türkiye'de doğal dil işleme çalışmaları 1973'de kural tabanlı çalışmalarla başlamış olup, 1990 yılından itibaren ise istatistiksel çalışmalarla birlikte makine öğrenmesi çalışmaları başlamıştır. Türkçe de sahte haber tespiti üzerine sadece 2 çalışmaya rastlanmıştır.

## 4.2. Özellik çıkarımı

### 4.2.1. TF-IDF

Makine öğrenmesi ile yapılan Doğal Dil İşleme çalışmalarında, matematiksel işlemlerin yapılabilmesi için metinsel ifadelerin vektörel ifadelerle dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu yöntemlere vektör uzayı modeli adı verilir. Bu yöntemlerden biri olan TF-IDF doğal dil işlemede sıkça kullanılmaktadır. TF-IDF, makine öğrenmesine girdi olarak verilecek olan verilerde tahmin yapmak için bir kelimenin ne kadar önemli olduğunun değerini bulan istatistiksel yöntemdir. Bu yöntemde önce terim sıklığı değeri hesaplanır. Terim sıklığında, her kelimenin her bir dokümanda kaç kere geçtiği hesaplanır. Daha sonrasında ise Ters doküman sıklığı hesaplanarak, terim sıklığı ile ters doküman sıklığı değeri çarpılarak her kelime için TF-IDF skoru belirlenir.

Bu çalışmada vektör uzay modeli, tweet mesajlarını temsil etmek için kullanılmıştır. Tweet mesajları küçük harfe dönüştürülerek python dilinin NLTK kütüphanesinin “*Word\_tokenize*” metodu ile kelimelere ayrılmıştır [33]. Yine NLTK kütüphanesinin “*stopwords*” metodunda bulunan Türkçe dilindeki durak kelimeler kaldırılmış ve harflerden ve alfa karakterlerden oluşan kelimeler kullanılmıştır. Her bir kelimeye benzersiz bir numara verilmiştir. Daha sonra “sklearn” kütüphanesinin “*TfidfVectorizer*” metodu kullanılarak her bir kelimenin TF-IDF skoru hesaplanmıştır. Her bir d dokümanında (bu çalışmada, her bir tweet mesajında) geçen t teriminin TF skorunu hesaplamak için Denklem 2 kullanılır.

$$f(t, d) = d \text{ dokümanındaki } t \text{ teriminin sıklığı}$$

$$TF(t,d) = \frac{f(t,d)}{n_d} \quad (2)$$

Burada  $n_d$ , d doküman dizisinin boyutunu (bu çalışmada tweet mesajlarının sayısını) temsil etmektedir. TF skorunun hesaplanmasından sonra ise ters doküman sıklığı değeri hesaplanır. Ters doküman sıklığında ise, bir kelimenin kaç farklı dokümanda geçtiği kontrol edilmektedir. Tersine doküman sıklığını hesaplamak için Denklem 3 kullanılır.

$$IDF(t) = \log\left(\frac{1 + D}{D_t}\right) \quad (3)$$

Denklemden  $D$  doküman dizisini (bu çalışmada, tweet mesajlarının dizisini),  $D_t$  ise t teriminin geçtiği doküman dizisini temsil etmektedir. Denklemden bulunan log fonksiyonu ise sönümleme fonksiyonudur (dampening function).  $d$  dokümanındaki her bir t teriminin TF-IDF skoru Denklem 4 ile hesaplanır;

$$TF - IDF(t,d) = TF(t,d) \times IDF(t) \quad (4)$$

### 4.2.2. Word2Vec

Word2vec kelime temsili modeli bir kütüphanedeki kelimeleri girdi olarak alarak sinir ağı ile eğitip, kelimeler arasındaki benzerlikleri istenen boyutta bir vektör ile temsil eden



yöntemdir. Skip-gram ve Cbow olmak üzere iki yöntem ile sinir ağı eğitilmektedir. Skip gram yönteminde bir kelime modele girdi olarak alınır ve girdi olarak modele giren kelimenin öncesi ve sonrasındaki n adet kelime tahmin edilir. Cbow yönteminde ise girdi olarak bir kelimenin öncesi ve sonrasındaki kelimeler alınır ve model tarafından o kelime tahmin edilir [34].

Word2Vec yöntemi tarafından her kelime için belirlenen boyutta bir vektör oluşturulmaktadır. Bir tweet mesajı, mesajda bulunan her kelimeye karşılık gelen kelime vektörü ile eşleştirilerek, tweet mesajı ve kelime vektörlerinden oluşan bir matrise dönüştürülür. Algoritmalara verilen matris boyutlarının eşit olması gerekmektedir. Bu nedenle bir tweet mesajındaki kelime sayısı 50 olarak belirlenmiştir. 50 kelimedenden az olan tweet mesajlarını 50 kelimeye tamamlamak için sonuna vektör boyutuyla aynı boyutta olan sıfır vektörleri eklenmiştir. 50 kelimedenden fazla olan tweet mesajlarının ise ilk 50 kelimesi dikkate alınmıştır.

#### 4.2.3. Doc2Vec

Doc2Vec modeli ise Word2Vec modeline benzer şekilde kelime temsili için bir vektör hesaplamaktadır. Word2Vec modelinde her bir kelime için belirlenen boyutta vektör oluşturulurken, Doc2vec yönteminde her bir doküman (bu çalışmada her bir tweet mesajı) için belirlenen boyutta bir vektör oluşturulur [35]. Word2vec modelinin Cbow yöntemine benzer şekilde dokümanda bulunan kelimeleri girdi olarak alır ve her doküman için belirlenen boyutta dokümanı temsil edecek bir vektörü çıktı olarak vermektedir.

### 4.3. Makine Öğrenmesi

Makine öğrenmesi, sensörler ve algılayıcılardan toplanan veya veritabanında biriken çok sayıda verinin sınıflandırılması, kümelenmesi veya tahminini olanaklı kılan algoritmaların tasarım ve geliştirme süreçlerini konu alan bir bilim dalıdır. Makine öğrenimi ile bilgisayarlara karmaşık örüntüleri tanıma ve karar verme becerisi kazandırılması amaçlanmaktadır. İstatistik, olasılık, veri madenciliği, örüntü tanıma ve yapay zeka gibi alanlarla yakından ilişkilidir [10].

#### 4.3.1. Denetimli Makine Öğrenmesi

Denetimli öğrenmede veriler giriş olarak ve bu verilerin etiketleri de çıktı olarak makine öğrenmesi algoritmasına verilir. Algoritma tarafından elde edilen verilerden bir fonksiyon öğrenilerek yeni verilerin hangi çıktıya sahip olacağı tahmin edilir [36].

Bu çalışmada K En Yakın Komşu, Destek Vektör Makinaları ve Rassal Orman denetimli öğrenme algoritmaları kullanılmıştır.

- *K En Yakın Komşu algoritması*: KNN algoritması, dışarıdan bir k hiper parametresi almaktadır. Bu k parametresi sınıflandırılacak olan bir veriye en yakın k adet komşuyu belirtir. Sınıflandırılacak olan veriye en yakın olan k adet elemanla uzaklık ölçülür. Bu uzaklıklar öklid, manhattan, minkowski, hamming ve kosinüs uzaklık metotları gibi farklı metotlar ile ölçülebilmektedir. Uzaklık hesaplama metotlarının sonucuna göre, sınıflandırılacak olan yeni veri hangi sınıfa daha yakın ise o sınıfa dahil edilir [37].

Bu çalışmada sklearn kütüphanesinin “*KNeighborsClassifier*” metodu kullanılmıştır. Bu metoda k hiper parametresi  $k=2$  olarak verilmiştir. Uzaklık hesaplama metodu algoritmaya parametre olarak girilmemiştir. Bu değer girilmediğinde

“*KNeighborsClassifier*” metodu varsayılan olarak “*Minkowski*” metodunu kullanmaktadır.

- *Destek Vektör Makineleri algoritması*: SVM algoritması, eğitim verisinde bulunan vektörleri farklı sınıflara ayırmak için en optimal olan hiper düzlemleri belirler. Lineer olmayan düzlemleri belirlemek için 3 farklı öğrenme makinesi çekirdek fonksiyonu belirlenmiştir. Bunlar; Polinom Öğrenme Makineleri, Radyal Temelli Fonksiyon ve İki Katmanlı Sinir Ağlarıdır [38].

Bu çalışmada, “*sklearn*” kütüphanesinin “*SVC*” metodu kullanılmıştır. Lineer olmayan düzlem belirlemek için çekirdek fonksiyonu olarak, bu metotta varsayılan olarak kullanılan Radyal Temelli Fonksiyon (Radial Basis Function-RBF) ayarlanmıştır.

- *Rassal Orman algoritması*: Bir karar ağacı algoritması olan Rassal Orman algoritmasında, algoritma farklı alt setler seçerek farklı karar ağaçları oluşturur. Her oluşan karar ağacı tahminde bulunur. Daha sonra sınıflandırmada bu tahminler için en yüksek değer olan seçilir. Birden çok alt set oluşturulmasından dolayı karar ağaçlarının aşırı öğrenme problemi bu algoritmada azalmaktadır [39].

Bu çalışmada, “*sklearn*” kütüphanesinin “*RandomForestRegressor*” metodu kullanılmıştır. Ormandaki ağaç sayısını belirten hiperparametre olan “*n\_estimators*” parametresi 1000 olarak ayarlanmıştır.

#### 4.3.2. Denetimsiz makine öğrenmesi

Denetimsiz öğrenme algoritmalarında veriler algoritmaya girdi olarak verilir. Ayrıca algoritmanın bu verileri kaç kümeye ayıracağı da bildirilir. Algoritma tarafından verilerin ilişkileri ve yapıları öğrenilerek en anlamlı şekilde istenen sayıda kümeye ayrılır [30].

Bu çalışmada K-ortalamlar, Negatif Olmayan Matris Çarpımı ve Doğrusal Diskriminant Analizi denetimsiz öğrenme algoritmaları kullanılmıştır.

- *K-ortalamlar algoritması*: K-means algoritması, dışarıdan hiper parametre olarak küme sayısını almaktadır. Verile küme sayısı kadar merkez nokta rasgele olarak atanarak k adet küme oluşturmaya çalışır. Rasgele atanan noktalar kümelemede zayıflıklar oluşturabilmektedir. Bu problemin önüne geçebilmek ve daha iyi merkez nokta seçilebilmeyi sağlamak için K-means++ algoritması geliştirilmiştir [40].

Bu çalışmada, “*sklearn*” kütüphanesinin “*KMeans*” metodu kullanılmıştır. Küme sayısını belirten “*n\_clusters*” parametresi sahte ve sahte olmayan etiketlerini temsil etmek üzere 2 olarak ayarlanmıştır. Metot varsayılan olarak “*k-means++*” yöntemini kullanmaktadır.

- *Negatif Olmayan Matris Çarpımı algoritması*: Negatif Olmayan Matris Çarpımı, k-ortalamlar kümeleme algoritması ve temel bileşenler analizi yöntemlerine alternatif olarak önerilmiştir [41]. Bu yöntemde amaç, verilen negatif olmayan bir matrise iki negatif olmayan matris çarpımı cinsinden yaklaşmaktır. Birçok çalışmada boyut azaltma algoritması olarak kullanılmış olsa da doküman kümeleme için kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur [42], [43].

Bu çalışmada, “*sklearn*” kütüphanesinin NMF metodu kullanılmıştır. Küme sayısını belirten “*n\_components*” parametresi Sahte ve Sahte olmayan etiketlerini temsil etmek üzere 2 olarak ayarlanmıştır. TF-IDF, Word2vec ve Doc2vec kelime temsili yöntemleri ile algoritma eğitilmiştir.

Word2Vec ve Doc2Vec yöntemlerinde elde edilen vektörler pozitif ve negatif sayılardan oluşabilmektedir. NMF yöntemi ise sadece negatif olmayan sayıları girdi olarak kabul eder. Bu nedenle Word2Vec ve Doc2Vec tarafından oluşturulmuş vektörlerdeki en küçük negatif sayılar bulunup bu sayıların mutlak değeri, vektördeki tüm sayılara eklenmiştir. Bu sayede kelime vektörü, negatif olmayan sayılardan oluşmuştur.

- *Doğrusal Diskriminant Analizi algoritması*: Doğrusal Diskriminant Analizi, verileri benzerliklerine göre kümelemek için bir hiperdüzlem belirler [44].

Bu çalışmada, “*sklearn*” kütüphanesinin “*LinearDiscriminantAnalysis*” metodu kullanılmıştır. Küme sayısını belirten “*n\_components*” parametresi Sahte ve Sahte olmayan etiketlerini temsil etmek üzere 2 olarak ayarlanmıştır. TF-IDF, Word2vec ve Doc2vec kelime temsili yöntemleri ile algoritma eğitilmiştir.

#### 4.3.3. Makine öğrenmesi algoritmalarını değerlendirme

Makine öğrenmesi algoritmalarının başarısının ölçülmesi için Hata matrisi (confusion matrix) kullanılmaktadır. Tablo 1'de hata matrisinin yapısı gösterilmiştir. Bu matriste kaç adet doğru tahmin yapıldığı, kaç adet yanlış tahmin yapıldığı görülebilmektedir. Çizelgede bu çalışma dikkate alındığında;  $S$  sahte haberleri,  $G$  gerçek haberleri,  $S'$  sahte haber tahminini,  $G'$  ise gerçek haber tahmini göstermektedir.  $P$  sahte haberlerin toplam sayısını,  $N$  gerçek haberlerin toplam sayısını,  $P'$  tahmin edilen sahte haberlerin toplam sayısını ve  $N'$  ise tahmin edilen gerçek haberlerin toplam sayısını göstermektedir.  $TP$ , doğru tahmin edilmiş sahte haber sayısını temsil etmektedir.  $FP$  ise, sahte haber olarak tahmin edilmiş fakat gerçek haber olması gereken verilerin sayısını temsil etmektedir.  $TN$ , doğru tahmin edilmiş gerçek haber sayısını temsil etmektedir. Son olarak  $FN$  ise, gerçek olarak tahmin edilmiş fakat aslında sahte haber olan verilerin sayısını temsil etmektedir.

Tablo 1. Hata Matrisi

	$S'$	$G'$	
$S$	$TP$	$FN$	$P$
$G$	$FP$	$TN$	$N$
	$P'$	$N'$	

Kesinlik (precision) değeri, algoritmanın tahmin ettiği verilerden ne kadarının ilk kümede doğru tahmin edildiğini gösterir. Sahte ve gerçek haber tespiti problemi dikkate alındığında, veri setinde bulunan sahte haberlerin kaç tanesinin sahte haber olarak seçildiğinin oranını vermektedir. Kesinlik değeri ne kadar yüksek ise ilk kümede doğru etiketlediği eleman sayısı o kadar fazladır. Denklem 5'de Kesinlik metrik değerinin denklemi verilmiştir.

$$Kesinlik = \frac{TP}{TP + FP} = \frac{TP}{P'} \quad (5)$$

Duyarlılık (recall) değeri ise algoritmanın 1. kümede etiketlediği verilerin ne kadarının doğru etiketlendiği oranını verir. Yine sahte haber tespiti problemi düşünüldüğünde; algoritmanın sahte haber olarak işaretlediği verilerin tüm sahte haberlere oranını vermektedir. Denklem 6'da Duyarlılık metrik değerinin denklemi verilmiştir.

$$Duyarlılık = \frac{TP}{TP + FN} = \frac{TP}{P} \quad (6)$$

Kesinlik ve Duyarlılık değerlerinin harmonik ortalaması F1 metrik değeri vermektedir. Denklem 7'de f1-metrik değerinin denklemi verilmiştir.

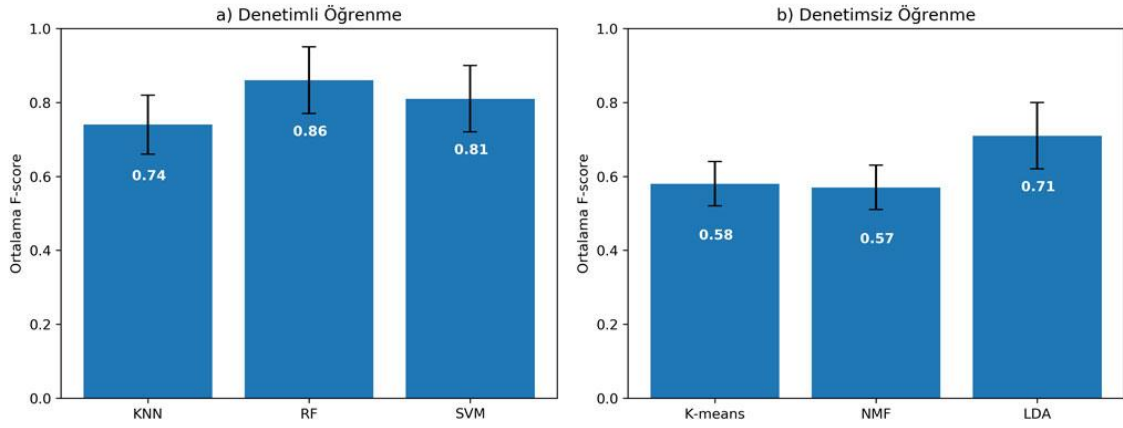
$$F1 - metrik = 2x \frac{Kesinlik \times Duyarlılık}{Kesinlik + Duyarlılık} \quad (7)$$

## 5. Bulgular

Çalışmada Twitter üzerinden toplanan ve etiketlenmiş 3 konu ile ilgili tweet mesajları, TF-IDF özellik çıkarımı kullanılarak denetimli öğrenme ve denetimsiz öğrenme algoritmaları ile sahte ve gerçek olarak tahmin edilmeye çalışılmıştır. Algoritmaların ön yargısını kaldırmak için her bir algoritma 100 defa çalıştırılmış, her adımda konulardaki tweet mesajları rasgele karıştırılmış ve tüm mesajların hem eğitim setinde hem de test setinde bulunabilmesi sağlanmış ve F1 metrik değerlerinin ortalamaları ile F1 metrik değerlerinin standart sapmaları incelenmiştir.

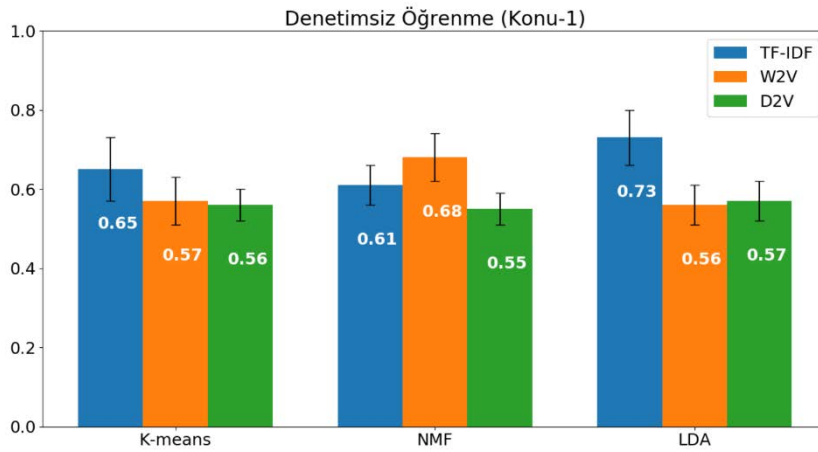
Yapılan tahminler sonucunda denetimli öğrenme algoritmalarının F1 metrik değerlerinin, denetimsiz öğrenme algoritmalarının F1 metrik değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Denetimsiz öğrenme algoritmalarında sahte haber tespiti neredeyse şans eseri tahmin edilebilirken, denetimli öğrenme algoritmalarında tahmin etme oranı oldukça yüksek çıkmıştır.

Şekil 6.a'da denetimli öğrenme algoritmalarının F1 metrik ortalamaları ve standart sapmaları hata çubukları grafiğinde gösterilmiştir. Şekil 6.b'de ise denetimsiz öğrenme algoritmalarının F1 metrik ortalamaları ve standart sapmaları hata çubukları grafiğinde gösterilmiştir. Denetimsiz öğrenme algoritmaları etiketli veri setine ihtiyaç duymadan var olan verileri benzerliklerine göre kümeler. Bu nedenle denetimsiz öğrenme algoritmalarının, 3 farklı konuyu kümeleme yaparken tüm tweet mesajları verildiğinde, bu tweet mesajlarını Konu-1 ve Konu-3 aynı kümede, Konu-2 ise diğer kümede olacak şekilde ayırdığı görülmüştür. Denetimsiz öğrenme algoritmaları 3 farklı konuyu 2 farklı kümede temsil etmeye çalışmıştır.

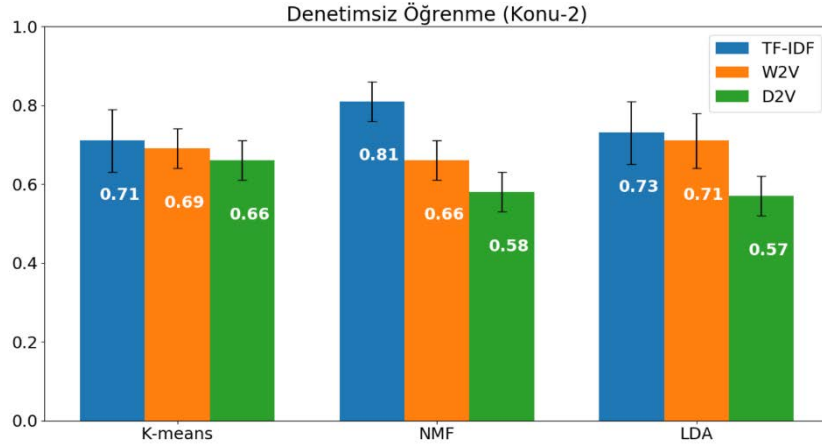


Şekil 6. a) Denetimli öğrenme algoritmalarının F1 metrik ortalamalarını ve standart sapmalarını gösteren hata çubukları grafiği. b) Denetimsiz öğrenme algoritmalarının F1 metrik ortalamalarını ve standart sapmalarını gösteren hata çubukları grafiği.

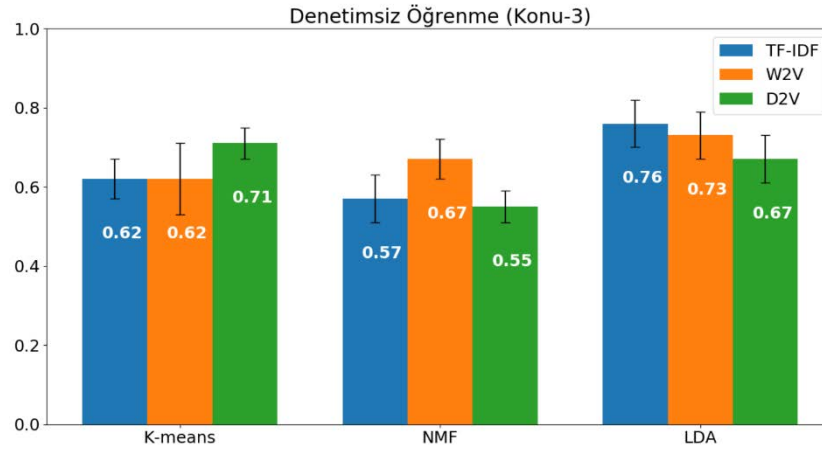
Denetimsiz öğrenme algoritmalarının F1 metrik değerlerini yükseltebilmek için her konu algoritmaya ayrı ayrı verilmiştir. TF-IDF kelime torbası yöntemine ek olarak, Word2Vec ve Doc2Vec kelime gömmeleri yöntemleri de kelime temsili için kullanılmıştır. Algoritmaların ön yargısını kaldırmak için her algoritma 100 defa çalıştırılmıştır. Her adımda konulardaki tweet mesajları rasgele karıştırılmış ve tüm mesajların hem eğitim setinde hem de test setinde bulunabilmesi sağlanmıştır. Bu her adımda karıştırılan veri setinin, %70'i modeli eğitmek için eğitim seti, %30'u ise bu algoritmaların başarısını ölçmek için test seti olarak kullanılmıştır. Her algoritma için 100 adet F1 metrik değeri hesaplanmış ve bu F1 metrik değerlerinin ortalaması alınmıştır (Şekil 7, 8, 9).



Şekil 7. Konu-1 ortalama F1 metrik değerleri.



Şekil 8. Konu-2 ortalama F1 metrik değerleri.

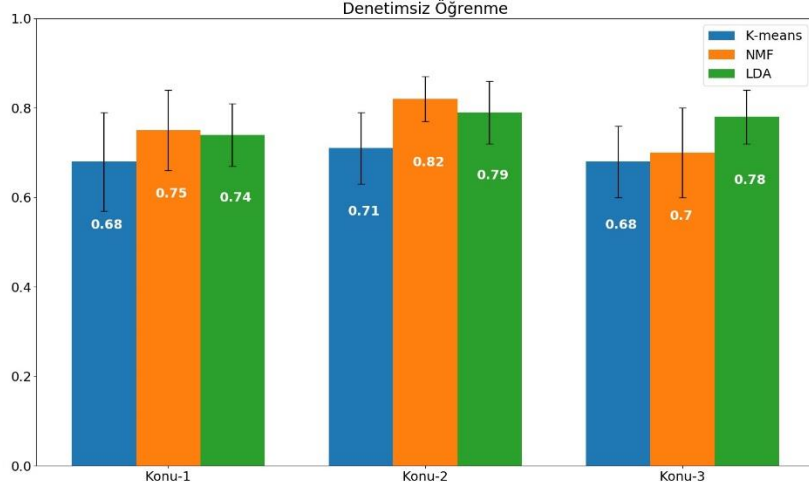


Şekil 9. Konu-3 ortalama F1 metrik değerleri.

Denetimsiz öğrenme algoritmalarından K-means algoritmasının kümelediği verilere bakıldığında; Konu-1 için, “80 bin nüfusu ile Türkiye'nin en az nüfuslu şehri olan Bayburt'a, 285 milyon liraya, senelik 2 milyon yolcu kapasiteli havaalanı yapılacaktır. 80 bin nüfuslu şehre, 2 milyon yolcu kapasiteli havaalanı, 285 milyon liraya!” gerçek haber tweet mesajıdır ve algoritma tarafından da gerçek olarak etiketlenmiştir. “Bayburt 80 bin nüfusu ile Türkiye'nin en az nüfuslu ili. Bu ile 2 milyon kapasiteli havaalanı yapılacak ve havalanı için yurt dışından borç alınacak. Malum müteahhite 20 yıl kar etme garantisi verilecek. Sonra ekonomi çökünce ABD batırdı, oyunlar oynanıyor.” tweet mesajı ise sahte haber tweet mesajı olduğu halde gerçek olarak kümelendi. Bu örnekten görüleceği gibi pek çok ortak kelime bulunan iki farklı kümede bulunan tweet mesajları algoritma tarafından aynı kümeye dahil edilmiştir. Ayrıca 54 adet test verisinden 5 tanesi sahte 49 tanesi gerçek olarak tahmin edilmiş, algoritma verilerin çoğunu aynı kümeye dahil etmiştir.

Denetimsiz öğrenme algoritmalarının başarılarını arttırmak için hem sahte haber hem de gerçek haber tweet mesajlarında geçen kelimelerden birkaç tanesi çıkarılarak sonuçlar incelenmiş ve ortalama F1 metrik değerleri biraz daha yükseltilebilmiştir. Word2Vec ve Doc2Vec kelime temsili modellerinde her kelimenin önceki ve sonrasındaki kelimeler de dikkate alındığı için kelime çıkarımı işlemi sadece TF-IDF kelime torbası modeli için yapılmıştır. Kelime çıkarımının ardından TF-IDF kelime torbası modeli ile Denetimsiz

öğrenme algoritmaları 100 defa çalıştırılarak ortalama F1 metrik değerleri hesaplanmıştır. Konu-1 tweet mesajlarından “havaalanı”, “havalimanı” ve “nüfus” kelimeleri, Konu-2 tweet mesajlarından “Falcao” ve “Galatasaray” kelimeleri, Konu-3 tweet mesajlarından ise “Haydarpaşa”, “Sirkeci”, “Suudi” ve “araplara” kelimeleri çıkarılmış ve ortalama F1 metrik değerleri Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Konulara göre kelimeler çıkartıldıktan sonra denetimsiz öğrenme algoritmalarının hesapladığı F1 metrik değerleri.

Kelimeler çıkarıldıktan sonra, Konu-2 tweet mesajları ile oluşan veri setinde, 0.82 ortalama f1-metrik değeri ile en başarılı sonucu veren NMF algoritmasının sonuçlarına bakıldığında, veri setinin %30'unu temsil eden 54 test verisinden, 19 tanesini doğru haber kümesine, 35 tanesini ise sahte haber kümesine dahil ettiği görülmüştür. Tahmin edilen doğru haber kümesine bakıldığında ise sadece 2 tweet mesajını doğru kümeleyebilmiştir.

## 6. Sonuçlar ve tartışma

Yapılan çalışmalara bakıldığında, Türkiye'de yaşayan insanların sahte habere maruz kalma oranı oldukça yüksek ve sahte haberi ayırt edenlerin oranı da düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca sahte haberlerin ilk 2 saatlik dilimde çok fazla paylaşıldığı düşünüldüğünde sahte haberlerin tespitinde otomatik tespit sistemlerinin kullanılması büyük bir öneme sahiptir.

Denetimsiz öğrenme algoritmaları etiketli veri setine ihtiyaç duymadan kümeleme yapar. Bu çalışmada 3 farklı konu kullanılmış ve Denetimsiz öğrenme algoritmaları ile her bir konuda iki küme (gerçek, sahte) bulması istenmiştir. Her bir konudaki veriler %70 eğitim seti, %30 test seti olarak ayrılmıştır. Gerçek sahte haber kümeleri eğitim seti kullanılarak 3 farklı Denetimsiz öğrenme algoritması ile bulunmuştur. Bulunan kümeler kümeleme sağlığı yöntemi kullanılarak gerçek veya sahte haber oldukları belirlenmiştir.

Buna göre ise, LDA algoritması Konu-1 ve Konu-3 tweet mesajlarında TF-IDF özellik seçimi yöntemi ile, K-ortalamlar ve Negatif Olmayan Matris Çarpımına göre daha yüksek F1 metrik değeri vermiştir. LDA algoritması Konu-2 tweet mesajlarında ise sahte tweet mesajları ile gerçek tweet mesajları farklı kelimelerden oluştuğundan dolayı Konu-1 ve Konu-3 tweet mesajlarında eğitilen modellere göre daha yüksek F1 metrik değeri

vermiştir. Kelimelerin tamamen farklı olduğu Konu-2 tweet mesajlarında NMF algoritması TF-IDF kelime torbası yöntemi ile diğer modellerden daha yüksek F1 metrik değeri verdiği görülmüştür.

Denetimsiz öğrenme algoritmalarının sonuçları incelendiğinde; kelime çıkarımı yapılmadan önce tahmin edilen verilerin bir küme içinde yoğunlaştığı görülmüştür. İki grup içerisinde ortak kelimelerin çıkarımı yapıldıktan sonra ise bir küme içerisindeki yoğunlaşma azalmıştır. Tweet mesajları iki kümeye daha orantılı yayılmıştır. Ancak buna rağmen doğru kümeleme oranında istenilen seviyede F1 metrik değerinde bir artış olmamıştır.

Denetimli öğrenme algoritmalarında KNN algoritması; Rassal Orman ve SVM algoritmasına göre daha düşük F1 metrik değerine ulaşmıştır. SVM algoritması; Rassal Orman algoritmasına göre daha yüksek F1 metrik değerine sahip olsa da aralarındaki fark oldukça azdır.

Sonuç olarak etiketli veriler ile sahte haber tespitinde denetimli öğrenme algoritmalarının, denetimsiz öğrenme algoritmalarına göre daha başarılı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni; denetimsiz öğrenme algoritmalarının verileri kümelemek için bir etikete ihtiyaç duymamasından kaynaklanmaktadır. Denetimsiz öğrenme algoritmaları veriler arasındaki benzerliklere göre verileri kümelemektedir. Denetimli öğrenme algoritmalarında ise modele etiketli veri verildiği için aynı etiketler arasındaki benzerlikleri çözmekte daha başarılı olmuşlardır.

Yapılan bu çalışmada sahte haberlerin tespiti otomatik bir sistem tarafından yaptırılmış ve çok kısa sürede sahte haberin tespit edilmesine olanak sağlamıştır. Bu sayede kısa sürede çok fazla paylaşım yapılmadan sahte haberin tespiti ve önlenmesi sağlanabilecektir.

Bu çalışmada kelime temsili yöntemi olarak TF-IDF kelime torbası yöntemi, Word2Vec ve Doc2vec yöntemleri kullanılmıştır. TF-IDF kelime torbası modeli, Word2vec ve Doc2vec kelime temsili yöntemlerine göre kümeleme F1 metrik değerleri daha yüksektir. Ayrıca Word2vec ve Doc2vec yöntemlerine göre algoritmanın eğitim süresi daha kısadır.

Algoritmaların F1 metrik değerlerini yükseltebilmek için sosyal medya platformlarında kişileri takip edenler ve kişinin takip ettiği kişilerde incelenerek, hesapların bot hesap, sahte hesap veya propaganda için açılmış hesap olup olmaması ayrımları dikkate alınabilir. Bu nedenle gelecek çalışmalarda arkadaşlık grafi kullanılarak otomatik tespit sistemine bu graf, girdi olarak verilecek ve algoritmanın başarısı arttırılmaya çalışılacaktır.

## Kaynaklar

- [1] Del Vicario, M. *vd.*, The spreading of misinformation online, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 113, 3, 554–559, (2016).
- [2] Twitter, "KAMUOYUNA DUYURU İletişim Başkanlığı, vatandaşlardan hiçbir şekilde kredi kartı bilgilerini talep etmez. Kurumumuzun adı ve logosu ile yayılan "elektrik ve doğal gaz fatura iadesi" bildirimini, dolandırıcıların milletimizin devletimize olan güvenini kötüye, [Tweet]" (2020). <https://twitter.com/iletisim/status/1213530046733979649>, (04.1.2020).



- [3] Twitter, "Yoğun kar yağışı,buzlanma ve soğuk nedeniyle, 07 Ocak 2020 Salı günü, il merkezi dışında kalan resmi ve özel tüm okul ve kurumlarımızda (okul öncesi, ilkokul, ortaokul, lise ve yaygın eğitim kurumları) eğitim öğretime bir gün ara verilmiştir. [Tweet]", (2020). <https://twitter.com/eskvalilik/status/1214309576939573248>, (07.1.2020).
- [4] Ihlas Haber Ajansı, Eskişehir’de sahte hesaptan kar tatili mesajı atıldı, 2020. <https://www.ihaber.com.tr/haber-eskisehirde-sahte-hesaptan-kar-tatili-mesaji-atildi-821170/>, (06.1.2020).
- [5] Shu, K., Sliva, A., Wang, S., Tang, J. ve Liu, H., Fake News Detection on Social Media, **ACM SIGKDD Explorations Newsletter**, 19, 1, 22–36, (2017).
- [6] Newman, N., Fletcher, R., Kalogeropoulos, A. ve Nielsen, R., Reuters Institute Digital News Report 2018, Teknik Rapor, Reuters Institute for the Study of Journalism, Oxford, (2018).
- [7] Newman, N., Fletcher, R., Kalogeropoulos, A. ve Nielsen, R., Reuters Institute Digital News Report 2019, Teknik Rapor, Reuters Institute for the Study of Journalism, Oxford, (2019).
- [8] Zhao, X. ve Jiang, J., An empirical comparison of topics in twitter and traditional media, **Singapore Management University School of Information Systems Technical paper series**, (2011).
- [9] Twitter, Twitter Inc., 2006. <https://twitter.com/>, (10.10.2018).
- [10] Alpaydin, E., **Machine Learning: The New AI**. Cambridge, MA: The MIT Press, (2016).
- [11] Rosten, E. ve Drummond, T., Machine Learning for High-Speed Corner Detection, **European Conference on Computer Vision**, Lecture Notes in Computer Science, 430–443, Graz- Austria, (2006).
- [12] Arganda-Carreras, I. *vd.*, Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification, **Bioinformatics**, 33, 15, 2424–2426, (2017).
- [13] Amodei, D. *vd.*, Deep Speech 2: End-to-End Speech Recognition in English and Mandarin, **Computing Research Repository**,(2015).
- [14] Chorowski, J., Bahdanau, D., Serdyuk, D., Cho, K. ve Bengio, Y., Attention-Based Models for Speech Recognition, **Computing Research Repository**, (2015).
- [15] Pang, B. ve Lee, L., Opinion Mining and Sentiment Analysis, **Foundations and Trends® in Information Retrieval**, 2, 1–2, 1–135, (2008).
- [16] Pang, B. ve Lee, L., A Sentimental Education: Sentiment Analysis Using Subjectivity Summarization Based on Minimum Cuts, (2004), doi: 0409058.
- [17] Pomerleau, D. ve Rao, D., Fake News Challenge, (2015). <http://www.fakenewschallenge.org/>, (11.07.2018).
- [18] Vosoughi, S., Automatic Detection and Verification of Rumors on Twitter, Yüksek Lisans Tezi, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, (2015).
- [19] Chen, Y. ve Chen, H., Opinion Spam Detection in Web Forum : A Real Case Study, **Www 2015**, 1, 173–183, (2015).
- [20] Ahmed, H., Detecting Opinion Spam and Fake News Using N-gram Analysis and Semantic Similarity, Yüksek Lisans Tezi, University of Ahram Canadian, Kahire, (2017).
- [21] Bajaj, S., “The Pope Has a New Baby!” Fake News Detection Using Deep Learning, 1–8, (2017).
- [22] Granik, M. ve Mesyura, V., Fake news detection using naive Bayes classifier, **Electrical and Computer Engineering (UKRCON), 2017 IEEE First Ukraine Conference on**, 900–903, (2017).
- [23] Patel, M., Detection of Maliciously Authored News Articles, Yüksek Lisans Tezi,

- The Cooper Union For The Advancement of Science and Art, New York, (2017).
- [24] Tacchini, E., Ballarin, G., Della Vedova, M. L., Moret, S. ve de Alfaro, L., Some like it Hoax: Automated fake news detection in social networks, **SoGood 2017 - Second Workshop on Data Science for Social Good**, Skopje-Macedonia, (2017).
- [25] Ågren, A. ve Ågren, C., Combating Fake News with Stance Detection using Recurrent Neural Networks, Yüksek Lisans Tezi, University of Gothenburg, Gothenburg, (2018).
- [26] Rajendran, G., Chitturi, B. ve Poornachandran, P., Stance-In-Depth Deep Neural Approach to Stance Classification, **International Conference on Computational Intelligence and Data Science (ICCIDS 2018)**, 132, 1646–1653, (2018).
- [27] Mertoğlu, U., Sever, H., ve Genç, B., Savunmada Yenilikçi bir Dijital Dönüşüm Alanı: Sahte Haber Tespit Modeli, **SAVTEK 2018 - 9. Savunma Teknolojileri Kongresi**, 771–778, (2018).
- [28] Mertoğlu, U., Genç, B., Sever, H. ve Sağlam, F., Auto-Tagging Model For Turkish News, içinde **International Ankara Conference on Scientific Researches**, 615–623, (2019).
- [29] Twitter Search API, Twitter Search API, Twitter, (2018). <https://developer.twitter.com/en/docs/basics/getting-started>, (10.06.2018).
- [30] Github, TweetScraper, (2019). <https://github.com/jonbakerfish/TweetScraper>, (10.06.2018).
- [31] Teyit.org, teyit.org, (2016). <https://teyit.org/>, (01.08.2018).
- [32] Levenshtein, V. I., Двоичные коды с исправлением выпадений, вставок и замещений символов (Binary Codes Capable of Correcting Deletions, Insertions, and Reversals), **Доклады Академий Наук СССР**, 163, 4, 845–848, (1965).
- [33] Bird, S., Klein, E. ve Loper, E., **Natural language processing with Python: analyzing text with the natural language toolkit**. O'Reilly Media, Inc., (2009).
- [34] Mikolov, T., Chen, K., Corrado, G. ve Dean, J., Efficient Estimation of Word Representations in Vector Space, (2013).
- [35] Le, Q. V. ve Mikolov, T., Distributed Representations of Sentences and Documents, (2014). <http://arxiv.org/abs/1405.4053>, (16.03.2019).
- [36] Goodfellow, I., Bengio, Y. ve Courville, A., **Deep learning**. Cambridge, MA: The MIT Press, (2017).
- [37] Cunningham, P. ve Delany, S. J., k-Nearest Neighbour Classifiers -- 2nd Edition, (2020). <http://arxiv.org/abs/2004.04523>, (10.11.2019).
- [38] Vapnik, V., **The Nature of Statistical Learning Theory**. Springer, (1995).
- [39] Breiman, L., Random Forests, **Machine Learning**, Springer, 5–32, (2001).
- [40] Arthur, D. ve Vassilvitskii, S., k-means++: The Advantages of Careful Seeding, (2006). <http://ilpubs.stanford.edu:8090/778/>, (08.11.2019).
- [41] Lee, D. D. ve Seung, H. S., Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization, **Nature**, 401, 6755, 788–791, (1999).
- [42] Shahnaz, F., Berry, M.W., Pauca, V. P. ve Plemmons, R. J., Document clustering using nonnegative matrix factorization, **Information Processing & Management**, 42, 2, 373–386, (2006).
- [43] Xu, W., Liu, X. ve Gong, Y., Document clustering based on non-negative matrix factorization, **Proceedings of the 26th annual international ACM SIGIR conference on Research and development in informaion retrieval - SIGIR '03**, 267, (2003).
- [44] Fisher, R.A., The Use of Multiple Measurements in Taxonomic Problems, **Annals of Eugenics**, 7, 2, 179–188, (1936).

# İlkokul matematik dersinde problem çözme öğretim uygulamaları

Cahit PESEN<sup>1,\*</sup>, Recep BİNDAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Siirt

<sup>2</sup>Gaziantep Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Şehitkamil - Gaziantep

Geliş Tarihi (Received Date): 02.05.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 30.09.2020

## Öz

Öğrencilerin problem çözme becerilerini geliştirmenin öncelikli bir eğitim hedefi olduğu konusunda matematik eğitimcilerinin hemfikir olduğunu söylemek mümkündür. Bu araştırmanın amacı ölçek geliştirerek sınıf öğretmenlerinin matematik dersinde problem çözme öğretim uygulamalarını değerlendirmektir. Araştırma verileri 2018-2019 öğretim yılında ilkokulda görev yapan 388 sınıf öğretmeninden elde edilmiştir. Sınıf öğretmenlerinin çeşitli boyutlarda problem çözme öğretim uygulamalarını belirlemek amacıyla Likert tipi bir ölçek geliştirilmiş ve ölçeğin güvenilirlik ve geçerliğine bakılmıştır. Yapı geçerliği için açımlayıcı faktör analizi uygulanmış, toplam varyansın %58'ini açıklayan 26 madde ve 6 faktör elde edilmiştir. Doğrulayıcı faktör analizi ölçeğin 6 boyutlu yapısını desteklemiştir. Ölçeğin iç tutarlılık güvenilirlik katsayısı 0,90 bulunmuştur. Araştırma sonuçları, ölçeğin sınıf öğretmenlerinin problem çözme öğretim uygulamaları düzeyini belirlemede kullanılabilir ve geçerli bir ölçme aracı olduğunu göstermektedir. Çeşitli değişkenlere göre öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri karşılaştırılmıştır. Öğretmenlerinin problem çözme öğretim uygulamalarında mesleki kıdemin bazı problem çözme stratejilerinin gerçekleştirilmesinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Matematik eğitimi, problem çözme öğretim uygulamaları, ölçek geliştirme.

\* Cahit PESEN, cahitpesen@siirt.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9071-2770>  
Recep BİNDAK, bindak@gantep.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0005-7862>

## Problem solving teaching practices in primary mathematics classes

### Abstract

*It is possible to say that mathematics educators agree that improving students' problem-solving skills is a primary educational goal. The purpose of this research is to develop a scale for problem-solving teaching practices in the classroom teachers' mathematics class. Research data were obtained from 388 primary school teachers in 2018-2019 academic year. A Likert type scale was developed in order to determine the problem solving teaching practices of classroom teachers in various dimensions and the reliability and validity of the scale was examined. An exploratory factor analysis was applied to construct validity of the scale and 6 factors were obtained which about 58% of the total variance explained. The internal consistency of the scale was examined by Cronbach alpha. Confirmatory factor analysis confirms that the structure of the scale is composed of 26 items and 6 factors. Reliability coefficients were found as 0.90 with alpha. The results of the research show that the realizing problem solving strategies scale is a valid and reliable measurement tool that can be used to determine the level of problem solving teaching practices according to the self-reports of the class teachers. The levels of teachers' realization of problem solving strategies were compared according to various variables. Significant differences were determined in the realization of some problem solving strategies in problem solving teaching practices of teachers according to professional seniority and gender.*

**Keywords:** *Mathematics education, problem solving teaching practices, developing scale.*

### 1. Giriş

Matematik eğitiminin temel amacı problem çözüme çabasının gerektirdiği temel beceriler kazandırılarak öğrencileri üst öğrenimlere ve yaşama hazırlamaktır. Öğrencilere problem çözüme becerisini kazandırmanın öncelikli bir eğitim hedefi olduğu konusunda matematik eğitimcilerinin hemfikir olduğunu söylemek mümkündür [1]. Matematik dersinde problem çözüme becerisini öğrencilere kazandırmak için öğretmenin kullanabileceği üç farklı yaklaşım vardır [2]. Bunlardan birincisi olan “*problem çözüme için öğretim*” yaklaşımında, öğrencilere öğretilmesi amaçlanan bilgi ve beceriler önce öğretilir, daha sonra bu bilgi becerilerin uygulama düzeyinde öğrenilebilmesi için günlük hayattaki kullanımına yönelik problemler çözdürülür. Böylece, öğrenciler hayata ve bir üst öğrenime hazır hale getirilir. İkinci yaklaşım olan “*problem çözüme ile öğretim*”de, problem temelli öğrenme yönteminde olduğu gibi matematikteki bilgi ve becerileri öğrenmeyi sağlayacak problemin öğrencilere çözdürülmesi ile öğrenmenin gerçekleşmesi esastır. Problem çözüme etkinliklerini içeren sorgulamaya yönelik matematik öğretiminin, öğrencilerin matematikte daha yaratıcı yaklaşımlar geliştirmelerine yardımcı olabileceği savunulmaktadır [3]. Üçüncü yaklaşım olan “*problem çözümeyle ilgili öğretim*” yaklaşımında ise problem çözümede önemli görülen aşamaların ve stratejilerin öğretim uygulamalarına özellikle yer verilerek öğrencilere problem çözüme becerisi kazandırılmaya çalışılır [4]. Burada belirtilen her üç

yaklaşımında da öğretmenin görevi problem çözme stratejilerini öğrencilere kazandırmaktır.

Öğrencilerin problem çözme becerisinin geliştirilmesinde etkili olan problem çözme stratejilerinin belirlenmesi ve bu stratejilerin öğretimlerinin nasıl gerçekleştirilmesi gerektiği ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Cai [5] yaptığı çalışmada 4-6.sınıf öğrencilerinin problem çözümedeki matematiksel düşünceleri incelediğinde öğrencilerin çoğunun problemleri çözmek için uygun çözüm stratejilerini seçebildiklerini ve çözüm süreçlerini açıkça ifade etmek için uygun çözüm temsillerini belirleyebildiklerini göstermiştir. Follmer [6] problem çözme ve analitik okuma ile ilgili eğitimin öğrencilerin problem çözme becerilerinin gelişmesine etkisinin olduğunu belirtmektedir. İlkokul öğrencileri üzerinde yapılan çalışmada [7], ilkokul 3.sınıflarda problem kurma temelli problem çözme öğretiminin problemi yeniden ifadelendirme, görselleştirme, niteliksel akıl yürütme şeklindeki alt boyutlarda problemi anlamayı ve buna bağlı olarak problem çözme becerisini önemli düzeyde geliştirebileceği sonucuna varılmıştır. Altun ve Arslan [8] 7. ve 8.sınıf öğrencileri ile yürüttükleri çalışmada rutin olmayan (non-routine) matematiksel problemlerin çözümünde gerekli olan basitleştirme, tahmin-kontrol, ilişki arama, şekille gösterme, listeleme, geriye doğru çalışma bilişsel stratejilerin kazandırılmasıyla ilgili deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Arsal [9] ilköğretim 4. ve 5.sınıflarda yaptığı çalışma ile problemi çözme başarısının yordanmasında, problemi okuma\anlama ile problemi farklı şekilde ifade etme stratejilerinin önemli derecede etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşmıştır. Yazgan ve Bintaş [10] çalışmalarında problem çözüm planının belirlenmesinde kullanılabilen problem çözme stratejilerinin 4. ve 5.sınıf düzeyindeki öğrencilere öğretilebileceğini ve bu stratejilerin problem çözme başarısını pozitif yönde etkilediğini rapor etmişlerdir. Bir diğer çalışmanın bulgularına göre öğretmen adayları verilen problem ve çözümlerden hareketle yeni problemler kurmakta zorlanmaktadır [12]. Gökkurt-Özdemir ve ark., [13] ortaokul matematik öğretmen adaylarının problem çözme süreçlerinde kullandıkları stratejileri inceledikleri çalışmalarında adayların çoğunun yüzde problemi dışında geriye kalan beş problemi deşışkensisiz olarak çözebildikleri görülmüş, adayların kullandıkları stratejilerin ya da yöntemlerin ortaokul öğrencileri için uygun stratejiler ve yöntemler olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.

Problem çözme becerisi ülkemizde yenilenen matematik dersi öğretim programında öğrencilere kazandırılması beklenen en temel becerilerden birisidir [14-16]. Matematik dersinde problem çözmeyi sadece konu anlatımından sonra öğrencilerin geliştirilmesi gereken bir becerisi olarak görmemek gerekir. Aksine, problem çözme ile öğretim yaklaşımı çerçevesinde matematikteki kavram ve genellemeleri öğretmede temel bir yaklaşım olmalıdır. Öğretmenler eğitim-öğretimin ilk yıllarından itibaren matematik konularını işlerken öğrencilerin problem çözme becerilerini geliştirmek için çaba sarf etmek durumundadır. Yapılan çalışmalar problem çözme becerilerinin kazanılmasında okul öncesi yılların önemine işaret etmektedir [17]. Bireyler matematiksel problem çözmeye ilişkin ilk deneyimlerle okul öncesi dönemde karşılaşmakta, ilkokulda ise bu gelişimin temelleri atılmaktadır [18]. İlkokulda bu becerinin gelişmiş olması üst sınıflardaki matematik öğretiminde oldukça önemli bir role sahip olacaktır [14-16].

Ortaokul matematik öğretmenleri üzerinde yapılan çalışmada problem çözme stratejilerinin derslerde genelde farkında olmadan, plansızca kullanıldığı belirlenmiştir [19]. Öğretmen adayları üzerinde yürütülen çalışmalarda uygulamada bazı eksikliklerin olduğuna dikkat çekilmiştir. Örneğin, öğretmen adaylarının problem çözmeye yönelik

pedagojik alan bilgilerinin iyi olmasının yanında teorik bilgileriyle uygulamada sergiledikleri öğretim arasında tutarsızlıklar olduğu belirlenmiştir [11]. Öğrenciler üzerinde yapılan çalışmalarda ortaokul öğrencilerinin problem çözme stratejilerini uygulamada yeterli olamadıkları ifade edilmiştir [20]. Bunun yanında problem çözme stratejilerinden problemi okuma ve anlama ile problemi farklı ifade etme stratejilerinin problem çözme başarısını yordamada etkili olduğu belirlenmiştir [9]. Okuduğunu anlama ve problem çözme stratejileri eğitimi alan deney grubunun MEB tabanlı program dâhilinde anlama ve problem çözme eğitimi alan kontrol grubundan daha başarılı olduğu gözlenmiştir [21]. Literatür bulguları bir bütün olarak ele alındığında öğrencilerin problem çözme becerilerinin geliştirilebilir olduğuna ve özellikle erken yaşlarda (sınıflarda) problem çözme becerisinin kazandırılmasının önemine dair sonuçlara dikkat çekilmektedir. İlkokul öğrencilerinin problem çözme becerisini kazanmasında sınıf öğretmenlerinin önemli bir role sahip olacağını söylemek mümkündür. Bu nedenle sınıf öğretmenlerinin matematik derslerinde problem çözme öğretimine ilişkin algıları, araştırmaya değer bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu araştırmanın temel amacı, problem çözme öğretimine ilişkin öğretmenlerin öğretim uygulamalarını değerlendirmektir. Bu amaçla problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerini güvenilir ve geçerli şekilde ölçebilecek bir ölçme aracı geliştirilmiş, ayrıca sınıf öğretmenlerinin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri cinsiyet, hizmet yılı ve okuttukları sınıfa göre incelenmiştir.

## 2. Yöntem

### 2.1. Araştırma modeli

Bu çalışma betimleme-survey yöntemlerinden biri olan genel tarama modelinde desenlenmiştir. Bilindiği gibi bu tür araştırmalarda değişkenlerin deneysel ve fiziki olarak ayarlanması, olayların meydana gelme veya gelmemesinin kontrolü diye bir şey yoktur, gerçekte üzerinde inceleme ve gözlem yapılmakta olan olaylar ve davranışlar, bu incelemeler yapılmaya bile aynı şekilde devam edecektir [22]. Bu çalışmada ilkökul öğretmenlerinin matematik dersinde problem çözme öğretim uygulamalarının incelenmesi amaçlandığından araştırma yöntemi olarak betimleme-survey yöntemlerinden biri olan genel tarama modeli tercih edilmiştir.

### 2.2. Çalışma grubu

Çalışma grubu belirlenirken küme örnekleme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla Türkiye'nin güneydoğusunda bulunan bir ilde, sosyo-ekonomik düzey bakımından farklı mahallelerde yer alan ilkökullardan 10 tanesi rastgele seçilmiş, söz konusu bu okullarda görev yapmakta olan öğretmenler çalışmanın kapsamına alınmıştır. Sonuçta çalışma grubu, gönüllü olarak veri toplama aracını cevaplayan 388 sınıf öğretmeninden oluşmuştur. Çalışma grubunu oluşturan sınıf öğretmenlerinin kişisel bazı değişkenlere göre dağılımı Tablo 1'de özetlenmiştir. Çalışma grubunu oluşturan sınıf öğretmenlerinin %66.2'sinin erkek, yaklaşık yarısının hizmet süresinin 10 yılın altında olduğu, %23.7'sinin birinci sınıfları ve %28.6'sının dördüncü sınıfları okuttuğu görülmektedir. Ayrıca tüm öğretmenler için okuttukları sınıf mevcudu ortalaması  $31.9 \pm 8$  olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 1. Çalışma grubunun özellikleri.

		Frekans	Yüzde (%)
<b>Cinsiyet</b>	Kadın	131	33,8
	Erkek	257	66,2
<b>Hizmet Yılı</b>	1-5 yıl	54	13,9
	6-10 yıl	118	30,4
	11-15 yıl	95	24,5
	16-20 yıl	52	13,4
	21yıl+	69	17,8
<b>Okutulan Sınıf</b>	I.sınıf	92	23,7
	II.sınıf	93	24,0
	III.sınıf	88	22,7
	IV.sınıf	111	28,6
	Cevapsız	4	1,1
	<b>Toplam</b>	<b>388</b>	<b>100,0</b>

### 2.3. Veri toplama aracına ilişkin bilgiler

Veri toplama aracı hazırlamak amacıyla ilk aşamada bir madde havuzu oluşturulmuştur. Madde havuzu oluşturulurken öğretmen görüşmeleri ve literatür taramasından yararlanılmıştır. Bu amaçla, 4 öğretmenle yüz yüze görüşülmüş ve öğrencilere problem çözme becerisini kazandırırken sınıfta neler yaptıklarını yazılı olarak belirtilmesi istenmiştir. Öğretim uygulamaları maddeleri öğretmenlerin görüşleri, Polya'nın [23] belirlediği problem çözme sürecindeki dört adımla ilişkili alan yazında yer alan problem çözme stratejileri ve öğrencilerin problem çözme becerisini geliştirmede önemsenen öğretmen davranışları [7-10] dikkate alınarak hazırlanmıştır. Sonuçta madde havuzunda 45 ifade yer almıştır. Bu ifadeler eğitim bilimleri ve matematik eğitimi alanında çalışan üç akademisyenin görüşüne sunulmuştur. Belirtilen öneri ve uyarılar uzman görüşü şeklinde değerlendirilmiştir. Dilbilgisi ve anlaşılabilirlik açısından uygun olmayan ifadeler düzeltilmiş ve amaca uygun olmayan 4 ifade madde havuzundan çıkarılmıştır. Uzman görüşlerinden sonra 41 maddeden oluşan taslak form elde edilmiştir. Taslak ölçek formu 4 dereceli Likert tipinde olup katılımcılar maddelere tepkilerini "1=hiçbir zaman, 2=ara sıra, 3=sık sık, 4=her zaman" seçeneklerden birini işaretleyerek verebilmektedirler. Bu şekilde çoğaltılan veri toplama araçları araştırmacılar tarafından ilgili okul idarecilerinin yardımıyla araştırmaya gönüllü katılan öğretmenlere okul ortamında uygulanmıştır.

### 2.4. Verilerin analizi

Veriler ilk olarak kayıp veriler ve uç değerler bakımından incelenmiştir. Bir veri toplama aracında 2 veya daha fazla madde yanıtlanmamışsa, kayıp veri sorunu oluşturacağı gerekçesiyle bu veri toplama aracı analiz dışı bırakılmıştır. Madde puanı-ölçek toplam puanı korelasyonları ve madde silindiği takdirde Cronbach alfa katsayısı değerleri incelenmiştir. Ölçeğin yapı geçerliği için faktör analizleri gerçekleştirilmiştir. Açıklayıcı faktör analizi sonucunda oluşan yapı doğrulayıcı faktör analizi ile test edilmiştir. Doğrulayıcı faktör analizinde, ölçeğin faktör yapısının geçerli olup olmadığını değerlendirmek için çeşitli uyum indeks değerleri göz önüne alınmıştır. Ölçeğin güvenilirliğini belirlemek için Cronbach alpha iç tutarlık katsayısı ve madde toplam puan korelasyonları incelenmiştir. Ortalama puanlar karşılaştırılırken t test ve varyans analizi teknikleri kullanılmıştır. Verilerin analizinde Spss 16 ve AMOS paket programları kullanılmıştır.

### 3. Bulgular

Verilerin incelenmesi sonucu uç değer kayıp veri olan anketler çıkarılmış olduğundan analizler 379 gözlem ile yapılmıştır. 41 maddeden oluşan taslak ölçeğin iç tutarlılık güvenilirlik katsayısı 0,94 olarak hesaplanmıştır. Taslak ölçekteki her madde için düzeltilmiş madde toplam puan korelasyonlarının pozitif olduğu ve en küçük değer 0.24 ( $p < 0.01$ ) olduğu ayrıca madde silindiği takdirde alfa katsayısını yükselten madde olmadığı görülmüştür. Bu nedenle bu aşamada tüm maddeler ile faktör analizi yapılmıştır.

#### 3.1. Açımlayıcı faktör analizi

Faktör analizi için verilerin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla KMO katsayısı ve Bartlett test sonuçları incelenmiştir. KMO katsayısı 0.931  $> 0.600$  olduğundan ve Bartlett testi Ki-kare değeri 6350,698 ( $df=820$ ;  $p < 0.001$ ) anlamlı olduğundan verilerin faktör analizine uygun olduğu söylenebilir [24].

Tablo 2. Varimax dik döndürme sonucunda maddelerin aldığı yük değerlerinin faktörlere göre dağılımı (Yük değeri  $< 0.50$  olanlar gösterilmemiştir).

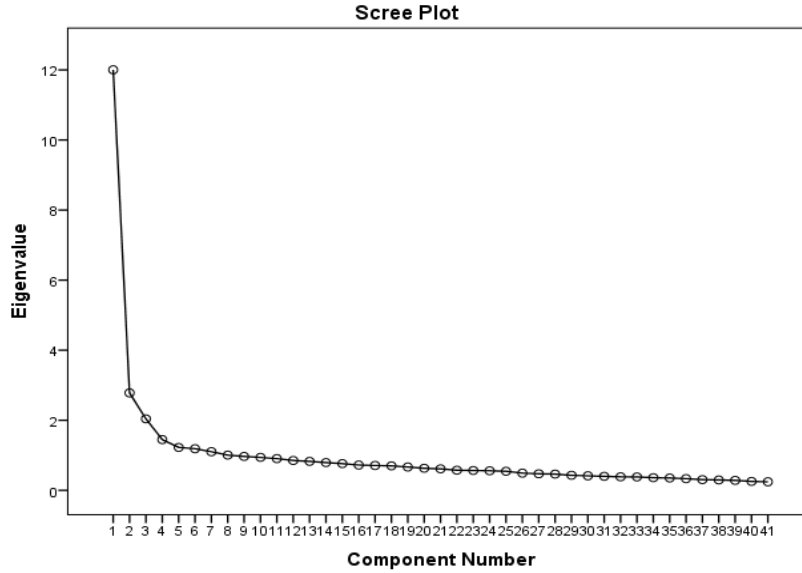
Madde No.	F1	F2	F3	F4	F5	F6	r*
P35	.73						.58
P36	.78						.56
P37	.76						.57
P38	.78						.52
P39	.71						.54
P40	.67						.65
P23		.55					.40
P24		.65					.56
P25		.59					.42
P26		.64					.47
P28		.59					.45
P29		.68					.50
P5			.63				.50
P7			.69				.48
P8			.72				.45
P9			.61				.52
P10			.55				.51
P1				.78			.36
P2				.79			.29
P3				.59			.38
P30					.77		.51
P31					.72		.55
P32					.53		.46
P15						.70	.35
P20						.65	.45
P21						.54	.45
Özdeğer	3.84	2.92	2.81	2.07	1.85	1.59	
A.Varyans %	14.76	11.22	10.82	7.95	7.13	6.11	
Cronbach alfa	.88	.77	.77	.69	.69	.58	

r\*: madde - toplam puan korelasyonu

Açımlayıcı faktör analizinde faktör çıkarma için temel bileşenler metodu seçilmiştir. Faktör yük değeri alt sınırı olarak 0.50 esas alınmıştır. Faktör sayısı kriteri ise özdeğeri



(eigen) >1 olan faktör sayısı göz önüne alınmıştır. Yamaç birikinti eğim grafiği incelendiğinde ölçeğin 5 veya 6 faktörlü olabileceği görülmektedir (bkz. Şekil 1). Ayrıca bazı maddelerin hiçbir faktörde yeterince yüksek yük değeri almadığı belirlenmiştir. Söz konusu bu maddeler çıkarılıp faktör yükleri tekrar hesaplanmıştır. Sonuçta 6 faktör ve 26 maddeden oluşan yapı elde edilmiştir. Her bir maddenin faktörler altında Varimax dik döndürme sonucunda aldığı en yüksek yük değerleri Tablo 2’de sunulmaktadır. Açıklanan toplam varyans oranı %57.99 olarak elde edilmiştir. Faktörlerin başlangıç özdeğerleri ile Varimax rotasyon sonrasındaki özdeğerleri ile her bir faktörün açıkladığı varyans oranları Tablo 2’te görülmektedir.



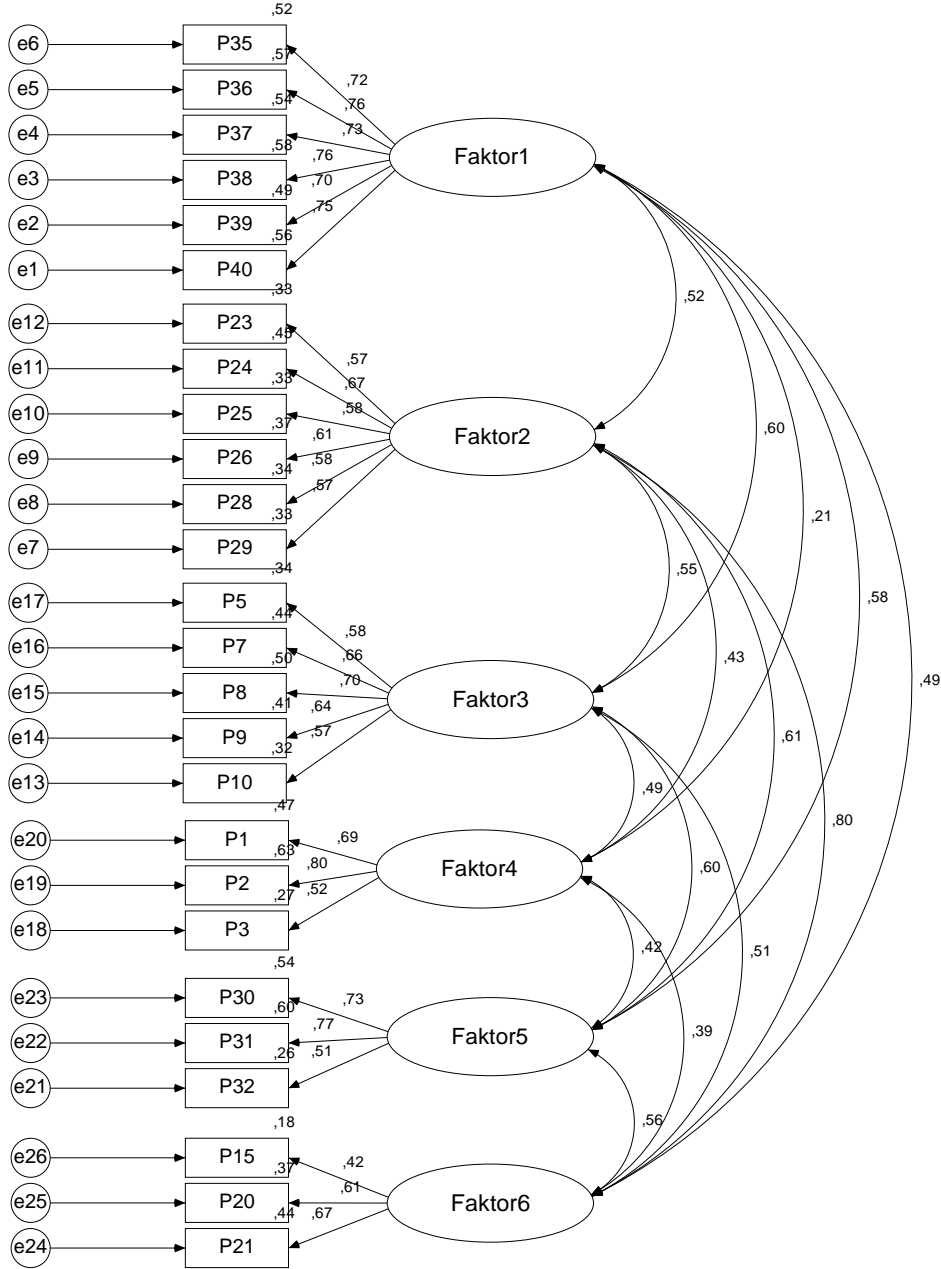
Şekil 1. Yamaç eğim grafiği.

Açımlayıcı faktör analizi sonuçlarına göre ölçeğin 26 madde ve 6 boyuttan oluştuğu belirlenmiştir. Faktör yapısının veriler tarafından doğrulanıp doğrulanmadığı doğrulayıcı faktör analizi ile incelenmiştir.

### 3.2. Doğrulayıcı faktör analizi

Doğrulayıcı FA için 6 faktör ve 26 maddelik yapı AMOS programı kullanılarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre model uyumunu gösteren bazı indeks değerleri  $\chi^2=600.157$  (df=284;  $p<0.001$ ), uyum iyiliği indeksi GFI=0.892; karşılaştırmalı uyum indeksi CFI=0.906; arttırımlı uyum indeksi IFI=0.907; Tucker – Lewis indeksi TLI=0.892; ortalama hataların karekökü RMR=0.030; yaklaşık hataların ortalama karekök RMSEA=0,054 olarak bulunmuştur. Doğrulayıcı faktör analizi sonuçlarına göre ki-kare değerinin serbestlik derecesine oranı ( $\chi^2/df$ ) 3’ün altında ayrıca CFI ve IFI indeksleri 0.90 değerinin üstünde elde edilmiştir. RMSEA değeri kabul edilebilir sınır olan (.050 - .080) aralığında elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre ölçme aracının faktör yapısı kabul edilebilir düzeydedir [25].

DFA sonucunda madde ile bağlı olduğu boyut arasındaki standardize edilmiş yol katsayıları Şekil 2’de verilmektedir. Standardize yol katsayılarından maddelerin, bağlı oldukları boyutlara ne kadar katkı yaptıkları görülebilmektedir. Örneğin 1.faktöre en fazla katkı veren madde P38 dir. Benzer şekilde 2.faktör için P26, 3.faktör için P8; 4.faktör için P2; 5.faktör için P31 ve 6.faktör için P15 en iyi madde olmuştur.



Şekil 2. DFA sonucunda elde edilen standardize yol katsayıları

### 3.3. Güvenirlilik

Sonuçta 26 maddeden oluşan ölçeğin Cronbach alfa iç tutarlılık güvenilirlik katsayısı 0,90 hesaplanmıştır. Maddelerin tek tek güvenilirliklerinin bir ölçütü olan madde-toplam puan korelasyonları 0.29-0.65 arasında değişmektedir (Tablo 2). Tüm korelasyon katsayılarının 0.01 düzeyinde anlamlı olduğu belirlenmiştir ( $p < 0.01$ ).

Faktörler altında bulunan madde ifadeleri incelenerek isimlendirme yapılmıştır. Altı maddeden oluşan faktör-1'e "Yeni Problem Kurma (YENİ)" boyutu adı verilmiştir. Benzer şekilde altı maddeden oluşan faktör-2'ye "Problemin Çözüm Planını Uygulama (UYGULAMA)" boyutu; 5 maddeden oluşan faktör-3'e "Problemi Anlama (ANLAMA)" boyutu; 3 maddeden oluşan faktör-4'e "Problemi Okuma (OKUMA)"

boyutu; 3 maddeden oluşan faktör-5'e "Problemin Çözümünü Değerlendirme (DEGERLENDİRME)" boyutu; ve son olarak 3 maddeden oluşan faktör-6 "Problemin Çözümü İçin Plan Yapma (PLAN)" boyutu şeklinde isim verilmiştir. Tablo 2'de faktör numaraları açıklanan varyans oranı büyüklüğüne göre verilmiştir. Problem çözme stratejileri ve ön şartlılık dikkate alındığında boyutları OKUMA, ANLAMA, PLAN, UYGULAMA, DEGERLENDİRME, YENİ biçiminde sıralamak mümkündür. Faktörlerin birbirleri ile ilişkisi ve betimsel istatistikleri Tablo 3'te sunulmaktadır.

Tablo 3. Problem çözme stratejileri alt boyutlarının birbirleri ile korelasyonları.

n=379	OKU	ANLA	PLAN	UYG.	DEG.	YENİ	Toplam
OKUMA	1	.30**	.28**	.41**	.33**	.19**	.50**
ANLAMA		1	.37**	.31**	.26**	.50**	.77**
PLAN			1	.53**	.42**	.37**	.64**
UYGULAMA				1	.46**	.43**	.76**
DEGERLENDİRME.					1	.47**	.71**
YENİ						1	.79**
Ortalama	3.66	3.04	3.31	3.27	3.26	2.82	3.17

\*\* . korelasyonlar 0,01 düzeyinde önemlidir. OKU=Problemi okuma, ANLA=Problemi anlama, PLAN=Problemin çözümü için plan yapma, UYG=Problemin çözüm planını uygulama, DEG= Problemin çözümünü değerlendirme, YENİ=Yeni problem kurma

Tablo 3'te boyutların birbirleri ile ve toplam ölçek ile ilişkisi görülmektedir. Korelasyon katsayılarının tümü p=.01 düzeyinde anlamlıdır. Boyutlar toplam ölçek ile yüksek ilişki göstermiş ve kendi aralarında ise orta düzeyde bir ilişki göstermiştir.

### 3.4. Sınıf öğretmenlerinin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri

Sınıf öğretmenleri okuma boyutundaki problem çözme stratejilerini en yüksek düzeyde gerçekleştirmektedirler. Buna karşılık yeni problem kurma boyutunda öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri en düşüktür. Problem çözme sürecinin ilk aşaması okuma boyutu ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle, bu boyutun gerçekleşme düzeyinin yüksek olması beklenen bir durumdur. Problemin çözümü gerçekleştirildikten sonra çözülen problemden yararlanarak yeni problemlerin kurulması için yeterince çaba harcanmadığı söylenebilir.

Tablo 4. Sınıf öğretmenlerinin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin cinsiyet değişkenine göre karşılaştırılması.

	Kadın (n=131) X ± ss	Erkek (n=131) X ± ss	df	t-test	p
OKUMA	3.73±.41	3.63±.44	386	<b>2.220</b>	<b>.027</b>
ANLAMA	3.14±.52	2.98±.57	386	<b>2.621</b>	<b>.009</b>
PLAN	3.35±.51	3.29±.50	386	.933	.351
UYG.	3.34±.45	3.23±.47	386	<b>2.228</b>	<b>.026</b>
DEG.	3.39±.51	3.20±.55	386	<b>3.257</b>	<b>.001</b>
YENİ	2.85±.70	2.80±.60	228.93	.600	.549
Toplam	3.24±.37	3.13±.39	386	<b>2.536</b>	<b>.012</b>

Tablo 4'ten kadın öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin tüm alt boyutlarda erkeklere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Problemi okuma (t=2.220; p<0.05), problemi anlama (t=2.621; p<0,05), çözüm planını uygulama (t=2.228; p<0.05) ve çözümü değerlendirme (t=3.257; p<0,05) boyutlarında

bu fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Buna göre, kadın öğretmenler erkek öğretmenlere göre problem çözme stratejilerini daha çok gerçekleştirdikleri söylenebilir.

Tablo 5. Mesleki kıdeme göre öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin karşılaştırılması.

	1-5 yıl n=54	6-10 yıl n=118	11-15 yıl n=95	16-20 yıl n=52	21 yıl+ n=69	ANOVA-F sd=4;383
OKUMA	3.55±.53 <sup>b</sup>	3.75±.37 <sup>a</sup>	3.67±.40 <sup>ab</sup>	3.61±.51 <sup>ab</sup>	3.62±.41 <sup>ab</sup>	<b>2.508*</b>
ANLAMA	2.95±.50	3.06±.61	3.03±.57	3.00±.59	3.11±.48	0.708
PLAN	3.18±.51 <sup>b</sup>	3.43±.49 <sup>a</sup>	3.26±.51 <sup>b</sup>	3.20±.50 <sup>ab</sup>	3.36±.46 <sup>ab</sup>	<b>3.725*</b>
UYG.	3.14±.43	3.33±.48	3.26±.48	3.18±.49	3.32±.43	2.241
DEĞ.	3.15±.59	3.33±.53	3.22±.56	3.29±.58	3.27±.48	1.210
YENİ	2.72±.65	2.86±.66	2.69±.66	2.87±.62	2.94±.54	2.207
Toplam	3.06±.38 <sup>b</sup>	3.23±.39 <sup>a</sup>	3.13±.39 <sup>ab</sup>	3.14±.42 <sup>ab</sup>	3.23±.35 <sup>ab</sup>	<b>2.526*</b>

Değerler ortalama ± ss olup aynı satırda farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki fark Tukey HSD testine göre 0.05 düzeyinde anlamlıdır.

Mesleki kıdemleri 6-10 yıl olan öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin görece daha yüksek olduğu görülmektedir. Problemi okuma ve problemin çözümü için plan yapma alt-boyutlarında mesleki kıdemleri 6-10 yıl olan öğretmenlerin mesleki kıdemleri 1-5 yıl olanlara göre problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri anlamlı derecede daha yüksek olduğu ( $p<0,05$ ) belirlenmiştir (Tablo 5). Bu durum, öğretmenin problem çözme öğretimindeki deneyiminin artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Mesleki kıdem artması ile birlikte öğretmenlerin puan ortalamalarının artış gösterdiği görülmektedir.

Tablo 6. Okutulan sınıfa göre problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin karşılaştırılması.

	1.sınıf n=92	2.sınıf n=93	3.sınıf n=88	4.sınıf n=111	ANOVA-F sd=3;380
OKUMA	3.66±.45	3.71±.38	3.65±.45	3.63±.44	.544
ANLAMA	3.09±.57	3.00±.55	3.02±.57	3.02±.54	.508
PLAN	3.35±.48	3.25±.50	3.40±.49	3.26±.52	1.902
UYG.	3.21±.47 <sup>ab</sup>	3.16±.48 <sup>b</sup>	3.31±.45 <sup>ab</sup>	3.37±.45 <sup>a</sup>	<b>4.333*</b>
DEĞ.	3.29±.54	3.23±.53	3.26±.55	3.27±.56	.193
YENİ	2.85±.62	2.71±.58	2.83±.70	2.84±.62	.973
Toplam	3.18±.39	3.11±.39	3.19±.42	3.19±.36	.946

Değerler ortalama± ss olup aynı satırda farklı harf ile gösterilen ortalamalar arasındaki fark Tukey HSD testine göre 0.05 düzeyinde anlamlıdır.

Tablo 6 incelendiğinde problemin çözüm planını uygulama alt-boyutunda 4.sınıfı okutan öğretmenlerin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin 2.sınıfları okutan öğretmenlere göre daha yüksek olduğu ( $p<0,05$ ) görülmektedir. Diğer alt-boyutlarda okutulan sınıfa göre problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerinin benzer olduğu görülmektedir. Buna göre, okutulan bazı sınıf düzeyleri problem çözme stratejilerini gerçekleştirmede anlamlı farklılık oluşturmamaktadır. Okutulan sınıf düzeyinden çok mesleki kıdem problem çözme stratejilerini gerçekleştirmede etkili olduğu söylenebilir.

#### 4. Sonuç, tartışma ve öneriler

Follmer [6]'e göre, problem çözme ile ilgili eğitimin öğrencilerin problem çözme becerisinin gelişmesinde etkisi olmaktadır. Problemin çözüm planının belirlenmesinde kullanılabilen problem çözme stratejilerinin 4. ve 5.sınıf düzeyindeki öğrencilere öğretilebileceğini ve bu stratejilerin problem çözme başarısını pozitif yönde etkilediği belirtilmektedir[10]. Sınıf öğretmenlerinin görevi problem çözme stratejilerini sınıf ortamında kullanılmasını sağlamaktır. Bu çalışmada sınıf öğretmenlerinin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeylerini ölçmek için kullanılacak bir ölçek geliştirilmiştir. Açıklayıcı faktör analizi sonucunda ölçeğin 26 madde ve 6 faktörden oluştuğu, açıklanan varyans oranının %58 olduğu belirlenmiştir. Ölçeğin iç tutarlık güvenilirlik katsayısı Cronbach alfa ile 0.90 olarak hesaplanmıştır. Ölçeğin faktör yapısı doğrulayıcı faktör analizi ile incelenmiştir. Elde edilen uyum (fit) indeksleri göz önüne alınarak faktör yapısının veriler tarafından kabul edilebilir düzeyde doğrulandığı görülmüştür. Ölçekte negatif madde bulunmamaktadır. Maddeler hiçbir zaman 1 puan, ara sıra 2 puan, sık sık 3 puan, her zaman 4 puan ile puanlanmakta ve madde puanları toplamının madde sayısına bölünmesi ile ölçek puanı elde edilmektedir. Yüksek puan problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyinin görece yüksek olduğunu belirtmektedir. Sonuç olarak geliştirilen 26 maddelik ölçeğin sınıf öğretmenlerinin matematikte problem çözme öğretim uygulamaları düzeyini ölçebilecek yeterlikte olduğu söylenebilir. Geliştirilen ölçeğin öğretmenlerin problem çözme öğretim uygulamalarındaki güçlü ve zayıf yönlerini görme fırsatı sağlaması beklenmektedir. Diğer bir ifadeyle, bu ölçek öğrencilerin problem çözme becerilerini geliştirmede hangi stratejilerden yararlandığı ve hangi stratejilere daha çok odaklanması gerektiği konusunda öğretmenlerin pedagojik alan bilgilerinin gelişmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Sınıf öğretmenlerinin problem çözme stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri ile ilgili sonuçlara bakıldığında problemi okuma stratejileri en yüksek düzeyde, yeni problem kurma stratejileri ise en düşük düzeyde gerçekleşmekte olduğu görülmektedir. Buna göre, öğretmenlerin problemi okuma stratejilere önem verdikleri söylenebilir. Follmer [6], stratejik okuma ile ilgili eğitimin öğrencilerin problem çözme becerilerinin gelişmesine etkisinin olduğunu belirtmektedir. Arsal [9] ise problemi çözme başarısının yordanmasında problemi okuma stratejisinin önemli derecede etkiye sahip olduğu belirtmektedir. Bu görüşler, problemi okuma ile ilgili stratejilerin problem çözme başarısına etkisinin önemli olduğunu göstermektedir. Çözülen problemde yararlanarak yeni problemlerin kurulması ile ilgili stratejiler için yeterince çaba harcanmadığı görülmektedir. Bu durum, yeni bir problem kurmanın problem çözmeden bağımsız olarak düşünülmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ancak, yeni bir problem kurma, problem çözmenin değerlendirilme sürecindeki safhalardan biri olarak görülmektedir [4]. Problem çözme sürecinde yeni bir problemin kurulması ile ilgili stratejilere daha çok yer verilmesi gerektiğine ilişkin öğretmenlerin farkındalıklarının artırılması gerektiği düşünülmektedir.

Kadın öğretmenler erkek öğretmenlere göre problem çözme stratejilerini daha sık gerçekleştirmektedirler. Bu durum, kadın öğretmenlerin problem çözme stratejilerine daha çok önem verdiklerini göstermektedir. Problemi okuma, problemi anlama, problemin çözüm planını uygulama ve problemin çözümünü değerlendirme stratejileri ile ilgili boyutlarda kadın ve erkek öğretmenler arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı bulunması bu görüşü desteklemektedir. Mesleki kıdemi(6-10 yıl) daha çok olan

öğretmenlerin mesleğe yeni başlayan (1-5 yıl) öğretmenlere göre problemi okuma ve problemin çözüm planını yapma stratejilerini anlamlı derecede daha yüksek düzeyde gerçekleştirdikleri görülmektedir. Bu durum, öğretim deneyimin öğretmenlerin pedagojik alan bilgisine olumlu yansıdığını göstermektedir. 4.sınıfı okutan öğretmenlerin problemin çözüm planını uygulama stratejilerini gerçekleştirme düzeyleri 2.sınıfı okutan öğretmenlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, öğretmenler açısından problem çözme stratejilerini gerçekleştirmede 2.sınıf dışındaki diğer sınıf düzeyleri arasında anlamlı farklılıkların olmadığını göstermektedir. Okutulan sınıf düzeyinden çok öğretmenin mesleki kıdeminin problem çözme stratejilerini gerçekleştirmede etkili olduğu söylenebilir.

## Kaynaklar

- [1] Lester, F. K., Musings about mathematical problem-solving research: 1970-1994, **Journal for Research in Mathematics Education**, 25, 660-675, (1994).
- [2] Van De Walle, J. A., Karp, K. S. ve Bay-Williams J. M., **İlkokul ve ortaokul matematiği gelişimsel yaklaşımla öğretim**, 7. Baskı, Çeviri Editörü: S. Durmuş, Nobel Yayıncılık, Ankara (2010).
- [3] Silver, E. A., Fostering creativity through instruction rich in mathematical problem solving and problem posing. **ZDM-The International Journal on Mathematics Education**, 29, 75-80, (1997).
- [4] Altun, M., **Ortaokullarda(5, 6, 7 ve 8. Sınıflarda) matematik öğretimi**, Aktüel Yayıncılık, Bursa. (2013).
- [5] Cai, J., Singaporean students' mathematical thinking in problem solving and problem posing: an exploratory study. **International Journal of Mathematical Education in Science and Technology**, 34, 719-737. (2003).
- [6] Follmer, R., Reading, mathematics and problem solving: the effects of direct instruction in the development of fourth grade students' strategic reading and problem solving approaches to textbased, nonroutine mathematics problems, Unpublished Ph. D. Thesis Widener University, Chester, PA, (2000).
- [7] Cankoy, O. ve Darbaz, S., Problem kurma temelli problem çözme öğretiminin problemi anlama başarısına etkisi, **Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 38, 11-24, (2010).
- [8] Altun, M. ve Arslan, Ç., İlköğretim öğrencilerinin problem çözme stratejilerini öğrenmeleri üzerine bir çalışma, **Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, XIX, 1-21, (2006).
- [9] Arsal, Z., Problem çözme stratejilerinin problem çözme başarısını yordama gücü, **Abant İzzet Baysal Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 9, 103-113, (2016).
- [10] Yazgan, Y. ve Bintaş, J., İlköğretim dördüncü ve beşinci sınıf öğrencilerinin problem çözme stratejilerini kullanabilme düzeyleri: Bir öğretim deneyi, **Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 28, 210-218, (2005).
- [11] Türker Biber, B., Aylar, E., Ay, Z.S. ve Akkuş İspir, O., İlköğretim matematik öğretmen adaylarının problem çözmeye dair pedagojik alan bilgilerinin sınıf içi gözlem ve görüşme yoluyla belirlenmesi, **Kastamonu Eğitim Dergisi**, 25(4), 1483-1498, (2017).
- [12] Dede, Y. ve Yaman, S., Matematik öğretmen adaylarının matematiksel problem kurma ve problem çözme becerilerinin belirlenmesi, **Eurasian Journal of Educational Research**, 18, 41-56, (2005).

- [13] Gökkurt-Özdemir, B , Koçak, M. ve Soylu, Y., Ortaokul matematik öğretmeni adaylarının sözel problemleri değişkensiz çözümede kullandıkları stratejiler ve yöntemler. **Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 8, 449-467, (2018).
- [14] MEB, **Milli Eğitim Bakanlığı, ilköğretim matematik dersi (1-5. Sınıflar) öğretim programı**, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, (2004).
- [15] MEB, **Milli Eğitim Bakanlığı, matematik dersi öğretim programı**, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, (2015).
- [16] MEB, **Milli Eğitim Bakanlığı, matematik dersi öğretim programı**, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, (2017).
- [17] Özyürek, A., Okul öncesi dönem çocuklarda problem çözme becerilerinin bazı değişkenler açısından incelenmesi, **Uluslararası Erken Çocukluk Eğitimi Çalışmaları Dergisi**, 3(2), 32-41, (2018).
- [18] Kanbolat, O. ve Balta, M., İlkokulda matematiksel problem çözme ile ilgili yapılan lisansüstü tezlerin incelenmesi. **Mustafa Kemal Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 3(4) , 21-30, (2019).
- [19] Çeker, F. ve Çimen, E. E., Ortaokul matematik öğretmenlerinin problem çözme stratejilerine ilişkin görüşleri, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Türk Dünyası Uygulama Ve Araştırma Merkezi Eğitim Dergisi**, 2(1), 44-60, (2017).
- [20] Gökkurt, B., Örnek, T., Hayat, F. ve Soylu, Y., Öğrencilerin problem çözme ve problem kurma becerilerinin değerlendirilmesi, **Bartın University Journal of Faculty of Education**, 4 (2) , 751-774, (2015).
- [21] Ulu, M., Tertemiz, N. ve Peker, M., Okuduğunu anlama ve problem çözme stratejileri eğitiminin ilköğretim 5. sınıf öğrencilerinin rutin olmayan problem çözme başarısına etkisi, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi** , 18 (2) , 303-340, (2016).
- [22] Kaptan, S., **Bilimsel araştırma ve istatistik teknikleri**, Tekışık Web Ofset, Ankara, (1998).
- [23] Polya, G., **How to solve It?** (2th ed.) Princeton University Press, Princeton, N.J., (1957).
- [24] Yong, A. G. ve Pearce, S., A beginner's guide to factor analysis: Focusing on exploratory factor analysis, **Tutorials in quantitative methods for psychology**, 9(2), 79-94, (2013).
- [25] Bayram, N., **Yapısal eşitlik modellemesine giriş Amos uygulamaları** (2.Baskı). Ezgi Kitabevi, Bursa, (2013).

## EK.

	<b>Problem Çözme Stratejilerini Gerçekleştirme Ölçeği</b>	Ort.	SS
OKUMA	P1.Çözülecek problemi öğrencilere vurgulu ve seçici okurum	3.73	.50
	P2.Çözülecek problemi öğrencilerin vurgulu ve seçici okumalarını isterim	3.62	.58
	P3.Çözülecek problemi anlamayan öğrencilerin problemi tekrar okumalarını isterim	3.63	.57
ANLAMA	P5.Çözülecek problemi öğrencilerin özetleyerek anlatmalarını isterim	3.19	.74
	P7.Çözülecek problemde eksik veya fazla bilginin olup olmadığını öğrencilerin belirlemesini isterim	2.84	.83
	P8.Öğrencilerin çözülecek problemi kısımlara/alt problemlere ayırmalarını isterim	2.94	.82
	P9.Çözülecek probleme uygun olan şekil veya şemayı öğrencilerin çizmesini isterim	3.20	.79
	P10.Problemin çözümü için plan yapılırken öğrencilerin kendi çözüm stratejilerini belirlemelerini isterim	3.03	.73
PLAN	P15.Somut nesnelere (kalemler, sayı blokları, küpler vb) kullanarak problemi canlandırma yoluyla öğrencilerin problemi çözmelerini sağlarım	3.33	.69
	P20.Problem çözümünde ortaya çıkan nesne, şekil veya sayı örüntüsünü ve bu örüntünün hangi kurala göre türetildiğinin belirlenmesini öğrencilerden isterim	3.23	.69
	P21.Problem çözülürken öğrencilerin mantıksal akıl yürütmelerini sağlarım	3.38	.67
UYGULAMA	P23.Problemin çözümünü öğrencinin arkadaşlarına anlatmasını isterim	3.01	.77
	P24.Öğrencinin belirlediği strateji ile problem çözülmiyorsa stratejinin tekrar gözden geçirilmesini talep ederim	3.14	.70
	P25.Problemin çözümü için belirlenen strateji çözümü sağlamıyorsa farklı bir stratejinin belirlenmesini öğrencilerden isterim	3.11	.75
	P26.Problemin çözümündeki işlemlerde hata varsa çözümün sonunda öğrencilerin işlemlere tekrar göz atmasını isterim	3.44	.65
	P28.Problemin çözümü için öğrencilerin belirledikleri işlemleri adım adım gerçekleştirmelerini isterim	3.46	.62
	P29.Öğrencinin belirlediği strateji ile problem çözülmiyorsa problem metnine tekrar dönülerek gözden kaçırılan kısımların olup olmadığına bakılmasını isterim	3.45	.63
DEĞERLENDİRME	P30.Problemin çözümünün doğruluğunu yapılan işlemlerin üstünden tekrar geçerek kontrol edilmesini öğrencilerden isterim	3.28	.66
	P31.Problem çözümünün doğruluğunu çözümün sağlamasını yaparak kontrol edilmesini öğrencilerden isterim	3.23	.73
	P32.Problemin çözümünde yürütülen mantığı "problemi çözerken ne yaptık ve niçin yaptık?" şeklinde öğrencilerin kontrol etmesini isterim	3.27	.69
YENİ PROBL.	P35.Çözülen problemi kısmen değiştirerek yeni problem kurulmasını öğrencilerden isterim	2.80	.79
	P36.Öğrencilerin kurduğu yeni problemin çözümünü öğrencilerle tartışırım	2.84	.78
	P37.Problem çözümünden sonra öğrencilerin kurdukları yeni problemi yine öğrencilerin çözmesini isterim	2.97	.81
	P38.Çözülen problemdeki ilişkileri içeren yeni bir problemi öğrencilerin kurmasını isterim	2.81	.79
	P39.Verdiğim $[(\square+3)\times 4=16]$ gibi bir eşitlikten hareketle öğrencilerin problem kurmalarını isterim	2.62	.84
	P40.Çizdiğim şekle veya şemaya uygun öğrencilerin problem kurmasını isterim	2.86	.86

Madde başında yer alan P.. bulgular verilirken madde kodu olarak kullanılmıştır.



# Determination of catch composition trotlines used in North Aegean Sea

Gençtan Erman UĞUR\*, Alkan ÖZTEKİN

Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Marine Sciences and Technology 17100, Çanakkale.

Geliş Tarihi (Received Date): 30.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 28.10.2020

## Abstract

*In this study was carried out between April 2015 and January 2017 at 0-120 m depth areas where commercial fishermen were fishing in North Aegean Sea, Çanakkale coasts. In this study, it is aimed to determine the species composition of caught species in trotline fishing and to determine the target and non-target catch rates. 6 different trotline types were used. As a result of 174 catching operations 7210 individuals were caught in total. When the ratio of the target species in catching with the trotlines are evaluated, the trotlines within the fishing gears such as fish pots, trammel nets and longlines catch more of the target species.*

**Keywords:** Çanakkale, trotline, bycatch, North Aegean Sea.

## Kuzey Ege Denizi'nde kullanılan çapari takımlarının av kompozisyonu

### Öz

*Bu çalışma Kuzey Ege Denizi, Çanakkale kıyılarında ticari balıkçıların avcılık yaptıkları 0 – 120 m derinlikte Nisan 2015- Ocak 2017 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışma da çapari avcılığında avlanan türlerin tür kompozisyonu ile hedef ve hedef dışı av oranları belirlenmiştir. Çalışmada 6 farklı çapari tipi kullanılmış olup toplam 31 türden 7210 bireyin avcılığı yapılmıştır. Çapari takımları ile yapılan avcılıkta hedef tür oranları değerlendirildiğinde gırgır ve dip trolü haricinde ki sepet, uzatma ağları, paragat gibi av araçları içinde çapari takımlarının daha çok hedef türü avladığı öngörülmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** Çanakkale, çapari, yan av, Kuzey Ege Denizi.

\* Gençtan Erman UĞUR, ermanugur@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3131-9239>

Alkan ÖZTEKİN, alkanoztekin@comu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3914-9788>

## 1. Introduction

The concept of fishing, which is not targeted, has become an issue that is important today and needs to be paid more attention in the next process. Over time, the fishing pressure on the fish stocks is increasing and thus the problems caused by the fishing gears due to the decrease in fish stocks are of interest. Studies on non-target fishing can be listed as; [1] (first study of the discard prediction), [2] (non-target fishing in shrimp trawling), [3] (non-target fishing in Australian demersal trawling), [4] (the impact of non-target fishing on fisheries management), [5] (the impact of discard on economy). [6], is the most recent global waste estimate, such studies in our country are quite low. Different percentages have been determined by the researchers under the leadership of FAO in the studies aimed to determine the total discard rates of the world. [7], found this rate to be approximately 35%, while [6], estimated it to be 8%. In both cases, these discard rates are quite high. According to [6], the highest amount of discard in the world is in the Northwest Pacific region. FAO is reported to be around 18 thousand tons in the 37 th fishing zone in the Mediterranean and Black Sea, although its discard rate is not clear. The average rate for trawl fishing is 40-45% [8]. The other fishing gears that caused the most discarding were sea snail dredges (11,5%), encircling nets (7,4%) and midwater trawls (5.1%). FAO reports do not inform about the discard rates of handline fishing.

Çanakkale Region has a coastline of 671 km and is located in three different systems, namely the Marmara Sea, the Bosphorus and the Aegean Sea and intense fish migrations occur between these regions [9]. It is a region where fishing activities are carried out for sportive purposes and being a livelihood source. Intensive fishing activities are carried out with trotlines in this region.

Trotlines are a fishing gear to use for catching surface or ground pelagic fishes like mackerel, horse mackerel, chub mackerel, bluefish. Catching efficiency of trotlines are lower than fishing with fishing nets such as trawls and purse seines and also it is an important method of fishing, because it catches fish with high economic value [10]. According to [11], the number of licensed boats engaged in fishing in our country is 18.790 while the number of boats using longline, handline and trotline is 3340. This figure is approximately 18% of the total number. When the boats are included in the handline class with longline and trotline according to the regions, there are 1487 in the Black Sea, 1155 in the Aegean Sea and 698 in the Mediterranean Peninsula [12]. There is no record of longline and handline fishing boats in the Marmara Sea. The Aegean Sea's continental shelf is narrow and due to its special location, fishing activities are mainly concentrated on coastal fishing [13]. The coastal fishing is a day-long in the Aegean Sea and it's generally made with fishing boats with a length of 5- 12 m. Fishing methods used in coastal fishing are coastal trammel nets, handlines, traps and lift nets [14]. Ensuring the continuity of non-target species is important for maintaining the balance of the ecosystem. For this purpose, it is very important to determine the target and non-target catch rates of the fishing gear used in fishing. In this study, it will be determined the ratio of the fishing gear, which is used extensively in both coastal fishing and sportive fishing, in target, non-target and discarded fish species and rate of in production.

## 2. Material and methods

The research was carried out on the shores of the North Aegean Sea, the Dardanelles Strait, the shores of the Gallipoli Peninsula, around the Islands (Bozcaada-Gökçeada), and Saros Bay, where fishermen fishing in 0 to 120 m depth (Figure 1).

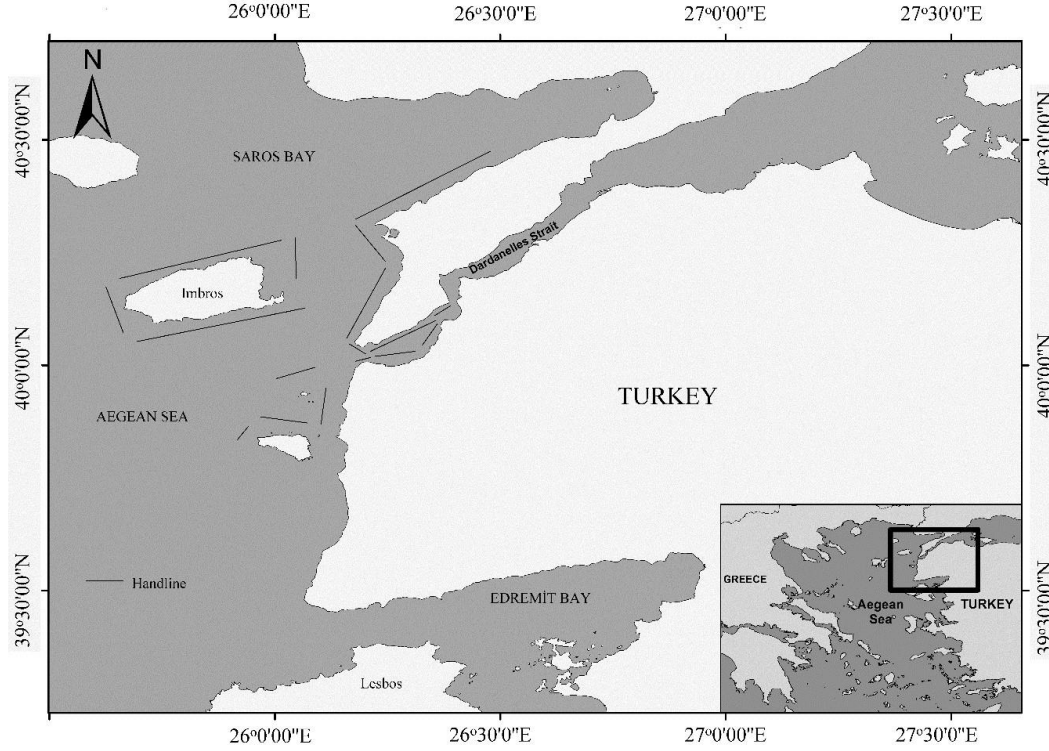


Figure 1. Fishing areas. (Çanakkale Strait, Gallipoli Peninsula, Saros Bay, Gökçeada, Mavra Islands, Bozcaada)

In the study, 6 different trotlines were used to determine the catch efficiency and catch composition. The trotlines used in the trials were the same features as the trotline used into this region.

### 2.1. *Trachurus mediterraneus* (Steindachner 1868) Mediterranean horse mackerel trotline

Mackerel trotline; white, yellow, brown (mixed brown colors), orange, green colors are knotted to number 6, 7, 8, 9 hooks. 0.20 mm thick fishing line has been used as leader and 0.25 mm thick fishing line has been used as the surcease line. This trotline designed as 15 cm in length and 20 cm between leaders. 100-500 g weight is used according to the flow condition (Figure 2a).

### 2.2. *Scomber scombrus* (Linnaeus, 1758) Atlantic mackerel - *Scomber japonicus* (Houttuyn, 1782) Chub mackerel trotline

Number 1, 2, 3, 4 hooks are knotted to white, pink, brown (mixed brown colors), orange, green colors as color. 0,35 mm fish line and 0,50 mm line as main body thickness were used as snood. These trotlines were equipped with 20 cm in length and 25 cm in length between snoods. 100-500 g weight is used according to flow (Figure 2b).

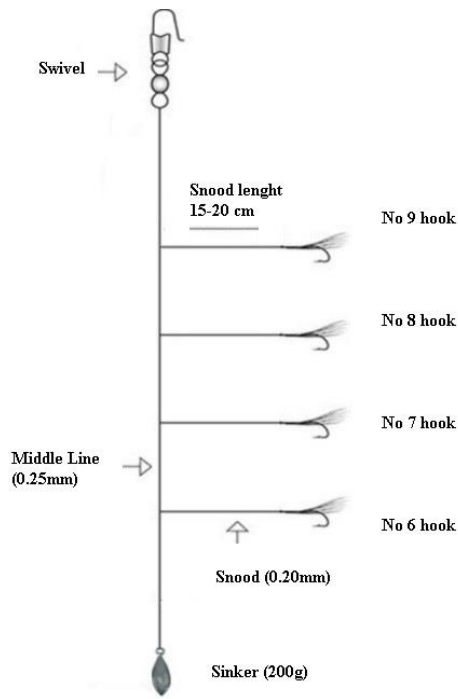


Figure 2a. Mediterranean horse mackerel trotline.

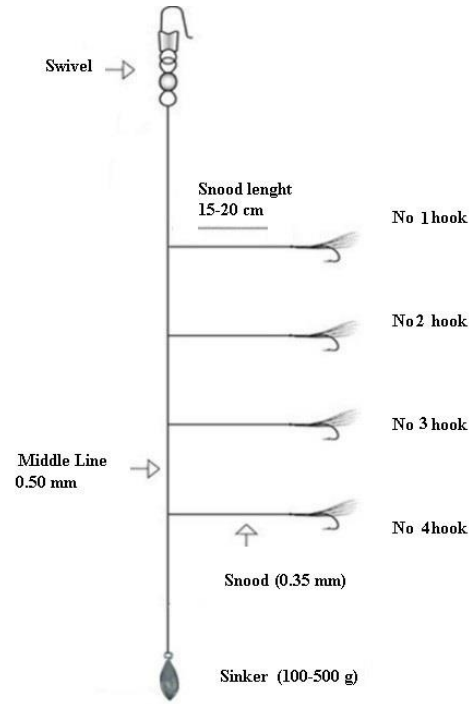


Figure 2b. Atlantic mackerel - Chub mackerel trotline.

**2.3. *Sarda sarda* (Bloch, 1793) Atlantic bonito - *Pomatomus saltatrix* (Linnaeus, 1766) Bluefish trotline**

White, pink, red, orange, green colors are used as color in number 1/0, 2/0, 3/0, 4/0 hooks. 0,40 mm thickness used for snood, 0,60 mm used for fishing line and main body. These trotlines were equipped with a snood length of 60 cm and a spacing of 150 cm between snoods. 60-100 g weight is used according to flow (Figure 2c).

**2.4. *Pomatomus saltatrix* (Linnaeus, 1766) Bluefish (Small) trotline**

Pink, white, red, yellow, green, orange colors are used as color in number 1/0, 2/0, 1, 2 hooks. 0,35 mm thickness used for snood, 0,50 mm used for fishing line and main body. These trotlines were equipped with a snood length of 25 cm and a spacing of 30 cm between snoods. 100-500 g weight is used according to flow (Figure 2d).

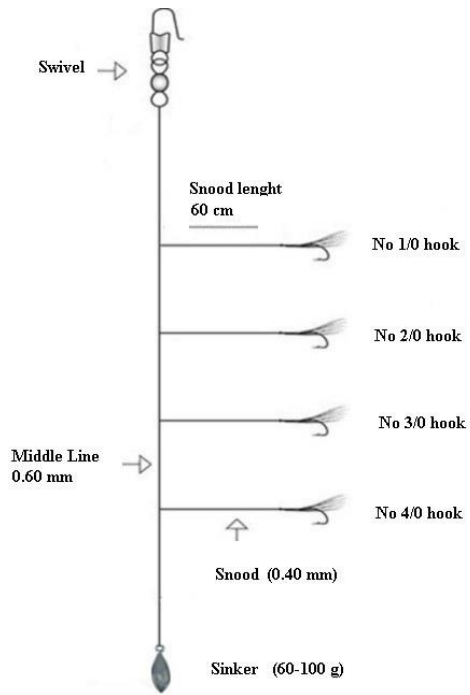


Figure 2c. Atlantic bonito - Bluefish trotline.

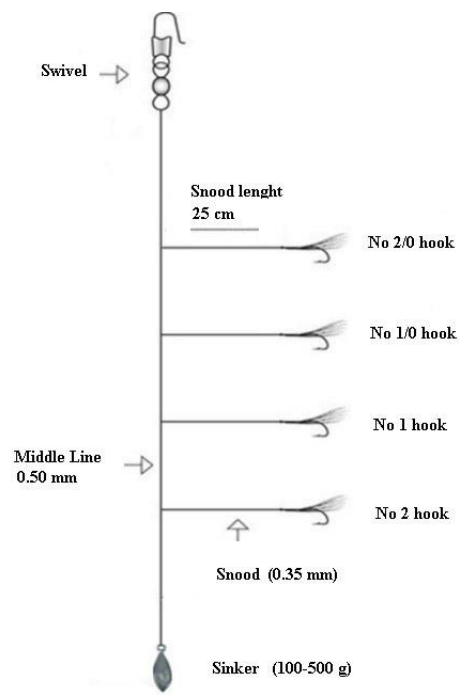


Figure 2d. Bluefish (Small) trotline.

**2.5. *Sarda sarda* (Bloch, 1793) Atlantic bonito (Big) trotline**

Number 5/0, 6/0, 7/0, 8/0 hooks were used as hook numbers and as color white, yellow, red, orange, green colors were used. 0,70 mm thickness used for snood, 0,90 mm used for fishing line and main body. These trotlines were equipped with a snood length of 60 cm and a spacing of 100 cm between snoods. 50-100 g weight is used according to flow (Figure 2e).

**2.6. *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) European pilchard– *Atherina boyeri* (Risso, 1810) Big-scale sand smelt trotline**

Brown (mixed brown colors), white, yellow, green, orange colors are used as color in number 11, 12, 13, 14 hooks. 0,10 mm thickness used for snood, 0,15 mm used for fishing line and main body. These trotlines were equipped with a snood length of 10 cm and a spacing of 15 cm between snoods. 100-500 g weight is used according to flow (Figure 2f).

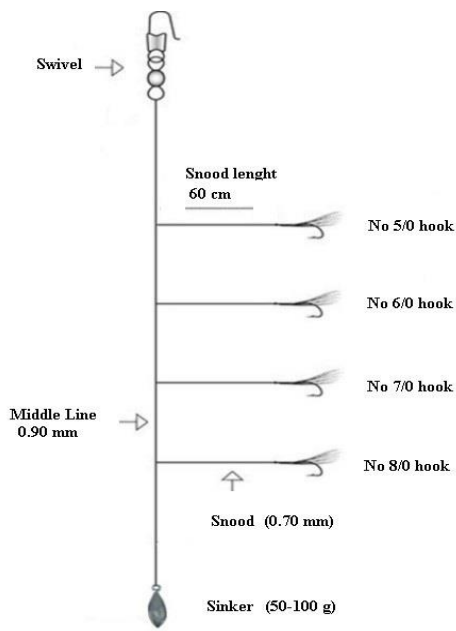


Figure 2e. Atlantic bonito (Big) trotline.

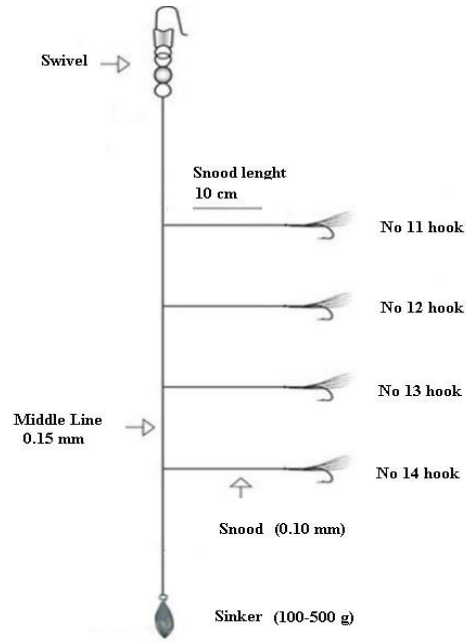


Figure 2f. European pilchard – Big-scale sand smelt trotline.

### 2.7. Fishing operation

After preparing the trotlines to be used in the field, according to the flow and wind conditions, the fishing gears were left to the sea behind the boat. In these trotlines, the order of these gears were done randomly because of won't averting for each other's fishing activity. For the purpose of removing the effect of fishing efficiency, the trotlines were used alternately with an interval of 60 minutes. Captured species were separated for each trotline and their measurements were performed.

### 3. Results

Since the study was first in the North Aegean and the trotlines used had regional differences, firstly used tools, hooks, colors were determined, and the work was carried out with the trotlines prepared by considering these fishing tools. 7210 individuals of 31 species were caught. As a result of fishing, 15 families and 5870 bony fish belonging to 30 species and 20 *Loligo vulgaris* belonging to Loliginidae family (Squid) were sampled. Sparidae with 9 species, represented by more species among bony fish, followed by Scomberidae with 4 species. Serranidae, Centracanthidae, Clupeidae and Trachinidae families are represented by 2 species. Other families have contributed to diversity with 1 species. 1320 individuals from 4 families and 11 species are exemplified with baited Bluefish trotline. A total of 7210 fish were caught and 30 different species were identified. (Table 1).

Table 1. Catch composition obtained with the trotlines.

Class	Family	Species	Name
Osteichthyes	Engraulidae	<i>Engraulis encrasicolus</i>	European anchovy
	Sphyraenidae	<i>Sphyraena sphyraena</i>	European barracuda
	Clupeidae	<i>Sardina pilchardus</i>	European pilchard
		<i>Sardinella aurita</i>	Round sardinella
	Atherinidae	<i>Atherina boyeri</i>	Big-scale sand smelt
	Centracanthidae	<i>Spicara smaris</i>	Picarel
		<i>Spicara maena</i>	Blotched picarel
	Carangidae	<i>Trachurus mediterraneus</i>	Horse mackerel
	Cepolidae	<i>Cepola rubescens</i>	Red bandfish
	Sparidae	<i>Boops boops</i>	Bogue
		<i>Diplodus annularis</i>	Annular seabream
		<i>Diplodus vulgaris</i>	C. two - banded seabream
		<i>Lithognathus mormyrus</i>	seabream
		<i>Pagellus acerna</i>	Sand steenbras
		<i>Pagellus bogaraveo</i>	Axillary seabream
		<i>Pagrus pagrus</i>	Blackspot seabream
		<i>Spondylisoma cantharus</i>	Red porgy
<i>Sparus aurata</i>		Black seabream Gilthead seabream	
Scombridae	<i>Scomber japonicus</i>	Chub mackerel	
	<i>Scomber scombrus</i>	Mackerel	
	<i>Sarda sarda</i>	Atlantic bonito	
	<i>Euthynnus alletteratus</i>	Little tunny	
Pomatomidae	<i>Pomatomus saltatrix</i>	Bluefish	
Scorpaenidae	<i>Scorpaena porcus</i>	Black scorpionfish	
Serranidae	<i>Serranus cabrilla</i>	Comber	
	<i>Serranus scriba</i>	Painted comber	
Triglidae	<i>Trigla lucerna</i>	Tub gurnard	
Trachinidae	<i>Trachinus araneus</i>	Spotted weever	
	<i>Trachinus draco</i>	Greater weever	
Cephalapoda	Loliginidae	<i>Loligo vulgaris</i>	Common squid

A total of 2435 individuals were caught with Horse mackerel trotline in a total of 7210 individuals caught by trotlines. Only 2 individuals can be caught at least as the gear is the Bonito trotlines. Shows the number of individuals caught by the trotline type (Table 2).

Table 2. Total number of individuals and species caught by trotline type.

Species	Total number (n)	Number of Individuals Caught by Trotline Type (n)						Grand total
		Bluefish (Small)	Big-scale. E. pilchard	Horse mackerel	Bonito Bluefish	Bonito (Big)	Mackerel Chub mackerel	
<i>Atherina boyeri</i>	414	0	414	0	0	0	0	414
<i>Boops boops</i>	111	6	8	92	0	0	5	111
<i>Cepola rubescens</i>	6	0	0	0	0	0	6	6
<i>Diplodus annularis</i>	3	2	0	1	0	0	0	3
<i>Diplodus vulgaris</i>	1	0	0	1	0	0	0	1
<i>Engraulis encrasicolus</i>	33	0	0	33	0	0	0	33
<i>Euthynnus alletteratus</i>	2	0	0	0	2	0	0	2

Table 2. (Continued).

<i>Lithognathus mormyrus</i>	7	7	0	0	0	0	0	7
<i>Loligo vulgaris</i>	20	0	0	4	0	0	16	20
<i>Pagellus acerna</i>	71	30	11	29	0	0	1	71
<i>Pagellus bogaraveo</i>	414	53	41	253	0	0	67	414
<i>Pagrus pagrus</i>	8	1	0	5	0	0	2	8
<i>Pomatomus saltatrix</i>	1181	1181	0	0	0	0	0	1181
<i>Sarda sarda</i>	609	2	1	0	605	0	1	609
<i>Sarda sarda</i> (Big bonito)	2	0	0	0	0	2	0	2
<i>Sardina pilchardus</i>	89	4	13	61	0	0	11	89
<i>Sardinella aurita</i>	398	0	9	332	0	0	57	398
<i>Scomber japonicus</i>	1706	8	59	533	7	0	1099	1706
<i>Scomber scombrus</i>	568	20	0	50	9	0	489	568
<i>Scorpaena porcus</i>	2	0	0	1	0	0	1	2
<i>Serranus cabrilla</i>	108	9	0	15	0	0	84	108
<i>Serranus scriba</i>	65	0	0	2	0	0	63	65
<i>Sparus aurata</i>	2	2	0	0	0	0	0	2
<i>Sphyraena sphyraena</i>	78	6	0	2	70	0	0	78
<i>Spicara maena</i>	9	0	3	6	0	0	0	9
<i>Spicara smaris</i>	45	16	1	16	0	0	12	45
<i>Spondylosoma cantharus</i>	3	1	0	2	0	0	0	3
<i>Trachinus araneus</i>	1	0	0	0	0	0	1	1
<i>Trachinus draco</i>	76	4	0	58	0	0	14	76
<i>Trachurus mediterraneus</i>	1177	56	29	938	1	0	153	1177
<i>Trigla lucerna</i>	1	0	0	1	0	0	0	1
<b>Grand total</b>	<b>7210</b>	<b>1408</b>	<b>589</b>	<b>2435</b>	<b>694</b>	<b>2</b>	<b>2082</b>	<b>7210</b>

2435 individuals (34%) were caught with Horse mackerel trotline among the total amount of catch according to the type of trotline used in the study. The second one is the Mackerel – Chub mackerel trotline with 2082 individuals (29%). Third one is Bluefish trotline with 1408 individuals (19%) and the fourth one is Atlantic bonito trotline with 694 individuals (10%). The fifth one is Big-scale sand smelt - European pilchard trotline with 589 individuals (8%). Last one is Bonito trotline (big bonito) with 2 individuals (0,003%) (Figure 3).

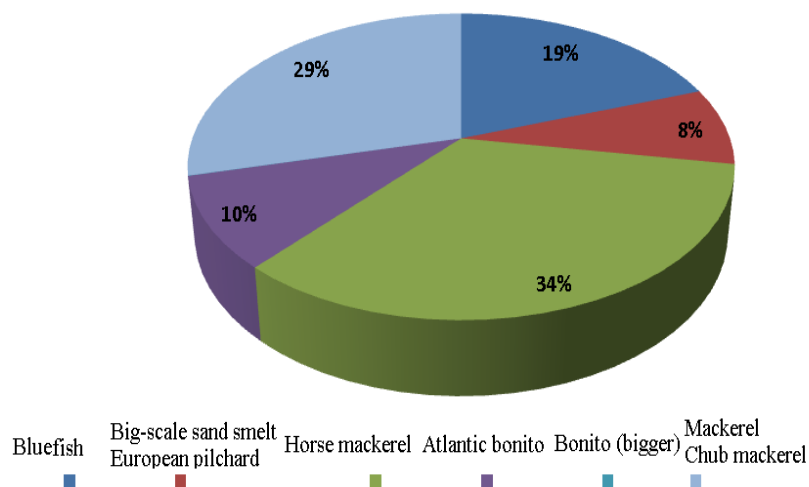


Figure 3. % Frequency values according to the trotline type.



Since the number of individuals caught in the Bonito trotline (big bonito) is only 2, the maximum rate of target species is 100%. Then, the target individual's most caught (87.2%) is the trotline type Atlantic bonito-Bluefish. The most common non-target fishing trotline type (61.5%), in other words trotline type with the lowest target catch rate is the Horse mackerel trotline. Then, the second most non-target individuals were caught (27.7%) with Big-scale sand smelt – European pilchard trotline. Distribution of target and non-target individuals according to the trotline type is given in Figure 4. 174 hunting operations were carried out with the trotlines used in the study. A total of 7210 and 781,57 kg of fish were caught. The target species and non-target species in 31 species hunted within the scope of the project were evaluated according to the surveys conducted with fishermen. (Figure 4).

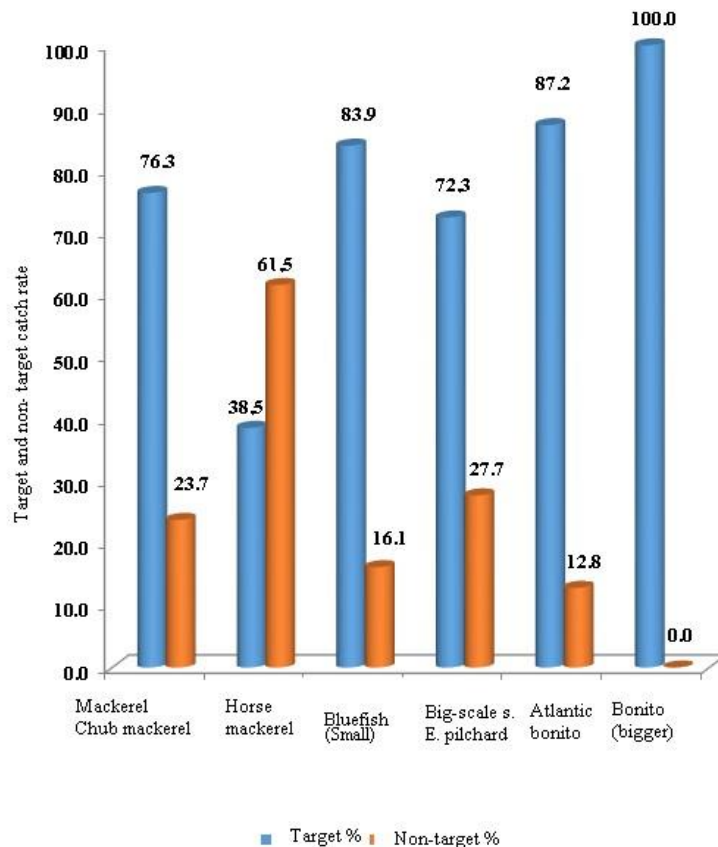


Figure 4. Distribution of target and non-target individuals for catching according to trotline type.

1497 (61%) target species were caught with Horse mackerel trotline, 938 (39%) were non-target individuals. 1588 (76,28%) target species were caught with Mackerel – Chub mackerel trotline and 494 (23,72%) non-target individuals were caught. 1181 (83,88%) target species were caught with Bluefish trotline, 227 (16,12%) were non-target individuals. 605 (87,18%) target species were caught with Atlantic bonito trotline, 89 (12,82%) were non-target individuals. 414 Big-scale sand smelt (70,29%) and 13 European pilchard (2,21%) target species were caught with Big-scale sand smelt – European pilchard trotline, 162 (27,5%) were non-target individuals

In order to extract the selectivity with the Bonito trotlines used in the study, enough data were obtained but only 2 individuals could be caught. The first fish from the caught Bonito was 56,2 cm in length and was caught with a white 5/0 straight galvanized hook

weighing 1854 grams and the second Bonito was caught 67,7 cm in length and weighing 4300 grams with orange 8/0 straight galvanized hook.

#### 4. Discussion

In the study conducted in the Çanakkale Region, the studies conducted in the previous studies [15] indicated that 44 species were caught in the study using trammel nets. In another study using longline [16], a total of 61 species were caught as a result of fishing in 3 different regions (Saroz Gulf, Gallipoli Peninsula and Çanakkale Strait) in the North Aegean. The use of fish pots in the North Aegean Sea [17], catching yield trials, 49 species belonging to 27 families were caught. Almost all species caught were habitat dependent (not migrating) species. In a similar fish pot study, 59 species of 23 families were captured [18]. Trawl and beach seine studies carried out in the Gulf of Izmir; In total, 60 species were included in the catch composition of beach seine and 67 species for trawl catch composition [19]. In this study, which is used by trotlines, 31 species were caught. The reason for the low number of captured species diversity compared to other fishing gear, it is thought to be caused by catching only pelagic species with trotlines. Different results were obtained when the amount of fishing in other studies with fishing gear was evaluated. For example, in the study conducted by [20], in the Black Sea, a total of 11 different species, [21], in the Mediterranean, caught 25 species of fish using crossed and straight hooks. In this study, the number of caught species was taken as more samples compared to other studies when the studies done with fishing gears made at different time and in different regions were evaluated. The reason for this is that the North Aegean Sea, which is the study region, is due to its special ecosystem with the possible protection areas where the fish migrations are under the influence of different flow systems.

According to the type of trotline used in the study, 2435 individuals (34%) were caught in horse mackerel trotline with the highest number of catches. When the data on total weight basis is examined, the total length of the 781,57 kg product is chub mackerel with 266 kg. In the study, the most common target (87,2%) of the target trotline type is Bonito - Bluefish (surface) trotline. This is due to the fact that the Atlantic bonito fish migratory movement is very close to the surface. As the biggest problem in many studies on non-target species, which are the other fishing gears like longlines, are the caught of some species such as seagulls, mammals, sharks and sea turtles. However, in this study, the species has not been caught. The highest number of non-target catching (61,5%), in other words, trotline type with the lowest target catch rate is Horse mackerel trotline. The reason for this is that the Horse mackerel fish mixed with other pelagic species and the size of the hook is thought to be due to the small size.

In the study conducted with purse seine in comparison with other fishing tools, the target of the study and the non-target fishing gears were 91,09% of the catch amount in the Eastern Black Sea Region, 7,89% of the total amount was incidental and 1,02% has been observed that it forms discarded species. [22]. In a study conducted with the bottom trawl in the Western Black Sea, 98,38% of the total amount of the catches and 95,94% of the total weight are composed of target species. The ratio of non-target catch is 1,62% by total amount of catches and 4,06% by weight [23], In the study conducted in Taşucu Bay, in the winter to hunt 1 kg shrimp in the region; 1 kg incidental catch and 2 kg discard during catching; in spring for 1 kg shrimp, 3 kg incidental catch and 3 kg discard catch were calculated [14]. In the study conducted with Bogue trammel nets in the North

Aegean Sea, target catch, incidental catch and discard catch were determined as 82,82%, 15,44% and 1,75% respectively [24]. In a fishing with fish pot in İzmir Bay, 11 species (74%) with economic value in total catch and 8 species (26%) belonging to non-target catch [25]. In a study conducted in the North Aegean Sea with the longline, 37% of the total catch was identified as target species, 17% as incidental species and 46% as discarded species [16]. In this study, according to the trotline type, Bonito – Bluefish trotline has the most catch rate with 87,2%.

Most non-target individuals were caught with Horse mackerel trotline (61,5%), in the other words, the trotline type where the target catch rate is the lowest is the Horse mackerel trotline. When the ratio of the target species in catching with the trotlines are evaluated, the trotlines within the fishing gears such as fish pots, trammel nets and longlines catch more of the target species. 22 species were caught with Horse mackerel trotline, 18 with Mackerel – Chub mackerel trotline, and 6 with Bonito trotline. In the study, when an evaluation was made in terms of the species composition of the trotlines, the size reduction of the hook caused an increase the species composition.

18 species of fish were caught with Bluefish trotline. The fish that managed to swallow the trotline hooks and which are attracted to baited hooks (with European pilchard) has formed the species composition. Most fish were caught with no 2/0 hook in a study with Bluefish fishing gears [15]. In this study, most fish were caught with no 2/0 hook.

As a result, it is important to develop trotline fishing, which has become a traditional and important source of income for Çanakkale fishery and should be supported in both scientific and managerial terms. In parallel with the development of fisheries management in our country, it is necessary to increase the efficiency of such fishing gear, the reduction of non-target catch and the development of more environmentally friendly fishing gears and catching methods with species-specific fishing gears should be supported.

### **Acknowledgment**

This study was supported by TUBITAK Project no 214O582 and contains a part of MSc thesis of Gençtan Erman UĞUR. Authors thanks to Adnan AYZAZ, Uğur ALTINAĞAÇ, Deniz ACARLI and Uğur ÖZEKINCI for their help.

### **References**

- [1] Saila, S.B., Importance and assessment of discards in commercial fisheries. FAO Fisheries Circular 765. FAO, Rome, (1983).
- [2] Andrew, N.L., Pepperell, J.P., The bycatch of shrimp trawl fisheries. **Oceanography and Marine Biology - An Annual Review**, 30, 527–565, (1992).
- [3] Broadhurst, M. K., Kennelly, S. J., Effects of an increase in mesh size on the catches of fish trawls off New South Wales, Australia. **Marine and Freshwater Research**, 46, 745–750, DOI: 10.1071/MF9950745, (1995).
- [4] Alverson, D.L., Hughes, S.E., **Reviews in Fish Biology and Fisheries** 6, 443. <https://doi.org/10.1007/BF00164325>, (1996).
- [5] Pascoe, S., Bycatch management and the economics of discarding. FAO Fish. Tech. Pap. No. 370, 137, (1997).

- [6] Kelleher, W., Discards in the world's marine fisheries: an update. **FAO Fish. Tech. Pap. No. 470**, 131, (2005).
- [7] Alverson, D.L., Freeber M.H., Murawski S., & Pope J.P., A global assessment of fisheries bycatch and discards. **FAO Fish. Tech. Pap. No. 339**. **FAO**, Rome, 233, (1994).
- [8] Gökçe, G., Metin, C., Balıkçılıkta hedef dışı av sorunu üzerine bir inceleme. Çukurova Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Avlama Teknolojisi Anabilim Dalı, 01330, Balcalı, Adana, Türkiye, (2006).
- [9] Özekinci, U., Cengiz, Ö., Bütüner, S., Çanakkale bölgesinde kullanılan uzatma ağlarının donam özellikleri ve balıkçıların sorunları, **Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi**, 23 (1-3), 473-480, (2006).
- [10] Hameed, M. S., Boopendrnath, M. R., **Modern fishing gear technology**, Daya Publishing House, Delhi, 186, (2000).
- [11] TÜİK, **Türkiye İstatistik Kurumu**. TÜİK Rapor. <http://www.tuikrapor.tuik.gov.tr/reports>, (2015).
- [12] Sağlam, N., Karadal, E., Akdeniz Bölgesi Sahil Şeridi Deniz Balıkçılığının Sosyoekonomik Yapısı. **Süleyman Demirel Üniversitesi Egirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi** 12 (2), 158-169, DOI: 10.22392/egirdir.285172, (2016).
- [13] Kınacıgil, H. T., İlkyaz, A. T., Ege Denizi balıkçılığı sorunları. Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Avlama Teknolojisi Anabilim Dalı, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye, (1997).
- [14] Kınacıgil, H.T., Çıra, E., İlkyaz, A.T., Balıkçılıkta hedeflenmeden avlanan türler sorunu (Türkçe). **Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi**, Bornova, İzmir, 16(3-4):437-444, (1999).
- [15] Özekinci, U., Cengiz, Ö., İşmen, A., Altınağaç, U., Ayaz, A., Length–weight relationships of thirteen flatfishes (Pisces: Pleuronectiformes) from Saroz Bay (North Aegean Sea, Turkey) **Journal of Animal and Veterinary Advances.**, 8, 1800-1801, (2009).
- [16] Odabaşı, O., Çanakkale bölgesi'nde kullanılan paragat takımlarında hedef dışı av kompozisyonunun araştırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Avlama ve İşleme Teknolojisi Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, (2014).
- [17] Ayaz, A., Özekinci, U., Altınağaç, U., Acarlı D., Kuzey Ege'de Doğal Resif Alanlarında Sepet Balıkçılığının Uygulanabilirliği Üzerine Araştırmalar, TÜBİTAK Projesi, 112Y191, Çanakkale, (2016).
- [18] Garrison, V. H., Rogers, C. S., Beets, J., Of Reef Fishes, Overfishing and in Situ Observations of Fish Traps in St. John, U.S. Virgin Islands. **Revista de Biología Tropical**, St. John, U. S. Virgin Islands 00831. DOI: 10.15517/rbt.v46i5.29365, (1998).
- [19] Akyol, O., Kara, A. İzmir Körfezi'nde (Ege Denizi) dip trolü ve tratanın av kompozisyonlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma, **E.U. Journal of Fisheries & Aquatic Sciences**, Cilt/Volume 20, Sayı/Issue (3-4): 321 – 328, (2003).
- [20] Gönener, S., Samsun, O., The Comparison of Catch Composition of Longlines Designed Different Shapes (in Turkish). **E.Ü. Fisheries and Aquatic Sciences** 13: 131-148, (1996).
- [21] Akamca, A., Çapraz ve Düz İğneli Dip Pareketalarında Avlama Etkinliği ve Tür Seçiciliği. Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Türkiye, (2004).
- [22] Şahin, C., Hacımurtezaoğlu, N., Gözler, A. M., Kalaycı, F., Ağırbaş, E., Doğu Karadeniz Bölgesi'nde gırgır ağlarında hedef dışı av kompozisyonunun

- araştırılması üzerine bir ön çalışma. **Journal of Fisheries Sciences.com**, 2(5):677-683, DOI: 10.3153/jfscm.200803, (2008).
- [23] Başkaya, A., Batı Karadeniz’de dip trol ağlarının av kompozisyonu ve hedef dışı avın belirlenmesi. İatanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, (2012).
- [24] Kale, S., Kuzey Ege Denizi’nde Kupez uzatma ağlarının av kompozisyonu, seçiciliği ve hedef dışı av oranları. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Türkiye, (2008).
- [25] Öztürk, G., Sepet ile avcılıkta av kompozisyonu ve hedef dışı av. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, (2010).

## 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ABS ve karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerde üretim parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi

Sare ÇELİK, Yılmaz GÜR\*

Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Çağış kampüsü, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 15.05.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 30.09.2020

### Öz

Son yıllarda 3 boyutlu yazıcı teknolojisi ile parça üretimi hızla yaygınlaşmıştır. Geleneksel üretim yöntemlerine göre son derece karmaşık yapıya sahip parçalar çok kısa sürede, düşük maliyetle, hemen hemen hiçbir atık olmadan kolayca üretilebilmektedir. En yaygın olarak kullanılan 3 boyutlu yazıcı yöntemi ise ergiterek biriktirme yöntemidir (EBY). Ancak bu yöntemle sadece akrilonitril-butadien stiren (ABS) veya polilaktik asit (PLA) gibi termoplastikler kullanılarak üretim yapılabilmektedir. Son yıllarda, istenilen malzeme özelliklerinin elde edilmesi için takviyeli termoplastikler kullanılarak, EBY teknolojisi ile çalışan 3 boyutlu yazıcılar ile üretim yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada ABS ve kırılmış karbon elyafı takviyeli ticari ABS kompozit filamentler kullanılarak EBY teknolojili 3 boyutlu yazıcı ile üretilen ve farklı yazdırma yönleri ve farklı içyapı doldurma açılarında sahip çekme testi numunelerinin çekme testi sonuçları karşılaştırılmıştır. Çekme testi numuneleri ISO 527-2 Type-1A standardı referans alınarak 3 boyutlu yazıcıda yazdırılmıştır. Test numunelerinin içyapılarının 3 boyutlu yazıcı ile yazdırılması esnasında baskı kafasının izlediği yolun x eksenine ile yaptığı açılar  $0^{\circ}/90^{\circ}$  ile  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$  arasında değiştirilerek farklı içyapı doldurma açılarının mekanik özellikler üzerinde etkisi araştırılmıştır. Ayrıca mekanik özelliklerin test parçasının üretim platformu üzerine yerleştirme biçiminin etkisini tespit etmek amacıyla da test numuneleri platform üzerine yatay ve yan kenar şeklinde yerleştirilerek yazdırılmıştır. Normal ABS, aynı doldurma açısına ve aynı yönde üretilen karbon fiber takviyeli ABS'den daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** 3 boyutlu yazdırma, ABS, karbon fiber takviyeli ABS, katmanlı üretim.

Sare ÇELİK, scelik@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-8240-5447>

\* Yılmaz GÜR, ygur@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1709-1298>

# The effect of printing parameters on mechanical properties of ABS and carbon fibre reinforced ABS composites fabricated with 3D printer

## Abstract

*In recent years, part production has become widespread with 3D printer technology. Compared to traditional production methods, the highly complex parts can be easily produced in a very short time, at low cost, with virtually no waste. The most commonly used 3D printing method is fused deposition modelling (FDM) method. However, only thermoplastics such as Acrylonitrile-butadiene styrene (ABS) or polylactic acid (PLA) can be produced using this method. In recent years, using of reinforced thermoplastics has been started to obtain the desired mechanical properties with 3D printing working with FDM technology. In this study, the tensile test results of tensile test samples fabricated by using the FDM 3D printing method with ABS and short carbon fibre reinforced commercial ABS composite filaments with different build orientation and infill rates were compared. Tensile test samples were printed on a 3D printer with reference to the ISO 527-2 Type-1A standard. During the printing of the internal structure of the test samples with a 3D printer, the angles of the path of the printing head with the x axis were changed between 0/90° and +45°/-45° and it was investigated whether different filling angles had an effect on the mechanical properties or not. In addition, in order to determine whether the orientation of the test samples on the build plate influence the mechanical properties or not, the test samples were placed and printed on the build plate horizontal and on side edge. It is found that neat ABS with the same orientation on the build plate and the same infill angles has better mechanical properties than carbon fibre reinforced ABS.*

**Keywords:** 3D printing, composite filament, carbon fibre reinforced ABS, additive manufacturing.

## 1. Giriş

İlk kez 1986 yılında Charles Hull tarafından “stereolitografi ile üç boyutlu nesnelerin üretimi için bir cihaz” adı altında patenti alınan 3 boyutlu yazıcı teknolojisi hayatımıza girmiştir [1]. Bugün eklemeli üretim (EÜ) olarak bilinen teknolojinin en yaygın olarak kullanılan versiyonu ise ergiterek biriktirme yöntemidir (EBY). Bir nevi doğadaki katman katman büyüme konseptinin uygulaması diyebileceğimiz bu yöntemin patenti ise S. Scott Crump tarafından 1992 yılında alınmıştır [2]. Eklemeli üretim ya da daha yoğun olarak bilinen adıyla 3 boyutlu (3B) baskı teknolojisi ile nispeten küçük boyutlardaki son derece karmaşık 3B parçaları katmanlı olarak bilgisayar destekli tasarım (BDT) modellerinden dijital olarak üretmek mümkün olmaktadır. Son yıllarda bu teknoloji çok çeşitli endüstrilerde giderek artan yoğunlukta kullanılmaya başlamıştır. Havacılık, uzay, otomobil sanayi, yapı ve reklam sektörü, biyomühendislik, inşaat, makine mühendisliği, tıp, gıda, matematik, eğitim ve benzeri birçok alanda kullanımı örnek olarak verilebilir [3-7].

Günümüzde 3 boyutlu yazıcılar ile üretilen parçaların mekanik özelliklerinin artırılabilmesi amacıyla üretim aşamasında kullanılan filamentlerin kompozit olarak üretilmesi yönünde bir eğilim bulunmaktadır. Bu çalışmada da içerisinde ağırlık olarak %15 oranında kırılmış karbon fiber bulunan ve ticari olarak üretilen ABS filament kullanılmıştır. Bu filament kullanılarak üretilen çekme testi numunelerinin mekanik özellikleri nasıl etkilendiği araştırılmış ve içerisinde takviye malzemesi bulunmayan sade ABS filamentten üretilen çekme testi numuneleri ile karşılaştırılarak aralarındaki farklılıklar sergilenmiştir. 3 boyutlu yazıcı ile test numunelerinin üretimi sırasında hem numunelerin üretim tablası üzerine iki farklı yönde yerleştirilmelerinin hem de içyapının doldurulması sırasında farklı doldurma yönü açılarının mekanik özellikler üzerinde nasıl etkili olduğu araştırılmıştır.

## 2. Metod ve malzeme

### 2.1. Ergiterek biriktirme yöntemi (EBY)

Bir eklemeli üretim teknolojisi olan ergiterek biriktirme yöntemi (EBY) üretim malzemesi olarak termoplastik polimer filamentleri kullanılmaktadır. Bu filamentler günümüzde giderek çeşitlenmekte, acrylonitril butadiene styrene (ABS) veya polilaktik asit (PLA) bazlı, çelik, bakır, alüminyum, ahşap, karbon fiber, cam elyafı veya kevlar katkılı kompozit olarak üretilebilmekte ve bu teknoloji sayesinde parça üretiminde kullanılabilirler. EBY de termoplastik filament ekstrüzyon nozülünden çıkmadan hemen önce eritilmekte ve nozülün izlediği x-y düzlemi üzerindeki yol boyunca serilmekte ve o katmandaki işlem bitirildiğinde bir sonraki katmana geçilmek suretiyle 3 boyutlu parçanın üretimi tamamlanmaktadır. 3 boyutlu baskı işlemi sırasında kullanılan bazı parametreler üretilen parçanın mekanik özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Örneğin katman kalınlığının 300 µm dan 100 µm a indirilmesi parçanın yüzey kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca ekstrüzyon nozül sıcaklığı da katmanların birbirine yapışması ve iyi bir ara yüz oluşturulması açısından önem arz etmektedir. Üretilen parçanın üzerine serildiği üretim tablasının ısıtılması özellikle ABS filamentin tablaya yapışması açısından son derece önemli olmakta aksi takdirde parça tabla üzerine tam yapışmayarak ya kenarlarından kalkmak suretiyle bükülmekte ya da tabladan koparak parça tamamen bozulmaktadır. Ayrıca baskı kafasının x-y düzlemi boyunca hareket hızı, parçanın tabla üzerinde konumlandırma biçimi, parçanın içini doldurma için kullanılan desen ve bu doldurma işlemi yaparken baskı kafasının nasıl hareket edeceği gibi birçok parametre üretilen parçanın mekanik özellikleri üzerinde etkili olmaktadır[8,10].

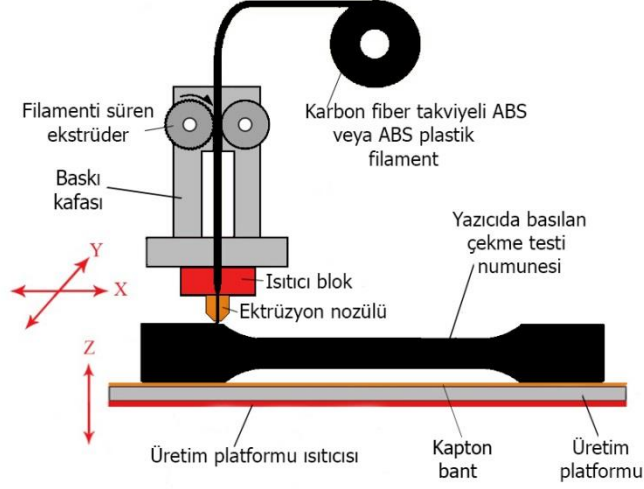
Ergiterek biriktirme modellemesi yöntemi kullanılarak üretilen çekme test numunesine ait şematik gösterim Şekil 1 de verilmiştir.

### 2.2. Kullanılan malzemeler ve donanım

Çekme testi numunelerinin 3 boyutlu yazıcı ile basılması sırasında iki farklı termoplastik filament kullanılmıştır. Bunlardan biri içerisinde ağırlık olarak %15 kırılmış karbon fiber bulunan ticari Frosch marka takviyeli ABS filament diğeri ise Octave ABS filamentdir. Filamentlerin çapı 1.75mm dir. Kırılmış karbon fiber takviyeli ABS filament son derece aşındırıcı bir malzeme olduğu için 3 boyutlu baskı sırasında sertleştirilmiş çelikten yapılmış 0.4mm delik çaplı nozül kullanılmıştır. Aynı nozül ABS filamentten yapılan test numunesi üretiminde de kullanılmıştır. Kullanılan 3 boyutlu yazıcı ise ısıtmalı üretim tablasına sahip çift kafalı Flashforge Creator dur. Dilimleme



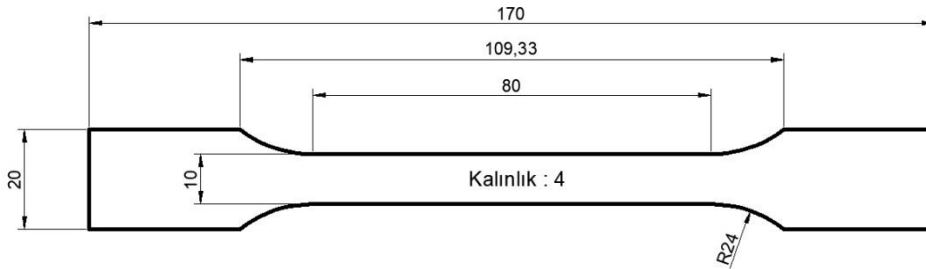
yazılımı olarak ise lisansa ihtiyaç duymayan genel kullanımına açık MakerWare™ 2.4.1.24 programı kullanılmıştır.



Şekil 1. Ergiterek biriktirme yöntemi (EBY) [11].

### 2.3. Çekme testi numunelerinin 3 boyutlu yazıcıda üretilmesi

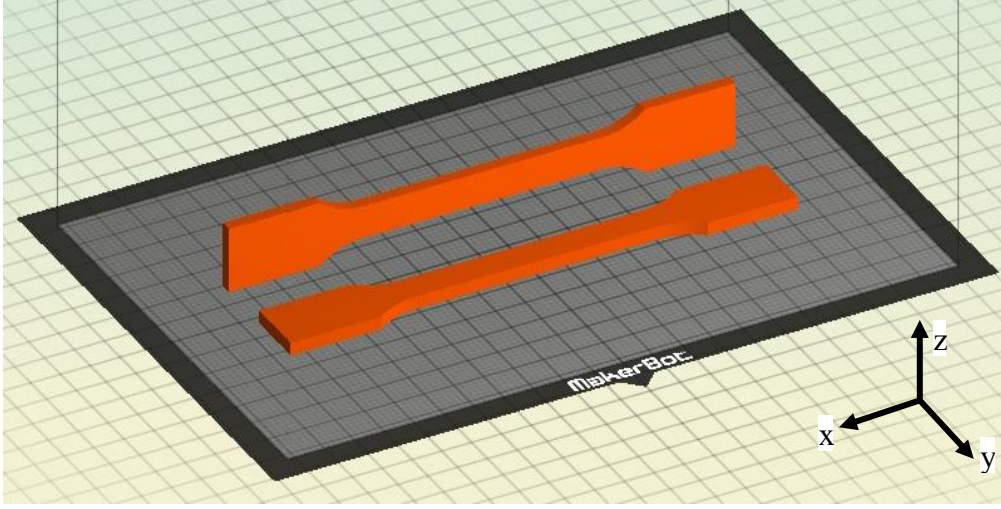
Çekme testi numunelerinin 3 boyutlu yazıcıda üretilmesi sırasında Şekil 2 de boyutları verilmiş olan ISO-527-2-tip-1A standardı kullanılmıştır. Kırpılmış karbon fiber takviyeli ve katkısız ABS'den yapılan numunelerin 3 boyutlu yazıcıda basılması esnasında yazdırma parametreleri tamamen aynı kullanılmıştır. Örneğin her iki malzeme çeşidi için de baskı sıcaklığı 224 °C, ısıtmalı üretim tablası sıcaklığı 100 °C, yazdırma hızı dış kontur için 20 mm/s, iç konturlar için 30 mm/s, kontur sayısı 3, iç yapı doldurma hızı 30 mm/s, ilk katmanı yazdırma hızı 10 mm/s, katman kalınlığı 150 µm, nozül delik çapı 400 µm, filament çapı 1.75 mm olarak alınmıştır.



Şekil 2. ISO-527-2-tip-1A standardındaki çekme testi numune boyutları.

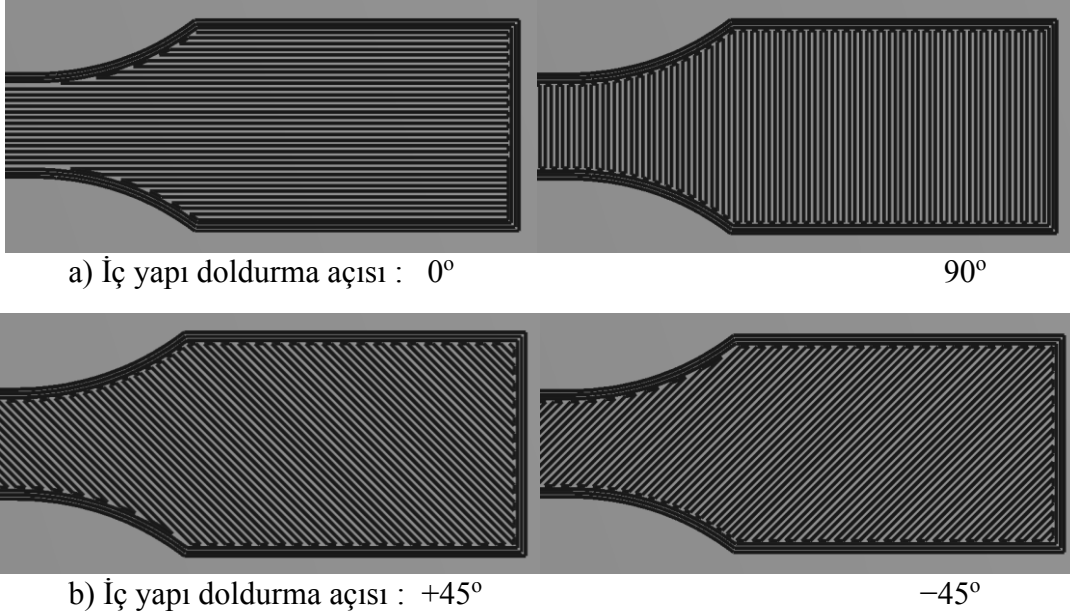
Çekme testi numunelerinin 3 boyutlu yazıcıda üretimi sırasında numunelerin üretim tablası üzerine farklı yönlerde yerleştirilmelerinin mekanik özellikler üzerindeki etkilerini görmek amacıyla da üretilecek test numuneleri tabla üzerine iki farklı yönde yerleştirilmişlerdir. Şekil 3 de test numunelerinin tabla üzerindeki yerleştirme biçimleri görülmektedir. Birinci yerleştirme biçimi 20x170 mm kesite sahip alt yüzeyin üretim tablasına paralel olduğu ve yatay diye isimlendirilen konumlandırma yönü, ikincisi ise 4x170 mm lik kesit alanına sahip yan kenar yüzeyinin üretim tablasına paralel olduğu ve yan kenar diye isimlendirilen konumlandırma yönüdür. Her bir konumlandırma yönü için içyapı doldurma açıları Şekil 4 de görüleceği üzere +45°/-45° ve 0°/90° olarak uygulanmıştır. Burada 0° nin anlamı üretim tablasının x eksenine paralel olarak içyapının

doldurulması,  $90^\circ$  ise içyapının üretim tablasının x eksenine dik yönde doldurulmasıdır. 3 boyutlu yazdırma esnasında bir katmanda test numunesinin içyapısını doldurma açısı  $0^\circ$  olurken bir sonraki katmanda içyapı doldurma açısı  $90^\circ$  olmaktadır (Şekil 4a).



Şekil 3. Çekme testi numunelerinin üretim tablası üzerine yerleştirilme yönleri.

Çekme testi içyapı doldurma açısının  $+45^\circ$  olması durumunda ise baskı kafası üretim tablasının x-y düzlemi dikkate alındığında saatin dönüş yönünün tersi yönünde  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$  dikkate alındığında ise saatin dönüş yönünde  $45^\circ$  olacak şekilde doldurulmaktadır. Yine bir katmanda doldurma açısı  $45^\circ$  olurken bir sonraki katmanda ise  $-45^\circ$  olmaktadır (Şekil 4b). Çekme testi numunelerinin içyapıları %100 dolulukla üretilmiştir.



Şekil 4. Çekme testi numunelerinin iç yapı doldurma açıları a)  $0^\circ/90^\circ$  b)  $+45^\circ/-45^\circ$

### 3. Bulgular ve tartışma

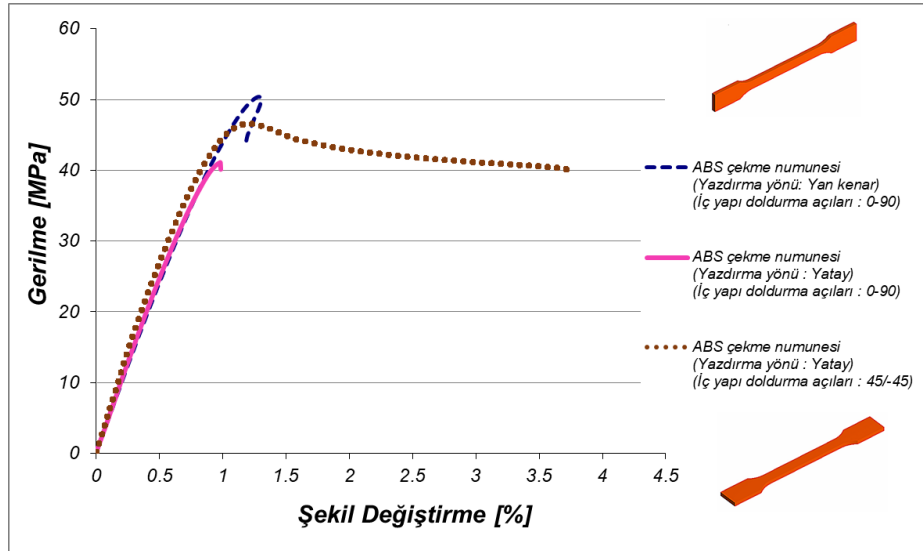
Bu bölümde 3 boyutlu yazıcı ile üretilen, farklı üretim yönlerine (yatay ve yan) ve farklı içyapı doldurma açlarına ( $0^\circ/90^\circ$  ve  $+45^\circ/-45^\circ$ ) sahip hem ABS ve hem de karbon fiber takviyeli ABS çekme testi numunelerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. Şekil 5 de sözü

edilen numunelerin çekme testi sonrası kırılma bölgeleri, üretim yönleri ve içyapı doldurma açıları görülmektedir.

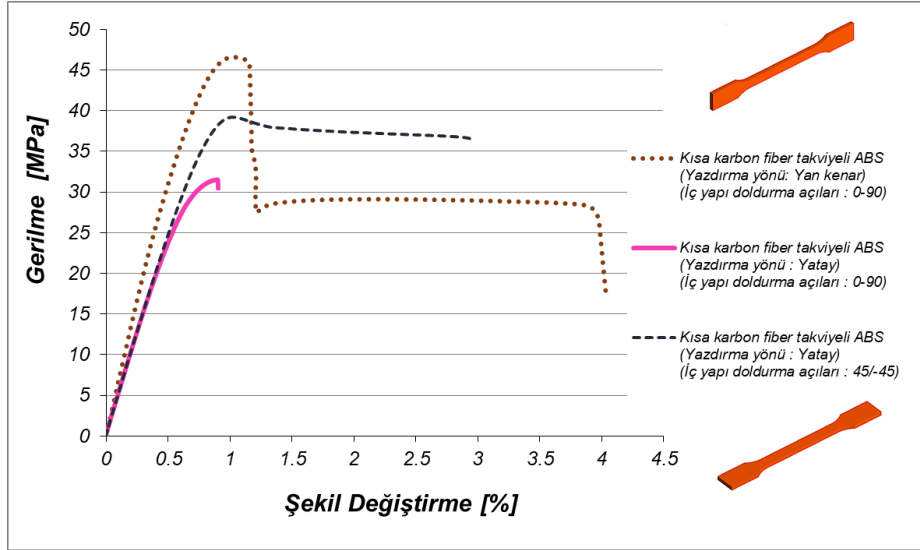


Şekil 5. 3 boyutlu yazıcıda basılmış numunelerinin çekme testi sonrası görüntüleri

EBY yöntemi kullanılarak 3 boyutlu yazıcıda üretilen polimer esaslı parçaların mekanik özelliklerinin üretim tablası üzerinde nasıl konumlandırıldıklarına ve içyapı doldurma açılarına bağlı olarak nasıl değiştiği, yapılan çekme testi sonuçlarına bakılarak değerlendirilmiştir. Katkısız ABS ve karbon fiber takviyeli ABS malzemeden üretilmiş numunelerin çekme testi sonucunda elde edilen gerilme-şekil değiştirme grafikleri sırası ile Şekil 6 ve Şekil 7 de verilmiştir.



Şekil 6. ABS çekme testi numunelerinin farklı yön ve açılara göre gerilme-şekil değiştirme eğrileri.

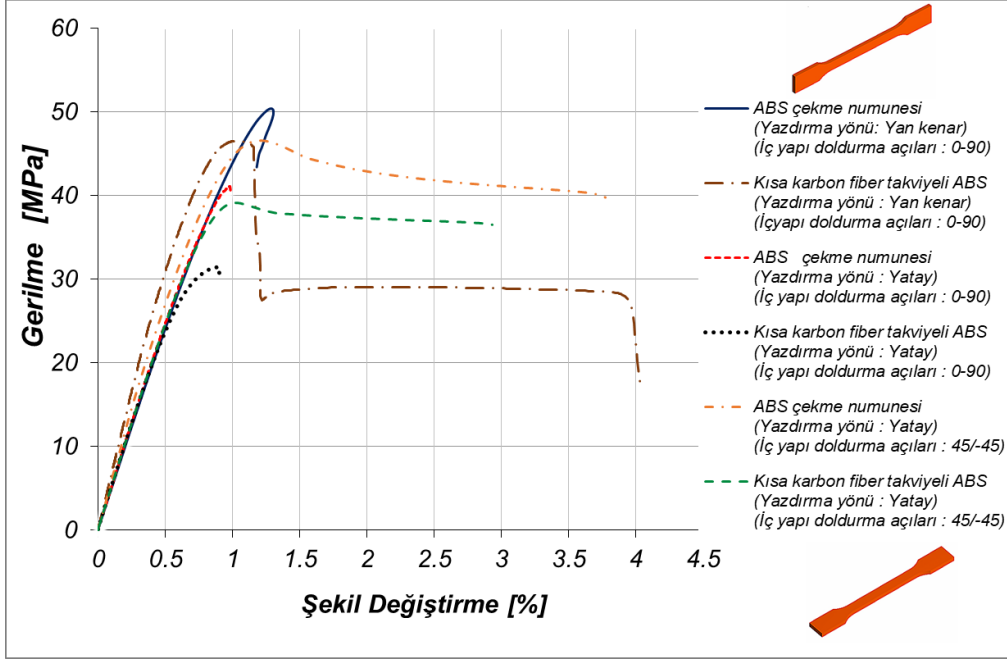


Şekil 7. Karbon fiber takviyeli ABS çekme testi numunelerinin farklı yön ve açılara göre gerilme-şekil değiştirme eğrileri.

Şekil 6 ve 7 de görüldüğü gibi başlangıçta her iki malzeme türünün de gerilme-şekil değiştirme eğrilerinin akma gerilmesine kadar Hooke yasasına uygun davranış sergilediği görülmektedir. Şekil 6 daki ABS polimerden 3 boyutlu yazıcı ile farklı içyapı doldurma açısı ve farklı yönde (yatay ve yan kenar) üretilmiş test parçalarının gerilme-şekil değiştirme eğrileri incelendiğinde, yan kenar olarak üretilen parçanın çekme dayanım değerinin çok daha yüksek olduğu (50,388MPa) görülmektedir. Yatay ve içyapı doldurma açıları  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$  olan numunenin çekme dayanımı daha düşüktür (46,623MPa) ancak şekil değiştirme miktarı daha fazladır. En düşük çekme dayanımı (41,077MPa)  $0^{\circ}/90^{\circ}$  içyapı doldurma açılarına sahip ve yatay olarak üretilen numunede elde edilmiştir. İçyapı doldurma açısı ve üretim yönü farklılıkları, aynı şekle sahip parçalar için mekanik davranışların değişmesine yol açmıştır. Bu sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla desteklemektedir [12]. Yazdırma yönü ve doldurma açısına bağlı çekme dayanım değerlerindeki sıralama, Şekil 7 de görüldüğü gibi %15 karbon fiber takviyeli ABS kompozit malzemeden üretilmiş numuneler için de geçerlidir.

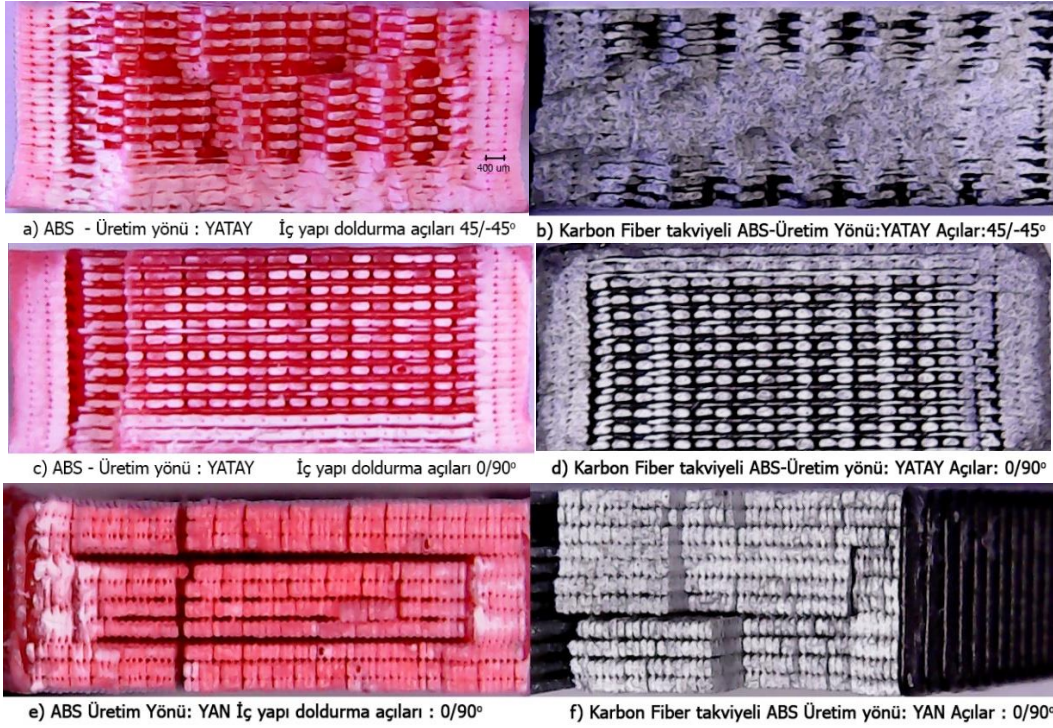
Şekil 8 de ise karşılaştırmak amacı ile hem ABS hem de karbon fiber takviyeli ABS den üretilmiş olan çekme testi numunelerinin tamamının gerilme-şekil değiştirme diyagramı görülmektedir. Şekil 8 incelendiğinde, ABS ve karbon fiber takviyeli ABS malzemelerin uygulanan gerilmeye bağlı, şekil değiştirme karakteristiklerinin, yazdırma yönlerine ve içyapı doldurma açılarına bağlı olarak aynı olduğu görülmektedir. Karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerin çekme dayanım değerleri ise aynı yazdırma yönlerinde daha düşüktür. ABS katmanlar arası ve katmanlar içinde birbirlerine daha sıkı tutunurken karbon fiber takviyeli filamentlerde bağlar zayıflamaktadır [13]. Çekme testlerinden sonra alınan görüntülerde özellikle yan kenar olarak üretilen karbon takviyeli ABS'de gözlenen ayrılmalar karbon fiber ile polimer arasında iyi bir ara yüzeyin oluşmadığını doğrulamaktadır (Şekil 5). Buna rağmen yan kenar üretilen karbon takviyeli ABS, yatay üretilen  $0^{\circ}/90^{\circ}$  içyapı doldurma açılı ABS den daha yüksek,  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$  içyapı doldurma açılı ABS ile yaklaşık aynı dayanıma sahiptir.





Şekil 8. ABS ve %15 karbon fiber takviyeli ABS çekme testi numunelerinin farklı yön ve açılara göre Gerilme-Şekil değiştirme eğrileri.

Çekme deneyleri sonrası kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Optik görüntülerden anlaşılacağı üzere, yatay ve yan kenar yönünde,  $0^{\circ}/90^{\circ}$  içyapı doldurma açıları ile karşılaştırılan  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$  içyapı doldurma açılarna sahip numuneler,  $0^{\circ}/90^{\circ}$  ye göre düşük gözenekliliğe sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 9. Numunelerin çekme testi sonrası kırılma yüzeylerinin mikroskop görüntüleri

Bu durum, Şekil 6,7 ve 8'de verilen yatay yazdırma yönüne sahip  $+45^{\circ}/-45^{\circ}$  açılı numunelerde elde edilen yüksek mekanik mukavemeti de doğrulamaktadır (bakınız Şekil

9. a-d). Ayrıca, genellikle yan kenar yönünde üretilmiş numunelerin ara katman yapısı, bu versiyonda daha fazla katman basılması gerektiği için, aynı içyapı doldurma açısına sahip yatay olarak üretilenden daha iyi sıkıştırma ve yapışma özelliğine sahiptir. Ancak katman yapışma yönü daha fazla yüklemeye kuvveti taşıyan yüklemeye yönüne diktir. Özellikle karbon fiber takviyeli ABS'nin zayıf ara tabaka yapışması söz konusu olmasına rağmen dayanım değeri daha yüksek çıkmıştır (Şekil 9. e-f).

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ABS ve %15 karbon fiber takviyeli ABS kompozitin çekme dayanımı özellikleri, 3 boyutlu yazıcı ile üretilmesinde kullanılan parametrelerin etkileri, yani üretim yönü ve içyapı doldurma açısı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Temel araştırma bulguları aşağıdaki gibi özetlenmiştir;

- i) Farklı yazdırma yönü ve doldurma açıları ile üretilen hem ABS hem de karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerde en iyi çekme dayanım değeri yan yazdırma yönüne sahip numunelerde elde edilmiştir. Yatay yönde ise, +45°/-45° içyapı doldurma açılarına sahip numunenin çekme dayanımı yan yöne göre daha düşüktür, ancak şekil değiştirme miktarları daha fazladır. En düşük çekme dayanımı yatay yönde 0°/90° içyapı doldurma açılarına sahip numunelerde elde edilmiştir.
- ii) Normal ABS, aynı doldurma açısına ve aynı yönde üretilen karbon fiber takviyeli ABS'den daha iyi 3 boyutlu yazdırılma yeteneğine sahiptir. ABS numuneler karbon fiber takviyeli ABS ile karşılaştırıldığında daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ABS ile karbon fiberin zayıf ara katman bağları nedeniyle daha düşük mekanik dayanıma sahip olmasıdır. Ayrıca, yan kenar yönünde ABS numuneler en yüksek çekme dayanımına sahiptir.
- iii) Çekme deneylerinden sonra numunelerin kırılma yüzeyleri analiz edilmiştir. Karbon fiber takviyeli ABS kompozit parçaların düşük mekanik özellikleri, saf ABS ile karşılaştırıldığında gözeneklilik, katmanlar arasındaki zayıf yapışma gibi kusurların varlığı nedeniyle iyi bir ara yüzey oluşturamamasından kaynaklanmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Hull, C.W., (1986) Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. U.S.Patent 4,575,330 (Publication Date: 3/11/1986; Filing Date 8/8/1984). <http://www.google.com/patents/US4575330>. (10.06.2014)
- [2] Crump, S.S., U.S. Patent 5121329, Apparatus and method for creating three dimensional objects, U.S.Class: 364/468, ASSIGNEES: Stratasys, Inc., Minneapolis, MN,(Filed: Oct. 30, 1989 – Date of Patent : Jun. 9, 1992).
- [3] Liu, Z.G., Wang Y.Q., Wu, B.C., Cui, C.Z., Guo Y., Yan C., A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts, **Int. J. Adv. Manuf. Technol.**, 102, 2877-2899, (2019).
- [4] Wang, X., Jiang M., Zhou Z.W., Gou J.H., Hui D., 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective, **Compos B. Eng.**, 110, 442-458, (2017).

- [5] Mohammed, J.S., Applications of 3D printing technologies in oceanography, **Methods Oceanogr**, 17, 97-117, (2016).
- [6] Thompson, M.K., Moroni, G, Vaneker, T., Fadel, G., Campbell, R.I., Gibson, I., et al., Design for additive manufacturing trends, opportunities, considerations, and constraints, **CIRP Annals- Manufacturing Technology**, 65, 737-760, (2016).
- [7] Uzun, M., Gür, Y., Usca, Ü.A., Manufacturing of new type curvilinear tooth profiled involute gears using 3D printing, **J. BAUN Inst.Sci.Technol.**, 20(1), 278-286, (2018).
- [8] Song, Y., Li, Y., Song, W., Yee, K., Lee, K.Y., Tagariell, V.L., Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D printed PLA, **Materials & Design**, 123, 154-164, (2017).
- [9] Tianyum, Y., Juan, Y., Zichen, D., Kai, Z., Yongbin, Ma., Huajiang, O., Tensile failure strength and separation angle of FDM 3D printing PLA material: experimental and theoretical analyses, **Composites Part B Engineering**, 188, 107894, (2020).
- [10] Dizon, J.R.C., Espera, A.H., Chen, Q., Advincula, R.C., Mechanical characterization of 3D-printed polymers, **Additive Manufacturing**, 20, 44-67, (2018).
- [11] Gür, Y., Mathematical Modelling and Additive Manufacturing of a Gyroid, Machado, J.A.T., Özdemir, N., Baleanu,D.(Eds.), **Mathematical Modelling and Optimization of Engineering Problems**, Springer Nature Switzerland AG, Vol. 30, 187-196, (2020).
- [12] Liu, Z., Lei, Q., Xing, S., Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM, **J. Mater. Res. Technol.**, 8(5), 3741-3751, (2019).
- [13] Sezer, H.K., Eren, O., Börklü, H.R., Özdemir, V., Karbon fiber takviyeli polimer kompozitlerin ergiyik biriktirme yöntemi ile eklemeli imalatı: fiber oranı ve yazdırma parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi, **Journal of the Faculty of Engineering and Architecture**, 34:2, 663-674 (2019).

# Double reduction of second order Benjamin-Ono equation via conservation laws and the exact solutions

Yeşim SAĞLAM ÖZKAN\*

Department of Mathematics, Faculty of Arts and Sciences, Bursa Uludağ University, Bursa

Geliş Tarihi (Received Date): 24.06.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 02.11.2020

## Abstract

*In this study, the Benjamin-Ono equation which was first introduced to describe internal waves in stratified fluids are considered. Using the association between Lie point symmetries and local conserved vectors, a reduction in both the number of variables and the order of the equation is achieved. The auxiliary equation method successfully applied to the reduced equation and different types of solutions are obtained. Moreover, some graphical representations for special values of the parameters in solutions are presented.*

**Keywords:** Double reduction method, conservation vectors, Benjamin-Ono equation.

## İkinci mertebeden Benjamin-Ono denkleminin korunum kanunları yardımıyla çift indirgemesi ve tam çözümleri

## Öz

*Bu çalışmada, ilk kez tabakalı sıvılardaki iç dalgaları tanımlamak için sunulan Benjamin-Ono denklemini ele alınmıştır. Lie nokta simetrisi ve yerel korunum vektörleri arasındaki ilişkiyi kullanarak hem değişken sayısında hem de denklemin mertebesinde bir indirgeme elde edilmiştir. İndirgenen denkleme yardımcı denklem metodu başarılı bir şekilde uygulanmış ve farklı tipte çözümler elde edilmiştir. Ayrıca çözümlerdeki parametrelerin özel değerleri için bazı grafik temsilleri verilmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** Çift indirgeme yöntemi, korunum vektörleri, Benjamin-Ono denklemi.

---

\*Yeşim SAĞLAM ÖZKAN, ysaglam@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-1364-5137>



## 1. Introduction

Nonlinear evolution equations occur not only in many areas of mathematics but also in other disciplines such as biology, engineering sciences, space sciences, physics, quantum mechanics, chemistry and materials science. There are many nonlinear evolution equations naturally arising from various branches of science such as the nonlinear Sine-Gordon equation in quantum mechanics [1], the Cahn-Hilliard equation in the study of phase transitions of binary alloys [2], the Navier-Stokes equations in the study of the flow of viscous incompressible fluids [3].

Thanks to advances in computer science, using software programs (e.g. Maple, Mathematica), a number of useful methods and theories have been developed and implemented to find solutions to nonlinear evolution equations [4-23].

In this paper, we consider the second order Benjamin-Ono equation [24, 25]

$$u_{tt} + \beta(u^2)_{xx} + \gamma u_{xxxx} = 0, \quad (1)$$

which is presented to model the percolation of water on the porous surface of a horizontal layer of material, as well as the analysis of long waves in shallow water. In Eq. (1), dependent variable is the elevation of the free surface of the fluid; the vertical deflection or the quadratic nonlinearity accounts for the curvature of the bending beam,  $\gamma$  is the fluid depth,  $\beta$  is a constant controlling nonlinearity and the characteristic speed of the long waves [26]. Many researches have been conducted on this equation, which has attracted the attention of researchers for many years [27-31].

This paper is structured as follows: In Section 2 and 3, we introduce some properties of the double reduction and auxiliary equation method, respectively. In Section 4, we apply these methods to find the solutions of underlying equation. Our discussions and conclusions are given in Sections 5 and 6, respectively.

## 2. Overview of double reduction method

Here, the relationships between Lie symmetries and conservation laws of systems of partial differential equations (PDEs) will be presented. Then, how to perform double reduction of the equation under consideration will be introduced.

### 2.1 Fundamental theorems

Let's examine the  $sth$  order system of PDEs of  $m$  independent variables  $x = (x^1, x^2, \dots, x^m)$  and  $n$  dependent variables  $u = (v_1, v_2, \dots, v_n)$

$$P^\alpha(x, v, v_{(1)}, \dots, v_{(s)}) = 0, \quad \alpha = 1, \dots, n, \quad (2)$$

where  $v_{(1)}, v_{(2)}, \dots, v_{(s)}$  symbolize the first, second,  $\dots$ ,  $sth$  order partial derivatives, i.e.,  $v_i^\alpha = D_i(v^\alpha), v_{ij}^\alpha = D_j D_i(v^\alpha), \dots$  respectively, with the total differentiation operator with respect to  $x^i$  given by

$$D_i = \frac{\partial}{\partial x^i} + v_i^\alpha \frac{\partial}{\partial v^\alpha} + v_{ij}^\alpha \frac{\partial}{\partial v_j^\alpha} + \dots, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3)$$

where the Einstein's summation convention is utilised. The following definitions are acknowledged (see, e.g. [32-34]). The variational operator given by

$$\frac{\delta}{\delta v^\alpha} = \frac{\partial}{\partial v^\alpha} + \sum_{s \geq 1} (-1)^s D_{i_1 \dots i_s} \frac{\partial}{\partial v_{i_1 i_2 \dots i_s}^\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, m. \quad (4)$$

The Lie-Bäcklund operator is given as

$$\Gamma = \xi^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \eta^\alpha \frac{\partial}{\partial v^\alpha}, \quad \xi^i, \eta^\alpha \in \mathcal{S}, \quad (5)$$

where  $\mathcal{S}$  is the space of differential functions. The operator (5) is an abbreviated version of the infinite formal sum

$$\Gamma = \xi^i \frac{\partial}{\partial x^i} + \eta^\alpha \frac{\partial}{\partial v^\alpha} + \sum_{s \geq 1} \zeta_{i_1 i_2 \dots i_s}^\alpha \frac{\partial}{\partial v_{i_1 i_2 \dots i_s}^\alpha}, \quad (6)$$

where the extension coefficients are given by the extension formulae

$$\zeta_{i_1 \dots i_s}^\alpha = D_{i_1 \dots i_s}(\mathcal{W}^\alpha) + \xi^j \nu_{j i_1 \dots i_s}^\alpha \quad s > 1, \quad (7)$$

where  $\mathcal{W}^\alpha$  is the Lie characteristic function

$$\mathcal{W}^\alpha = \eta^\alpha - \xi^j \nu_j^\alpha. \quad (8)$$

The  $N^i$  Noether operator is presented in terms of  $\Gamma$  operator as

$$N^i = \xi^i + \mathcal{W}^\alpha \frac{\delta}{\delta v_i^\alpha} + \sum_{s \geq 1} D_{i_1 \dots i_s}(\mathcal{W}^\alpha) \frac{\delta}{\delta v_{i i_1 \dots i_s}^\alpha}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (9)$$

where the variational operators w.r.t. derivatives of  $v^\alpha$  are obtained from (4) by replacing  $v^\alpha$  by the corresponding derivatives. The  $m$ -tuple vector  $T = (T^1, T^2, \dots, T^m)$ ,  $T^j \in \mathcal{S}$ ,  $j = 1, \dots, m$  is a conserved vector of (2) if  $T^i$  satisfies

$$D_i T^i|_{(2)} = 0. \quad (10)$$

We now give the relevant results used in this study below.

**Definition** [35]: If the  $T^i$  conserved vectors and  $\Gamma$  operator of the equation (2) satisfy the following expression

$$\Gamma(T^i) + T^i D_k(\xi^k) - T^k D_k(\xi^i) = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad (11)$$

then it is said to be they are associated.

**Theorem** [34, 36]: Assume that  $\Gamma$  is any Lie-Bäcklund operator of Eq. (2) and the components of conserved vector of (2) are given by  $T^i$ . Then

$$T^{*i} = [T^i, \Gamma] = \Gamma(T^i) + T^i D_j \xi^j - T^j D_j \xi^i, \quad i = 1, \dots, m, \quad (12)$$

construct the components of a conserved vector of (2), i.e.,  $D_i T^{*i}|_{(2)} = 0$ .

**Theorem** [37] : Assume that  $D_i T^i = 0$  is a conservation law of the PDE system (2). Then under a similarity transformation, there exists functions  $\tilde{T}^i$  such that  $J D_i T^i = \tilde{D}_i \tilde{T}^i$  where  $\tilde{T}^i$  is given by

$$\begin{pmatrix} \tilde{T}^1 \\ \tilde{T}^2 \\ \vdots \\ \tilde{T}^m \end{pmatrix} = J(A^{-1})^T \begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ \vdots \\ T^n \end{pmatrix}, \quad J \begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ \vdots \\ T^m \end{pmatrix} = A^T \begin{pmatrix} \tilde{T}^1 \\ \tilde{T}^2 \\ \vdots \\ \tilde{T}^m \end{pmatrix} \quad (13)$$

in which

$$A = \begin{pmatrix} \tilde{D}_1 x^1 & \tilde{D}_1 x^2 & \tilde{D}_1 x^m \\ \tilde{D}_2 x^1 & \tilde{D}_2 x^2 & \tilde{D}_2 x^m \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \tilde{D}_m x^1 & \tilde{D}_m x^2 & \tilde{D}_m x^m \end{pmatrix}, \quad A^{-1} = \begin{pmatrix} D_1 \tilde{x}^1 & D_1 \tilde{x}^2 & D_1 \tilde{x}^m \\ D_2 \tilde{x}^1 & D_2 \tilde{x}^2 & D_2 \tilde{x}^m \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ D_m \tilde{x}^1 & D_m \tilde{x}^2 & D_m \tilde{x}^m \end{pmatrix} \quad (14)$$

and  $J = \det(A)$ .

**Theorem**([37]): Assume that  $D_i T^i = 0$  is a conservation law of (2). Then under a similarity transformation of a symmetry  $\Gamma$  (6), there exist functions  $\tilde{T}^i$  such that the symmetry  $\Gamma$  is still a symmetry for the PDE  $\tilde{D}_i \tilde{T}^i$  and

$$\begin{pmatrix} \Gamma \tilde{T}^1 \\ \Gamma \tilde{T}^2 \\ \vdots \\ \Gamma \tilde{T}^m \end{pmatrix} = J(A^{-1})^T \begin{pmatrix} [T^1, \Gamma] \\ [T^2, \Gamma] \\ \vdots \\ [T^m, \Gamma] \end{pmatrix}. \quad (15)$$

If the conservation laws of the equation (6) are associated with the Lie symmetries of the equation in the sense of (11), then conservation laws  $D_i T_i = 0$  of (6) can be reduced  $\tilde{D}_i \tilde{T}^i = 0$  under the similarity transformations corresponding to  $\Gamma$  Lie symmetries [25].

Therefore, generalization can be clearly made. If  $s$  th order equation (cf. Eq. (6)) has a non-trivial conserved form and this conserved form is associated with Lie symmetries (for the  $m$  number of reductions where  $m$  is the number of independent variables of (6)) then the equation can be reduced to a  $(s - 1)$  th ordinary differential equation (ODE) [37].

### 3. Recapitulation of auxiliary equation method

The principal steps of auxiliary equation method are summarized in this section [38]. Suppose that a nonlinear evolution equation is expressed as

$$\mathfrak{K}(u, u_x, u_t, u_{xx}, u_{tt}, \dots) = 0, \quad (16)$$

where  $\mathfrak{K}$  is a polynomial in  $u(x, t)$  and its partial derivatives involve the highest order derivatives and nonlinear terms. After algebraic operations, Eq. (16) is transformed into

an ODE with the transformation  $\xi = x - \mu t$

$$\mathfrak{D}(u, u', u'', \dots) = 0. \tag{17}$$

Suppose that the solution of Eq. (17) has the form

$$u(\xi) = S(\phi) = \sum_{j=0}^M n_j \phi(\zeta)^j, \tag{18}$$

where the integer  $M$  can be obtained by balancing procedure appearing in Eq. (17) and  $n_j (j = 0, 1, \dots, M)$  are constants that need to be determined. Here,  $\phi(\zeta)$  fulfills the following auxiliary ODE:

$$\left(\frac{d\phi}{d\zeta}\right)^2 = m_1 \phi(\zeta)^2 + m_2 \phi(\zeta)^4 + m_3 \phi(\zeta)^6, \tag{19}$$

where  $m_1, m_2, m_3$  are real parameters. Eq. (19) admits several types of solutions:

**Case 1.** For  $m_1 > 0$ ,  $\phi_1(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1 m_2 (\operatorname{sech}(\sqrt{m_1} \xi))^2}{m_2^2 - m_1 m_3 (1 + \epsilon \tanh(\sqrt{m_1} \xi))^2}}$ ,

**Case 2.** For  $m_1 > 0$ ,  $\phi_2(\zeta) = \sqrt{\frac{m_1 m_2 (\operatorname{csch}(\sqrt{m_1} \xi))^2}{m_2^2 - m_1 m_3 (1 + \epsilon \coth(\sqrt{m_1} \xi))^2}}$ ,

**Case 3.** For  $m_1 > 0, \Delta > 0$ ,  $\phi_3(\zeta) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{m_1}{\epsilon \sqrt{\Delta} \cosh(2 \sqrt{m_1} \xi) - m_2}}$ ,

**Case 4.** For  $m_1 < 0, \Delta > 0$ ,  $\phi_4(\zeta) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{m_1}{\epsilon \sqrt{\Delta} \cos(2 \sqrt{-m_1} \xi) - m_2}}$ ,

**Case 5.** For  $m_1 > 0, \Delta < 0$ ,  $\phi_5(\zeta) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{m_1}{\epsilon \sqrt{\Delta} \cos(2 \sqrt{-m_1} \xi) - m_2}}$ ,

**Case 6.** For  $m_1 < 0, m_3 > 0$ ,  $\phi_6(\zeta) = \sqrt{2} \sqrt{\frac{m_1}{\epsilon \sqrt{\Delta} \sin(2 \sqrt{-m_1} \xi) - m_2}}$ ,

**Case 7.** For  $m_1 > 0, m_3 > 0$ ,  $\phi_7(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1 (\operatorname{sech}(\sqrt{m_1} \xi))^2}{m_2^2 - 2 \epsilon \sqrt{m_1 m_3} \tanh(\sqrt{m_1} \xi)}}$ ,

**Case 8.** For  $m_1 < 0, m_3 > 0$ ,  $\phi_8(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1 (\sec(\sqrt{-m_1} \xi))^2}{m_2^2 + 2 \epsilon \sqrt{-m_1 m_3} \tan(\sqrt{-m_1} \xi)}}$ ,

**Case 9.** For  $m_1 > 0, m_3 > 0$ ,  $\phi_9(\zeta) = \sqrt{\frac{m_1 (\operatorname{csch}(\sqrt{m_1} \xi))^2}{m_2^2 + 2 \epsilon \sqrt{m_1 m_3} \coth(\sqrt{m_1} \xi)}}$ ,

**Case 10.** For  $m_1 < 0$ ,  $m_3 > 0$ ,  $\phi_{10}(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1 \csc(\sqrt{-m_1}\xi)}{m_2^2 + 2\epsilon\sqrt{-m_1}m_3 \tanh(\sqrt{-m_1}\xi)}}$ ,

**Case 11.** For  $m_1 > 0$ ,  $\Delta = 0$ ,  $\phi_{11}(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1(1+\epsilon \tanh(1/2\sqrt{m_1}\xi))}{m_2}}$ ,

**Case 12.** For  $m_1 > 0$ ,  $\Delta = 0$ ,  $\phi_{12}(\zeta) = \sqrt{-\frac{m_1(1+\epsilon \coth(1/2\sqrt{m_1}\xi))}{m_2}}$ ,

**Case 13.** For  $m_1 > 0$ ,  $\phi_{13}(\zeta) = 4 \sqrt{\frac{m_1 e^{2\epsilon\sqrt{m_1}\xi}}{(e^{2\epsilon\sqrt{m_1}\xi} - 4m_2)^2 - 64m_1m_3}}$ ,

**Case 14.** For  $m_1 > 0$ ,  $m_2 = 0$ ,  $\phi_{14}(\zeta) = 4 \sqrt{\frac{m_1 e^{2\epsilon\sqrt{m_1}\xi}}{1 - 64m_1m_3 e^{4\epsilon\sqrt{m_1}\xi}}}$ ,

where  $\Delta = m_2^2 - 4m_1m_3$  and  $\epsilon = \pm 1$ .

#### 4. Solutions of the Benjamin-Ono equation

The symmetry group of the Benjamin-Ono equation (1) will be generated by the vector field of the form

$$\Gamma = \tau(x, t, u) \frac{\partial}{\partial t} + \zeta(x, t, u) \frac{\partial}{\partial x} + \eta(x, t, u) \frac{\partial}{\partial u}. \quad (20)$$

We obtain an overdetermined system of linear PDEs implementing the fourth prolongation  $\Gamma^{[4]}$  to Eq. (1). Then, solving the obtained system, we get Lie point symmetries of (1) with the help of SADE (in Maple) [39]:

$$\Gamma_1 = \frac{\partial}{\partial x}, \quad (21)$$

$$\Gamma_2 = \frac{\partial}{\partial t},$$

$$\Gamma_3 = u \frac{\partial}{\partial u} - t \frac{\partial}{\partial t} - \frac{x}{2} \frac{\partial}{\partial x}.$$

It is shown by Kaplan et al. [40] that (1) accepts the following conserved vectors

$$\begin{aligned} T_1^t &= xu_t, \\ T_1^x &= 2\beta xuu_x - \beta u^2 - \gamma u_{xx} + \gamma xu_{xxx}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} T_2^t &= -u + tu_t, \\ T_2^x &= 2\beta tuu_x + \gamma tu_{xxx}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_3^t &= -xu + xtu_t, \\ T_3^x &= 2\beta txu_xu - \beta tu^2 - \gamma tu_{xx} + \gamma tuu_{xxx}, \end{aligned}$$

$$T_4^t = u_t,$$

$$T_4^x = 2\beta uu_x + \gamma u_{xxx},$$

with the corresponding multipliers

$$(\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4) = (x, t, xt, 1). \tag{23}$$

With the help of the double reduction theory, we compute the exact solutions of Eq. (1). If the following expression is satisfied

$$T^* = \Gamma \begin{pmatrix} T^t \\ T^x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} D_t \xi^t & D_x \xi^t \\ D_t \xi^x & D_x \xi^x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T^t \\ T^x \end{pmatrix} + (D_t \xi^t + D_x \xi^x) \begin{pmatrix} T^t \\ T^x \end{pmatrix} = 0, \tag{24}$$

then the Lie-Bäcklund symmetry generator  $\Gamma$  is associated with a conserved vector  $T$  of Eq. (1).

**4.1 A double reduction of (1) by  $\langle \Gamma_1, \Gamma_2 \rangle$**

We now show that  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  are associated with  $T_4$ . We obtain

$$\begin{pmatrix} T_4^{*t} \\ T_4^{*x} \end{pmatrix} = \Gamma_1^{[3]} \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} + (0) \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} \tag{25}$$

from (24). Here  $\Gamma_1^{[3]} = \frac{\partial}{\partial x}$ . (25) shows that

$$T_4^{*t} = 0, T_4^{*x} = 0.$$

Thus,  $\Gamma_1$  is associated with  $T_4$  [35].

Similarly for  $\Gamma_2$ , we obtain

$$\begin{pmatrix} T_4^{*t} \\ T_4^{*x} \end{pmatrix} = \Gamma_2^{[3]} \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} + (0) \begin{pmatrix} T_2^t \\ T_2^x \end{pmatrix}, \tag{26}$$

where  $\Gamma_2^{[3]} = \frac{\partial}{\partial t}$ . (26) shows that

$$T_4^{*t} = 0, T_4^{*x} = 0.$$

Thus,  $\Gamma_2$  is associated with  $T_4$  in the sense of Kara and Mahomed’s definition [35].

We investigate a linear combination of  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ :

$$\Gamma = \alpha \Gamma_1 + \Gamma_2 = \alpha \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t}, \tag{27}$$

and this generator is then transformed into its canonical form  $Y = \frac{\partial}{\partial s}$  where we suppose that  $Y$  has the following form

$$Y = \frac{\partial}{\partial s} + 0 \frac{\partial}{\partial r} + 0 \frac{\partial}{\partial \omega}. \tag{28}$$

Thus, we get

$$\frac{dx}{\alpha} = \frac{dt}{1} = \frac{du}{0} = \frac{ds}{1} = \frac{dr}{0} = \frac{d\omega}{0}. \quad (29)$$

The invariants of (27) from (29) are given by

$$\begin{cases} \frac{dt}{1} = \frac{dx}{\alpha}, \frac{dt}{1} = \frac{ds}{1}, \\ \frac{d\omega}{0}, \frac{du}{0}, \frac{dr}{0}, \end{cases} \quad (30)$$

and

$$b_1 = \alpha t - x, b_2 = s - t, b_3 = r, b_4 = \omega, b_5 = u. \quad (31)$$

By choosing  $b_1 = b_3$ ,  $b_2 = 0$ ,  $b_4 = b_5$ , we obtain the canonical coordinates

$$r = \alpha t - x, s = t, \omega = u, \quad (32)$$

where  $w = w(r)$ . The inverse canonical coordinates are presented below

$$x = \alpha s - r, t = s, u = \omega. \quad (33)$$

The matrices  $A$  and  $A^{-1}$  can be computed using the canonical coordinates above

$$A = \begin{pmatrix} D_r t & D_r x \\ D_s t & D_s x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & \alpha \end{pmatrix}$$

and

$$(A^{-1})^T = \begin{pmatrix} D_t r & D_x r \\ D_t s & D_x s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

where  $J = \det A = 1$ . The reduced conserved form is given by

$$\begin{pmatrix} T_4^r \\ T_4^s \end{pmatrix} = J(A^{-1})^T \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_4^t \\ T_4^x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha T_4^t - T_4^x \\ T_4^x \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Substituting (32) and the partial derivatives of  $u$ , into (34), we get

$$\begin{aligned} T_4^r &= \alpha^2 \omega_r + 2\beta w \omega_r + \gamma \omega_{rrr}, \\ T_4^s &= -2\beta w \omega_r - \gamma \omega_{rrr}, \end{aligned} \quad (35)$$

where the reduced conserved form (35) satisfies

$$D_r T_4^r + D_s T_4^s = 0. \quad (36)$$

The reduced form (36) also satisfies  $D_r T_4^r = 0$ . This yields

$$\alpha^2 \omega_r + 2\beta w \omega_r + \gamma \omega_{rrr} = k_1. \quad (37)$$

**4.2. Application of the auxiliary equation method**

We seek solutions of (37) by the auxiliary equation method while setting the constant  $k_1$  to zero. Balancing  $w_{rrr}$  and  $w w_r$  in Eq.(37), we have  $M = 2$  and then proceeded as

$$w(r) = n_0 + n_1\phi(r) + n_2\phi(r)^2, \tag{38}$$

with  $n_0, n_1$  and  $n_2$  which are constants need to be determined. Substituting Eq. (38) into Eq. (37) and equating the coefficients  $\phi^j(r)$  for  $(j = 0,1,2, \dots, M)$  to zero, a system of algebraic equations was obtained. We recovered solutions for the obtained system as

$$\left\{ m_2 = -\frac{\beta n_2}{6\gamma}, m_3 = 0, n_0 = -\frac{4\gamma m_1 + \alpha^2}{2\beta}, n_1 = 0, \right\}. \tag{39}$$

With the help of inverse canonical coordinates, the solutions of Eq. (1) are obtained as follows when  $m_1 > 0$

$$u_1(x, t) = -\frac{\alpha^2 + 4\gamma m_1}{2\beta} + 6 \frac{m_1 \gamma \left( \operatorname{sech}(\sqrt{m_1}(\alpha t - x)) \right)^2}{\beta}, \tag{40}$$

$$u_2(x, t) = -\frac{\alpha^2 + 4\gamma m_1}{2\beta} - 6 \frac{m_1 \gamma \left( \operatorname{csch}(\sqrt{m_1}(\alpha t - x)) \right)^2}{\beta}, \tag{41}$$

$$u_3(x, t) = -\frac{\alpha^2 + 4\gamma m_1}{2\beta} + 2 n_2 m_1 \left( \frac{\epsilon}{\sqrt{36}} \sqrt{\frac{\beta^2 n_2^2}{\gamma^2}} \cosh(2 \sqrt{m_1}(\alpha t - x)) + \frac{\beta n_2}{6\gamma} \right)^{-1}, \tag{42}$$

$$u_4(x, t) = -\frac{\alpha^2 + 4\gamma m_1}{2\beta} + 16 n_2 m_1 e^{2\epsilon \sqrt{m_1}(\alpha t - x)} \left( e^{2\epsilon \sqrt{m_1}(\alpha t - x)} + 2 \frac{\beta n_2}{3\gamma} \right)^{-2}, \tag{43}$$

and when  $m_1 < 0$

$$u_5(x, t) = -\frac{4\gamma m_1 + \alpha^2}{2\beta} + 2 n_2 m_1 \left( \frac{\epsilon}{\sqrt{36}} \sqrt{\frac{\beta^2 n_2^2}{\gamma^2}} \cos(2 \sqrt{-m_1}(\alpha t - x)) + \frac{\beta n_2}{6\gamma} \right)^{-1}, \tag{44}$$

$$u_6(x, t) = -\frac{4\gamma m_1 + \alpha^2}{2\beta} + 2 n_2 m_1 \left( \frac{\epsilon}{\sqrt{36}} \sqrt{\frac{\beta^2 n_2^2}{\gamma^2}} \sin(2 \sqrt{-m_1}(\alpha t - x)) + \frac{\beta n_2}{6\gamma} \right)^{-1}. \tag{45}$$

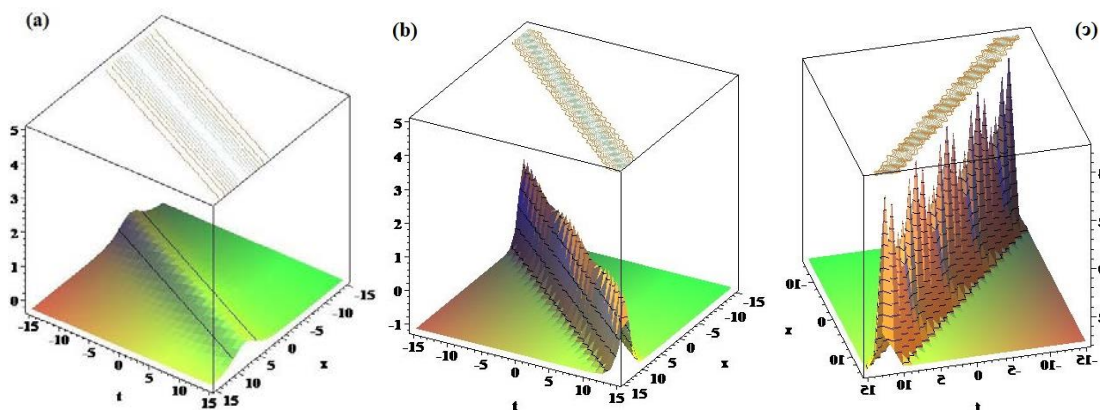


Figure 1. Profile of solution (40) where  $\gamma = 1, \beta = 1.2$  with (a)  $\alpha = 0.5, m_1 = 0.1$ , (b)  $\alpha = 0.9, m_1 = 0.5$  and (c)  $\alpha = 1.2, m_1 = 1.5$ .



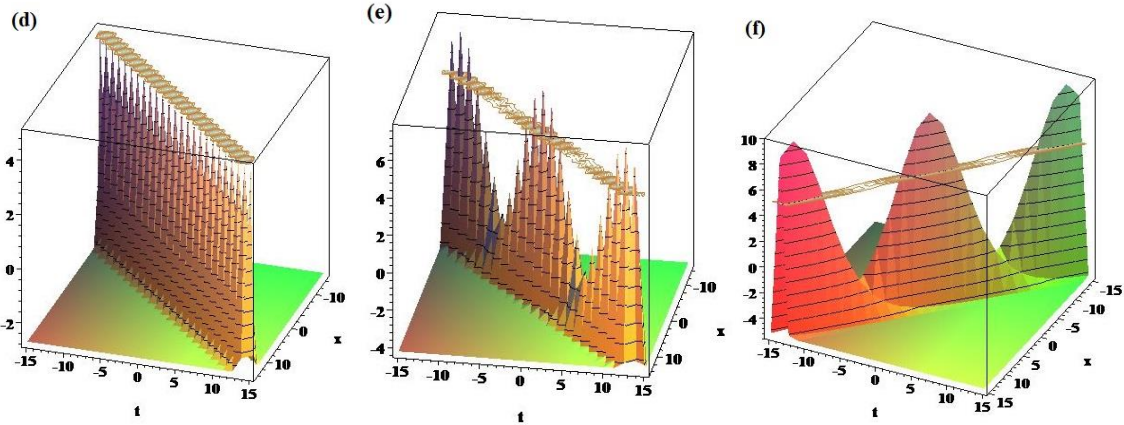


Figure 2. Profile of solution (40) where  $\gamma = 1, \beta = 2$  with (d)  $\alpha = 1, m_1 = 2.5$ , (e)  $\alpha = -1.1, m_1 = 5$  and (f)  $\alpha = 1.1, m_1 = 4$ .

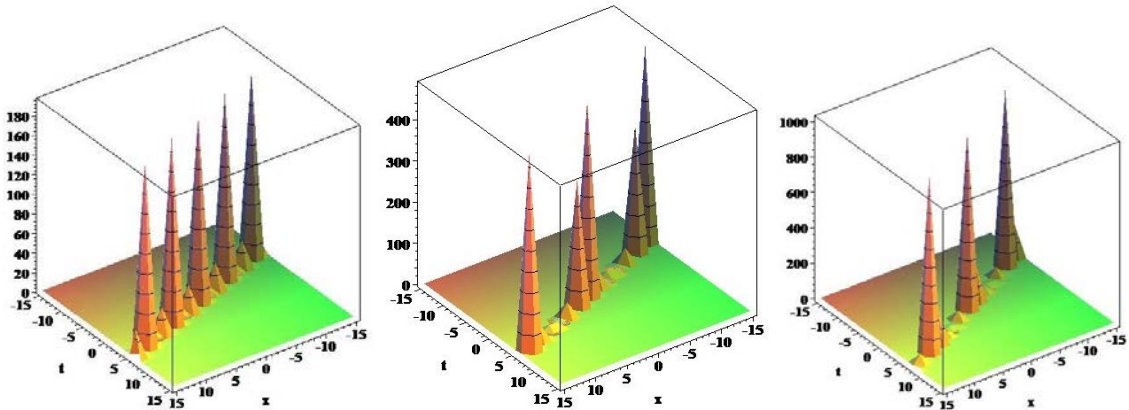


Figure 3. Profile of solution (43) where  $\gamma = 2, \beta = -2, \epsilon = -1, n_2 = 1.2$  with  $\{\alpha = 2.5, m_1 = .4\}$ ,  $\{\alpha = 2.2, m_1 = 1\}$  and  $\{\alpha = 1.8, m_1 = 2.1\}$ , respectively.

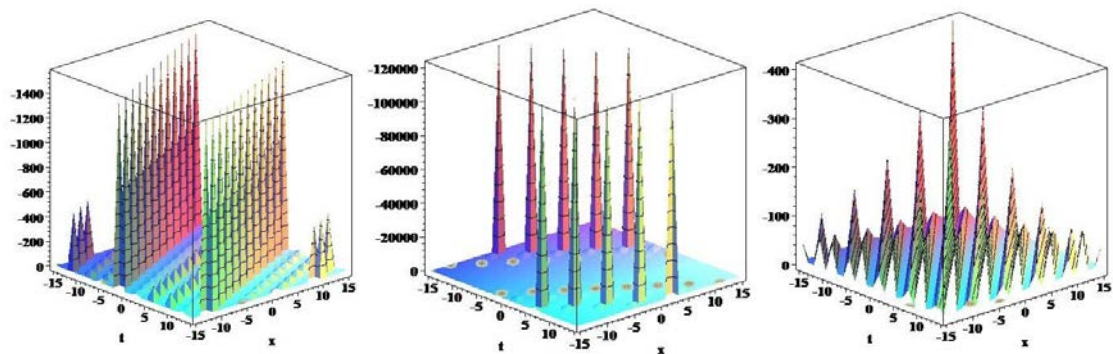


Figure 4. Profile of solution (44) where  $\gamma = 1, \beta = 1, \epsilon = 1, n_2 = 0.6$  with  $\{\alpha = -2, m_1 = -0.2\}$ ,  $\{\alpha = 1.5, m_1 = -0.5\}$  and  $\{\alpha = 1.5, m_1 = -1\}$ , respectively.

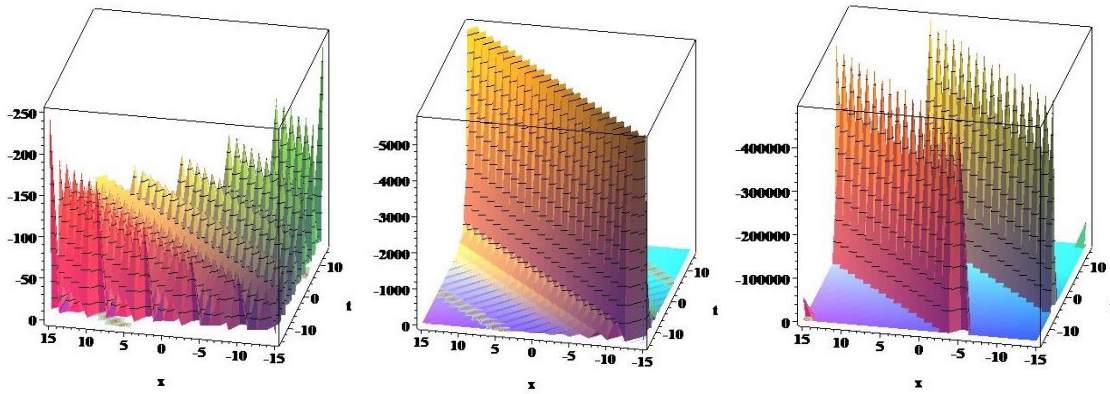


Figure 5. Profile of solution (44) where  $\gamma = 1, \beta = 1, \epsilon = 1, n_2 = 0.6, \alpha = 1$  with  $m_1 = -1, m_1 = -1.5$  and  $m_1 = -2$ , respectively.

**Remark 1** The accuracy of all the solutions obtained was examined by placing them in their original equations using Maple.

## 6. Discussions

This work provides a new way of constructing various exact solutions for PDEs by establishing a relationship of the current symmetry with the conserved vectors of the equation. In order to find the solutions of the reduced equation obtained as a result of double reduction theory which has been applied after establishing the conserved vectors association with the Lie symmetries, the auxiliary equation method, which is an effective method, was used. We have achieved various traveling wave solutions including trigonometric, hyperbolic, and exponential solutions. In Figs. 1-5, a few graphic representations are given by giving special values to the parameters in the solutions obtained and the behavior caused by small changes in parameters is shown in 3D graphics. Figs. 1 and 2 represent solitary wave solution, Fig. 3 represent hyperbolic function solution, and Figs. 4-5 demonstrate periodic wave solutions which are traveling wave solutions that repeat its values in regular intervals or periods.

## 5. Concluding remarks

In this work, we considered Benjamin-Ono equation and we used the double reduction theory and the auxiliary equation method to investigate underlying equation. Double reduction theory is a powerful mathematical tool for obtaining reduced forms and exact solutions of partial differential equations or systems. This theory provides not only transformations that provide traveling wave solutions, but also a systematic way of finding other types of transformations. These transformations reduce a nonlinear system of  $q$ th-order PDEs with  $n$  independent and  $m$  dependent variables to a nonlinear system of  $(q - 1)$ th-order ODEs provided that in every reduction at least one symmetry is associated with a nontrivial conserved vector; otherwise, reduction is not possible. The reduced ODE can be solved analytically or numerically to obtain exact or approximate solutions. Interestingly, the transformations that give traveling wave solutions can sometimes give more than one reduced form and the simple one can be used to find the exact solution [41]. Using the association between Lie point symmetry generators and conservation law of Benjamin-Ono equation, we obtained a reduction in the number of both orders and variables of the underlying equation. Therefore, we reduced the number

of variables from two to one and the order of the equation from four to three, at the same time. The application of the double reduction method, which is the main purpose of this study, has been successfully completed. To obtain solutions of the reduced equation, we have successfully applied auxiliary equation method. These solutions include a periodic, parabolic, and exponential solutions confirming the effectiveness of the method. When some of the solutions obtained are compared with the studies in the literature and when parameters are given arbitrary values in works in which used different methods, it can be observed that solutions with similar form are obtained [29]. According to our best knowledge, the remaining solutions are new. The physical properties of some obtained results have been illustrated using suitable parameter values in Figure. 1 – 5. We hope that the results obtained will be used for important physical practices and guide new research.

## References

- [1] Ablowitz, M.J., Kaup, D.J., Newell, A.C. ve Segur, H., Method for solving the sine-Gordon equation, **Physical Review Letters**, 30, 25, 1262, (1973).
- [2] Cahn, J.W., ve Hilliard, J.E., Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, **The Journal of chemical physics**, 28,2, 258-267, (1958).
- [3] Temam, R., **Navier-Stokes Equations, Theory and Numerical Analysis**, North-Holland, Amsterdam, (1979).
- [4] Lee, S.T. ve Brockenbrough, J.R., A new approximate analytic solution for finite-conductivity vertical fractures, **SPE Formation Evaluation**, 1,01, 75–88, (1986).
- [5] Durur, H., Different types analytic solutions of the (1+ 1)-dimensional resonant nonlinear Schrödinger's equation using (G'/G)-expansion method, **Modern Physics Letters B**, 34, 03, 2050036, (2020).
- [6] Chen, C.J. ve Chen, H.C., Finite analytic numerical method for unsteady two-dimensional Navier-Stokes equations, **Journal of Computational Physics**, 53, 209–226, (1984).
- [7] Ahmad, H., Khan, T.A., Durur, H., Ismail, G.M., ve Yokus, A., Analytic approximate solutions of diffusion equations arising in oil pollution, **Journal of Ocean Engineering and Science**, (2020).
- [8] Yokus, A., Durur, H., Ahmad, H., ve Yao, S.W., Construction of Different Types Analytic Solutions for the Zhiber-Shabat Equation, **Mathematics**, 8, 6, 908, (2020).
- [9] Yokus, A., Durur, H., ve Ahmad, H., Hyperbolic type solutions for the couple Boiti-Leon-Pempinelli system, **Facta Universitatis, Series: Mathematics and Informatics**, 35, 2, 523-531, (2020).
- [10] Morales-Delgado, V.F., Gómez-Aguilar, J.F., Yépez-Martínez, H., Baleanu, D., Escobar-Jimenez, R.F. ve Olivares-Peregrino, V.H., Laplace homotopy analysis method for solving linear partial differential equations using a fractional derivative with and without kernel singular, **Advances in Difference Equations**, 2016, 164, (2016).
- [11] Gao, W., Senel, M., Yel, G., Baskonus, H.M., ve Senel, B., New complex wave patterns to the electrical transmission line model arising in network system, **AIMS Math**, 5, 3, 1881-1892, (2020).

- [12] Yokuş, A., Durur, H., Abro, K.A., ve Kaya, D., Role of Gilson–Pickering equation for the different types of soliton solutions: a nonlinear analysis, **The European Physical Journal Plus**, 135, 8, 1-19, (2020).
- [13] Younis, M., Optical solitons in (n+1) dimensions with Kerr and power law nonlinearities, **Modern Physics Letters B**, 31,15, 1750186, (2017).
- [14] Yokus, A., On the exact and numerical solutions to the FitzHugh–Nagumo equation, **International Journal of Modern Physics B**, 2050149, (2020).
- [15] Durur, H., Ilhan, E., ve Bulut, H., Novel Complex Wave Solutions of the (2+ 1)-Dimensional Hyperbolic Nonlinear Schrödinger Equation, **Fractal and Fractional**, 4, 3, 41, (2020).
- [16] Osman, M.S., Rezazadeh, H., Eslami, M., Neirameh, A. ve Mirzazadeh, M., Analytical study of solitons to Benjamin-Bona-Mahony-Peregrine equation with power law nonlinearity by using three methods, **University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin-Series A-Applied Mathematics and Physics**, 80, 4, 267-278, (2018).
- [17] Durur, H., Tasbozan, O., ve Kurt, A., New Analytical Solutions of Conformable Time Fractional Bad and Good Modified Boussinesq Equations, **Applied Mathematics and Nonlinear Sciences**, 5, 1, 447-454, (2020).
- [18] Biswas, A., Yıldırım, Y., Yaşar, E., Zhou, Q., Moshokoa, S.P. ve Belic, M., Optical soliton solutions to Fokas-lenells equation using some different methods, **Optik**, 173, 21-31, (2018).
- [19] Durur, H., ve Yokuş, A., Analytical solutions of Kolmogorov–Petrovskii–Piskunov equation, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 22, 2, 628-636, (2020).
- [20] Durur, H., Kurt, A., ve Tasbozan, O., New Travelling Wave Solutions for KdV6 Equation Using Sub Equation Method, **Applied Mathematics and Nonlinear Sciences**, 5, 1, 455-460, (2020).
- [21] Hosseini, K., Seadawy, A.R., Mirzazadeh, M., Eslami, M., Radmehr, S., ve Baleanu, D., Multiwave, multicomplexiton, and positive multicomplexiton solutions to a (3+ 1)-dimensional generalized breaking soliton equation, **Alexandria Engineering Journal**, (2020).
- [22] Durur, H., ve Yokuş, A., Vakhnenko-Parkes Denkleminin Hiperbolik Tipte Yürüyen Dalga Çözümü, **Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 13, 2, 550-556, (2020).
- [23] Sağlam Özkan, Y., Yaşar, E., ve Seadawy, A.R., A third-order nonlinear Schrödinger equation: the exact solutions, group-invariant solutions and conservation laws, **Journal of Taibah University for Science**, 14, 1, 585-597, (2020).
- [24] Hereman, W., Banerjee, P.P., Korpel, A., Assanto, G., Van Immerzele, A. ve Meerpoel, A., Exact solitary wave solutions of nonlinear evolution and wave equations using a direct algebraic method, **Journal of Physics A: Mathematical and General**, 19, 5, 607, (1986).
- [25] Korpel, A. ve Banerjee, P.P., A heuristic guide to nonlinear dispersive wave equations and soliton-type solutions, **Proceedings of the IEEE**, 72, 9, 1109-1130, (1984).
- [26] Lai, H. ve Ma, C., The lattice Boltzmann model for the second-order Benjamin-Ono equations, **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, 2010, 04, P04011, (2010).

- [27] Yan, Z.Y., New families of solitons with compact support for Boussinesq-like  $B(m, n)$  equations with fully nonlinear dispersion, **Chaos Solitons Fractals**, 14, 1151-1158, (2002).
- [28] Fu, Z.T., Liu, S.K., Liu, S.D. ve Zhao, Q., The JEFÉ method and periodic solutions of two kinds of nonlinear wave equations, **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, 8, 67-75, (2003).
- [29] Xu, Z.H., Xian, D.Q. ve Chen, H.L., New periodic solitary-wave solutions for the Benjamin-Ono equation, **Applied Mathematics and Computation**, 215, 4439-4442 (2010).
- [30] Taghizadeh, N., Mirzazadeh, M. ve Farahrooz, F., Exact soliton solutions for second-order Benjamin-Ono equation, **Applications and Applied Mathematics**, 6, 384-395 (2011).
- [31] Zhen, W., De-Sheng, L., Hui-Fang, L. ve Hong-Qing, Z., A method for constructing exact solutions and application to Benjamin-Ono equation, **Chinese Physics**, 14, 11, 2158, (2005).
- [32] Bessel-Hagen, E., Über die erhaltungssätze der elektrodynamik, **Mathematische Annalen**, 84, 3-4, 258-276, (1921).
- [33] Ibragimov, N.H., **CRC handbook of Lie group analysis of differential equations (Vol. 3)**, CRC press, (1995).
- [34] Kara, A.H. ve Mahomed, F.M., Action of Lie-Bäcklund symmetries on conservation laws, **Modern Group Analysis**, 7, (1997).
- [35] Kara, A.H. ve Mahomed, F.M., Relationship between Symmetries and Conservation Laws, **International Journal of Theoretical Physics**, 39, 1, 23-40, (2000).
- [36] Steeb, W.H. ve Strampp, W., Diffusion equations and Lie and Lie-Bäcklund transformation groups, **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, 114, 1-3, 95-99, (1982).
- [37] Bokhari, A.H., Al-Dweik, A.Y., Zaman, F.D., Kara, A.H. ve Mahomed, F.M., Generalization of the double reduction theory. **Nonlinear Analysis: Real World Applications**, 11, 5, 3763-3769, (2010).
- [38] Sabi'u, J., Rezazadeh, H., Tariq, H. ve Bekir, A., Optical solitons for the two forms of Biswas-Arshed equation, **Modern Physics Letters B**, 33, 25, 1950308, (2019).
- [39] Rocha Filho, T.M. ve Figueiredo, A., [SADE] a Maple package for the symmetry analysis of differential equations, **Computer Physics Communications**, 182, 2, 467-476, (2011).
- [40] Kaplan, M., San, S. ve Bekir, A., On the exact solutions and conservation laws to the Benjamin-Ono equation, **Journal of Applied Analysis and Computation**, 8, 1, 1-9, (2018).
- [41] Naz, R., Ali, Z., ve Naeem, I., Reductions and new exact solutions of ZK, Gardner KP, and modified KP equations via generalized double reduction theorem. **In Abstract and Applied Analysis**, 2013, Hindawi, (2013).

# Bir dizel gemi jeneratörünün operasyonel modal analizi

Adil YÜCEL\*

*İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Gümüşsuyu Kampüsü, İstanbul*

*Geliş Tarihi (Received Date): 02.06.2020*

*Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.07.2020*

## Öz

*Bu çalışmada, özellikle ikaz kuvvetlerinin belli olmadığı durumlarda, yapıların, çalışma şartlarında modal karakteristiklerinin elde edilmesi amacıyla geliştirilmiş bir deneysel modal analiz yöntemi olan Operasyonel Modal Analiz (OMA) yönteminin bir dizel gemi jeneratör seti üzerinde uygulanması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, modal analiz yapılan jeneratör setinin, kaidelerinden sökülmeden ve herhangi bir ikaz vermeden, çalışma esnasında titreşim zaman veri setleri kaydedilmiş ve güç spektral yoğunlukların tekil değerlere ayrıştırılması yöntemi ile harmonikler ve doğal frekans değerleri elde edilmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** *Operasyonel modal analiz, jeneratör titreşimleri, gemi titreşimleri.*

## Operational modal analysis of a marine diesel genset

### Abstract

*In this study, one of the experimental modal analysis methods called Operational Modal Analysis (OMA) which is conducted in order to obtain modal characteristics of a running system when the excitation forces are unknown and the system is in ambient conditions, has been applied on a marine diesel generator set. In the study, the vibration time datasets have been recorded without detaching the genset from the foundations in ambient conditions and the modal frequencies with harmonics have been obtained using the method of singular values decomposition of power spectral densities.*

**Keywords:** *Operational modal analysis, genset vibrations, ship vibrations.*

\*Adil YÜCEL, adil.yucel@itu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-2384-2473>

## 1. Giriş

Günümüzdeki gemiler, içerisinde birçok mekanik ve elektronik ekipman bulunduran kompleks yapılardır. Teknolojinin gelişmesiyle yapılan çalışmalar artmış, bu çalışmalar gemi sektöründe de etkilerini göstermiştir. Deniz taşımacılığına günden güne artan talep, gemi inşaatı ve gemi makinaları sektörünü pozitif yönde ivmelenen bir rekabet alanı haline getirmiştir. Bu talebin karşılanması için yapılan yeni tasarımlarda gemiler giderek hızlandırılmakta, hafifletilmekte ve boyutları büyütülmektedir. Bu tasarımların gemide emniyet ve konfor kriterlerinin gözetilerek oluşturulmasında, titreşim ve akustik analizler büyük önem arz etmektedir. Gemilerde titreşimin iç ve dış kaynaklar olmak üzere iki temel unsuru vardır. Ana makina, jeneratörler, pervane şaftı vb. gibi unsurlar iç kaynaklara örnek olarak verilebilirken dalga, rüzgâr, akıntı veya gemideki dengesiz yükleme durumları dış kaynaklara örnek verilebilir. İstenmeyen bu titreşimler, gemilerde büyük hasarlara neden olabilmektedir. Yolcu ve personelin seyahat kalitesi ve güvenliği ile çalışan ekipmanların performansı, oluşan titreşimlerden oldukça etkilenmektedir. Ağır yıkıcı sonuçlara dahi sebep olabilen titreşim problemi, gemide tasarım aşamasında öncelik verilmesi gereken konulardan biridir [1]. Bu çalışmada, yerel titreşim kaynaklarının en önemlilerinden biri olan gemi jeneratörlerinin, işletme şartlarında yapılan ve “Operasyonel Modal Analiz (OMA)” olarak adlandırılan modal analiz yöntemi ile doğal frekans ve mod şekillerinin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, analizin yapılacağı mekanik sistemin kaidelerinden sökülmeden ve dışarıdan bir ikaz vermeden çalışma şartlarında efektif olarak modal karakteristiklerinin belirlenebileceği gösterilmiştir. Aşağıda verilen literatür taramasında genel olarak jeneratörlerin dinamiği ve operasyonel modal analizi ile ilgili birtakım çalışmalardan bahsedilmiştir.

H. Clarke ve arkadaşları, operasyonel modal analiz yöntemini (OMA) alternatör setlerinin titreşim karakteristiklerinin belirlenmesinde etkili bir yöntem olarak kullanmışlardır. Ölçümler, çalışma ortamı esnasındaki ikaz şartlarında elde edilmiştir. Özellikle kalkma ve durma esnasında alınan kısa zaman datası, mod şekillerinin belirlenmesi açısından en önemli veriyi sağlamıştır. Çalışmada 5 Hz ile 180 Hz arasında birçok rijit cisim modu ve elastik modlar tespit edilmiştir. Çalışılan alternatör setleri arasında yüksek düzeyde korelasyon gözlemlenmiştir [2]. B. Peeters ve G. De Roeck, çalışmalarında, referans sensörlerinin önceden sistem tanımlama adımıyla bulunmasını esas alan ve yeni bir olasılıksal altuzay tanımlama yaklaşımı adımı olan “yeni alınan çıktıların yatay uzayının eski alınan referans çıktılarının yatay uzayının üzerine izdüşümünü almak” prensibini irdemişlerdir. Ayrıca çalışma şartlarında yapılan testlerde tipik olarak görülen “tüm serbestlik derecelerinden aynı anda ölçüm alınamama fakat üstüste çakışan referans sensörleri ile parçalı halde ölçüm alınabilmesi” prensibinden de bahsedilmiştir. Bu referans sensörlerinin özellikle global mod şekillerinin elde edilmesi için gerekli olduğu üzerinde durulmuştur [3]. Y. Yang ve S. Nagarajaiah, kör kaynak ayrıştırma tabanlı yöntemlerin salt çıktı temelli modal analizler için çok etkin ve güçlü olduğunu göstermişlerdir. Günümüzde varolan kör kaynak ayrıştırma tabanlı yöntemlerin ölçüm için en az aktif mod sayısı kadar sensör gerektirdiği bilinmektedir. Bu çalışmada, yeni bir kör kaynak ayrıştırma tabanlı yöntem olan ve “ayrık bileşen analizi” adı verilen bir modal analiz algoritması önerilmektedir. Bu analiz yönteminde, aktif mod sayısından oldukça düşük sayıda sensör kullanılmakta olup yöntemin sınırlı sayıda sensör ile yapılabilen çok güvenilir, basit ve etkin bir salt çıktı temelli modal analiz olduğu ortaya konulmuştur [4]. R. Brincker ve arkadaşları, özellikle ikaz sisteminin bilinmediği durumlardaki modal parametrelerin tahmin edilmesinin gerektiği zamanlarda kullanılmak üzere frekans



bazında yeni bir modal tanımlama tekniği sunmaktadırlar. Sunulan teknik, klasik yöntem olan “modal parametrelerin tepe noktalarından elde edilmesi” yöntemine çok benzerdir. Ancak, cevap spektrumları, spektral yoğunluk fonksiyonu matrisinin ayrıştırılması yöntemiyle herbiri ayrı bir moda karşılık gelecek şekilde bir dizi tek serbestlik dereceli sisteme ayrılabilir. Bu ayrıştırma tekniği ile sinyalde yüksek gürültü kirliliği olsa bile birbirine yakın modlar yüksek hassasiyet ile elde edilebilir. Ayrıca bu yöntem, cevap sinyali içindeki harmonik bileşenleri bariz bir şekilde gösterebilmektedir [5]. R. Brincker, çalışmasında, operasyonel modal analiz yapmak isteyen araştırmacılar için bir kaynak oluşturması amacıyla operasyonel modal analizin belli başlı bileşenlerine genel bir bakış sunmuştur. Çalışma, genel olarak rastgele titreşim cevabı modellemesi ile Fourier serileri, Fourier integrali, Laplace dönüşümü ve Z-dönüşümü gibi operasyonel modal analiz dönüşümlerine yer vermiştir. Ayrıca çalışmada, rastgele titreşim cevabı spektral yoğunluk matrisi ile beyaz gürültü altında korelasyon fonksiyonu ve spektral yoğunluk matrisinin teorik çözümlerine yer verilmiştir. Bunun yanında deneysel çalışmalar için birtakım önemli öneriler ve çokça kullanılan sinyal işleme teknikleri üzerinde durulmuş olup birtakım zaman kümesi ve frekans kümesi tanımlama teknikleri ile ilgili çeşitli algoritmalar sunularak mod şekli ölçeklendirme ve mod şekli genişletme konuları irdelenmiştir [6]. J. Grosel ve arkadaşları, çeşitli mühendislik yapıları bazında, klasik modal analiz ile operasyonel modal analiz yöntemlerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada, çeşitli mühendislik yapıları üzerinde uygulanan titreşim ölçümlerinin sonuçları farklı birtakım veri işleme teknikleri ile beraber sunulmuştur. Titreşim ölçümleri, kendi çalışmamızda olduğu gibi Brüel & Kjørn firması tarafından üretilmiş olan çok kanallı PULSE ölçüm ve analiz sistemiyle gerçekleştirilmiştir [7]. E. P. Carden ve M. Lindblad, elektrik motoru ile sürülen bir pistonlu kompresör, dizel motor ile sürülen bir su pompası ve bir gemi itici sistemi üzerinde burulma modlarının tespiti için uygulanan bir operasyonel modal analiz çalışması gerçekleştirmişlerdir. Rotor sistemlerinde, eğilme modlarının tersine burulma modlarının hıza bağlı olmadığı görülmüştür. Bunun sebebinin, burulma modlarının farklı yüklenme durumlarında farklı biçimlerde olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [8]. J. Johansson ve arkadaşları, çalışmalarında, 2 kutuplu dönen makinalar üzerinde birtakım operasyonel modal analizler sunmaktadırlar. Analiz frekans aralığı 50 ile 100 Hz arası olarak belirlenmiş olup, dengelenmemiş yüklerin ve elektromanyetik kuvvetlerin, stator üzerinde yüksek titreşim genlikleri ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir. Çalışmada, biri “Eğri Uydurulmuş Frekans Kümesi Ayrıklaştırması”, diğeri ise “Olasılıksal Altuzay Sistem Tanımlama” yöntemi olmak üzere iki analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar aynı zamanda klasik modal analiz yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve sonuçlar irdelenmiştir [9]. E. P. Carden, çalışmasında, bir açık deniz platformu üzerine yerleştirilmiş dizel jeneratörün çeşitli bileşenleri üzerinde oluşan hasar ve çatlakları incelemiştir. İncelenen dizel jeneratör, yanyana monte edilmiş birbiri ile aynı boyutlara sahip 5 adet yapıdan bir tanesini oluşturuyordu. Çatlakların oluştuğu birim en yüksek titreşimin olduğu birimdi. Çalışmada, birimlerin hizalamalarının iyileştirilmesi, kaidelerin güçlendirilmesi ve hasarlı noktaların tamiri gibi işlemlerin hiçbirinin hasarların tekrar oluşmasına engel olmadığı gösterilmiştir. Ölçümler işletme şartlarında alınmış olup elde edilen zaman datası üzerinde operasyonel modal analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları irdelendiğinde, problemin yapıların farklılıklarından değil alternatör içindeki yapısal bir kusurdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [10]. J. Bednarski öncelikle operasyonel modal analiz metodunda, ikazın rastgele olduğu kabulünü yaparak işe başlamıştır. Fakat bu kabulün, operasyonel modal analizle (OMA) elde edilen modal modelin doğruluğunu kötü yönde etkileyen ve ikazın dönen bileşenlerden geldiği birtakım endüstriyel makinalarda geçerli olmadığı da belirtilmiştir. Bu yüzden bu



problemin aşılmasını sağlayan tekniklerin elde edilmesi büyük önem arz etmektedir. Çalışmada, bu tekniklerden biri olan OMAX metodunun, mekanik yapıların operasyonel şartlarda incelenmesinde günümüzde sıklıkla kullanılan bir metod olduğu belirtilmektedir. Çalışma genel olarak klasik operasyonel modal analiz (OMA) ile OMAX yönteminin karşılaştırılmasını içermektedir [11].

## 2. Amaç ve kapsam

Bilindiği üzere, “Çalışma Şartlarında Modal Analiz” olarak da adlandırılan “Operasyonel Modal Analiz (OMA)”, ikaz durumunun veya ikaz kuvvetlerinin bilinmediği şartlarda makina çalışırken veya bir dış ikaz altındayken toplanan titreşim zaman verisi yardımıyla yapılan deneysel bir modal analiz yöntemidir. Bulduğu kaideden veya ortamdan sökülmeden varolan ikaz şartlarında yapılan bu analiz yöntemi ile klasik modal analiz yönteminde olduğu gibi yapının tüm modal parametreleri (doğal frekansları, mod şekilleri ve sönüm oranları) elde edilebilir. Ancak jeneratör, pompa, pervane vb. gibi dönen bileşenler içeren sistemlerin analiz sonuçlarında “harmonikler” adı verilen bileşenler de ortaya çıkar. Operasyonel modal analiz sonuçlarını elde ederken mevcut veriyi bu harmoniklerden ayırtmaya gerek duyulmaktadır. Bunun için ya analiz sırasında incelenen yapının dönen bileşenlerinin durdurulması ya da ona uygun bir yazılım kullanılması gerekmektedir. Şekil 1’de bu çalışmada incelenen jeneratör setinin gemi makina dairesinin zeminine bağlanmış hali gösterilmektedir.



Şekil 1. Modal analizi yapılan gemi jeneratör seti.

Analizi yapılan gemi jeneratör seti, “Caterpillar C9Di” marka bir dizel gemi jeneratör setidir. Jeneratör seti, İstanbul/Tuzla tersaneler bölgesinde bulunan “ÇİNDEMİR” tersanesinde havuzlanmış “UĞUR DADAYLI” adlı geminin makina dairesinin zeminine bağlanmış durumdadır. Çalışmada kullanılan jeneratör setinin teknik özellikleri Tablo 1’de belirtilmiştir.

Tablo 1. Caterpillar dizel jeneratör setinin teknik özellikleri.

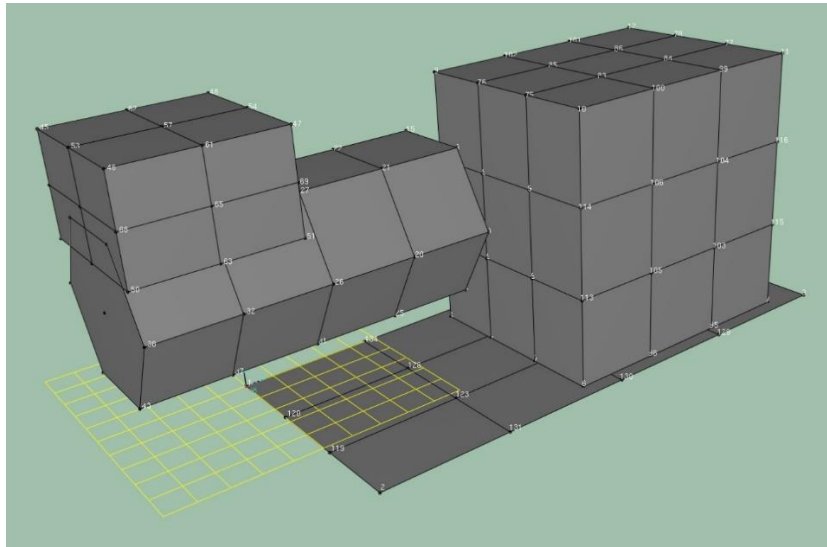
Özellik	Değer
Model	C9Di
Maksimum Güç	375 BG
Minimum Güç	275 BG
Maksimum Tork	1667 Nm (1400 rpm)
Silindir Sayısı	6 (sıralı)
Nominal Devir Sayısı	1800 rpm

### 3. Modal analiz

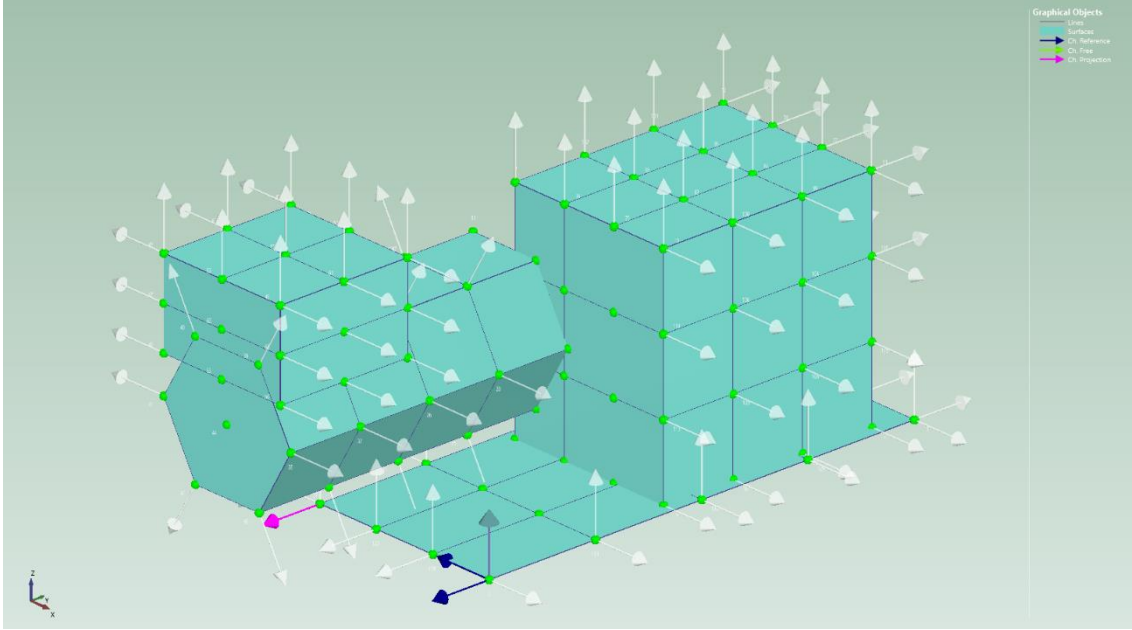
Jeneratör setinin operasyonel modal analizini gerçekleştirmek için 2 adet ivmeölçer (piezoelektrik sensör) kullanılmıştır. Bunlardan biri referans sensörü diğeri ise gezici sensördür. Referans sensörü olarak Brüel & Kjør firmasının 4506-B modeli olan 50 mV/ms<sup>-2</sup> hassasiyetinde, üç eksenli piezoelektrik sensörü ile gezici sensör olarak yine Brüel & Kjør firmasının 4507-B modeli olan 10 mV/ms<sup>-2</sup> hassasiyetinde, tek eksenli piezoelektrik sensörü kullanılmıştır. Operasyonel modal analizin gerçekleştirilebilmesi için yine Brüel & Kjør firması tarafından geliştirilmiş “PULSE Operational Modal Analysis” yazılımından faydalanılmıştır. Öncelikle jeneratör setinin PULSE OMA yazılımı üzerinde, modal modelinin oluşturulması ve referans noktası ile gezici sensörle veri toplanacak düğüm noktalarının tanımlanması yapılmıştır. Örnekleme frekansının tespiti için ise  $f_{ör}$  örnekleme frekansı ve  $f_{max}$  görmek istediğimiz en yüksek frekans değeri olmak üzere,

$$f_{ör} > (2.4) f_{max}$$

bağıntısı kullanılmıştır. Şekil 2’de ölçüm için çizilen modal model, Şekil 3’te ise tek eksenli gezici sensörün konumlandırılacağı düğüm noktaları ile ölçüm doğrultuları gösterilmiştir.

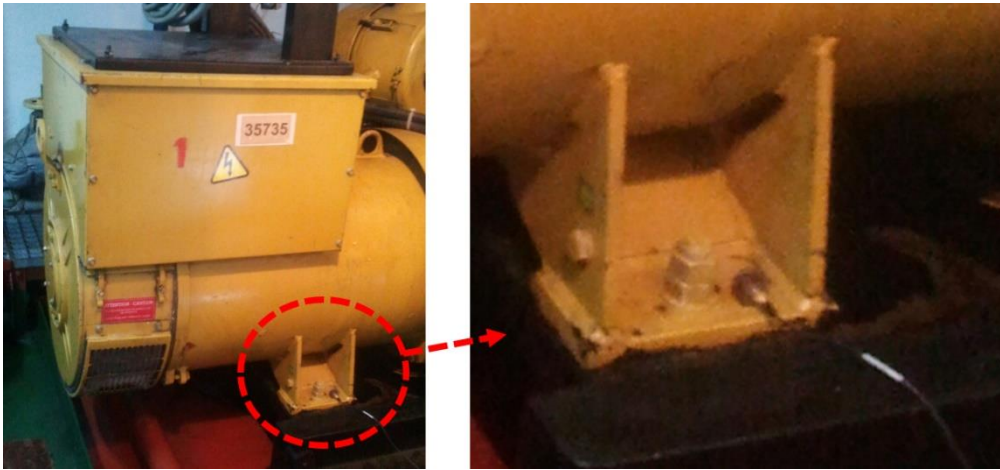


Şekil 2. Modal model.



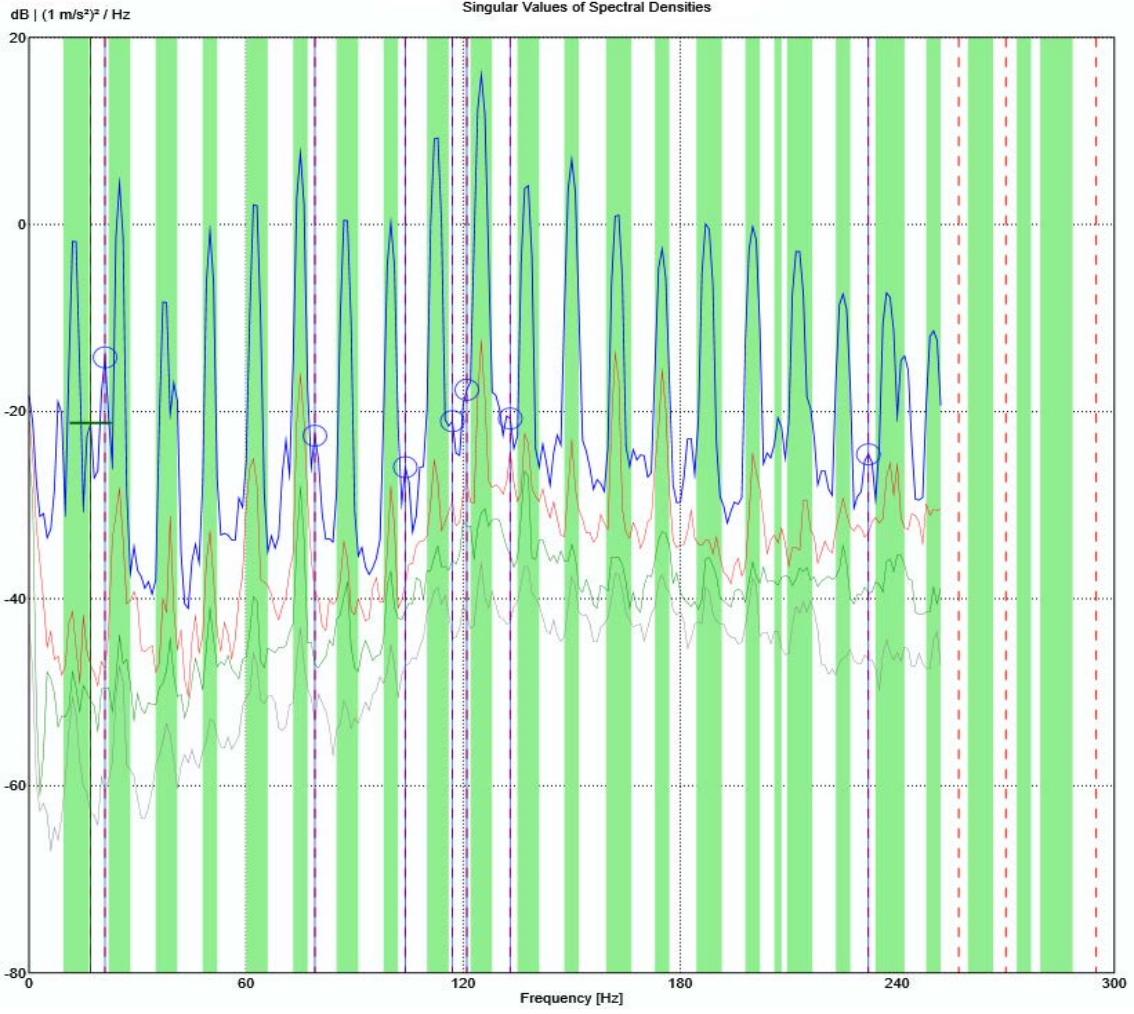
Şekil 3. Modal düğüm noktaları ve ölçüm yönleri.

Modelde toplam 134 düğüm noktası bulunmakta olup deney sonucunda toplam 150 zaman verisi seti elde edilecektir. Zaman verisi seti sayısının düğüm noktası sayısından fazla olmasının sebebi, tek eksenli gezici sensörün bazı düğüm noktalarında ve geometrinin el verdiği ölçüde iki farklı doğrultuda ölçüm alınacak olmasıdır. 2 numaralı düğüm noktası referans noktası olup (mavi eksen takımı) bu düğüm noktasına üç eksenli referans sensörü sabitlenmiştir. Şekil 4’te referans sensörünün konumu gösterilmiştir.



Şekil 4. Referans sensörünün konumu.

Ölçümler şu şekilde alınmıştır. Her ölçümde, analizörün ilk üç kanalından 2 numaralı düğüm noktasına yerleştirilmiş referans sensörünün x, y ve z bileşenlerinin zaman verisi alınırken aynı anda başka bir düğüm noktasına yerleştirilmiş tek eksenli gezici sensörün zaman verisi analizörün dördüncü kanalından alınmıştır. Gezici sensör sırasıyla tüm düğüm noktalarına konuşturularak yukarıda belirtilen zaman verisi kayıtları her düğüm noktası için toplanmıştır. Bu şekilde elde edilen toplam 150 veri seti “PULSE Operational Modal Analysis” yazılımı üzerinde analiz edilerek Şekil 5’te gösterilen “Tekil Değerlere Ayırılmış Spektral Yoğunluklar” grafiği elde edilmiştir.



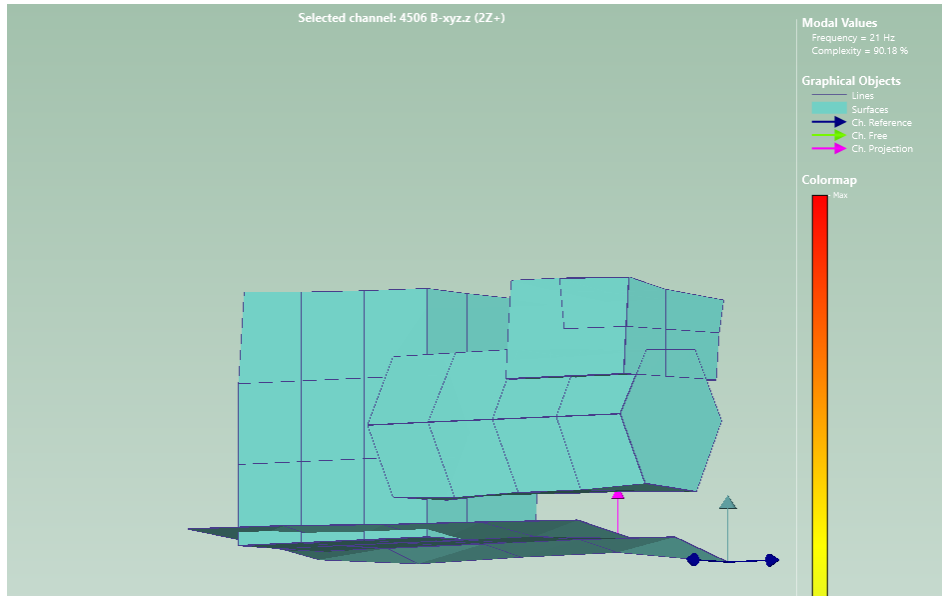
Şekil 5. Tekil değerlere ayrıştırılmış spektral yoğunluklar grafiği.

Bu grafikte, yeşil bölgeler içinde gösterilen tepe noktaları harmonikleri göstermektedir. Bu yüzden geçerli tahmin fonksiyonu (kesikli dikey kırmızı çizgiler) üzerindeki tepe noktaları bize doğal frekansları vermektedir. Şekil 5'te gösterilen "Tekil Değerlere Ayrıştırılmış Spektral Yoğunluklar" grafiği sonucu elde edilen ilk 10 doğal frekans değeri Tablo 2'de verilmiştir.

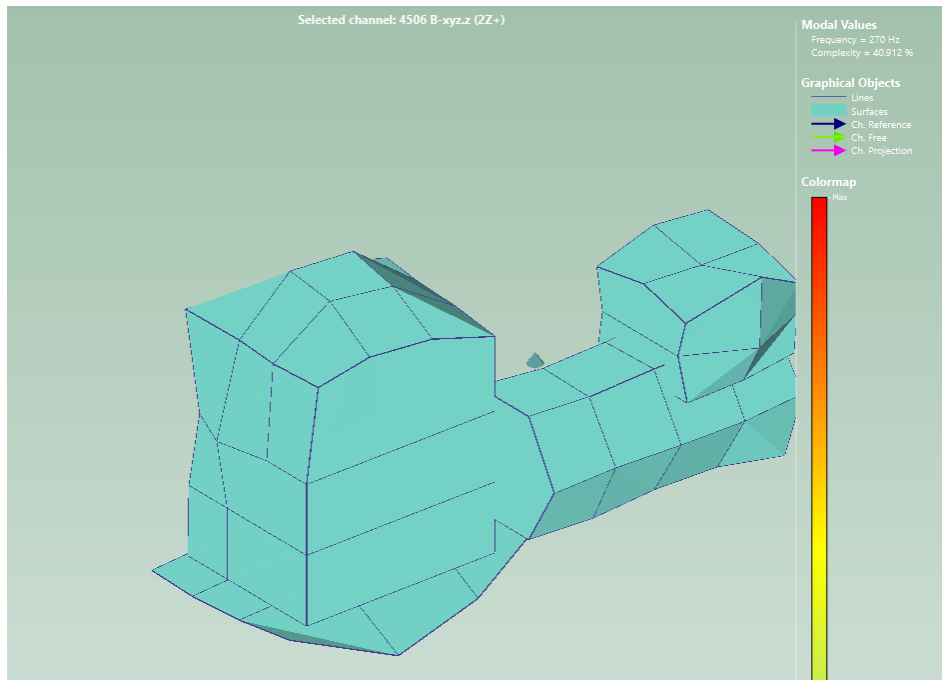
Tablo 2. Doğal frekanslar.

Mod No.	Frekans Değeri (Hz)
1	17
2	21
3	79
4	104
5	117
6	121
7	133
8	232
9	257
10	270

Ayrıca, Şekil 6 ve Şekil 7’de, 21 Hz ve 270 Hz değerlerindeki mod şekilleri de gösterilmiştir.



Şekil 6. 21 Hz değerindeki mod şekli.



Şekil 7. 270 Hz değerindeki mod şekli.

Mod şekilleri detaylı incelendiğinde, dönen aksamın ve genel sistemin muhafazası olarak modellenen üst ve alt bölümlerde yüksek düzeyde şekil değişimi ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bunlar şişme modları olarak da adlandırılmaktadırlar. Özellikle yüksek frekans değerlerinde şekil değişimlerinin düşük modlara nazaran daha yüksek olduğu açık olarak görülmektedir. Mod şekillerinde ciddi açıdan bir eğilme ve burulma modu gözlemlenmemiştir.



#### 4. Sonuç ve değerlendirme

Bu çalışmada, ikaz kuvvetleri gözetilmeden doğrudan çalışma şartlarında alınan titreşim zaman verisi üzerinden yapılan ve deneysel bir modal analiz yöntemi olan operasyonel modal analiz yöntemi, havuzlanmış bir geminin makina dairesine kurulmuş bir dizel gemi jeneratör seti üzerinde uygulanmıştır. Çalışma, uygulama alanına bakıldığında ilk defa yapılan bir çalışma olma özelliği taşımaktadır. Gemi titreşim problemlerinde önemli bir titreşim kaynağı olarak görülen jeneratör titreşimlerinin gemi üstyapısı üzerindeki etkilerinin incelenmesinde, bir kaide üzerine oturtulmuş olarak zemine bağlanmış jeneratör setinin doğal frekanslarının hesabı büyük önem taşımaktadır. Bu analiz yöntemi, bulunduğu hacimde ve şartlarda ikaz kuvvetlerinin tespitinin mümkün olmaması durumunda modal parametrelerin hesabında önemli bir yenilik olarak göze çarpmaktadır.

Çözüm için kullanılan tekil değerlere ayrıştırılmış spektral yoğunluklar grafiği, hem harmonikleri hem de doğal frekansları istenilen frekans aralığı içinde detaylı bir şekilde vermektedir. Ayrıca tüm modal parametrelerin elde edilebilmesi için sadece 2 ivmeölçer ve 4 kanallı bir analizör yeterli olmuştur. Yöntemin en büyük özelliği, analiz için sistemin devre dışı bırakılmasına gerek duyulmamış olmasıdır.

Geleceğe yönelik bir çalışma olarak jeneratör setinin sonlu elemanlar analizinin de yapılarak deneysel sonuçlarla karşılaştırılması deneysel çıktıların doğrulanması açısından faydalı bir çalışma olacaktır.

#### Kaynaklar

- [1] Guidance Notes on Ship Vibration, **American Bureau of Shipping**, (2006).
- [2] Clarke, H., Stainsby, J. ve Carden, E. P., Operational modal analysis of resiliently mounted marine diesel generator/alternator, **Proceedings, Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series**, Rotating Machinery, Structural Health Monitoring, Shock and Vibration, 5, 237-244, New York, (2011).
- [3] Peeters, B., ve De Roeck, G., Reference-based stochastic subspace identification for output-only modal analysis, **Mechanical Systems and Signal Processing**, 13, 6, 855-878, (1999).
- [4] Yang, Y. ve Nagarajaiah, S., Output-only modal identification with limited sensors using sparse component analysis, **Journal of Sound and Vibration**, 332, 19, 4741-4765, (2013).
- [5] Brincker, R., Zhang, L. ve Andersen, P., Modal identification of output-only systems using frequency domain decomposition, **Smart Materials and Structures**, 10, 3, 441-445, (2000).
- [6] Brincker, R., Some elements of operational modal analysis, **Proceedings, International Conference on Structural Engineering Dynamics**, 2014, (2013).
- [7] Grosel, J., Sawicki, W. ve Pakos, W., Application of classical and operational modal analysis for examination of engineering structures, **Procedia Engineering**, 91, 136-141, (2014).
- [8] Carden, E. P. ve Lindblad, M., Operational modal analysis of torsional modes in rotating machinery, **The Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, 137, 2, (2015).

- [9] Johansson, J., Samuelsson, H., Jacobsen, N. J. ve Angantyr, A., Operational modal analysis of large 2-pole rotating machinery, **Proceedings, 3rd International Operational Modal Analysis Conference**, Portonovo, Italy, (2009).
- [10] Carden, E. P., Investigation of offshore diesel generator failure using operational modal analysis, **Proceedings, 5th International Operational Modal Analysis Conference**, Guimarães, Portugal, (2013).
- [11] Bednarz, J., Example of the application of operational modal analysis method for damage detection of the rotating blades, **Vibroengineering Procedia**, 6, 45-49, (2015).

# Kardan mili üzerinden tork ölçme sistemi tasarımı ve üretimi

Sedat TARAKÇI<sup>1,2,\*</sup>, Oğuzhan ALDEMİR<sup>1</sup>, Efe IŞIK<sup>1</sup>, Serhan ÖZDEMİR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tirsan Kardan San Tic A.Ş., Tirsan Kardan ArGe Merkezi, Manisa

<sup>2</sup>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

Geliş Tarihi (Received Date): 20.05.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.09.2020

## Öz

Kardan milleri motordan aldığı torku ve dönme hareketini akslar üzerinden arka tekerleklere ileten bir aktarma elemanıdır. Yüksek tork taşıma gereklilikleri nedeniyle alt parça tasarımları bu beklentilere uygun olarak gerçekleştirilmektedir. Taşınması beklenen tork kapasiteleri aracın motor torku, aracın kullanım yeri, şanzıman tipi gibi birçok faktöre bağlı olarak analitik bir yaklaşımla belirlenmektedir. Kardan milinin gerçek kullanım koşullarında karşılaması gereken tork seviyeleri ise ancak test ortamında kardan mili üzerinden gerinim verisinin toplanmasıyla ortaya çıkabilmektedir. Ticari olarak ulaşılabilen ölçüm sistemleri, kardan mili üzerinde ortaya çıkan torku ölçebilmemizi sağlasa da, bu sistemlerin yüksek maliyetleri ve saha koşullarında çalışmaya ve enstrümantasyona uygun olmamaları sahada bu ürünlerin kullanımını zorlaştırmaktadır. Belirli test rotalarında ve belli senaryoların oluşturulmasında bu sistemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada, kardan mili üzerinden tork ölçümü gerçekleştirebilecek bir sistemin tasarımı ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece kardan miline entegre şekilde sahada koşabilecek ve anlık olarak ölçüm gerçekleştirebilecek düşük maliyetli bir ölçüm sistemi geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında sistemin ölçüm doğruluğu belirlemek amacıyla ürünün fonksiyonel limitlerine uygun değerler için statik torsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Test cihazı ve ölçüm sistemi tekrarlayan testlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda ölçüm sisteminden okunan tork değerlerinin test cihazından uygulanan değerlerle maksimum %5'lik bir hata payı içinde uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Kardan mili, tork ölçümü, statik torsiyon testi.

\* Sedat TARAKÇI, s.tarakci@tirsankardan.com.tr, <https://orcid.org/0000-0002-9125-5919>  
Oğuzhan ALDEMİR, o.aldemir@tirsankardan.com.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3471-5034>  
Efe IŞIK, efe\_isik@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-7657-317X>  
Serhan ÖZDEMİR, serhanozdemir@iyte.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2320-9213>



# Design and production of a torque measurement system on a driveshaft

## Abstract

*The driveshafts are responsible for transmitting power and rotational movement from the engine to the rear axles. Driveshaft's subcomponents are designed to fulfill high torque transmission requirements. Expected torque transmission capability is calculated analytically regarding engine torque, transmission type and type of vehicle. However actual torque transmission level can only be detected by data acquisition from driveshaft in test applications. Although COTS measurement systems allow us to measure the torque generated on the drivehshaft, these systems are expensive and instrumentation of these system are not suitable to operate in field conditions. These systems are required for change test routes and for running certain scenarios. In this study, the design and the production of a system in order measuring torque on driveshaft has been realized. Thus, a low-cost measurement system that can run on the field which is integrated with the drivehaft and take measurements instantly has been developed. Static torsion tests were carried out for values that are in accordance with the functional limits of the driveshaft for the measurement accuracy. The results of verified test bench and measuring system were compared with repeated tests. Comparisons show that the torque values read from the measuring system appears to be compatible with the values applied by the verified test system within a 5% margin of error.*

**Keywords:** Driveshaft, torque measurement, static torsion test.

## 1. Giriş

Otomotiv endüstrisinde kullanıcıların beklentileri her geçen gün artmaktadır. Çevresel kaygılarla da birlikte otomobil üreticileri araçlarını hafifletmek için çalışmakta ve tedarikçilerini de bu yönde çalışmaya yönlendirmektedir. Daha hafif kardan mili tasarım ve uygulamalarının güç aktarım organları arasında yer alması bu doğrultuda beklenmektedir. Bu aşamada kullanılan ürünlerin gerçek çalışma koşulları hakkında bilgi sahibi olmak, tasarımların sınır koşullarını belirlemede ve tasarımlara bu doğrultuda yön vermede önem kazanmaktadır.

Kardan millerinde de önemli tasarım parametrelerinden olan fonksiyonel tork limitleri genellikle aracın motor özellikleri, aracın kullanım amacı, şanzımanı ve aktarma oranları gibi belli parametreler üzerinden analitik yaklaşımlarla belirlenmektedir. Aracın sahada karşılaştığı gerçek durumlarda veya gerçek durumların simule edildiği test alanlarında tork verisinin toplanabilmesi ise tasarımların doğrulanması ve geliştirilmesi açısından önemlidir. Ticari olarak bu çalışmaları gerçekleştirmekte kullanılabilen ölçüm sistemleri bulunsa da, zorlu çevresel koşullarda çalışmaya uygun olmamaları, enstrümantasyonlarının uzmanlık gerektirmesi ve yüksek maliyetleri bu dezavantajları giderecek bir ölçüm sistemi üzerinde çalışma ihtiyacını doğurmuştur.

Kardan mili üzerinden farklı tork ölçüm uygulamaları bulunmaktadır. J.D. Turner, Development of a Rotating Shaft Torque Sensor for Automotive Applications isimli yayınında kapasitif bir tork ölçüm sensörü yardımıyla dönen bir shaft üzerinden tork

ölçümünün nasıl yapılacağına dair geliştirilen bir teknik ve sensörün çalışma prensipleri ortaya koymuştur [1]. Bir diğer çalışmada Richard A. Beth ve arkadaşları burulma altındaki bir şaft üzerinden alınan tork ölçümüne dair bir teknik üzerinde çalışmışlardır [2]. Marukami ve arkadaşları kablosuz bir gerinim ölçüm sistemi üzerinde çalışmışlardır ve bunu araç jantları üzerinde uygulamışlardır [3]. Nagayama ve arkadaşları ise bir gerinim ölçüm sistemi üzerinde çalışmış ve güç tasarrufu sağlamak için standart gerinim ölçerler yerine 4.5 kΩ'luk gerinim ölçerler kullanılmıştır [4]. Vanieiev ve arkadaşları temassız bir tork ölçüm sistemini torsiyonel dinamometreler üzerinde uygulamışlardır ve  $\pm 100$  Nm içinde ölçüm almışlardır [5].

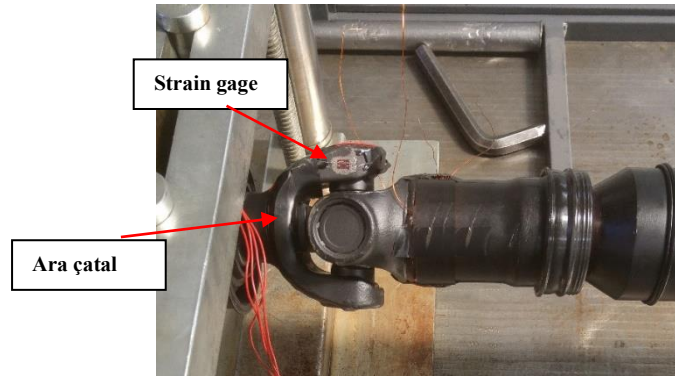
Wang Yi'nin çalışmasında bir elektrik motoru çıkışına alın yüzeyiyle bağlanan bir şaft ve şaftın üzerinden tork verisinin basit şekilde nasıl alınacağı bahsedilmiştir. Uygulamanın karmaşık gözükmemesi ve ölçüm sistemi maliyetlerinin düşük olması avantaj olarak görünse de sistemin yol koşullarında kullanılamayacak kadar büyük olması ve enstrümantasyonu saha koşullarında uygulanabilirliği zorlaştırmaktadır [6].

Bu çalışmada, kardan mili üzerinden tork ölçümü gerçekleştirebilecek bir sistemin tasarımı ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece kardan miline entegre şekilde sahada koşabilecek ve anlık olarak ölçüm gerçekleştirebilecek düşük maliyetli bir ölçüm sistemi geliştirilmiştir.

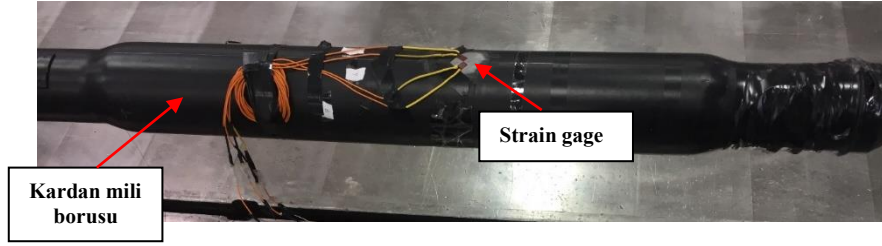
Çalışma kapsamında sistemin ölçüm doğruluğu belirlemek amacıyla ürünün fonksiyonel limitlerine uygun değerler için statik torsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Test cihazı ve ölçüm sisteminden alınan sonuçlar tekrarlayan testlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda ölçüm sisteminden okunan tork değerlerinin test cihazından uygulanan değerlerle maksimum %5'lik bir hata payı içinde uyumlu olduğu görülmüştür.

## 2. Tork ölçüm sistemi

Ticari ölçüm sistemleri üreten firmaların aks ve kardan milleri açısından gerçekleştirdiği sistemler mevcuttur [7, 8]. Gerinim verisi kardan mili borusu üzerine yerleştirilen gerinim ölçerler vasıtasıyla toplanmıştır. Kardan mili üzerinde gerinim ölçümüne uygun noktalar belirlenmiştir. Aynı zamanda bu noktaların tork ile ilişkilendirilebilecek seviyede gerinim değişimine uğraması gerekmektedir. Şekil 1 ve Şekil 2'de iki farklı noktada gerçekleştirilen uygulamalar görülmektedir.

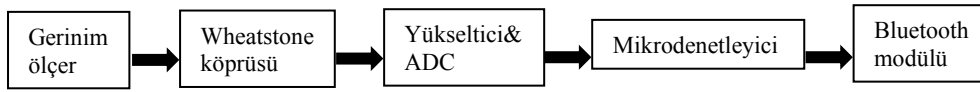


Şekil 1. Ara çatal üzeri gerinim ölçer uygulaması.



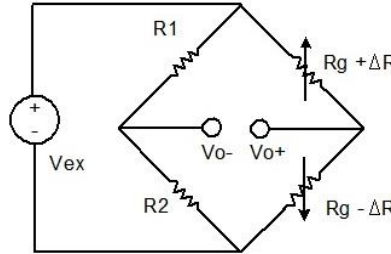
Şekil 2. Kardan mili borusu üzeri gerinim ölçer uygulaması.

Gerinim ölçerlerin (strain gage) bağlanacağı yüzeylerin boya ve kaplaması kaldırıldıktan sonra, zımparalanarak temizlenmiştir. Yüzeyler alkolle yıkandıktan sonra gerinim ölçer yapıştırılmıştır. Ölçümler, numune üzerinden, Şekil 3'te gösterilen diyagramı takip ederek gerçekleştirilmiştir [9].



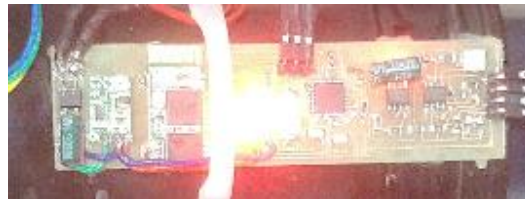
Şekil 3. Gerinim ölçüm diyagramı.

Çalışmada 350  $\Omega$  tork tipi gerinim ölçerle yarım köprü üzerinden ve 1000  $\Omega$  genel kullanım gerinim ölçerlerle yarım köprü üzerinden veri toplanmıştır. Yarım köprü uygulaması Şekil 4'te gösterilmektedir. İlk uygulamada ticari bir op-amp üzerinden sinyal güçlendirilmiştir [10]. Op-amp kazanç değeri 1000 olarak belirlenmiştir. Op-amp'ın çıkışındaki sinyal RC tip bir alçak geçiren filtreden geçirilmiştir. Sonrasında bir mikrodenetleyiciye beslenmiştir. Mikrodenetleyici içinde analog dijital çevrimi gerçekleştirilmiştir ve kablosuz bir iletişim modülü üzerinden veriler okunmuştur.



Şekil 4. Wheatstone köprüsü.

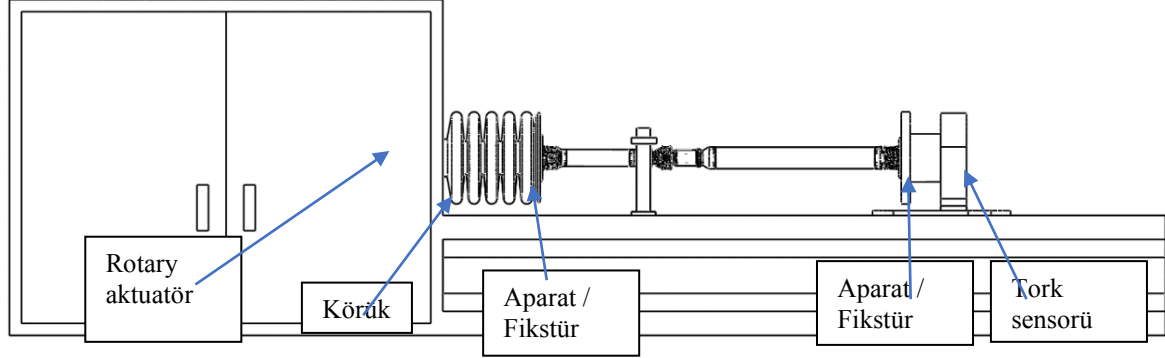
Veri toplama çalışmalarına paralel şekilde alternatif bir tork ölçüm sistemi geliştirilmiştir. Wheatstone köprüsü çıkışında sinyal, içinde analog dijital çevrimi de gerçekleştiren bir entegreye beslenmiştir. Bu sistem için op-amp kazanç değeri 128 olarak belirlenmiştir [11]. Sonrasında veriler bir mikrodenetleyici üzerinden kablosuz iletişim modülüne gönderilmiştir. Sistemin toplam güç ihtiyacı 60 mW seviyelerinde olmuştur. Farklı kablosuz iletişim modüllerinin devreye alınmasıyla bu ihtiyaç 40 mW seviyelerine kadar düşürülmüştür. Şekil 5'te ölçüm devresinin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5. Tork ölçüm devresi kartı.

### 3. Statik torsiyon testi

Kardan milinin farklı tork yüklemelerindeki gerinim seviyelerini belirlemek için numune kardan milleri test cihazı üzerine konumlandırılır. Test cihazının görünümü Şekil 6'da verilmiştir.



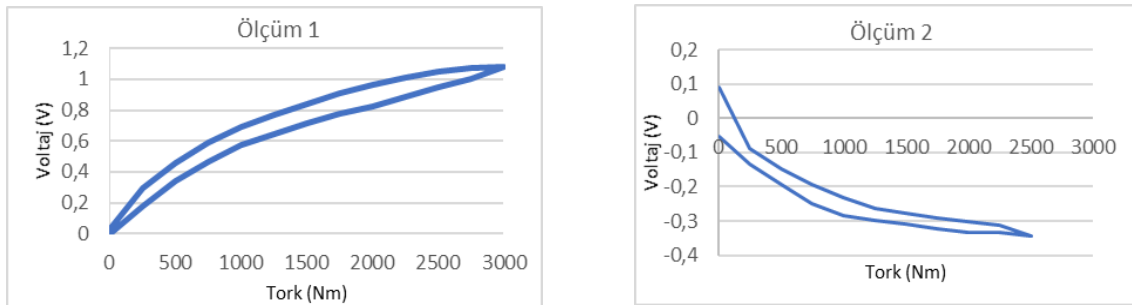
Şekil 6. Statik torsiyon test cihazı[12].

Test numunesi, statik torsiyon test cihazına her iki flanşından da cıvatalar ile bağlanır ve belli bir tork ile sıkılır. Bağlantının kontrolleri sağlanıp güvenli olarak bağlandığından emin olunduktan sonra koruma kapakları takılır. Test cihazında istenilen adım ve artış hızlarıyla 5000 Nm'ye kadar tork yüklemesi yapılabilmektedir. İstenildiğini takdirde belli bir frekansta istenilen dalga formunda periyodik yüklemeler de gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, kullanılan kardan milinin dayanım sınırları göz önüne alınarak, 500 Nm artışlarla 3000Nm'ye kadar kademeli bir tork yüklemesi gerçekleştirilmiş, sonrasında kademeli azalışlarla ters yönde 2500Nm yükleme yapılmıştır. Son olarak kademeli olarak yükleme kaldırılmış ve 0 noktasında test tamamlanmıştır. Sonuçların güvenilirliği adına test tekrarları gerçekleştirilmiştir.

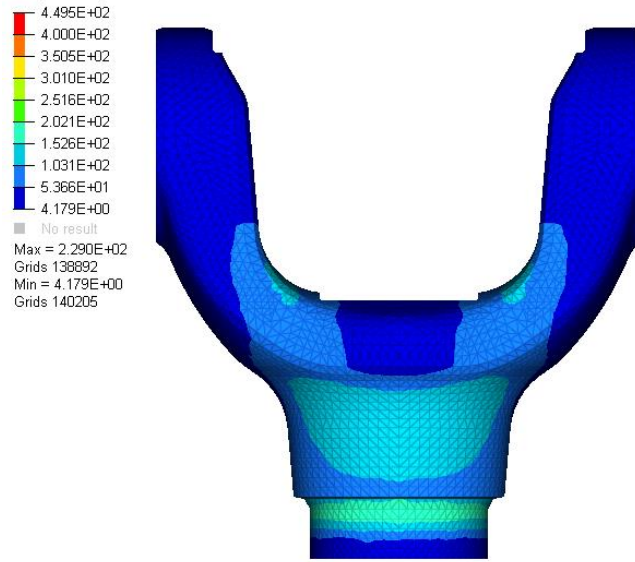
### 4. Veri toplama çalışmaları

Gerinim ölçerler tork ölçüm sistemi altında bahsedildiği gibi kardan mili üzerine konumlandırılmıştır ve kardan miline tork uygulanarak ölçümler alınmıştır. İlk olarak ara çatal adlı parça üzerinden ölçümler alınmıştır. Sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Ara çatal üzerinden yapılan tork ölçüm sonuçları.

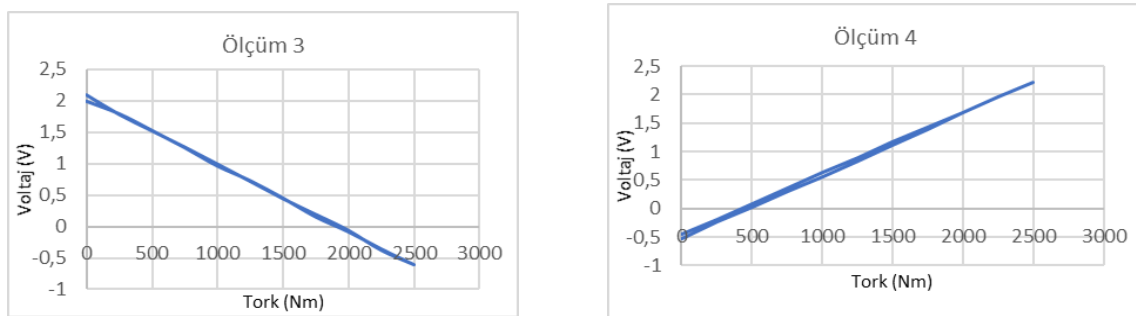
Sonuçlar değerlendirildiğinde, ölçüm sonuçlarının doğrusal bir artış göstermediği görülmüştür. Aynı zamanda görülen yüksek histerezis nedeniyle tekrar edilebilirlik açısından istenen performans elde edilememiştir. Ayrıca sonlu elemanlar analizlerine göre yapılan incelemede, gerinim ölçer uygulanan bölgede gerilim değişimlerinin çok düşük olduğu ve bu nedenle tork ve voltaj arasındaki ilişkinin mevcut ölçüm yöntemimizle istenilen doğrulukla kurulamayacağı anlaşılmıştır [12]. Şekil 8’de ara çatal parçası için sonlu elemanlar analiz sonucu gösterilmektedir.



Şekil 8. Ara çatal parçası sonlu elemanlar analiz sonuçları.

Burulma teorisine göre de tork altında çalışan dairesel olmayan parçaların, dairesel parçalara göre gerilme dağılımlarının belirlenmesi çok daha karmaşıktır. Bunun nedeni dairesel olmayan parçalarda meydana gelen çarpımadır [13]. Bu gerekçelerle ara çatal üzerinde gerçekleştirilen veri toplama çalışmaları sonlandırılmıştır.

Kardan mili borusu üzerine uygulanan gerinim ölçerle test tekrarlanmıştır. Test sonuçları Şekil 9’de görülmektedir.



Şekil 9. Kardan mili borusu üzerinden tork ölçüm sonuçları.

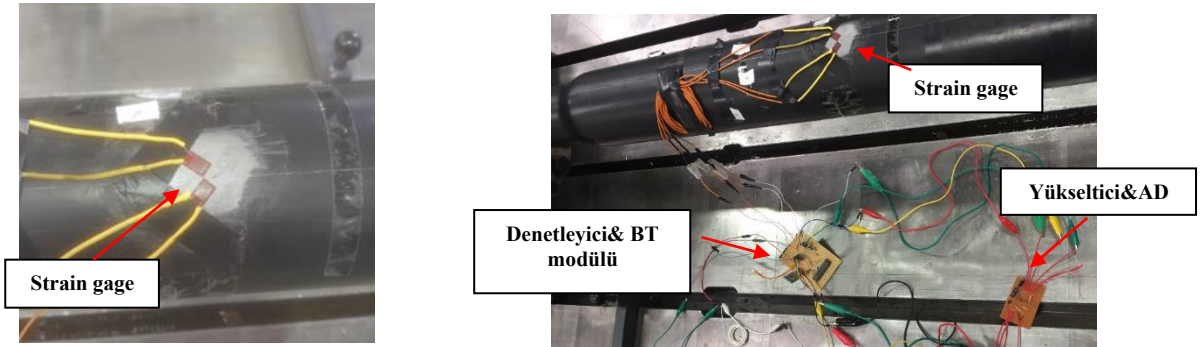
Elastik bölgede çalıştığımız için tork ile gerinimin doğrusal bir ilişki göstermesi beklenmektedir [13]. Uygulamada ise histerezis kaynaklı lineer olmayan durumlar görülebilmektedir. Ölçüm sisteminden elde edilen voltaj değişimlerinin de gerinim verisi ile doğrusal bir ilişkisi olması beklenmektedir. Bununla birlikte gage faktörü

katsayısına bağılı olarak doğrusal olmayan sonuçlar elde edilebilmektedir. Bunların yanında gerinim ölçerlerin montajı, op-amp'taki offset değerleri, kablolama, sıcaklık değişimi gibi faktörler doğrusallığı etkilemektedir. Bunun yanında elektronik gürültüye de neden olmaktadır. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında, kardan mili borusu üzerinde gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarının doğrusal bir grafik oluşturduğu ve tekrar edilebilirlik açısından uygun olduğu belirlenmiştir. Bu ölçümlerin ardından uygulanan tork ile voltaj değerleri arasında bir korelasyon oluşturulmuştur. Tekrarlanan ölçümlerde kademeli olarak tork değeri artırılmış ve 2000 Nm değerine kadar çıkmıştır. Sonrasında kademeli olarak tork değeri azaltılarak sıfırlanmıştır. Şekil 10'da verilen ölçüm değerleri incelendiğinde gürültü seviyelerinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmalarla bir alçak geçiren filtre uygulanmış ama buradan istenen sonuçların alınamadığı görülmüştür.



Şekil 10. Korelasyon sonrası ölçüm sonuçları.

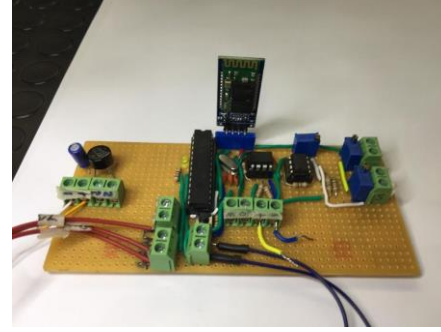
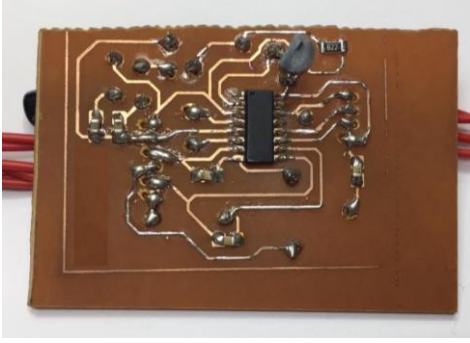
Test sonuçlarında görüldüğü gibi yüksek oranda elektronik gürültü oluşu sürmektedir. Bu gürültü hedeflenen ölçüm doğruluğunun yakalanmasını engellemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda ölçüm sisteminde değişikliklere gidilmiştir. Kullanılan op-amp entegresi değiştirilerek 10 bit üstü analog dijital çevirici içeren bir op-amp ölçüm sistemine dahil edilmiştir [11]. Ayrıca kullanıma alınan entegre ile uyumlu 1000  $\Omega$  genel kullanım gerinim ölçerleri eksenle  $45^\circ$ 'lik açı yapacak şekilde konumlandırılarak kullanılmıştır. Şekil 11'da test uygulaması görülmektedir.



Şekil 11. Revize tork ölçüm devresi ile test uygulaması.

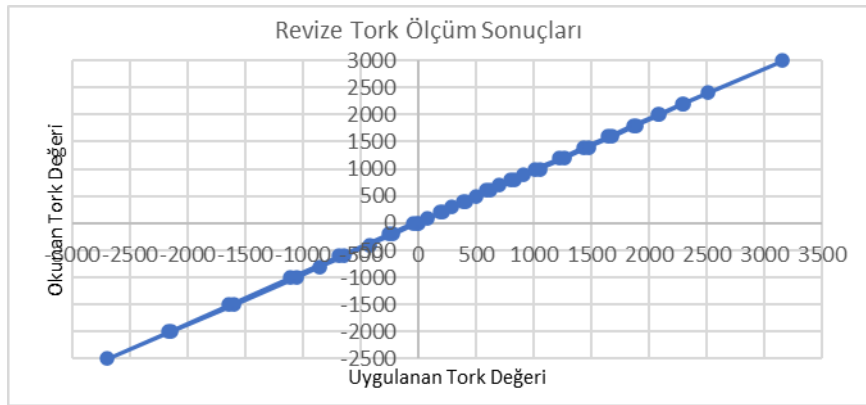
Ölçüm entegresi ve veri iletim devresi iki ayrı devre olarak üretilmiştir ve şekil 12'de gösterilmektedir.





Şekil 12. Yükseltici & Analog dijital çevirici entegre devresi (solda) ve veri iletim devresi (sağda).

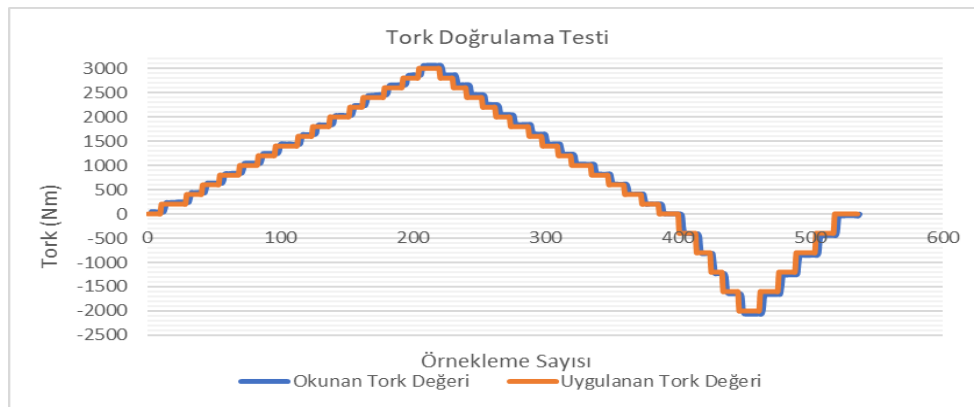
Bu değişikliklerin ardından tork verisi toplama testleri yeniden gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları Şekil 13’de görülmektedir.



Şekil 13: Tork doğrulama test sonuçları

## 5. Sonuçlar ve tartışma

Veri toplama ve kalibrasyon testleri sonucunda sistemin doğrulama testi gerçekleştirilmiştir. 0-3000 Nm arasında 250 Nm’lik artışlarla test başlamış, sonrasında 250 Nm azalışlarla 0 Nm’ye dönmüştür. Sonrasında ters yönde tork uygulanmıştır. 500 Nm artışlarla 2500 Nm’ye kadar gidilmiş, tekrar 500 Nm kademeli azalışlarla test tamamlanmıştır. Testlerde okunan değerlerle uygulanan değerler Şekil 14’de görülmektedir.



Şekil 14. Tork doğrulama testi.

Test sonuçları değerlendirildiğinde, çalışmanın başında hedeflenen ölçüm sonuçları ile statik torsiyon cihazından uygulanan değerler arasındaki %5 lik sapmanın sağlandığı görülmüştür. Sistemin tekrar edilebilirliği testlerle doğrulanmıştır. Gürültü seviyeleri azaltılarak sistem hassasiyeti artırılmıştır.

Firma içinde mühendisliği ve imalatı gerçekleştirilen bu kartlar, Şekil 12’de görüleceği gibi, tek bir prototip pcb üzerinde toplanmış ve kompakt hale getirilmiştir. Pahalı ticari test cihazlarıyla yukarıda yapılan karşılaştırmaların ışığında sapmaların %5’in altında kalmasıyla, test merkezinde gerçekleşecek bir grup testte bu sistemin kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bunun yanında firmaların düşük maliyetlerle kendi ölçüm ihtiyaçlarına dönük ölçüm sistemi geliştirmelerinin mümkün olduğu ve direk ihtiyaca dönük çözümlerin geliştirilebileceği ortaya konmuştur.

Bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmalarda yüksek hızlardaki periyodik yüklemelerde ölçüm sisteminin doğrulaması gerçekleştirilecek ve dinamik durumlardaki performansı simule edilecektir.

### **Teşekkür**

Kardan Ar-Ge Merkezi’ne ve Test Merkezi’ne bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

### **Kaynaklar**

- [1] Turner, J., Development of a rotating-shaft torque sensor for automotive applications, **IEE Proceedings D (Control Theory and Applications)**, IET, (1988).
- [2] Beth, R. A., ve Meeks, W. W., Magnetic measurement of torque in a rotating shaft, **Review of Scientific Instruments**, 25(6), 603–607, (1954).
- [3] Murakami, Y., et al., Data acquisition by a small portable strain histogram recorder(mini-rainflow corder) and application to fatigue design of car wheels, **Technical Research Centre of Finland**, Fatigue Design 1998., 2: 373–383, (1998).
- [4] NagaYama, T., et al., Wireless strain sensor development for civil infrastructure. **Presented at INSS**, (2004.6), (2004).
- [5] Vanieiev, S.M., et al., Data Measuring System for Torque Measurement on Running Shafts Based on a Non-Contact Torsional Dynamometer, (2019).
- [6] CN209264167.
- [7] Hoepfner, C., et al., 3.5 Telemetry Systems, (2006).
- [8] Telemetry, K., Telemetric steering wheel KMT–CLS.
- [9] Measuring Strain with Strain Gages NI.
- [10] Instruments, T., Lm741 operational amplifier. LM741 datasheet, May, (1998).
- [11] Hx711, D., 24-Bit Analog-to-Digital Converter (ADC) for Weigh Scales. AVIA Semiconductor, (2014).
- [12] Akkas, O., et al., A Correlation Study of an FEA Method Developed for Heavy Duty Driveshaft Applications, **The Eurasia Proceedings of Science Technology Engineering and Mathematics**, 7, 315–320, (2019).
- [13] Hibbeler, Russell Charles, **Mechanics of Materials**, 84, 221, Prentice Hall Pearson, (2010).



# Albumin and IgG removal applications with gelatin based biosorbents

Aydan GÜLSU<sup>1,\*</sup>, Fatma AYHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Muğla Sıtkı Koçman University, Department of Molecular Biology and Genetics, Muğla, Turkey

<sup>2</sup>Muğla Sıtkı Koçman University, Department of Chemistry, Biochemistry Division, Muğla, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 09.10.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 10.11.2020

## Abstract:

Removal of the highest amount of albumin and IgG in the blood plasma for the determination of disease-specific proteins is of great importance in the field of diagnosis and treatment. In this study it is aimed to prepare the biosorbent to be used as a support material in affinity chromatography. Gelatin biosorbents were prepared by water in oil emulsion method and stabilized with glutaraldehyde as a biofunctional crosslinker to obtain spherical biosorbents. Prepared gelatin biosorbents were characterized by optical micrograph and SEM (scanning electron microscope). It was determined that the size/size distribution of the cellulose biosorbents prepared under optimal conditions was on average 3-10 µm. The results revealed that 85,7% of albumin and 79% of IgG in the aqua medium was successfully removed with gelatin biosorbents. It is thought that gelatin biosorbents will be very effective in removing albumin and IgG from high concentrations of proteins in the early diagnosis of low concentration proteins.

**Keywords:** Gelatin, biosorbent, albumin, IgG, bioaffinity chromatography, proteomic.

## Jelatin esaslı biyosorbentler ile albumin ve IgG uzaklaştırma uygulamaları

### Öz

Hastalığa özgü proteinlerin belirlenmesinde kan plazmasındaki en yüksek derişimdeki albümin ve IgG'nin uzaklaştırılması, tanı ve tedavi bakımından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada afinite kromatografisinde destek malzemesi olarak kullanılacak biyosorbentin hazırlanması amaçlanmıştır. Küresel biyosorbentler elde

\* Aydan GÜLSU, gaydan@mu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-5026-6868>

Fatma AYHAN, fayhan@mu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2220-4496>

*etmek için, jelatin biyosorbentler, su içinde yağ emülsiyon yöntemi ile hazırlanmış ve biyofonksiyonel çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit ile stabilize edilmiştir. Hazırlanan jelatin biyosorbentler, optik mikrograf ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimal koşullar altında hazırlanan selüloz biyosorbentlerin boy/boy dağılımının ortalama 3-10 µm olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, su ortamındaki albüminin % 85,7'si ve IgG'nin% 79'unun jelatin biyosorbentlerle başarıyla uzaklaştırıldığını ortaya koymuştur. Düşük konsantrasyonlu proteinlerin erken teşhisinde yüksek konsantrasyonlardaki proteinlerden albümin ve IgG'nin uzaklaştırılmasında jelatin biyosorbentlerin çok etkili olacağı düşünülmektedir.*

**Anahtar kelimeler:** Jelatin, biyosorbent, albümin, IgG, biyoafinite kromatografisi, proteomik.

## 1. Introduction

The blood plasma is one of the basic material for the diagnosis of diseases. It contains high concentrations of protein (60-80 mg/mL protein). A very sensitive study and good observation should be performed to obtain small amount of proteins in the sample that could be a good marker. Identification of these proteins allow elucidation of mechanisms underlying the disease and normal biological processes with the development and evaluation of the data collected. The removal of high concentration proteins before proteomic analysis obtain advantages to identify marker proteins [1-4]. Proteomics studies require technologies for separation of proteins, quantification and identification of these proteins. Due to the complex nature of the proteome, very strong analytical techniques are needed. There are a wide variety of protein separation methods. Generally used techniques are one and two dimensional electrophoresis, mass spectrometry, capillary electrophoresis, chromatography (reverse phase, ion exchange, affinity etc.) and ultrafiltration techniques [5]. The addition of the affinity chromatography step before electrophoresis or mass spectrometry can be effective in reducing the complexity of proteome analysis [6,7].

Affinity chromatography is a method that used for the identification, purification and separation of macromolecules. It is based on specific and reversible binding ability of molecules in solution to complementary molecules, the ligands, usually immobilized on a solid chromatographic media like the support materials [8].

Gelatin is a biodegradable biopolymer, widely used in biomedical and biotechnological applications and can be prepared with desired properties to produce microparticles. However, due to the aqueous solubility and limited mechanical and thermal properties of gelatin microparticles, improvements, such as crosslinking reactions, are necessary in order to provide the use in long term applications [9-11].

In this study spherical gelatin biosorbents were prepared by the emulsion polymerization method and glutaraldehyde (GA) was used as crosslinker to improve mechanical and thermal properties of gelatin. The prepared biosorbents were then studied for IgG and albumin removal efficiency in aqueous solution in a batch system.

## 2. Materials and method

### 2.1 Chemicals

Gelatin (sigma), Olive oil(Komili), Bovine serum albumin (BSA) (Sigma), Immunoglobulin G (IgG) (Sigma), Acetone (Merck), Tween 20(Merck), All the other reagents used were of analytical grade and all solutions were prepared with distilled water.

### 2.2 Instruments

Scanning Electron Microscopy (SEM JEOL JSM-7600F FEG), UV Vis Spectrophotometer (Thermo Scientific Genesys 10S), Magnetic stirrer (IKA-WERKE RT 10), Refrigerated Centrifuge(MPW-65R).

### 2.3 Preparation of gelatin biosorbents

In the study stable gelatin biosorbents were obtained by water in oil emulsion method using the glutaraldehyde as crosslinker. Optimal conditions on the morphology, and size distribution of microspheres were studied in our previous study [12]. Briefly gelatin (0,1 g/ml) was dissolved in distilled water in a 37 °C water bath. After the water bath temperature was set at 50-60 °C, the reactor vessel containing 12.5 ml olive oil (komili) was placed in the water bath. To ensure emulsification, tween 20 (4%)(v/v) was added on olive oil and mixed with a magnetic stirrer. The gelatin solution was added to the olive oil + tween 20 medium and started to be mixed at 750 rpm. Homogenization was provided for 5 minutes. After 10 minutes emulsification time, the reaction vessel was placed in a reaction medium of 4 °C, acetone and 25% GA were added to the medium at the same time. After the 30 min crosslinking time was completed, biosorbents were removed by centrifugation. Excess GA and oil were removed by washing several times with cold acetone. Optimum conditions were determined by this way.

### 2.4 Characterization of prepared gelatin biosorbents

Biosorbent preparation with appropriate size and size distribution has a very important place in biosorbent applications. Therefore, in the optimization studies, some biosorbent was suspended in distilled water and dropped on the slide in order to determine the appropriate size and size distribution and stable form biosorbents. In order for the biosorbents to form a single layer, they were covered with coverslip and spread. Each of the synthesized biopolymeric biosorbents was imaged with the aid of an optical microscope (Leica microsystems, DFC 295) and photographed.

The size, shape and surface morphology of gelatin biosorbents were examined by scanning electron microscopy (SEM). For this purpose, gelatin biosorbents were attached to the SEM sample plate with a conductive adhesive. Then, the sample surfaces were coated with 200 Å thick metallic gold under vacuum to make the surface conductive. The prepared samples were placed in the SEM sample slot and photographed at various magnification rates (SEM JEOL JSM-7600 F FEG).

### 2.5 Albumin and IgG removal studies from aqueous solution

Prepared and characterized gelatin biosorbents were treated with buffer solution (pH: 7.4 Borate buffer) containing albumin and IgG, (pH: 7.4 Borate buffer) in the batch system respectively, and max adsorption amounts were determined.

For this purpose, albumin solution was prepared by dissolving 50 mg BSA in pH 7.4 Borate buffer and IgG solution was prepared by dissolving 17 mg IgG in pH 7.4 borate buffer separately. 2 ml of prepared albumin and IgG solutions were mixed with 50 mg gelatin biosorbents at room temperature at 150 rpm. At the end of 5 minutes, the magnetic stirrer was turned off and 5 minutes of resting was done. Then 50  $\mu$ l of the sample was taken and protein was determined by Lowry method. The same processes were repeated at the end of 10, 30, 60, 120 minutes, and after determining the amount of albumin that was not adsorbed in the solution, the amount of adsorbed albumin and IgG were calculated by equation.

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

where Q is adsorbed amount of albumin and IgG (mg/g);  $C_0$  and C are the albumin and IgG concentrations in the initial (before mixing with biosorbent) and final solutions (after treating with biosorbent), respectively (mg/mL); V is the total aqueous volume of adsorption medium (ml); and m is the mass of the sample used for experiment (g). Adsorbed albumin and IgG values were calculated by taking the average of the three results.

### 3. Result and discussion

#### 3.1 Preparation and characterization of gelatin biosorbents

Gelatin biosorbents were prepared in spherical microparticle form. Several methods can be used to prepare gelatin microparticles. The emulsification polymerization method was used to prepare gelatin biosorbents in microsphere form. The method requires only simple tools and can be easily applied in moderate conditions compared to other methods. Such advantages allow this method to be used frequently in the preparation of gelatin microspheres in pharmaceuticals and various medical applications.

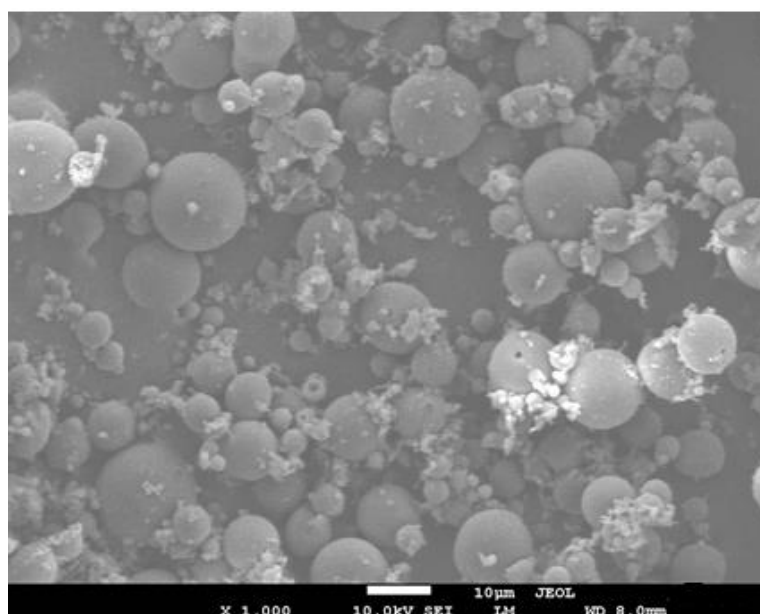


Figure 1. SEM images of the gelatin biosorbents.

Gelatin biosorbent are difficult to prepare due to various factors. It usually has large particle size and size distribution. Also, surface morphology is generally poor. In this study to minimize these features, biosorbents were first prepared in hot environment and then stabilized in cold environment. The effecting factors, such as gelatin concentration, emulsifier amount, emulsification time, stirring rate on the morphology, and size distribution of microspheres were determined in our previous study. Gelatin biosorbents prepared at optimum conditions by using 0.1 mg/mL gelatin concentration, 4% emulsifier amount, 10 min emulsification time, 750 rpm stirring rate. Figure 1 shows SEM photomicrographs of gelatin biosorbents. It was seen from the Figure 1, biosorbents are spherical, nonporous and with a smooth surface. Biosorbents obtained from natural polymers are not perfectly spherical because of the variations in molecular weight and other properties of the polymer [13]. Biosorbents having a microspherical form enhance the surface area. Affinity supports with high surface area to volume ratio, functional groups that can be easily modified for covalent bonding of ligands, minimum nonspecific binding properties, good flow properties and mechanical and chemical stability provides advantage in affinity purification methods due to its properties [8]. This is thought to offer high binding ability.

### 3.2 Albumin and IgG removal studies

There are many studies to remove albumin ve IgG serum proteins with high concentrations in order to improve the detection of low-abundance proteins. In the study, the biopolymeric biosorbents are prepared in the form of microspheres, making it possible to selectively separate the target molecule. Since the microsphere form provides a large surface area to the affinity support material, it increased the interaction between biosorbent and target proteins. It is reported that the support materials with particulate structure also provide better flow property with minimum diffusion limitation in column applications [14-16]. It is known that the use of particulate biosorbents provides the advantage of directly isolating the target molecules from the mixture, as well as significantly reducing processing time. In addition, the large surface area allowed less material to be used to separate the target molecule.

In our study, biosorbents were used in adsorption processes without any activation and ligand binding processes. It has provided an important advantage both in terms of economy and time.

The amount of albumin and IgG removed obtained from the graph plotted between mg albumin/g polymer and reaction time.

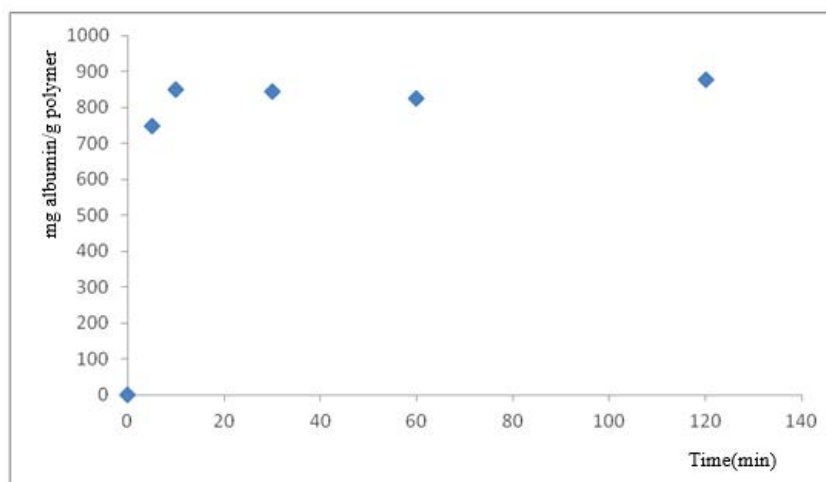


Figure 2. Albumin removal efficiency of gelatin biosorbents.

Figure 2 gives the removal efficiency data for the gelatin biosorbents. As shown in Figure 2 gelatin biosorbents started to immobilize albumin at the end of 5 min and the amount of albumin immobilized per g gelatin biosorbent at the end of 120 min was 877 mg albumin/g polymer. It has been found that 85.7% of the albumin was successfully removed with gelatin biosorbents.

In this study, it was determined that gelatin has capable albumin removal rate of 85.7% (877 mg albumin/g polymer) with biosorbents prepared under optimum conditions. This specific interaction was thought to result from the conformational and surface charge distribution state at albumin pH: 7.4, the interactions between regions with negative charge density on the gelatin biosorbent surface. As known, hydrophobic, electrostatic interactions and hydrogen bonds are the main forces responsible for specific adsorption in biological molecule adsorption [17]. When the results in our study are compared with the results in the literature, it is seen that a very good adsorption capacity has been reached. Unlike other studies, activation studies and ligand immobilization were not performed in our study. Thus, the target molecule could be separated from the liquid medium in which it is located in a single operation. This provides an important advantage in terms of economy and time.

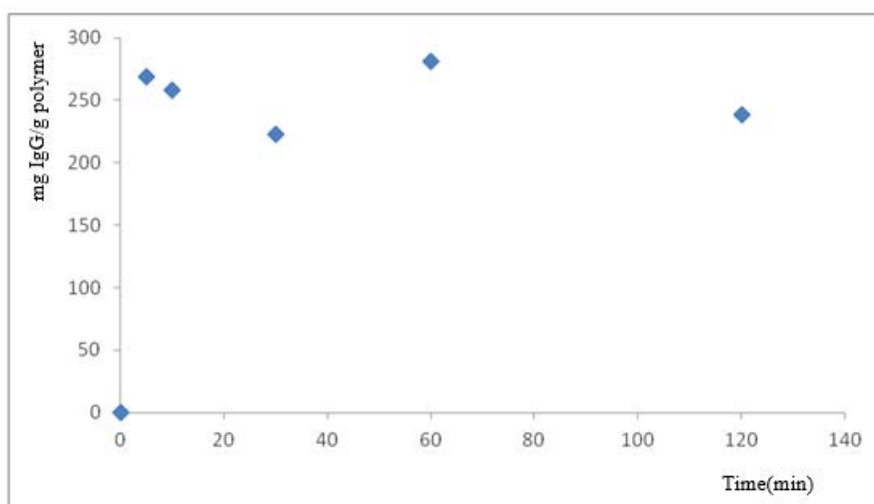


Figure 3. IgG removal efficiency of gelatin biosorbents.

As shown in the Figure 3, gelatin biosorbents started to immobilize IgG at the end of the first 5 min and immobilized 238.8 mg IgG per g gelatin biosorbent at the end of 120 min. Gelatin biosorbents prepared at optimum conditions were found to have an IgG removal capacity of 79% in aqueous solution. Gelatin biosorbents have been found to be not as efficient in IgG removal as albumin removal. The reason for this is thought to be the negative charge density on the gelatin biosorbent surface interaction with negative charge density of IgG on the Fc region.

There are many techniques in the literature to remove the wide dynamic range of proteins from plasma. However, IgG is often purified by affinity chromatography due to its high selectivity. The removal of IgG is commonly succeed by Protein A,G affinity adsorbents. However, these types of ligands are difficult to immobilize in the right direction required and also sensitive to degradation [18]. Polymeric particles are

attractive as an inexpensive and robust alternative to affinity reagents of biological origin, including antibodies [19].

Tamahkar et al. have found the maximum adsorption capacity of albumin as 600 mg/g with Cibacron Blue F3GA attached bacterial nanofibers [20]. Türkmen et al. have obtained the IgG adsorption as 800 mg/g with p(HEMA-MAPA) nanospheres [21]. Büyüktiryaki et al. have found albumin adsorption as 1100 mg/g and 825 mg/g IgG adsorption with twin affinity magnetic nanotraps [22]. The differences in IgG and albumin adsorption are thought to be due to the properties of each adsorbent such as structure, functional groups, ligand loading and surface area. In this study, unlike other studies, no activation or ligand immobilization was performed. So the target molecule can be easily separated from the batch systems quickly and efficiently with a single process.

High abundant proteins such as albumin and IgG are known to limit the total amount of protein that can be solved with 2-D IEF and inhibit the ability to visualize and detect low abundant proteins [23]. Therefore integrated removal of albumin and IgG from plasma enable an increase in the total protein sample load, resulting in enhanced detection of low abundant proteins.

#### 4. Conclusion

The abundance of various proteins in the plasma are in a wide range of concentrations. This presents difficulties in elucidating potential biochemical markers for the detection and monitoring of various diseases. Detection of physiologically important but low-abundant proteins requires both analytically sensitive techniques such as 1D and 2D electrophoresis MS and techniques for enrichment of proteins of interest. We presented here a simple method for the efficient removal of albumin and IgG the most abundant proteins in plasma. By removing albumin and IgG allow the possibility of detecting and identifying low abundant proteins during analysis besides enables detection of an increased number of proteins.

As a result of removal studies, successful removal of albumin (85.7 %) and IgG (79%) with microspherical gelatin biosorbents is thought to be a great advantage for the identification of proteins at low concentrations in human plasma. The human organism has a total protein concentration of approximately 46 kg/m<sup>3</sup>. Among these proteins, albumin, immunoglobulins and IgG percentages are found in human plasma at 70%, 27.2% and 21.7%, respectively. A similar approach can be applied to identify complex molecules that are difficult to purify or lack separation methods by current proteomic technologies.

#### References

- [1] Jankovska, E., Svitek, M., Holada, K., Petrak, J., Affinity depletion versus relative protein enrichment: a side-by-side comparison of two major strategies for increasing human cerebrospinal fluid proteome coverage, **Clinical Proteomics**, 16, 9, (2019).

- [2] Anderson, N.L., Anderson, N. G., The human plasma proteome history, character and diagnostic prospects, **Molecular & Cellular Proteomics**, 1, 845–867, (2002).
- [3] Zeng, Z., Hincapie, M., Pitteri, S.J., Hanash, S., Schalkwijk, J., Hogan, J.M., Wang, H., Hancock, W.S., A proteomics platform combining depletion, multi-lectin affinity chromatography (M-LAC), and isoelectric focusing to study the breast cancer proteome, **Analytical Chemistry**, 83, 4845–4854, (2011).
- [4] Ramström, M., Hagman, C., Mitchell, J.K., Derrick, P. J., Håkansson, P., Bergquist, J., Depletion of high-abundant proteins in body fluids prior to liquid chromatography Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, **Journal of Proteome Research**, 4, 410–416, (2005).
- [5] Karataş, M., Akgöl, S., Yavuz, H., Say, R., Denizli, A., Immunoglobulin G Depletion from Human Serum with Metal Chelated Beads under Magnetic Field, **International Journal of Biological Macromolecules**, 40, 254, (2007).
- [6] Lesley, S.A., High-throughput proteomics: protein expression and purification in the postgenomic world, **Protein Expression and Purification**, 22, 159–164, (2001).
- [7] Lee, W.C., Lee, K.H., Applications of affinity chromatography in proteomics, **Analytical Biochemistry**, 324, 1–10, (2004).
- [8] Thangavel, H., Dhanyalayam, D., Proteomic Applications of Polymeric Nanoparticles with Engineered Affinity towards Select Target, **Journal of Nanomedicine Research**, 5(4) ,124, (2017).
- [9] Yang, G., Xiao, Z., Long, H., Ma, K., Zhang, J., Ren, X., Zhang, J., Assessment of the characteristics and biocompatibility of gelatin sponge scaffolds prepared by various crosslinking methods, **Scientific Reports**, 8(1),1616,(2018).
- [10] Bigi, A., Cojazzi, G, Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N., Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin., **Biomaterials**, 23(24), 4827-4832, (2002).
- [11] Hayashi, K., Tabata, Y., Preparation of stem cell aggregates with gelatin microspheres to enhance biological functions., **Acta Biomaterialia**, (7)7, 2797-2803, (2011).
- [12] Gülsu A., Biyopolimer Bazlı Biyosorbentlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyoafinite Uygulamaları, Doktora Tezi, **Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2011).
- [13] Mathew, S.T., Devi, S.G., K.V. Sandhya, K.V., Formulation and Evaluation of Ketorolac Tromethamine-loaded Albumin Microspheres for Potential Intramuscular Administration, **An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists**, 8, 14, (2007).
- [14] Belattar, N., Mekhalif, T., Adsorption of human serum albumin onto synthesized dye- like polystyren gel beads, **Materials Science and Engineering C**, 24,507-511(2004).
- [15] Alvarez,C., Strumia, M., Bertorello, H., Synthesis and characterization of a biospecific adsorbent containing bovine serum albumin as a ligand and its use for bilirubin retention, **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, 49, 649-656, (2001).
- [16] Gan, H.Y., Shang, Z.H., Wang, J.D., New affinity nylon membrane used for adsorption of g-globulin, **Journal of Chromatography A**, 867, 161-168, (2000).



- [17] Tonge, R., Shaw, J., Middleton, B., Rowlinson, R., Rayner, S., Young, J., Validation and development of fluorescence two-dimensional differential gel electrophoresis proteomics technology., **Proteomics**, 1, 377-396, (2001).
- [18] Aquino, L.C.L, Miranda, E.A., Duarte, I.S., Rosa, P.T.V., Bueno, S.M.A, Adsorption of human immunoglobulin G onto ethacrylate and histidine-linked methacrylate, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 20(3), (2003).
- [19] Yoshimatsu K, Yamazaki T, Hoshino Y, Rose PE, Epstein LF, et.al., (2014) Epitope Discovery for a Synthetic Polymer Nanoparticle: A New Strategy for Developing a Peptide Tag., **Journal of the American Chemical Society**, 136(4), 1194-1197, (2014).
- [20] Tamahkar, E., Babaç, C., Kutsal, T., Pişkin, E., Denizli, A., Bacterial cellulose nanofibers for albumin depletion from human serum., **Process Biochemistry**, 45,1713–1719, (2010).
- [21] Türkmen, D., Denizli, A., Öztürk, N., Akgöl, S. Elkak, A., Phenylalanine containing hydrophobic nanospheres for antibody purification., **Biotechnology Progress**, 24, 1297–1303, (2008).
- [22] Büyüktiryaki, S., Uzun, L., Denizli, A., Say, R., Ersöz, A., Simultaneous depletion of albumin and immunoglobulin G by using twin affinity magnetic nanotraps, **Separation Science and Technology**, 51(12), 2080-2089, (2016).
- [23] Colantonio, D.A., Dunkinson, C., Diane E. Bovenkamp, D.E., Van Eyk, J.E. Effective removal of albumin from serum., **Proteomics**, 5, 3831–3835, (2005).

# Bruck-Reilly extension of a ternary monoid

Seda OĞUZ ÜNAL\*

Sivas Cumhuriyet University, Education Faculty,  
Department of Math and Science Education, Campus, Sivas

Geliş Tarihi (Received Date): 23.06.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 08.11.2020

## Abstract

*In this study, Bruck-Reilly extension of a ternary monoid is defined. Additionally, some results about this construction are given which belongs to one of the classes of ternary semigroups; regular, inverse, orthodox and strongly regular.*

**Keywords:** *Bruck-Reilly extension, ternary semigroup, regular.*

## Bir üçlü monoidin Bruck-Reilly genişlemesi

### Öz

*Bu çalışmada bir üçlü monoidin Bruck-Reilly genişlemesi tanımlanmıştır. Ayrıca; regüler, tersinir, orthodox ve strongly regüler üçlü yarıgrup sınıflarından birine ait olan bu yapı ile ilgili bazı sonuçlar verilmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** *Bruck-Reilly genişlemesi, üçlü yarıgrup, regüler.*

### 1. Introduction

The Bruck-Reilly extension is a fundamental construction in semigroup theory. This extension is a generalization of constructions, which are obtained by Bruck [1], Reilly [2] and Munn [3]. Many research papers have been published about Bruck-Reilly extension and its generalization see for example [4-15].

Ternary algebraic operations were introduced by A. Cayley [16] in the nineteenth century. Ternary algebraic structures are used in many sciences for various purposes. The

---

\* Seda OĞUZ ÜNAL, soguz@cumhuriyet.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-1338-1466>

concept of ternary algebraic system was firstly considered by Lehmer [17] in 1932. He described some ternary operations defined on groups. S. Banach (cf. Los [18]) investigated the notion of ternary semigroups. Ternary semigroups were considered by many authors, for instance, ideal theory is considered by Sioson [19], who introduced the notion of regular ternary semigroups. Santiago [20] studied regular ternary semigroups, Sheeja and Bala [21] studied orthodox ternary semigroups and the regularity on ternary semigroup was defined and considered in [22]. Green's relations are defined on ternary semigroups in [23].

In this study, we consider Bruck-Reilly extension of a ternary monoid that belongs to the classes of ternary semigroups such as regular, inverse, orthodox and strongly regular. It is interesting to note that many known results of the theory of semigroup can also be obtained for ternary semigroups. All informations about semigroup theory can be found in [24, 25].

Now we remind some definitions related to ternary semigroups.

**Definition 1.1:** A nonempty set  $T$  together with a ternary multiplication  $[\ ]: (a, b, c) \rightarrow [abc]$  defined on  $T$  is called a ternary semigroup if  $[\ ]$  satisfying the associative law of the first kind

$$[[abc] uv] = [a[bcu]v] = [ab[cuv]]$$

for any  $a, b, c, u, v \in T$ .

**Definition 1.2:** Let  $T$  be a ternary semigroup. An element  $1_T$  of  $T$  is called,

- a left identity if  $1_T 1_T x = x$  for all  $x \in T$ ;
- a right identity if  $x 1_T 1_T = x$  for all  $x \in T$ ;
- a lateral identity if  $1_T x 1_T = x$  for all  $x \in T$ ;
- a two-sided identity if  $1_T 1_T x = x 1_T 1_T = x$  for all  $x \in T$ ;
- an identity if  $1_T 1_T x = 1_T x 1_T = x 1_T 1_T = x$  for all  $x \in T$ .

**Definition 1.3:** A pair  $(a, b)$  of elements in a ternary semigroup  $T$  is said to be an idempotent pair if  $ab(abx) = abx$  and  $(xab)ab = xab$  for all  $x \in T$ .

**Definition 1.4:** Two idempotent pairs  $(a, b)$  and  $(c, d)$  of a ternary semigroup  $S$  are said to be equivalent, in notation we write  $(a, b) \sim (c, d)$ , if  $abx = cdx$  and  $xab = xcd$  for all  $x \in T$ .

**Definition 1.5:** Let  $T$  be a ternary semigroup.  $T$  is called

- regular if for each  $a \in T$  there exist elements  $x, y \in T$  such that  $axaya = a$ .
- ternary inverse if each element  $x \in T$  has a unique inverse element denoted  $x^{-1}$ ; that is  $xx^{-1}x = x$  and  $x^{-1}xx^{-1} = x^{-1}$ .
- orthodox if it is a regular ternary semigroup in which for any two idempotent pairs  $(a, b)$  and  $(c, d)$  the pair  $([abc], d)$  is also an idempotent pair.

- strongly regular if any two idempotent pairs commute.  $(a, b)$  and  $(c, d)$  commute if  $[abcdt] = [cdabt]$  and  $[tabcd] = [tcdab]$  for all  $t \in T$ .)

## 2. Bruck-Reilly Extension of ternary monoids

**Definiton 2.1:** Let  $T$  be a monoid and  $\theta: T \rightarrow T$  an endomorphism. The set  $\mathbb{N}^0 \times T \times \mathbb{N}^0$ , where  $\mathbb{N}^0$  signs the non-negative integers set, together with the binary multiplication

$$(m, a, n)(p, b, q) = (m - n + t, (a\theta^{t-n})(b\theta^{t-p}), q - p + t),$$

where  $t = \max(n, p)$  and  $\theta^0$  is the identity map on  $T$ . This construction is a monoid and it is denoted by  $BR(T, \theta)$ . We call it the Bruck–Reilly extension of  $T$  determined by  $\theta$ .

**Definition 2.2:** Let  $T$  be a ternary monoid with a ternary endomorphism  $\theta$  defined on  $T$ . On the set  $\mathbb{N}^0 \times T \times \mathbb{N}^0$  ( $\mathbb{N}^0$  is non-negative integers set) we define a ternary operation by

$$(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s) = (m - n - q + p + v, (a\theta^{u-n})(b\theta^{u-p})\theta^{v-q+p-u}c\theta^{v-r}, s - r + v),$$

where  $u = \max\{n, p\}$ ,  $v = \max\{q - p + u, r\}$  and  $\theta^0$  is the identity map on  $T$ , forms a ternary monoid. Then this construction is called the Bruck-Reilly extension of  $T$  determined by  $\theta$  and we denote it by  $BR(T, \theta)$  ([1, 10, 17]).

Through this paper  $T$  will denote a ternary monoid and  $\theta$  will denote an identity homomorphism. In order to provide ease of operation we select  $\theta$  homomorphism as an identity.

**Theorem 2.1**  $BR(T, \theta)$  is regular if and only if  $T$  is regular.

**Proof.** Let  $BR(T, \theta)$  be regular. Then for any  $(m, a, n) \in BR(T, \theta)$  there exist elements  $(n, b, m), (n, c, m) \in BR(T, \theta)$  such that

$$((m, a, n)(n, b, m)(m, a, n)) (n, c, m)(m, a, n) = (m, a, n).$$

By considering this equation we get

$$\begin{aligned} ((m, a, n)(n, b, m)(m, a, n))(n, c, m)(m, a, n) &= ((m - n - m + n + m, aba, n - m + m)(n, c, m))(m, a, n) \\ &= ((m, aba, n)(n, c, m))(m, a, n) \\ &= (m - n - m + n + m, (aba)ca, n - m + m) \\ &= (m, (aba)ca, n) = (m, a, n) \end{aligned}$$

Since  $(aba)ca = a$  we get  $T$  is regular.

Conversely, let  $T$  be regular. Then we know that for any  $a \in T$  there exist  $b, c \in T$  such that  $abaca = a$ . Now we need to show that for any  $(m, a, n) \in BR(T, \theta)$  there exist  $(x, b, y), (z, c, t) \in BR(T, \theta)$  such that

$$((m, a, n)(x, b, y)(m, a, n)) (z, c, t)(m, a, n) = (m, a, n).$$

Here we take  $x = z = n$  and  $y = t = m$ , then we have

$$((m, a, n)(n, b, m)(m, a, n))(n, c, m)(m, a, n) = (m, a, n).$$

Hence  $BR(T, \theta)$  is regular.

**Theorem 2.2**  $BR(T; \theta)$  is ternary inverse monoid if and only if  $T$  is ternary inverse monoid.

**Proof.** Let  $BR(T; \theta)$  be ternary inverse monoid. Then for any  $(m, a, n) \in BR(T, \theta)$  there exists a unique inverse element  $(n, b, m) \in BR(T, \theta)$  such that

$$(m, a, n)(n, b, m)(m, a, n) = (m, a, n) \text{ and } (n, b, m)(m, a, n)(n, b, m) = (n, b, m).$$

Then we get for any  $a \in T$  there exists  $b \in T$  such that  $aba = a$  and  $bab = b$ . Hence  $T$  is ternary inverse monoid.

Conversely, let  $T$  be a ternary inverse monoid. Then for any  $a \in T$  there exists a unique inverse  $b \in T$  such that  $aba = a$  and  $bab = b$ . Now we need to show that for any  $(m, a, n) \in BR(T, \theta)$  there exist  $(x, b, y) \in BR(T, \theta)$  such that

$$(m, a, n)(x, b, y)(m, a, n) = (m, a, n) \text{ and } (x, b, y)(m, a, n)(x, b, y) = (x, b, y).$$

Here we take  $x = n$  and  $y = m$ , then we get  $BR(T; \theta)$  is ternary inverse monoid.

**Theorem 2.3** If  $BR(T; \theta)$  is orthodox then  $T$  is orthodox.

**Proof.** Let  $\theta$  be an identity homomorphism and  $BR(T, \theta)$  be orthodox. Then  $BR(T, \theta)$  is regular and for any two idempotent pairs  $((m, a, n), (p, b, q)), ((r, c, s), (t, d, k))$  of  $BR(T, \theta)$  the pair  $([(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)], (t, d, k))$  is also an idempotent pair in  $BR(T, \theta)$ . By Theorem 2.1  $T$  is regular. Now we need to show that for any  $((a, b), (c, d))$  idempotent pairs of elements of  $T$  the pair  $([abc], d)$  is also an idempotent pair in  $T$ .

For any idempotent pairs  $((m, a, n), (p, b, q)), ((r, c, s), (t, d, k))$  of elements in  $BR(T, \theta)$  we have the following

$$\begin{aligned} (m, a, n)(p, b, q) ((m, a, n)(p, b, q)(x, y, z)) &= ((m, a, n)(p, b, q)(x, y, z)) \\ ((x, y, z)(m, a, n)(p, b, q)) (m, a, n)(p, b, q) &= ((x, y, z)(m, a, n)(p, b, q)) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} (r, c, s)(t, d, k) ((r, c, s)(t, d, k)(x, y, z)) &= (r, c, s)(t, d, k)(x, y, z) \\ ((x, y, z)(r, c, s)(t, d, k)) (r, c, s)(t, d, k) &= (x, y, z)(r, c, s)(t, d, k) \end{aligned}$$

for any  $(x, y, z) \in BR(T, \theta)$ . From idempotent pair definition we have  $m = n, q = p, k = t, r = s, (ab[aby] = aby), ([yab]ab) = yab, (cd[cdy]) = cdy, ([ycd]cd) = ycd$ . On the other hand we know that  $([(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)], (t, d, k))$  is also an idempotent pair. Then we have the following equalities:

$$\begin{aligned} &[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)](t, d, k)([(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)](t, d, k)(x, y, z)) = \\ &[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)](t, d, k)(x, y, z) \end{aligned}$$

$$[(x, y, z)[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)](t, d, k) = (x, y, z)[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)](t, d, k).$$

From these equalities we get  $[abc]d([abc]dy) = [abc]dy$  and  $(y[abc]d)[abc]d = y[abc]d$ . Hence  $([abc], d)$  is an idempotent pair. Therefore  $T$  is orthodox.

**Theorem 2.4** If  $BR(T, \theta)$  is strongly regular then  $T$  is strongly regular.

**Proof.** Let  $\theta$  be an identity homomorphism and  $BR(T, \theta)$  be strongly regular. Then two idempotent pairs  $((m, a, n), (p, b, q))$  and  $((r, c, s), (t, d, k))$  of  $BR(T, \theta)$  commute i.e.

$$[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)(x, y, z)] = [(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)(x, y, z)]$$

and

$$[(x, y, z)(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)] = [(x, y, z)(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)]$$

for all  $(x, y, z) \in BR(T, \theta)$ .

Now we write the equivalents of  $[(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)(x, y, z)]$ ,  $[(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)(x, y, z)]$ ,  $[(x, y, z)(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)]$  and  $[(x, y, z)(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)]$  respectively, we obtain

$$\begin{aligned} & [(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)(x, y, z)] \\ &= (m - n - q + p + \max\{q - p + \max\{n, p\}, r\}, abc, s - r + \max\{q - p + \max\{n, p\}, r\}) (t, d, k)(x, y, z) \\ &= (m - n - q + p - s + r + \max\{k - t + \max\{s - r + \max\{q - p + \max\{n, p\}, r\}, t\}, [abc]dy, z - x + \max\{k - t + \max\{s - r + \max\{q - p + \max\{n, p\}, r\}, t\}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)(x, y, z)] \\ &= (r - s - k + t + \max\{k - t + \max\{s, t\}, m\}, cda, n - m + \max\{k - t + \max\{s, t\}, m\})(p, b, q)(x, y, z) \\ &= (r - s - k + t - n + m + \max\{q - p + \max\{n - m + \max\{k - t + \max\{s, t\}, m\}, p\}\}, [cda]by, z - x + \max\{q - p + \max\{n - m + \max\{k - t + \max\{s, t\}, m\}, p\}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(x, y, z)(m, a, n)(p, b, q)(r, c, s)(t, d, k)] \\ &= (x - z - n + m + \max\{n - m + \max\{z, m\}, p\}, yab, q - p + \max\{n - m + \max\{z, m\}, p\})(r, c, s)(t, d, k) \\ &= (x - z - n + m - q + p + \max\{s - r + \max\{q - p + \max\{n - m + \max\{z, m\}, p\}, r\}\}, [yab]cd, k - t + \max\{s - r + \max\{q - p + \max\{n - m + \max\{z, m\}, p\}, r\}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & [(x, y, z)(r, c, s)(t, d, k)(m, a, n)(p, b, q)] = \\ &= (x - z - s + r + \max\{s - r + \max\{z, r\}, t\}, ycd, k - t + \max\{s - r + \max\{z, r\}, t\})(m, a, n)(p, b, q) \\ &= (x - z - s + r - k + t + \max\{n - m + \max\{k - t + \max\{s - r + \max\{z, r\}, t\}, m\}\}, [ycd]ab, q - p + \max\{n - m + \max\{k - t + \max\{s - r + \max\{z, r\}, t\}, m\}) \end{aligned}$$

Since  $[abc]dy = [cda]by$  and  $[yab]cd = [ycd]ab$  for all  $y \in T$  then  $T$  is strongly regular.

## References

- [1] Bruck, R. H., A survey of binary systems, **Ergebnisse der Mathematik**, Neue Folge, Vol. 20, Springer, Berlin, (1958).
- [2] Reilly, N. R., Bisimple w-semigroups, Proc. **Glasgow Math. Assoc.**, 7, 160-167, (1966).
- [3] Munn, W., On simple inverse semigroups, **Semigroup Forum**, 1, 63-74, (1970).
- [4] Asibong-Ibe, U., \*-Bisimple type A w-semigroups-I, **Semigroup Forum**, 31, 99-117, (1985).
- [5] Howie, J. M., Ruskuc, N., Constructions and presentations for monoids, **Comm. in Algebra**, 22, 15, 6209-6224, (1994).
- [6] Karpuz, E. G., Çevik, A. S., Koppitz, J. and Cangül, İ. N., Some fixed-point results on (generalized) Bruck–Reilly \*-extensions of monoids, **Fixed Point Theory Appl.**, (2013).
- [7] Karpuz, E. G., Automatic structure for generalized Bruck-Reilly \*-extension of a monoid, **Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. A1 Math. Stat.**, 68, 1895-1908 (2019).
- [8] Kocapinar, C., Karpuz, E. G., Ateş, F., Çevik, A. S., Gröbner-Shirshov bases of the generalized Bruck-Reilly -extension, **Algebra Colloquium**, 19, 813-820, (2012).
- [9] Kochin, B. P., The structure of inverse ideal-simple w-semigroups, **Vestnik Leningrad. Univ.**, 23,7, 41-50, (1968).
- [10] Munn, W., Regular w-semigroups, **Glasgow Math. J.**, 9, 46-66, (1968).
- [11] Oğuz, S. and Karpuz, E. G., Some semigroup classes and congruences on Bruck-Reilly and generalized Bruck-Reilly -extensions of monoids, **Asian-European Journal of Mathematics**, 8, 4, (2015) DOI: 10.1142/S1793557115500758.
- [12] Oğuz, S., Special semigroup classes over some monoid constructions and a new example of a finitely presented monoid with a non-finitely generated group of units, **Cumhuriyet University Faculty of Science Science Journal**, 37, (2016)
- [13] Oğuz, S. and Karpuz, E. G., Finite presentability of generalized Bruck-Reilly \*-extension of groups, **Asian-European Journal of Mathematics**, 9,4, (2016)
- [14] Piochi, B., Congruences on Bruck-Reilly extensions of monoids, **Semigroup Forum**, 50, 179-191, (1995).
- [15] Shung, Y., Wang, L. M., \*-Bisimple type A w2-semigroups as generalized Bruck-Reilly -extensions, **Southeast Asian Bulletin of Math.**, 32, 343-361, (2008).
- [16] Cayley, A., On the theory of linear transformations, **Cambridge Math. J.**, 4, 193-209, (1845).
- [17] Lehmer, D.H, A ternary analogue of abelian groups, **Amer jour of Math.**, 599, 329-338, (1932).
- [18] Los, J., On the extending of model I, **Fund. Math.**, 42, 38-54, (1955).
- [19] Sioson, F.M., Ideal theory in ternary semigroups, **Math. Japonica**, 10, 63-84, (1965).
- [20] Santiago, M.L.: Regular ternary semigroups, **Bull. Calcutta Math. Soc.**, 82, 67–71, (1990).

- [21] Sheeja G., Sri Bala, S., Orthodox ternary semigroups, **Quasigroups and Related Systems**, 19, 339 – 348, (2011).
- [22] Santiago, M. L. and Sri Bala,S., Ternary semigroups, **Semigroup Forum**, 81, 380– 388, (2010).
- [23] Kellil, R., Green's relations on ternary semigroups, **Semigroup Theory Appl.**, 6, (2013).
- [24] Clifford, A. H., Preston, G. B., The algebraic theory of semigroups Volumes I and II, **Mathematical Surveys**, Number 7, AMS, (1964 - Vol. I), (1967 - Vol. II).
- [25] Howie, J. M., Fundamentals of semigroup theory, Clarendon Press-Oxford, (1995).



# Matematik uygulamaları dersine dair matematik öğretmenlerinin görüşleri

İbrahim Murat ÖDEN<sup>1</sup>, Nazlı YILDIZ İKİKARDEŞ<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Albay Cafer Tayyar Nuran Oğuz Ortaokulu, Karesi, Balıkesir

<sup>2</sup>Balıkesir Üniversitesi, Necatibey Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir

Geliş Tarihi (Received Date): 18.07.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 30.09.2020

## Öz

Bu çalışma ile ortaokul matematik öğretmenlerinin 2012 yılından itibaren öğretim programında seçmeli olarak bulunan matematik uygulamaları dersine (5.,6.,7. ve 8.sınıf düzeylerinde) dair fikirlerinin belirlenmesi, karşılaştıkları problemlerin ortaya çıkarılması ve çözüm önerilerinin alınması amaçlanmıştır. Çalışma, nitel ve nicel yöntemlerin birlikte yer aldığı karma şekilde desenlenmiştir. Araştırma, 2016-2017 bahar yarıyılında Balıkesir Altıeylül ve Karesi ilçelerindeki yedi farklı ortaokulda görev yapan 77 matematik öğretmeni ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın başlangıcında öğretmenlere “Matematik Uygulamaları Dersine Dair Öğretmen Görüşleri” anketi uygulanmıştır. Veriler toplandıktan sonra SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) kullanılarak analizi yapılmıştır. Araştırmanın sonraki aşamasında, dersin işlenişindeki aksaklıkları ve bunlara öğretmenlerin sunduğu çözümleri belirlemek gayesiyle matematik öğretmenleriyle yarı yapılandırılmış görüşmeler, 77 öğretmenin içinden gelişigüzel seçilen yedi öğretmen ile yapılmıştır. Beş sorudan oluşan görüşme formu araştırmacılar tarafından hazırlanmış olup geçerliği ve güvenilirliği uzman görüşü ile sağlanmıştır. Görüşmeler sonucu ele geçen bilgiler, içerik analizi yöntemi kullanılarak çözümlenmiştir. Araştırmanın sonunda öğretmenler matematik uygulamaları dersinin faydalı ve gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Başkaca dersin işlenişinde karşılaşılan sorunlar ortaya çıkarılmış, bunlara çare olabilecek tavsiyeler verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Matematik uygulamaları dersi, öğretmen görüşleri, seçmeli dersler, ortaokul matematik öğretim programı.

İbrahim Murat ÖDEN, imuratoden@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5789-1065>

\*Nazlı YILDIZ İKİKARDEŞ, nyildiz@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8756-8085>

# Opinions of mathematics teachers about mathematics applications course

## Abstract

*With this study, it was aimed to determine the ideas of secondary school mathematics teachers about the Mathematics Applications course (at 5th, 6th, 7th and 8th grade levels), which has been included in the curriculum since 2012, to reveal the problems they encounter, and to get solution suggestions. The study was designed in a mixed way, where qualitative and quantitative methods coexisted. The research was conducted with 77 mathematics teachers working in seven different secondary schools in Balıkesir Altıeylül and Karesi districts in the spring semester of 2016-2017. At the beginning of the study, a questionnaire of “Teacher Opinions About Mathematics Applications Course” was applied to the teachers. After the data were collected, analysis was done using SPSS (Statistical Package for the Social Sciences). In the next stage of the research, done semi-structured interviews with mathematics teachers with seven randomly selected in 77 teachers in order to determine the disruptions in the lesson and the solutions offered by the teachers. The interview form consisting of five questions was prepared by the researchers and its validity and reliability were ensured by expert opinion. The information obtained as a result of the interviews was analyzed using the content analysis method. At the end of the research, teachers stated that the mathematics applications course was useful and necessary. Also, the problems encountered in the course were revealed, and recommendations were given to remedy them.*

**Keywords:** *Mathematics applications course, teachers’ opinions, elective course, secondary mathematics curriculum.*

## 1. Giriş

Dünyamız sürekli bir gelişim içerisinde ve gelişim sürecinin temel unsurları olan bilim, birey, toplum ve teknoloji için matematik olmazsa olmaz bir unsurdur. Matematik, bireyin iletişim kurabilme, genelleştirme yapabilme, yaratıcı ve bağımsız düşünebilme davranışlarını geliştirir. Bundan dolayı yaşam için çok önemli olan bu üst düzey davranışların gelişimini sağlayan matematiğin öğrenilmesi gereklidir [1].

Matematiği sadece okullarda okutulan bir ders olarak görmek hata olur. Matematik bireyin günlük yaşantısında karşılaşacağı birçok problemi çözmesini sağlayan bir öğretimdir. Bundan dolayı matematik için sadece sayıları ve işlemleri anlatan bir ders tanımlamasını yapamayız. Matematik, gelişen ve karmaşıklaşan hayatta zorlukları aşmamızı sağlayan düşünme, ilişki kurma, akıl yürütme, tahmin yapma gibi becerilerimizi geliştiren bir disiplindir [2].

Günümüz dünyasında matematik kullanımı ve matematiği anlayabilme ihtiyacı artmaktadır. Bu değişen ve gelişen koşullarda artık matematik yeteneği gelişmiş bireylerin geleceklerini şekillendirmede daha fazla seçeneği olmaktadır. Bunun yanı sıra matematik eğitiminin değişen ve gelişen gereksinimler doğrultusunda yeniden, tekrar tekrar tasarlanması gerekmektedir [3].

Kalkınmayı hedefleyen ülkeler eğitime yatırım yapmalıdır. Bu yatırımlar doğrudan eğitimin niteliğini arttırmak hedefinde olmalıdır. Bu da güçlü eğitim programları sayesinde olur. Eğitim sisteminde ortaya çıkabilecek sorunlar bir ülkede izlenen milli eğitim politikasının geliştirilmesi ile aşılar. Ülkede yetiştirilecek bireylerin niteliği izlenen eğitim programları ile doğrudan alakalıdır [4].

Ülkemizde 2012-2013 yılından itibaren, gerçekleştirilen eğitim sistemi değişikliği (4+4+4) ile birlikte ortaokullarda, matematik uygulamaları dersi seçmeli bir ders olarak okutulmaya başlanmıştır. Matematik uygulamaları dersinin uygulamaya konma amacı öğrencilerin zorunlu matematik dersini desteklemek ve daha üst seviye matematiksel problemler çözebilme tecrübesi yaşamalarıdır [5].

Matematik uygulamaları dersinin içeriği; günlük hayattan gerçek ve kurmaca problemler, diğer bilim alanlarından matematiksel problemler ve soyut matematiksel oyunlardan oluşmaktadır. Program, öğrencilerin sınıftaki yaşantılarında ağırlıklı olarak bireysel çalışma yerine grup çalışmasını, sınıf tartışmasını ve sunumlarını öngörmektedir. Öğrenciler, bu süreçte mantıklı yaklaşımları ve çözümleri ortaya çıkarmalı, öğretmen de bu derste doğru çözüme yönlendirmekten çok, öğrencilerin çözüm yollarını kendilerinin bulmalarına yardımcı olmalıdır. Böylece derste hem öğrencilerin matematiksel bilgi ve becerilerinin derinleşmesi hem de sosyal becerilerinin desteklenmesi amaçlanmaktadır [5].

Bu dersin genel amacı öğrencilerin matematiğe karşı olumlu tutum geliştirmesini sağlamaktır. Bunun için öğrencilere düzeylerine uygun şekilde matematiksel uygulamalar yaptırılır. Böylelikle onların matematiksel bilgi ve becerilerinin gelişmesi hedeflenir. Bu genel amacın üç bileşeni vardır:

- Bu ders sayesinde öğrencilerin gördüğü zorunlu matematik dersinin genel amaçları desteklenir. Öğrenciler matematiksel tecrübelerini problem çözerek çeşitlendirirler ve böylelikle matematiksel bilgilerini içselleştirirler.
- Öğrenciler matematik ile diğer disiplinler arasında ilişki kurarlar. Düşüncelerini matematiksel olarak çoklu gösterimlerle ifade ederler.
- Öğrenciler matematiği severler, problem çözebilmek için gereken sabrı ve çabayı gösterirler [6].

Matematiğin bir anlamda günlük hayata uyarlanması olarak yorumlanabilecek seçmeli matematik uygulamaları dersi, öğrencinin matematiği sevmesine, anlamasına ve ayrıca öğrencinin matematik dersine büyük katkı sağlayacaktır. Seçmeli matematik uygulamaları dersindeki problemlerin, bu bağlamda günlük hayatla ilişkilendirilmesi amaca hizmet edecektir. Dolayısıyla matematik öğretmenin rehberliğinde, öğrenciler; çözüm yollarını kendileri bulacak, matematiksel deneyimlerini problem çözerek zenginleştirilecek ve matematiksel bilgilerini derinleştirme olanağına sahip olacaklardır. Bundan dolayı bu araştırma ile uygulayıcı olan öğretmenlerin yeni öğretim programı ile hayata geçen seçmeli matematik uygulamaları dersine yönelik görüşlerini belirlemek ve öğretmenlerin önerilerini sunmak amaçlanmıştır [7]. Bu amaca ulaşmak için aşağıdaki sorulara yanıt aranmıştır:

1. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?

2. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?
3. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?
4. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirmesine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?
5. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının güçlü ve zayıf yönlerine ilişkin öğretmen görüşleri nelerdir?
6. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının uygulanması sırasında karşılaşılan sorunların çözümüne ilişkin öğretmenlerin önerileri nelerdir?

## 2. Yöntem

### 2.1. Araştırmanın modeli

Bu araştırmanın modeli, nitel ve nicel araştırmanın bir arada kullanıldığı karma desen şeklindedir. Karma yöntem, nicel ve nitel verilerle çalışmanın güvenilirliğini arttırırken geçerliliği de sağlamlaştırmaktadır [8]. Araştırmanın nicel boyutunda elde edilen verilere ulaşmak amacıyla tarama modeli kullanılmıştır. Tarama modelinde önemli olan, var olanı değiştirmeye kalkmadan gözleyebilmektir [9]. Nicel verilere ulaşmak amacıyla öğretmenlere “Matematik Uygulamaları Dersi Programına İlişkin Öğretmen Görüşleri Anketi” uygulanmış ve betimsel istatistikleri yapılarak öğretmenlerin görüşleri belirlenmiştir. Araştırmanın nitel boyutunda ise durum çalışması modeli benimsenmiş, veriler öğretmenlerle yapılan görüşmelerle elde edilmiştir.

### 2.2. Çalışma grubu

Araştırmanın çalışma grubunu, 2016-2017 öğretim yılında Balıkesir ili Altıeylül ve Karesi ilçelerinde bulunan 10 farklı ortaokulda görev yapmakta olan 77 matematik öğretmeni oluşturmaktadır. Araştırmada nicel verilerin elde edilmesinde tesadüfi örneklem kullanılmıştır. Araştırmada nicel verilerin elde edilmesi amacıyla anket 77 öğretmene ve araştırmada nitel verilerin elde edilmesi amacıyla yarı yapılandırılmış görüşme formu ise 77 öğretmen arasından tesadüfi seçilen 7 öğretmene uygulanmıştır.

### 2.3. Veri toplama araçları

Araştırmada Budak'ın (2011), bütününe dair iç tutarlılık katsayısı 0,95, ölçeğin alt boyutlarının Cronbach Alpha güvenirlik katsayıları ise içerik için 0,90, kazanımlar için 0,80, öğretim süreci için 0,87 ve değerlendirme için 0,87 olarak hesaplanmış olan anket kullanılmıştır [10]. Ankette; öğretmenlerin program kazanımlarına yönelik görüşlerini ölçmek amacıyla 6 madde, programın içeriğine yönelik görüşlerini ölçmek amacıyla 8 madde, programın sürecine yönelik görüşlerini ölçmek amacıyla 11 madde, programın değerlendirilmesine yönelik görüşlerini ölçmek amacıyla 7 madde olmak üzere toplam 32 madde yer almaktadır. Anketteki maddeler, “hiç katılmıyorum” seçeneğinden “kesinlikle katılıyorum” seçeneğine doğru 5 madde ile ölçeklendirilmiştir.

Öğretmenlere anket uygulandıktan sonra araştırmanın nitel verilerine ulaşmak amacı ile öğretmenlerle yarı yapılandırılmış görüşmeler “Matematik Uygulamaları Dersi Görüşme Formu” kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görüşme formunda; öğretmenlere matematik uygulamaları dersini kaçınıcı sınıftaki öğrencilere verdiklerini, bu dersin

öğrencilere katkısının olup olmadığını, bu dersi alan öğrencilerin derse karşı tutumlarının değişip değişmediğini, dersi işlerken yaşadıkları zorlukların olup olmadığını, varsa bu zorluklara çözüm önerilerinin neler olduğunu belirlemek amacı ile sorulmuş sorulara yer verilmiştir. Nitel araştırmalardaki geçerlik, araştırmacının araştırdığı olguyu olabildiğince tarafsız betimlemesi olarak tanımlanır [9]. Araştırmanın geçerliğinin sağlanması için veri toplama sürecinden önce iki uzman matematik öğretmeni ile görüşme test edilerek son hali verilen görüşme formu oluşturulmuştur.

#### **2.4. Veri toplama süreci**

Gerekli izinler alındıktan sonra araştırmacı tarafından tek tek okullara gidilerek “Matematik Uygulamaları Dersi Programına İlişkin Öğretmen Görüşleri Anketi” yazılı olarak matematik öğretmenlerine uygulanmıştır. Anket uygulanmadan önce araştırmacı tarafından her öğretmene anket tanıtılmış ve nasıl cevaplanacağı ile ilgili yönerge okunmuştur. Katılımcılara anketleri doldurmaları için 15-20 dakika süre verilmiştir. Çalışmadaki “Matematik Uygulamaları Dersi Görüşme Formu” kullanılarak anketi dolduran öğretmenler arasından tesadüfen seçilen 7 matematik öğretmeni ile görüşme yapılmıştır. Görüşmeler 30 ile 50 dakika arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Görüşmelerde öğretmenlerden izin alınarak ses kayıt cihazı kullanılmış, daha sonra bu ses kayıtlarından elde edilen veriler yazıya dökülmüştür.

#### **2.5. Verilerin analizi**

Matematik öğretmenlerinin demografik özellikleri ile matematik uygulamaları dersinin programının kazanımlarına, sürecine, içeriğine ve değerlendirmesine yönelik görüşlerinin ölçülmesi için “Matematik Uygulamaları Dersi Programına İlişkin Öğretmen Görüşleri Anketi” uygulandıktan sonra elde edilen veriler SPSS programı yardımıyla analiz edilmiştir. Cinsiyet ve öğrenim durumunun analizlerinde bağımsız örneklem için t-testi, kıdem durumu incelemesi için ise varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Ankette öğrenim durumu 4 kategoriden oluşmakta iken ön lisans ve doktora seçenekleri örnekleme yer almadığı için bu durum iki grupta analiz edilmiştir.

Görüşme formundan yararlanarak öğretmenlerle yüz yüze yapılan görüşmelerin kayıtları, hiç bir değişiklik yapılmadan olduğu gibi yazıya aktarılmıştır. Yazıya dökülen bu veriler, üzerinde kodlamalar yapılarak metin üzerinde işaretlenmiştir. Birbiri ile ilişkili olan kodlar bir araya getirilerek ortak temalar araştırmacılar tarafından oluşturulmuştur. Ayrıca güvenilirliği belirlemek amacıyla veriler bir uzman tarafından kodlanmıştır. Kodlama yapanlar arası uyum “Güvenirlilik = Görüş Birliği / (Görüş Birliği + Görüş Ayrılığı) x 100” ile hesaplanarak %83 olarak bulunmuştur. Güvenirlilik için iki farklı kodlama yapan kişinin uyumu için %70’in üstündeki değerler yeterlidir [11]. Görüşme formunun uygulandığı öğretmenlere numaralar verilmiş ve alıntılar bu numaralar kullanılarak yapılmıştır. Görüşmelerden elde edilen veriler, içerik analizi yapılarak çözümlenmiştir.

### **3. Bulgular**

Bu kısımda, araştırmanın verilerinin analizinden elde edilen bulgular yer almaktadır.

#### **3.1. Birinci soruya ilişkin bulgular**

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık

göstermekte midir?" sorusuna yanıt almak için öğretmenlere uygulanan anketten elde edilen verilerin analizinden ortaya çıkan bulgulara yer verilmiştir.

Tablo 1. Öğretmenlerin cinsiyetlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına yönelik görüşleri.

	Ortalama Eşitliği için T Testi						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>,189</b>	75	,851	,02432	,12890	-23246	,28111
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	,188	72,729	,852	,02432	,12949	-23380	,28244

Tablo 1'de görüldüğü gibi ( $t(75)=0,189$ ,  $p>0,05$ ) matematik öğretmenlerinin cinsiyetlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık yoktur.

Tablo 2. Öğretmenlerin öğrenim durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına yönelik görüşleri.

	Ortalama Eşitliği için T Testi						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>-1,655</b>	75	,102	-,36429	,22009	-80273	,07416
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	-2,366	9,210	,042	-,36429	,15397	-,71138	-,01719

Tablo 2'de görüldüğü üzere ( $t(75)=1,655$ ,  $p>0,05$ ) matematik öğretmenlerinin eğitim durumlarına göre programın kazanımlarına yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık yoktur.

Tablo 3. Öğretmenlerin kıdem durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına yönelik görüşleri (I).

		Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Kıdemlerine Göre Öğretmenlerin Kazanımlara Yönelik Görüşleri	Gruplar Arası	4,691	5	,938	<b>3,456</b>	,007
	Gruplar İçi	19,273	71	,271		
	Toplam	23,964	76			

Tablo 3'ten anlaşılacağı ( $F(5;76)=3,456$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin kıdeme bağlı olarak program kazanımlarına yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık vardır. Matematik öğretmenlerinin kıdeme bağlı olarak programın kazanımlarına yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farkın hangi kıdem yılları

arasında olduğunu belirlemek için yapılan Post-Hoc Scheffe analizlerinin sonuçları Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. Öğretmenlerin kıdem durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlarına yönelik görüşleri (II).

(I)Kıdem	(J)Kıdem	Yıl	Ortalama Farkı	Standart Hata	Sig.	%95 Güvenilir Aralık	
						Alt limit	Üst limit
Scheffe	1-5	6-10	,31481	,28800	,944	-,6711	1,3007
		11-15	,05000	,28057	1,000	-,9105	1,0105
		16-20	,13333	,30823	,999	-,9218	1,1885
		21-25	,67593	,28800	,367	-,3100	1,6618
		26 ve üstü	,25000	,45121	,997	-1,2946	1,7946
	6-10	11-15	-,26481	,16105	,745	-,8161	,2865
		16-20	,18148	,20549	,978	-,8849	,5219
		21-25	,36111	,17367	,509	-,2334	,9556
		26 ve üstü	-,06481	,38286	1,000	-1,3942	1,2645
	<b>11-15</b>	16-20	,08333	,19494	,999	-,5840	,7507
		<b>21-25</b>	<b>,62593</b>	<b>,16105</b>	<b>,016</b>	<b>,0746</b>	<b>1,1772</b>
		26 ve üstü	,20000	,38286	,998	-1,1106	1,5106
	16-20	21-25	,54259	,20549	,237	-,1608	1,2460
		26 ve üstü	,11667	,40357	1,000	-1,2648	1,4982
	21-25	26 ve üstü	-,42593	,38834	,943	-1,7553	,9034

Tablo 4’ten anlaşılacağı gibi 11-15 yıl arası çalışmış öğretmenler ile 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. 11-15 yıl arası çalışanların görüşleri daha olumlu olduğu görülmüştür.

### 3.2. İkinci soruya ilişkin bulgular

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?” sorusuna yanıt almak için öğretmenlere uygulanan anketten elde edilen verilerin analizinden ortaya çıkan bulgulara yer verilmiştir.

Tablo 5. Öğretmenlerin cinsiyetlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine yönelik görüşleri.

Ortalama Eşitliği için T Testi							
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Farkı	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>1,201</b>	75	,233	,15726	,13089	-,10349	,41801
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	1,203	74,868	,233	,15726	,13070	-,10311	,41764

Tablo 5’de görüldüğü gibi ( $t(75)=1,201$ ,  $p>0,05$ ) matematik öğretmenlerinin cinsiyetlerine göre program içeriğine yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık bulunmamaktadır.

Tablo 6. Öğretmenlerin öğrenim durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine yönelik görüşleri.

	Ortalama Eşitliği için T Testi						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	-1,638	75	,106	-,36964	,22566	-,81918	,07989
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	<b>-4,738</b>	66,859	,000	-,36964	,07801	-52536	,21393

Tablo 6'dan  $t(66,859)=4,738$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin eğitim durumlarına göre program içeriğine yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık vardır. Yüksek lisans eğitimi almış öğretmenlerin içerik ile ilgili maddelerden aldıkları puanların ortalamaları, lisans mezunu öğretmenlerin ortalamalarından istatistiksel açıdan anlamlı seviyede yüksektir.

Tablo 7. Öğretmenlerin kıdem durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine yönelik görüşleri (I).

		Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Kıdemlerine Göre Öğretmenlerin Kazanımlara Yönelik Görüşleri	Gruplar Arası	6,334	5	1,267	<b>4,774</b>	,001
	Gruplar İçi	18,840	71	,265		
	Toplam	25,173	76			

Tablo 7'ye göre  $(F(5;76)=4,774$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin kıdeme bağlı olarak programın içeriğine yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır. Matematik öğretmenlerinin kıdeme bağlı olarak programın içeriğine yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farkın hangi kıdem yılları arasında olduğunu belirlemek için yapılan Post-Hoc Scheffe analizleri yapılmıştır ve sonuçları Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Öğretmenlerin kıdem durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının içeriğine yönelik görüşleri (II).

(I)Kıdem	(J)Kıdem	Yıl	Ortalama Farkı	Standart Hata	Sig.	%95 Güvenilir Aralık Alt limit	Üst limit
Scheffe	1-5	6-10	,14391	,28474	,998	-,8254	1,1240
		11-15	,28125	,27740	,959	-,6683	1,2308
		16-20	,25625	,30475	,982	-,7870	1,2995
		<b>21-25</b>	<b>,83681</b>	<b>,28474</b>	<b>,139</b>	<b>-,1379</b>	<b>1,8115</b>
		26 ve üstü	-,21875	,44611	,999	-1,7459	1,3084
6-10	11-15	11-15	,13194	,15923	,983	-,4131	,6770
		16-20	,10694	,20317	,998	-,5885	,8024
		<b>21-25</b>	<b>,68750</b>	<b>,17171</b>	<b>,011</b>	<b>,0997</b>	<b>1,2753</b>
		26 ve üstü	-,36806	,38395	,968	-1,6824	,9463
11-15	16-20	16-20	-,02500	,19274	1,000	-,6848	,6348
		<b>21-25</b>	<b>,55556</b>	<b>,15923</b>	<b>,043</b>	<b>,0105</b>	<b>1,1006</b>
		26 ve üstü	-,50000	,37853	,881	-1,7958	,7958



Tablo 8. (Devamı).

16-20	21-25	,58056	,20317	,162	-,1149	1,2760
	26 ve üstü	-,47500	,39901	,921	-1,8409	,8909
21-25	26 ve üstü	-1,05556	,38395	,197	-2,3699	,2588

Tablo 8’de görüldüğü gibi 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenler ile 1-5 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında farklılık olduğu tespit edilmiş ve 1-5 yıl arası çalışan öğretmenlerin görüşlerinin daha olumlu bulunmuştur. 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenler ile 6-10 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında farklılık tespit edilmiş ve 6-10 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri daha olumludur. Son olarak 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenler ile 11-15 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında farklılık olduğu tespit edilmiş ve 11-15 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşlerinin daha olumlu olduğu sonucu çıkmıştır.

### 3.3. Üçüncü soruya ilişkin bulgular

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?” sorusuna yanıt almak için öğretmenlere uygulanan anketten elde edilen verilerin analizinden ortaya çıkan bulgulara yer verilmiştir.

Tablo 9. Öğretmenlerin cinsiyetlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine yönelik görüşleri.

Ortalama Eşitliği için T Testi							
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>2,263</b>	75	,027	,28968	,12800	,03470	,54466
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	2,260	73,997	,027	,28968	,12819	,03427	,54510

Tablo 9’a göre ( $t(75)=2,263$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerin cinsiyetlerine göre program sürecine yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık görülmektedir. Erkek öğretmenlerin süreç ile ilgili maddelerden aldıkları puanların ortalaması, kadın öğretmenlerin ortalamasından istatistiksel açıdan anlamlı seviyede fazladır.

Tablo 10. Öğretmenlerin öğrenim durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine yönelik görüşleri.

Ortalama Eşitliği için T Testi							
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>-1,638</b>	75	,106	-,36964	,22566	-,81918	,07989
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	-4,738	66,859	,000	-,36964	,07801	-,52536	-,21393

Tablo 10'a göre ( $t(75)=1,638$ ,  $p>0,05$ ) matematik öğretmenlerinin öğrenim durumlarına göre program sürecine yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık bulunmamaktadır.

Tablo 11. Öğretmenlerin kıdemlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine yönelik görüşleri (I).

		Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F	Sig.
Kıdemlerine Göre Öğretmenlerin Kazanımlara Yönelik Görüşleri	Gruplar Arası	4,966	5	,993	<b>3,480</b>	,007
	Gruplar İçi	20,264	71	,285		
	Toplam	25,230	76			

Tablo 11'e göre ( $F(5;76)=3,480$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin kıdeme bağlı olarak programın sürecine yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık vardır. Bu farkın hangi kıdem yılları arasında olduğunu belirlemek için Post-Hoc Scheffe analizleri yapılmıştır.

Tablo 12. Öğretmenlerin kıdemlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının sürecine yönelik görüşleri (II).

(I)Kıdem	(J)Kıdem	Yıl	Ortalama Farkı	Standart Hata	Sig.	%95 Güvenilir Aralık Alt limit	Üst limit
Scheffe	1-5	6-10	-,11111	,29531	1,000	-1,1220	,8998
		11-15	-,32909	,28769	,932	-1,3139	,6557
		16-20	-,28182	,31606	,977	-1,3638	,8001
		21-25	,28283	,29531	,968	-,7281	1,2937
		26 ve üstü	-,68182	,46266	,823	-2,2656	,9020
	6-10	11-15	-,21798	,16514	,882	-,7833	,3473
		16-20	-,17071	,21070	,985	-,8920	,5506
		21-25	,39394	,17808	,437	-,2157	1,0035
		26 ve üstü	-,57071	,39820	,840	-1,9338	,7924
	11-15	16-20	,04727	,19989	1,000	-,6370	,7315
		21-25	<b>,61192</b>	<b>,16514</b>	<b>,025</b>	<b>,0466</b>	<b>1,1772</b>
		26 ve üstü	-,35273	,39258	,976	-1,6966	,9912
	16-20	21-25	,56465	,21070	,222	-,1566	1,2859
		26 ve üstü	-,40000	,41382	,967	-1,8166	1,0166
	21-25	26 ve üstü	-,96465	,39820	,331	-2,3278	,3985

Tablo 12'ye göre 11-15 yıl arası çalışmış öğretmenler ile 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında anlamlı farklılık olduğu bulunmuştur ve 11-15 yıl arası çalışanların görüşleri daha olumludur.

### 3.4. Dördüncü soruya ilişkin bulgular

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirmesine ilişkin öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre anlamlı olarak farklılık göstermekte midir?” sorusuna yanıt almak için öğretmenlere uygulanan anketten elde edilen verilerin analizinden ortaya çıkan bulgulara yer verilmiştir.

Tablo 13. Öğretmenlerin cinsiyetlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirmesine yönelik görüşleri.

	Ortalama Eşitliği için T Testi						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>2,721</b>	75	,008	,39855	,14646	,10680	,69031
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	2,718	74,070	,008	,39855	,14665	,10636	,69075

Tablo 13'te ( $t(75)=2,721$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin cinsiyetlerine göre programın değerlendirme basamağına yönelik görüşlerinde anlamlı farklılık bulunmaktadır. Kadınların değerlendirme ile ilgili maddelerden aldıkları puanların ortalaması, erkeklerin ortalamasından istatistiksel açıdan anlamlı seviyede fazladır.

Tablo 14. Öğretmenlerin öğrenim durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirmesine yönelik görüşleri.

	Ortalama Eşitliği için T Testi						
	t	df	Sig. (2-tailed)	Ortalama Fark	Standart Hata Farkı	95% Farkın Güven Aralığı	
						Alt	Üst
Varsayılan Eşit Varyanslar	<b>-1,197</b>	75	,235	-,31633	,26429	-,84282	,21016
Varsayılmayan Eşit Varyanslar	-1,400	7,868	,200	-,31633	,22601	-,83903	,20638

Tablo 14'te verilenlere göre ( $t(75)=1,197$ ,  $p>0,05$ ) matematik öğretmenlerinin öğrenim durumlarına göre değerlendirme basamağına yönelik görüşlerinde anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır.

Tablo 15. Öğretmenlerin kıdem durumlarına göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirmesine yönelik görüşleri (I).

		Kareler	df	Kareler	F	Sig.
		Toplamı		Ortalaması		
Kıdemlerine Göre Öğretmenlerin değerlendirmeye Yönelik Görüşleri	Gruplar Arası	5,710	5	1,142	<b>2,869</b>	,020
	Gruplar İçi	28,264	71	,398		
	Toplam	33,973	76			

Tablo 15'e göre ( $F(5;76)=2,869$ ,  $p<0,05$ ) matematik öğretmenlerinin kıdem durumlarına göre programın değerlendirme basamağına yönelik görüşlerinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır. Farkın hangi kıdem yılları arasında olduğunu

belirlemek için yapılan Post-Hoc Scheffe analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Öğretmenlerin kıdemlerine göre matematik uygulamaları dersi öğretim programının değerlendirilmesine yönelik görüşleri (II).

(I)Kıdem	(J)Kıdem	Yıl	Ortalama Farkı	Standart Hata	Sig.	%95 Güvenilir Aralık Alt limit	Üst limit
Scheffe	1-5	6-10	,63492	,34876	,653	-,5590	1,8288
		11-15	,33143	,33977	,965	-,8317	1,4945
		16-20	,67143	,37327	,665	-,6063	1,9492
		21-25	,77778	,34876	,427	-,4161	1,9717
		26 ve üstü	-,50000	,54641	,974	-2,3705	1,3705
6-10	11-15	11-15	-,30349	,19504	,787	-,9711	,3642
		16-20	,03651	,24885	1,000	-,8153	,8884
		21-25	,44635	,21031	,993	-,5771	,8628
		26 ve üstü	-,83143	,47027	,335	-2,7448	,4749
11-15	16-20	16-20	,34000	,23608	,837	-,4681	1,1481
		21-25	,44635	,19504	,397	,2213	1,1140
		26 ve üstü	-,83143	,46364	,668	-2,4186	,7557
16-20	21-25	21-25	,10635	,24885	,999	-,7455	,9582
		26 ve üstü	-1,17143	,48872	,343	-2,8444	,5016
<b>21-25</b>	<b>26 ve üstü</b>		<b>-1,27778</b>	<b>,47027</b>	<b>,208</b>	<b>-2,8876</b>	<b>,3321</b>

Tablo 16’ya göre 26 yıl ve üstü çalışmış öğretmenler ile 21-25 yıl arası çalışmış öğretmenlerin görüşleri arasında farklılık olduğu tespit edilmiş ve 21-25 yıl arası çalışanların görüşlerinin daha olumlu olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

### 3.5. Beşinci soruya ilişkin bulgular

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının güçlü ve zayıf yönlerine ilişkin öğretmen görüşleri nelerdir?” sorusuna yanıt almak için öğretmenlerle yapılan yarı yapılandırılmış görüşmelerin analizinden elde edilen bulgulara ve görüşmelerden alıntılara yer verilmiştir. Görüşme sırasında öğretmenlere yöneltilen sorular ve verilen yanıtların kategori edilmiş hali tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 17. Öğretmen görüşme formu soru kategori tablosu.

Soru 1: “Hangi sınıf/sınıfların seçmeli matematik uygulamaları dersine giriyorsunuz?”	Öğretmenler
5. sınıf	Ö2,Ö6,Ö7
6. sınıf	Ö3,Ö6,Ö7
7.sınıf	Ö1,Ö2,Ö3
8.sınıf	Ö4,Ö3
Soru 2: “Seçmeli matematik uygulamaları dersinin öğrencilere ne gibi katkıları olduğunu düşünüyorsunuz?”	Öğretmenler
Konu tekrarı açısından olumlu	Ö1,Ö2,Ö3,Ö4
Kazanımların kavratılması açısından olumlu	Ö1
Soru çözüldüğü için olumlu	Ö1,Ö2,Ö4
Eğlenceli olduğu için olumlu	Ö3,Ö5,Ö6
Matematiği sevdiği için olumlu	Ö3,Ö5,Ö6
Öğrencilerin matematik becerilerini arttırdığı için olumlu	Ö6
Öğrencilerin negatif tutumu nedeniyle olumsuz	Ö7
Soru 3: “Seçmeli matematik uygulamaları dersi sayesinde öğrencilerinizin matematik dersine karşı tutumu değişti mi? Olumlu mu yoksa olumsuz yönde mi değişti?”	Öğretmenler
Olumlu yönde değişti	Ö1,Ö3,Ö4
Her hangi bir değişiklik gözlemedim	Ö2,Ö5,Ö6,Ö7

Tablo 17. (Devamı).

Soru 4: “Seçmeli matematik uygulamaları dersinin işlenişiyile ilgili yaşadığımız zorluklar nelerdir?”	Öğretmenler
Öğrenci kitaplarının olmaması	Ö1,Ö5
5. sınıf öğretmen kitabı öğrenci seviyesinin çok üstünde	Ö2
Öğrencilerin olumsuz tutumu	Ö2,Ö3,Ö4,Ö5,Ö7
Soru 5: “Bu zorlukların çözümü/çözümleri sizce nedir ?”	Öğretmenler
Kitap basılıp öğrencilere dağıtılabılır	Ö1,Ö2,Ö3
Öğretmen daha etkin olabilir	Ö2
Öğretmenler matematik dersine girdiği öğrencilerin seçmeli derslerine girebilirler	Ö3,Ö4
Dersi gerçekten isteyen öğrencilerin seçmesi sağlanabilir	Ö6
Ders kaldırılmalı	Ö7

Matematik uygulamaları dersini veren öğretmenlerden 6 tanesi dersin öğrencilerin gelişimi açısından olumlu, 1 tanesi ise olumsuz olduğunu düşünmektedir. Bazı öğretmenlerin görüşleri:

*“Matematik uygulamaları dersi sayesinde öğrenci anlamadığı konuları tekrar dinleme şansı yakalıyor. Akademik başarısı yüksek öğrencilerde ise isteyerek seçildiği için oyun, etkinlik gibi faaliyetlerle sevdiği dersi daha da etkili olarak zevk alarak tamamlıyor.(Ö3)”*

*“Öğrencilerin matematiği sevmesine faydası olduğunu düşünüyorum. Öğrencinin matematiği sevmemesindeki en önemli sebep yapamamasıdır. Ders sayesinde matematik becerilerinin artacağını düşünüyorum.(Ö6)”*

*“Pek bir katkısı olduğunu düşünmüyorum. Dersin işlenmesini istemiyorlar. Dolayısıyla bu tutumları ders yapmayı engelliyor.(Ö7)”*

Matematik öğretmenlerinin üçü öğrencilerin tutumlarının olumlu yönde değiştiğini dördü ise öğrencilerin tutumlarında herhangi bir değişim gözlenmediğini ifade etmişlerdir. Bazı öğretmenlerin görüşleri:

*“Aslında olumlu değiştiğini düşünüyorum. Çünkü daha eğlenceli geçiyor. Matematik dersinde konuyu daha hızlı işlememiz gerekirken bu derste daha ağır ders işleyebiliyoruz. Birde öğrenciler farklı farklı sınıflardan karıştıkları için onlar içinde değişiklik olumlu oluyor. Farklı öğretmenlerin girmesi de onlar için değişik bir ortam oluyor. Sonuç olarak bazı öğrenciler için iyi oluyor, matematikle ilgisi olmayan öğrenciler için olumlu olduğu söylenemez.(Ö1)”*

*“Bazı öğrencilerin dersle alakası yok bu nedenle onların tutumu değişmiyor. Ancak dersle ilgilenen öğrenciler için olumlu yönde değişim oluyor.(Ö5)”*

Görüşülen matematik öğretmenlerinden iki tanesi öğrenci kitabının olmadığını, biri 5. Sınıf kitabının öğrencilerin kavrayamayacağı kadar zor olduğunu beşi ise derse katılan öğrencilerin olumsuz tutumunun problem yarattığını ifade etmişlerdir. Bazı öğretmenlerin görüşleri:

*“Kitabımızın olmaması bizim için bir zorluk oluyor. Biz kendimiz bir şeyler yapmaya çalışıyoruz. Çocuklara dağıtılan gerçek bir kitabımız olsa daha etkin işlenebilir. (Ö1)”*

*“Daha önce çalıştığım okulları düşünerek şunu söyleyebilirim. 2 çeşit uygulama var. Küçük okullarda öğretmen girdiği sınıfa seçmeli matematik dersine de giriyor ve dersine devam ediyordu. Bazen işlediğimiz konuya devam ediyorduk. Programda geri kalmışsak telafi ediyorduk. Bol soru çözüyorduk. Seçmeli matematik kitabındaki etkinlikleri uygulamaya çalışıyorduk. Bununla ilgili bir eleştiri de getirmek istiyorum. Seçmeli matematik uygulamaları ders kitabının seviyesi öğrencilerin seviyesinin çok üstünde. Kitabın uygulatması zor görünüyor. Kitap öğrencilere dağıtılsa bile çözmek için boşluk ayrılamamış. Etkinliklerin bazıları 2 ders saatinde tamamlanamıyor. Kalabalık çok şubeli okullarda öğrenciler farklı sınıflardan toplanıyorlar. Genel olarak severek ve isteyerek katılıyorlar. Bazı öğrenciler ise dersi boş ders gibi düşünüyorlar. Ders işlemek istemiyorlar. Bu öğrenciler dersin düzenini işleyişini bozuyorlar. (Ö2)”*

### **3.6. Altıncı soruya ilişkin bulgular**

“Matematik uygulamaları dersi öğretim programının uygulanması sırasında karşılaşılan sorunların çözümüne ilişkin öğretmenlerin önerileri nelerdir?” sorusuna yanıt almak için öğretmenlerle yapılan yarı yapılandırılmış görüşmelerin analizinden elde edilen bulgulara ve görüşmelerden alıntılara yer verilmiştir.

*“Öğretmen sınıf düzenini sağlamaları öğrencilere sevdirmeli. Kaynak kitap düzenlenip daha kullanışlı hale getirilmeli.(Ö2)”*

*“Bu derste seviye sınıflarının olması bazı öğrenciye konu anlatımına yönelmek adına, bazı öğrenciye ise etkin yöntemlerle pekiştirmek adına daha yararlı olabileceği düşüncesineyim. Ayrıca dersine girmiş olduğunuz sınıfların seçmeli dersini anlamanız iletişim adına daha etkili oluyor.(Ö3)”*

*“Seçmeli dersi öğrencilerin velileri seçiyor. Öğrenci istemediği halde bu dersi seçiyor. Dolayısıyla hiçbir şey yapmak istemiyor.(Ö6)”*

*“Ders kaldırılmalı.(Ö7)”*

## **4. Sonuçlar ve tartışma**

Bu çalışma sayesinde matematik uygulamaları dersini veren öğretmenlerin ders hakkındaki görüş ve önerileri ortaya çıkarılmıştır. Matematik uygulamaları dersi öğretim programının kazanımlar, içerik, süreç ve değerlendirme açısından öğretmen görüşleri cinsiyet, mesleki kıdem ve öğrenim durumlarına göre araştırılmıştır.

Matematik öğretmenlerinin, matematik uygulamaları dersi programının kazanımlarına yönelik görüşlerinde; kıdem durumlarına göre, program içeriğine yönelik görüşlerinde; eğitim seviyelerine ve kıdem durumlarına göre, program sürecine yönelik görüşlerinde; cinsiyete ve kıdeme bağlı olarak, programın değerlendirme basamağında; cinsiyete ve kıdem durumuna göre farklılıklar olduğu tespit edilmiştir.

Araştırmada görüşme yapılan öğretmenlerin üçü 5. Sınıflarda, üçü 6. Sınıflarda, üçü 7. Sınıflarda ikisi ise 8. Sınıflarda seçmeli matematik uygulamaları dersine girmektedir. Bunun yanında daha önceden tüm öğretmenlerin her sınıf düzeyinde bu derse yönelik tecrübeleri mevcuttur.

Öğretmenlerin büyük çoğunluğu seçmeli matematik uygulamaları dersinin öğrencilere katkısı olduğunu düşünmektedirler. Görüşme yapılan öğretmenlerden dört tanesi dersin konu tekrarına, üçü soru çözümüne, üçü dersin eğlenceli hale gelmesine, üçü matematiği sevmeye noktasında, biri matematik becerilerini artırma konusunda, biri kazanımların kavratılmasına yardımcı olmasına, biri ise öğrencinin matematiğe karşı negatif tutumunun kırılması yönünde katkıları olduğunu belirtmişlerdir. 2016 yılında Akay, Çırakoğlu ve H. Yanar'ın yaptıkları çalışmada ortaokul 5. ve 6. Sınıf öğrenci ve öğretmenlerinin seçmeli derslere ilişkin görüşleri alınmıştır. Seçmeli derslerin seçimin aşamasında ağırlıklı olarak dış etkenlerin veya sağlanacak yararın göz önünde alındığı ifade edilmiştir. Derslerin içeriğine ilişkin olumlu ve olumsuz görüşlerin birbirine yakın olduğu ortaya çıkarılmıştır. Derslerin yararları konusunda öğretmen ve öğrenci görüşlerinde farklılıklar olduğu saptanmıştır [12].

Matematik uygulamaları dersinde yaşanan zorluklar sorulduğunda öğretmenlerin büyük çoğunluğu öğrencilerin olumsuz tutumundan yakınmışlardır. Bunun nedeninin genellikle ders seçimini ailelerin yaptığını öğrencilerin dersi istemedikleri halde seçmek zorunda olduklarını ifade etmişlerdir. Benzer olarak Ataman (2015) çalışmasında öğretmen görüşlerine göre ailelerin, dersin içeriğinden yeterince haberdar olmadan, fazladan matematik çalışılacağı düşüncesiyle bu dersi 5. sınıftaki öğrencilerinin yerine ebeveynlerin seçtikleri bulgusuna yer vermiştir [13]. Eyiöl'un 2019 yılında yaptığı çalışmada ise sınıfların grup çalışmasına uygun olarak tasarlanmadığı ve fiziksel ortamın programın etkililiğini olumsuz yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle değişen sınav sisteminin etkisiyle öğretmen ve öğrenciler tarafından dersin gerekli görüldüğü, dersin seçiminde öğrencilerin kararlarında özgür olamadıkları, çoğunlukla sınıfın ortak kararına uymak durumunda kaldıkları sonucuna ulaşılmıştır [14].

Öğretmenler matematik uygulamaları ders kitabının ve gerekli materyallerin bulunmadığını belirtmişlerdir. Çoban ve Erdoğan'ın yaptıkları çalışmada da öğretmenlerin etkinliklerin gerektirdiği materyalleri ulaşımda sorunlarla karşılaştıklarını ifade edilmiştir [15].

Görüşmeye katılan öğretmenlerden biri, matematik uygulamaları dersinin özellikle 5. Sınıf kazanımlarının öğrencilerin seviyesinin üstünde olduğunu ifade etmiştir. Çelik ve Yelken'in çalışmasında ise öğretmenler matematik uygulamaları dersi öğretim programına ilişkin olarak, programda yer alan etkinliklerin öğrenci seviyesine daha uygun ve fiziki imkânlar ölçüsünde uygulanabilir olmasını önermişlerdir [16]. Çoban ve Erdoğan ise öğretmenlerin matematik uygulamaları 5. Sınıf müfredatındaki problemleri öğrencilerin seviyesinin üzerinde buldukları sonucuna varmışlardır [15]. Ataman'ın çalışmasında ise öğretmenlerin seçmeli matematik uygulamaları dersinin öğrencilerin düzeyine uygunluğu konusunda görüşlerinin "kararsızım" düzeyinde olduğunu ve öğretmenlere göre öğretmen kılavuz kitabının olmamasının ders işlenmesini zorlaştırdığı ortaya konmuştur [13].

Bu çalışmada görüşü alınan öğretmenlerin tümü, her ders seviyesinde kitap basılarak öğrencilere dağıtılmasını önermişlerdir. Mevcut durumda 5.Sınıfların ders kitabı bulunmakta, bu kitaptan da sadece 1 adet okullara gönderilmektedir. Öğretmenler fotokopi çekerek veya etkinliği öğrencilerin defterlerine yazdırarak dersi işlemektedirler. Bir etkinlik öğrencilerin defterlerine yazdırılmak istendiğinde bu işlem bir ders saati sürmektedir. Fotokopi ile çoğaltılınca ise malzeme sıkıntısı yaşanmaktadır. Yaşanan bu tür sorunların giderilmesi için Milli Eğitim Bakanlığı tarafından her okula,

her öğrenciye, her seviyede kitap basılarak gönderilmelidir. Etkinlik kitabı mutlaka açık, anlaşılır ve öğrenci seviyesine uygun olarak hazırlanması önerilmektedir.

Seçmeli matematik uygulamaları dersinin matematik dersine büyük katkısı olacağı veli tarafından düşünüldüğünden, bu derse büyük ilgi olmakta ve sonuç olarak sınıfların kalabalık olması birçok sıkıntıyı doğurmaktadır. Boyraz ve Güçlü'nün 2018'de yayımlanan çalışmasında da öğretmenler programın amacı doğrultusunda gidildiğinde dersin eğlenceli bir ders olduğunu ve öğrencilerin matematiğe karşı tutumlarının olumlu yönde etkilendiğini belirtmişlerdir. Matematik uygulamaları dersi seçilirken yoğun bir ilgi olduğunu fakat değerlendirmenin notla yapılmasını olumsuz bulduklarını ifade etmişlerdir. Ayrıca öğretmenler, sınıfların kalabalık olmasının uygulamalı bir dersin işlenişini zorlaştırdığını dile getirmişlerdir [17].

Öğrencinin matematik dersini veren öğretmen ile matematik uygulamaları dersini veren öğretmenin, aynı öğretmen olması, öğrencinin matematik eksiğinin giderilmesi açısından daha yararlı olacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla derslerin verimli olması açısından okul idarelerinin zorunda kalmadıkça seçmeli matematik uygulamaları dersine, öğrencinin matematik dersi öğretmenini görevlendirmesi öğretmenlerce önerilmektedir.

Seçmeli matematik uygulamaları dersinde yer alan etkinlikler, özellikle de 5. Sınıf ve 6. Sınıf öğrencilerinin okuyarak uygulayabileceği tarzda etkinlikler değildir. Bu sebeple dersi veren öğretmenin daha etkin rol üstlenmesi, etkinliği vereceği örneklerle anlaşılır hale getirmesi gerekmektedir.

Seçmeli matematik uygulamaları dersini almak isteyen öğrencilerin seçilmesine özen gösterilmelidir. Öğretmenler, derse karşı ilgisiz ve isteksiz öğrencilerin bu dersi aslında istemediklerini, ailelerinin isteği üzerine zorunlu seçtiklerini ifade etmektedirler. Ebeveynler çocuklarının matematik dersinde daha başarılı olmasını istemekte ve çocuklarını seçmeli matematik uygulamaları dersine yönlendirmektedirler. Sonuçta zorla bu dersi seçen öğrenci, derse karşı olumsuz tavır göstermekte ve verimli bir çalışma gerçekleştirememektedir. Bu nedendir ki okul yöneticileri; velileri, çocuklarına ders seçiminde fikrini sormaları ve zorla ders seçtirmemeleri konusunda uyarmalıdır. Ayrıca seçmeli matematik uygulamaları dersini alan öğrencilerin sınıflandırılması yapılırken öğrencilerin matematik dersi not ortalamaları temel alınarak seviye grupları oluşturulabilir. Böylece sınıf içi seviye farkından oluşan sınıf içi kopukluklar önlenir. Ayrıca dersin seçimine müdahale eden velinin, dersin işlenişine farkında olmadan yarattığı olumsuz etkinin azaltılmasına yararlı olacağı düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Çağlar, G., Yapılandırmacı Yaklaşımın Matematik Öğretimine (İlköğretim 7.sınıflarda) Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Beykent Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara, (2010).
- [2] Umay, A., Matematiksel muhakeme yeteneği, **Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 24, 234-243, (2003).
- [3] MEB, **İlköğretim matematik 6–8. sınıflar öğretim programı kitabı**, Talim ve Terbiye Kurulu Başkanlığı, Ankara, (2005).



- [4] Sarier, Y., Altıncı sınıf matematik öğretmenlerinin matematik dersi öğretim programına ilişkin görüşleri. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, (2007).
- [5] MEB, **Ortaokul ve İmam Hatip Ortaokulu Matematik Uygulamaları Dersi (5, 6, 7 ve 8. Sınıflar) Öğretim Programı**, Talim ve Terbiye Kurulu Başkanlığı, Ankara, (2012).
- [6] MEB, **İlköğretim matematik 5–8. sınıflar öğretim programı kitabı**, Talim ve Terbiye Kurulu Başkanlığı, Ankara, (2013).
- [7] Öden, İ. M., Ortaokul Matematik Öğretmenlerinin Seçmeli Matematik Uygulamaları Dersine İlişkin Görüşleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2019).
- [8] Balcı, A., **Sosyal bilimlerde araştırma, yöntem, teknik ve ilkeler**, Ankara: Pegem A Yayıncılık, (2010).
- [9] Karasar, N., **Bilimsel Araştırma Yöntemleri**, Ankara : Nobel Yayınları, (2005).
- [10] Budak, M., 2005 İlköğretim Matematik Dersi 6-8. Sınıflar Öğretim Programına İlişkin Öğretmen Görüşleri. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan, (2011).
- [11] Akay, Y., Çırakoğlu, M. ve H.Yanar, B., **Elementary Education Online, İlköğretim Online**, 15(1), 1-22, (2016).
- [12] Ataman, E., Ortaokul Matematik Uygulamaları Dersi Etkinliklerinin Öğretmen Görüşlerine Göre İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2015).
- [13] Eyiöl, K., Ö., Ortaokul Matematik Uygulamaları Öğretim Programının Eisner’in Eğitsel Eleştirisi Modeline Göre Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2019).
- [14] Çoban, F. N. ve Erdoğan, A., Ortaokul Öğretmenlerinin Matematik Uygulamaları Dersinde Karşılaştıkları Sorunlar, **Turkish Journal of Computer and Mathematics Education**, 4(3), 242-258, (2013).
- [15] Çelikel, F. ve Yelken, T.Y., Ortaokul Matematik Uygulamaları Dersi Öğretim Programının Uygulanmasına İlişkin Öğretmen ve Öğrenci Görüşleri, **Alanya Alaaddin Keykubad Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi/The Journal Of Social Science**, Yıl: 4, Sayı: 13, Ağustos 2017, 623-633, (2016).
- [16] Boyraz, H. ve Güçlü, M., Ortaokul Matematik Uygulamaları Dersinde Karşılaşılan Zorluklar (Kayseri ili örneği). **Uluslar arası Sosyal Araştırmalar Dergisi / The Journal of International Social Research**, Cilt: 11, Sayı: 55, Şubat 2018, <http://dx.doi.org/10.17719/jisr.20185537228>, (2018).
- [17] Altun, M., **Eğitim fakülteleri ve ilköğretim öğretmenleri için matematik öğretimi**, Bursa: Aktüel Yayıncılık, (2005).
- [18] Demirel, Ö., **Kuramdan uygulamaya eğitimde program geliştirme**, Ankara: Pegem A Yayıncılık, (1999).
- [19] Olkun, S., İlköğretimde etkili matematik öğretimi için ipuçları, **İlköğretmen Dergisi**, 5, 31-35, (2007).
- [20] Küçükahmet, L., **Konu alanı ders kitabı incelemesi**, Ankara: Nobel Yayın Dağıtım, (2004).
- [21] Altun, M., **Matematik öğretimi**, Bursa: Alfa Yayın, (1998).
- [22] Erdem, A. R., ve Genç, G., Ortaokul beşinci sınıfta seçmeli “matematik uygulamaları” dersini seçen öğrencilerin derse ilişkin görüşleri, **Eğitimde Nitel Araştırmalar Dergisi - Journal of Qualitative Research in Education**, 2(2), 10-26, (2014).

- [23] Göktaş, Ö., Matematik Öğretmenlerinin 5. Sınıf Matematik Dersi Öğretim Programına İlişkin Görüşleri, **Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi / Dumlupınar University Journal of Social Sciences**, 41. Sayı Temmuz 2014 / Number 41 July 2014 (2014).
- [24] Kaplan A., Öztürk M. ve Doruk M., Matematik Uygulamaları Dersine Yönelik Beklenti Ölçeği: Geçerlik ve Güvenirlilik Çalışması, **Erzincan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, Cilt-Sayı:16-2 (2014).
- [25] Karagözoğlu, N., Ortaokul 5. Sınıflarda Tercih Edilen Seçmeli Dersler ve Tercih Nedenlerinin Öğrenci ve Veli Görüşlerine Göre Değerlendirilmesi, **Pegem Eğitim ve Öğretim Dergisi**, 5(1), 69-94, (2015).
- [26] Karasar, N., **Bilimsel araştırma yöntemleri**, Ankara : Nobel Yayınları, (2005).
- [27] Yıldırım A. ve Şimşek H., **Nitel araştırma yöntemleri**, Ankara: Seçkin Yayıncılık, (2003).
- [28] Büyüköztürk, Ş., Çakmak, E., Akgün, Ö. E., Karadeniz, Ş. ve Demirel, F., **Bilimsel Araştırma Yöntemleri**, Ankara: Pegem A Yayıncılık , (2008).
- [29] Baykul, Y., **İlköğretim matematik öğretimi (1-5. Sınıflar)**, Ankara: Anı Yayıncılık, (1999).
- [30] Keşan C., Coşar M. Ç. ve Erkuş Y., Matematik Uygulamaları Dersini Seçen Ortaokul Öğrencilerinin Derse İlişkin Görüşleri, **Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Batı Anadolu Eğitim Bilimleri Dergisi** ISSN 1308 – 8971 Cilt: 07, Sayı: 14, 2016, 33 – 44 (2016).
- [31] Özdal, S. ve Karataş, H., Beşinci Sınıf Matematik Dersi Öğretim Programına Yönelik Öğretmen Görüşleri, **Eğitim ve Öğretim Araştırmaları Dergisi Journal of Research in Education and Teaching**, Ağustos 2015 Cilt:4 Sayı:3 (2015).
- [32] Taş, B.S., İlköğretim 6, 7 ve 8. Sınıflar “Seçmeli Ders Programlarının” Öğretmen ve Öğrenci Görüşleri Doğrultusunda Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Adana (2004).
- [33] Taşpınar, M., Yeni İlköğretim 6. Sınıf Matematik Programının Ölçme Değerlendirme Kısımının Öğrenci Görüşleri Doğrultusunda İncelenmesi, **Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi**, 22 (2): 551-572 (2009).
- [34] Varış, F., **Eğitimde program geliştirme, teori ve teknikler**, Ankara: Alkım Yayınları (1996).
- [35] Yenilmez, K., ve Duman, A., İlköğretimde matematik başarısını etkileyen faktörlere ilişkin öğrenci görüşler, **Türkiye Manas Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi**, 19, 251-269 (2008).
- [36] Yıldırım, S., İlköğretim I. Kademe Matematik Dersi Öğretim Programı'nın Kazanımlar Boyutunun Öğretmen Görüşlerine Göre Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Çanakkale (2009).

# On tztzeica surfaces in euclidean 3-space $\mathbb{E}^3$

**Bengü BAYRAM, Emrah TUNÇ\***

*Balıkesir University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Balıkesir*

*Geliş Tarihi (Received Date): 21.05.2020*

*Kabul Tarihi (Accepted Date): 04.09.2020*

## Abstract

*In this study, we consider Tztzeica surfaces (Tz-surface) in Euclidean 3-Space  $\mathbb{E}^3$ . We have been obtained Tztzeica surfaces conditions of some surfaces. Finally, examples are given for these surfaces.*

**Keywords:** *Tztzeica condition, Tztzeica surface, fundamental form, Gauss curvature.*

## Öklid-3 uzayındaki tztzeica yüzeyleri üzerine

### Öz

*Bu çalışmada Öklid-3 uzayındaki Tztzeica yüzeylerini incelendi. Bazı yüzeylerin Tztzeica yüzey şartları incelendi. Son olarak bu yüzeyler için örnekler verildi.*

**Anahtar kelimeler:** *Tztzeica şartı, Tztzeica yüzeyi, temel form, Gauss eğriliği.*

### 1.Introduction

Gheorgha Tztzeica, Romanian mathematician (1872-1939) introduced a class of curves, nowadays called Tztzeica curves and a class of surfaces of the Euclidean 3-space called Tztzeica surfaces. A Tztzeica curve in  $\mathbb{E}^3$  is a spatial curve  $x=x(s)$  with the Frenet frame  $\{T, N_1, N_2\}$  and curvatures  $\{k_1, k_2\}$  which the ratio of its torsion  $k_2$  and the square of the distance  $d_{osc}$  from the origin to the osculating plane at an arbitrary point  $x(s)$  of the curve is constant, i.e.,

---

Bengü BAYRAM, benguk@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-1237-5892>

\*Emrah TUNÇ, emrahtunc172@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7630-0996>

$$\frac{k_2}{d_{osc}^2} = a \tag{1}$$

where  $d_{osc} = \langle N_2, x \rangle$  and  $a \neq 0$  is a real constant,  $N_2$  is the binormal vector field of  $x$ .

In [1], the authors gave the connections between Tzitzeica curve and Tzitzeica surface in Minkowski 3-space and the original ones from the Euclidean 3-space.

A Tzitzeica surface in  $\mathbb{E}^3$  is a spatial surface  $M$  given with the parametrization  $X(u, v)$  for which the ratio of its gaussian curvature  $K$  and the distance  $d_{tan}$  from the origin to the tangent plane at any arbitrary point of the surface is constant, i.e.,

$$\frac{K}{d_{tan}^4} = a_1 \tag{2}$$

for a constant  $a_1 \neq 0$ . The ortogonal distance from the origin to the tangent plane is defined by

$$d_{tan} = \langle X, N \rangle \tag{3}$$

where  $X$  is the position vector of surface and  $N$  is unit normal vector field of the surface.

The asimptotic lines of a tzitzeica surface with negative Gaussian curvature are Tzitzeica curves [2]. In [3], authors gave the necessary and sufficient condition for Cobb-Douglass production hypersurface to be a Tzitzeica hypersurface. In addition, a new Tzitzeica hypersurface was obtained in parametric, implicit and explicit forms in [4].

In this study, we consider Tzitzeica surface (Tz-surface) in Euclidean 3-space  $\mathbb{E}^3$ . We have been obtained Tzitzeica surface conditions of some surface.

Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  given with the parametrization  $X(u, v): (u, v) \in D \subset \mathbb{E}^2$ . The tangent space of  $M$  at an arbitrary point  $p = X(u, v)$  is spanned by the vectors  $X_u$  and  $X_v$ . The first fundamental form coefficients of  $M$  are computed by

$$\begin{aligned} E &= \langle X_u, X_u \rangle \\ F &= \langle X_u, X_v \rangle \\ G &= \langle X_v, X_v \rangle \end{aligned} \tag{4}$$

where  $\langle , \rangle$  is the scalar product of the Euclidean space. We consider the surface patch  $X(u, v)$  is regular, which implies that  $W^2 = EG - F^2 \neq 0$ .

The second fundamental form coefficient of  $M$  are computed by

$$\begin{aligned} e &= \langle X_{uu}, N \rangle \\ f &= \langle X_{uv}, N \rangle \\ g &= \langle X_{vv}, N \rangle \end{aligned} \tag{5}$$

where,  $N$  is unit normal vector field of the surface. The Gaussian curvature are given by

$$K = \frac{eg - f^2}{EG - F^2} \tag{6}$$

### 2. Tzitzeica surfaces in $\mathbb{E}^3$

**Definition 2.1** Let  $x: I \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{E}^2$  be a unit speed plane curve with curvatures  $k_1(s) > 0$ . If the curvature of  $x$  satisfies the condition

$$k_1(s) = a \cdot d_{osc}^2, \tag{7}$$

for some real constant  $a \neq 0$ , then  $x$  is called planer Tz-curve, where  $d_{osc} = \langle n, x \rangle$  and  $n$  is the unit normal vector field of  $x$ .

**Proposition 2.2** Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  given with parametrization

$$X(u, v) = (x(u, v), y(u, v), z(u, v)). \tag{8}$$

Then  $M$  is Tz-surface if and only if

$$(eg - f^2)(EG - F^2) = a_1 \cdot (\det(X, X_u, X_v))^4 \tag{9}$$

Holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant and  $x(u, v), y(u, v), z(u, v)$  is differentiable functions.

**Proof.**  $N = \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|}$  is unit normal vector field of the surface. By the use of equations (2), (3), (5) we get (9).

**Proposition 2.3** Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  with the parametrization (8). If  $M$  is Tz-surface then the equation

$$\begin{vmatrix} x_{uu} & y_{uu} & z_{uu} \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_{vv} & y_{vv} & z_{vv} \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x_{uv} & y_{uv} & z_{uv} \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix}^2 = a_1 \begin{vmatrix} x & y & z \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix}^4 \tag{10}$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant.

**Proof:** Considering together (4), (5), (6) and the unit normal vector field of  $M$

$$N = \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|} = \frac{1}{W} \begin{vmatrix} e_1 & e_2 & e_3 \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix}, \tag{11}$$

we have,

$$\begin{aligned} K &= \frac{eg - f^2}{EG - F^2} \\ &= \frac{\langle X_{uu}, N \rangle \langle X_{vv}, N \rangle - \langle X_{uv}, N \rangle^2}{W^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{W^2} \left\{ \left\langle X_{uu}, \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|} \right\rangle \left\langle X_{vv}, \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|} \right\rangle - \left\langle X_{uv}, \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|} \right\rangle^2 \right\} \\
 &= \frac{1}{W^2} \left\{ \frac{1}{(\|X_u \times X_v\|)^2} [\det(X_{uu}, X_u, X_v) \det(X_{vv}, X_u, X_v) - (\det(X_{uv}, X_u, X_v))^2] \right\} \\
 &= \frac{1}{W^2} \frac{\begin{vmatrix} x_{uu} & y_{uu} & z_{uu} & | & x_{vv} & y_{vv} & z_{vv} \\ x_u & y_u & z_u & | & x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v & | & x_v & y_v & z_v \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} x_{uv} & y_{uv} & z_{uv} \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix}^2}{W^2}. \tag{12}
 \end{aligned}$$

On the other hand

$$\begin{aligned}
 d_{tan} &= \langle X, N \rangle \\
 &= \left\langle (x, y, z), \frac{X_u \times X_v}{\|X_u \times X_v\|} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{W} \begin{vmatrix} x & y & z \\ x_u & y_u & z_u \\ x_v & y_v & z_v \end{vmatrix} \tag{13}
 \end{aligned}$$

is obtained. Substituting fourth exponent of (13) and (12) into (2), we get the result.

**Proposition 2.4** Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  given with the parametrization (8). Then  $M$  is Tz-surface if and only if the equation

$$\begin{aligned}
 &a^2(x_{uu}x_{vv} - x_{uv}^2) + b^2(y_{uu}y_{vv} - y_{uv}^2) + c^2(z_{uu}z_{vv} - z_{uv}^2) \\
 &+ ab(x_{uu}y_{vv} + y_{uu}x_{vv} - 2x_{uv}y_{uv}) + ac(x_{uu}z_{vv} + z_{uu}x_{vv} - 2x_{uv}z_{uv}) \\
 &+ bc(y_{uu}z_{vv} + z_{uu}y_{vv} - 2y_{uv}z_{uv}) = a_1(ax + by + cz)^4 \tag{14}
 \end{aligned}$$

holds, where

$$\begin{aligned}
 a(u, v) &= y_u z_v - y_v z_u \\
 b(u, v) &= -x_u z_v + x_v z_u \\
 c(u, v) &= x_u y_v - x_v y_u
 \end{aligned}$$

are differentiable functions and  $a_1 \neq 0$  real constant.

**Proof:** The first and second derivatives of  $X$  are replaced by (4) and (5). By the use of (2), (3), (6) we obtained (14).

**Definition 2.5** The equation given by (14) is called the *Tz-surface equations*.

### 3. Tz-Monge surface

**Definition 3.1** A Monge patch is a patch  $X: U \subset \mathbb{E}^2 \rightarrow \mathbb{E}^3$  of the form

$$X(u, v) = (u, v, f(u, v)) \tag{15}$$

where  $U$  is an open set in  $\mathbb{E}^2$  and  $f: U \rightarrow \mathbb{R}$  is a differentiable function [5].

**Theorem 3.2** Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  given with the parametrization (15). Then  $M$  is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{f_{uu} \cdot f_{vv} - f_{uv}^2}{(-uf_u - vf_v + f)^4} \tag{16}$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant.

**Proof.** Differentiating (15) with respect to  $u$  and  $v$  we obtain  $X_u = (1, 0, f_u)$  and  $X_v = (0, 1, f_v)$  respectively. We can find the coefficients of the first fundamental form as follows:

$$E = 1 + f_u^2, \quad F = f_u \cdot f_v, \quad G = 1 + f_v^2. \tag{17}$$

The unit normal vector field of  $M$  is given by the following vector field;

$$N = \frac{1}{\sqrt{1 + f_u^2 + f_v^2}} (-f_u, -f_v, 1). \tag{18}$$

The second partial derivatives of  $X$  are expressed as follows:

$$X_{uu} = (0, 0, f_{uu}), \quad X_{uv} = (0, 0, f_{uv}), \quad X_{vv} = (0, 0, f_{vv}) \tag{19}$$

Using (18) and (19) we can get the coefficients of the second fundamental form

$$e = \frac{f_{uu}}{\sqrt{1 + f_u^2 + f_v^2}}, \quad f = \frac{f_{uv}}{\sqrt{1 + f_u^2 + f_v^2}}, \quad g = \frac{f_{vv}}{\sqrt{1 + f_u^2 + f_v^2}}. \tag{20}$$

Substituting (17) and (20) into (6) we obtain the Gaussian curvature as follows:

$$K = \frac{f_{uu} \cdot f_{vv} - f_{uv}^2}{(1 + f_u^2 + f_v^2)^2} \tag{21}$$

Substituting (18) into (3) we obtain

$$d_{tan} = \frac{-uf_u - vf_v + f}{\sqrt{1 + f_u^2 + f_v^2}}. \tag{22}$$

Consequently, by the use of (21) and (22) with (2) we get the result.

**Example 3.3** Let  $M$  be a Monge patch in  $\mathbb{E}^3$  with given by parametrization

$$\begin{aligned} X(u, v) &= \left( u, v, \frac{-(3 + uv)}{(u + v)} \right), \\ f(u, v) &= \frac{-(3 + uv)}{(u + v)} \end{aligned} \tag{23}$$

is a differentiable function substituing by differentiating the equation (23) into (16) we obtain  $a_1 = -\frac{1}{108}$  which means that  $M$  is a Tz-surface.

#### 4. Tz-Translation surface

**Definition 4.1** A surface  $M$  defined as the sum of two plane curves  $\alpha(u) = (u, 0, f(u))$  and  $\beta(v) = (0, v, g(v))$  is called a first type translation surface (is also known translation surface) in  $\mathbb{E}^3$ . So, a first type translation surface is defined by the parametrization

$$X(u, v) = (u, v, f(u) + g(v)). \quad (24)$$

A surface  $M$  defined as the sum of two plane curves (which are not lines)  $\alpha(u) = (u, 0, f(u))$  and  $\beta(v) = (v, g(v), 0)$  is called a second type translation surface in  $\mathbb{E}^3$ . So, a second type translation surface is defined by the parametrization

$$X(u, v) = (u + v, g(v), f(u)) \quad (25)$$

where  $f$  and  $g$  are smooth functions [6].

**Theorem 4.2** Let  $M$  be a first type translation surface in  $\mathbb{E}^3$  with given by parametrization (24). Then  $M$  is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{f''g''}{(-uf' - vg' + f + g)^4} \quad (26)$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant,  $f$  and  $g$  are smooth functions,  $\alpha$  and  $\beta$  (which are not lines) are non-regular curves.

**Proof.** Differentiating (24) with respect to  $u$  and  $v$ , we obtain  $X_u = (1, 0, f')$  and  $X_v = (0, 1, g')$  respectively. We can find the coefficients of the first fundamental form as follow:

$$E = 1 + f'^2, \quad F = f'.g', \quad G = 1 + g'^2 \quad (27)$$

The unit normal vector field of  $M$  is given by the following vector field

$$N = \frac{(-f', -g', 1)}{\sqrt{1 + f'^2 + g'^2}}. \quad (28)$$

The second partial derivatives of  $X$  are expressed as follows:

$$X_{uu} = (0, 0, f''), \quad X_{uv} = (0, 0, 0), \quad X_{vv} = (0, 0, g''). \quad (29)$$

Using (28) and (29) we can get the coefficients of the second fundamental form



$$e = \frac{f''}{\sqrt{1 + f'^2 + g'^2}}, \quad f = 0, \quad g = \frac{g''}{\sqrt{1 + f'^2 + g'^2}} \quad (30)$$

substituting (27) and (30) into (6) we obtain the Gaussian curvature as follows:

$$K = \frac{f''g''}{(1 + f'^2 + g'^2)^2} \quad (31)$$

substituting (28) into (3) we obtain

$$d_{tan} = \frac{(-uf' - vg' + f + g)}{\sqrt{1 + f'^2 + g'^2}}. \quad (32)$$

Consequently, by the use of (31) and (32) with (2) we get the result.

**Theorem 4.3** Let  $M$  be a second type translation surface in  $\mathbb{E}^3$  with given by the parametrization (25). Then  $M$  is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{f'g'f''g''}{(-uf'g' - vf'g' + fg' + g'f')^4} \quad (33)$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant,  $f$  and  $g$  are smooth functions,  $\alpha$  and  $\beta$  (which are not lines) are non-regular curves.

**Proof.** Differentiating (25) with respect to  $u$  and  $v$  we obtain  $X_u = (1, 0, f')$  and  $X_v = (1, g', 0)$  respectively. We can find coefficients of the first fundamental form as follow:

$$E = 1 + f'^2, \quad F = 1, \quad G = 1 + g'^2 \quad (34)$$

The unit normal vector field of  $M$  is given by the following vector field

$$N = \frac{(-f'g', f', g')}{\sqrt{f'^2g'^2 + f'^2 + g'^2}}. \quad (35)$$

The second partial derivatives of  $X$  are expressed as follow:

$$X_{uu} = (0, 0, f''), \quad X_{uv} = (0, 0, 0), \quad X_{vv} = (0, g'', 0). \quad (36)$$

Using (35) and (36) we can get the coefficients of the second fundamental form

$$e = \frac{g'f''}{\sqrt{f'^2g'^2 + f'^2 + g'^2}}, \quad f = 0, \quad g = \frac{f'g''}{\sqrt{f'^2g'^2 + f'^2 + g'^2}} \quad (37)$$

substituting (34) and (37) into (6) we obtain the Gaussian curvature as follows:

$$K = \frac{f' f'' g' g''}{(f'^2 g'^2 + f'^2 + g'^2)^2} . \tag{38}$$

Substituting (35) into (3) we obtain

$$d_{tan} = \frac{-(u + v)f' g' + f' g + g' f}{\sqrt{f'^2 g'^2 + f'^2 + g'^2}} . \tag{39}$$

Consequently, by the use of (38) and (39) with (2) we get the result.

**Corollary 4.4** Let  $M$  be a first type Tz-translation surface in  $\mathbb{E}^3$  with given by the parametrization (24). If  $\alpha(u)$  and  $\beta(v)$  are non-geodesic planar Tz-curves then

$$a_1 = \frac{f'' g''}{\left( \frac{\sqrt{f''}}{\sqrt{a_\alpha}(1 + f'^2)^{\frac{1}{4}}} + \frac{\sqrt{g''}}{\sqrt{a_\beta}(1 + g'^2)^{\frac{1}{4}}} \right)^4} \tag{40}$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant,  $a_\alpha$  and  $a_\beta$  are planar Tz-curve constants of  $\alpha$  and  $\beta$  curves respectively.

**Proof.** If  $\alpha(u)$  and  $\beta(v)$  are non-geodesic planar Tz-curves then by the use of (7) and  $d_{osc} = \langle N_1, x \rangle$  equality, we get

$$a_\alpha = \frac{f''}{\sqrt{1 + f'^2(-uf' + f)^2}} \tag{41}$$

and

$$a_\beta = \frac{g''}{\sqrt{1 + g'^2(-vg' + g)^2}} \tag{42}$$

substituting (41) and (42) into (26) we get the result.

**Corollary 4.5** Let  $M$  be a first type Tz-translation surface in  $\mathbb{E}^3$  with given by parametrization (24). Let  $\alpha(u)$  and  $\beta(v)$  are non-geodesic planar Tz-curves. If

$$\sqrt{(1 + f'^2)(1 + g'^2)} = A \cdot (4 + A) + \frac{1}{A} \left( 4 + \frac{1}{A} \right) + 6 \tag{43}$$

then that is

$$a_\alpha \cdot a_\beta = a_1 \tag{44}$$

where

$$A = \frac{-uf' + f}{-vg' + g} \tag{45}$$

$a_\alpha$  and  $a_\beta$  are planar Tz-curve constants of  $\alpha$  and  $\beta$  curves respectively and  $a_1$  is Tz-surface constant of the first type Tz-translation surface.

**Proof:** By the use of the equation (41) and (42) we get

$$a_\alpha \cdot a_\beta = \frac{f''}{\sqrt{1 + f'^2(-uf' + f)^2}} \cdot \frac{g''}{\sqrt{1 + g'^2(-vg' + g)^2}} \tag{46}$$

Substituing (43) and (45) into (46) we get the equation (26). Thus the proof is completed.

### 5. Tz-factorable surface

**Definition 5.1** A surface  $M$  in  $\mathbb{E}^3$  is called factorable surface if the parametrization of  $M$  can be written as

$$X(u, v) = (u, v, f(u).g(v)) \tag{47}$$

or

$$X(u, v) = (f(u).g(v), u, v) \tag{48}$$

or

$$X(u, v) = (u, f(u).g(v), v) \tag{49}$$

where  $f$  and  $g$  are smooth functions. The Factorable surfaces in the Euclidean Space, the pseudo Euclidean Space and Heisenberg group have been studied in [7-10].

**Theorem 5.2** Let  $M$  be a regular surface in  $\mathbb{E}^3$  given by the parametrization (47), (48) and (49). Then  $M$  is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{ff''gg'' - (f'g')^2}{(-uf'g - vfg' + fg)^4} \tag{50}$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  real constant,  $f$  and  $g$  are smooth functions.

**Proof.** Differentiating (47), (48), (49) with respect to  $u$  and  $v$ , we can find the coefficients of the first and the second fundamental forms with (4) and (5). Substituing (3) and (6) into (2) we get the result.

**Example 5.3** Let  $M$  be a Monge patch in  $\mathbb{E}^3$  with given by the parametrization

$$X(u, v) = \left(u, v, \frac{1}{uv}\right).$$

$f(u) = \frac{1}{u}$  and  $g(v) = \frac{1}{v}$  are differentiable functions. Substituing by differentiating equations  $f$  and  $g$  into (50) we obtain  $a_1 = \frac{1}{27}$  which means that  $M$  is a Tz-surface .

### 6. Tz-spherical product surface

**Definition 6.1** Let  $\alpha, \beta: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{E}^2$  be two Euclidean planar curves. Assume  $\alpha(u) = (f_1(u), f_2(u))$  and  $\beta(v) = (g_1(v), g_2(v))$ . Then their spherical product immersions is given by,

$$\begin{aligned} X &= \alpha \otimes \beta: \mathbb{E}^2 \rightarrow \mathbb{E}^3 \\ X(u, v) &= (f_1(u), f_2(u)g_1(v), f_2(u)g_2(v)), \end{aligned} \tag{51}$$

$U_0 < u < U_1, V_0 < v < V_1$ , which is a surface in  $\mathbb{E}^3$  [11,12].

**Theorem 6.2** The spherical product surface patch  $X(u, v) = \alpha(u) \otimes \beta(v)$  of two planar curves  $\alpha$  and  $\beta$  is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{-f_1'(f_1''f_2' - f_1'f_2'')(g_1''g_2' - g_1'g_2'')}{f_2(f_1f_2' - f_1'f_2)^4(g_1g_2' - g_1'g_2)^3} \tag{52}$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  is real constant.

**Proof.** Differentiating (51) with respect to  $u$  and  $v$ , we obtain  $X_u = (f_1', f_2'g_1, f_2'g_2)$  and  $X_v = (0, f_2g_1', f_2g_2')$  respectively. We can find the coefficient of the first fundamental form as follow:

$$E = f_1'^2 + f_2'^2(g_1^2 + g_2^2), F = f_2f_2'(g_1g_1' + g_2g_2'), G = f_2^2(g_1'^2 + g_2'^2) \tag{53}$$

The unit normal vector field of spherical product surface path is given by the following vector field

$$N = \frac{(f_2'(g_1g_2' - g_1'g_2), -f_1'g_2', f_1'g_1')}{\sqrt{f_1'^2(g_1'^2 + g_2'^2) + f_2'^2(g_1g_2' - g_1'g_2)^2}}. \tag{54}$$

The second partial derivatives of  $X$  are expressed as follows:

$$X_{uu} = (f_1'', f_2''g_1, f_2''g_2), X_{uv} = (0, f_2'g_1', f_2'g_2'), X_{vv} = (0, f_2g_1'', f_2g_2'') \tag{55}$$

Using (54) and (55) we can get the coefficient of the second fundamental form

$$e = \frac{(f_1''f_2' - f_1'f_2'')(g_1g_2' - g_1'g_2)}{\sqrt{f_1'^2(g_1'^2 + g_2'^2) + f_2'^2(g_1g_2' - g_1'g_2)^2}}$$

$$f = 0 \tag{56}$$

$$g = \frac{f_1' f_2 (g_1' g_2'' - g_1'' g_2')}{\sqrt{f_1'^2 (g_1'^2 + g_2'^2) + f_2'^2 (g_1 g_2' - g_1' g_2)^2}}.$$

Substituting (53) and (56) into (6) we obtain the Gaussian curvature as follows

$$K = \frac{(f_1'' f_2' - f_1' f_2'')(g_1 g_2' - g_1' g_2) f_1' (g_1' g_2'' - g_1'' g_2')}{f_2 (f_1'^2 (g_1'^2 + g_2'^2) + f_2'^2 (g_1 g_2' - g_1' g_2)^2)^2} \tag{57}$$

Substituting (54) into (3) we obtain

$$d_{tan} = \frac{(f_1 f_2' - f_1' f_2)(g_1 g_2' - g_1' g_2)}{\sqrt{f_1'^2 (g_1'^2 + g_2'^2) + f_2'^2 (g_1 g_2' - g_1' g_2)^2}}. \tag{58}$$

Consequently, by the use of (57) and (58) with (2) we get the result.

**Corollary 6.3** Let  $X(u, v) = \alpha(u) \otimes \beta(v)$  be the spherical product surface patch of two planar curves given with the parametrization (51). If  $\alpha$  and  $\beta$  are unit speed curve then that is

$$a_1 = \frac{-f_1' k_{1\alpha} k_{1\beta}}{f_2 (f_1 f_2' - f_1' f_2)^4 (g_1 g_2' - g_1' g_2)^3} \tag{59}$$

where  $k_{1\alpha} = (f_1'' f_1' - f_1' f_1'')$  and  $k_{1\beta} = (g_1'' g_2' - g_1' g_2'')$  are curvatures of  $\alpha$  and  $\beta$  curves, respectively.

**Example 6.4** Let  $\alpha, \beta: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{E}^2$  be two Euclidean planar curves. Assume  $\alpha(u) = (f_1(u), f_2(u)) = (\cosh u, \sinh u)$  and  $\beta(v) = (g_1(v), g_2(v)) = (\cosh v, \sinh v)$ . Then the parametrization of spherical product surface  $M$  is given by

$$X(u, v) = (\cosh u, \sinh u \cosh v, \sinh u \sinh v).$$

Substituting the first and second derivatives of  $f_1(u), f_2(u), g_1(v), g_2(v)$  into (52), we obtain  $a_1 = -1$  which means that spherical product surface  $M$  is a Tz-surface .

**Example 6.5** Let  $\alpha$  and  $\beta$  be two Euclidean planar curves. Assume  $\alpha(u) = (\cos(c + u), \sin(c + u))$  and  $\beta(v) = (\sin(c_1 + v), \cos(c_1 + v))$ . Then the parametrization of spherical product surface  $M$  is given by

$$X(u, v) = (\cos(c + u), \sin(c + u) \sin(c_1 + v), \sin(c + u) \cos(c_1 + v)).$$

By using (59) we obtain  $a_1 = 1$  which means that spherical product surface is a Tz-surface.

### 7. Tz-surface of revolution

**Definition 7.1** Let  $\alpha, \beta: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{E}^2$  be two Euclidean planar curves. Assume  $\alpha(u) = (f_1(u), f_2(u))$  and  $\beta(v) = (\cos v, \sin v)$ . Then their spherical product immersion is given by

$$X(u, v) = (f_1(u), f_2(u) \cos v, f_2(u) \sin v). \quad (60)$$

The spherical product immersion given by the parametrization (60) is called surface of revolution.

**Theorem 7.2** Surface of Revolution given by the parametrization (60) is a Tz-surface if and only if

$$a_1 = \frac{f_1'(f_1''f_2' - f_1'f_2'')}{f_2(f_1f_2' - f_1'f_2)^4(f_1'^2 + f_2'^2)} \quad (61)$$

holds, where  $a_1 \neq 0$  is real constant.

**Proof.** Differentiating (60) with respect to  $u$  and  $v$ , we obtain  $X_u = (f_1', f_2' \cos v, f_2' \sin v)$  and  $X_v = (0, -f_2 \sin v, f_2 \cos v)$  respectively. We can find the coefficient of the first fundamental form as follow:

$$E = f_1'^2 + f_2'^2, \quad F = 0, \quad G = f_2^2 \quad (62)$$

The unit normal vector field of surface of revolution is given by the following vector field

$$N = (f_2', -f_1' \cos v, -f_1' \sin v). \quad (63)$$

The second partial derivatives of  $X$  are expressed as follows

$$\begin{aligned} X_{uu} &= (f_1'', f_2'' \cos v, f_2'' \sin v) \\ X_{uv} &= (0, -f_2' \sin v, f_2' \cos v) \\ X_{vv} &= (0, -f_2 \cos v, -f_2 \sin v) \end{aligned} \quad (64)$$

Using (63) and (64), we can get the coefficients of the second fundamental form

$$e = f_1''f_2' - f_1'f_2'', \quad f = 0, \quad g = f_1'f_2 \quad (65)$$

substituting (62) and (65) into (5) we obtain the Gaussian curvature as follows

$$K = \frac{f_1'(f_1''f_2' - f_1'f_2'')}{f_2(f_1'^2 + f_2'^2)} \quad (66)$$

Substituting (63) into (3), we obtain

$$d_{tan} = f_1f_2' - f_1'f_2. \quad (67)$$

Consequently, by the use of (66) and (67) with (2) we get the result.

**Example 7.3** Let  $\alpha(u) = (\cosh u, \sinh u)$  and  $\beta(v) = (\cos v, \sin v)$ . Then the surface of revolution is given by the parametrization

$$X(u, v) = (\cosh u, \sinh u \cos v, \sinh u \sin v).$$

By the using (61), we obtain  $a_1 = 1$  which means that  $X$  is a Tz-surface.

**Corollary 7.4** If  $\alpha(u) = (f_1(u), f_2(u))$  is unit speed curve then that is  $a_1 = \frac{-f_2''}{f_2(f_1 f_2' - f_1' f_2)^4}$  where  $a_1 \neq 0$  is real constant.

### 8. Tz-ruled surface

**Definition 8.1** A ruled surface is a surface that can be swept out by moving a line in space. It therefore has a parametrization of the form

$$X(u, v) = \alpha(u) + v\gamma(u) \tag{66}$$

where  $\alpha(u)$  is called the ruled surfacee directrix (also called the base curve) and  $\gamma(u)$  is the director curve and  $\alpha'(u) \neq 0$ .

**Theorem 8.2** If ruled surface given with the parametrization (66) is a Tz-surface, then that is

$$a_1 = \frac{-(\det(\alpha', \gamma', \gamma))^2}{(\det(\alpha, \gamma, X_u))^4} \tag{67}$$

where  $a_1 \neq 0$  is real constant.

**Proof.** Let  $\alpha(u) = (x_1(u), y_1(u), z_1(u))$  and  $\gamma(u) = (x_2(u), y_2(u), z_2(u))$ . Then, we obtain

$$\begin{aligned} X(u, v) &= \alpha(u) + v\gamma(u) \\ &= (x_1(u) + vx_2(u), y_1(u) + vy_2(u), z_1(u) + vz_2(u)) \\ &= (x(u, v), y(u, v), z(u, v)). \end{aligned} \tag{68}$$

By using (10), we get the result.

**Example 8.3** Let  $\alpha(u) = (\cos u, \sin u, 0)$  and  $\gamma(u) = \alpha'(u) + e_3$  where  $e_3 = (0,0,1)$ . Then the parametrization of the ruled surface  $X$  is given by

$$\begin{aligned} X(u, v) &= \alpha(u) + v\gamma(u) \\ &= (\cos u, \sin u, 0) + v(-\sin u, \cos u, 0) + (0,0,1) \\ &= (\cos u - v \sin u, \sin u + v \cos u, v). \end{aligned}$$

By using (67), we obtain  $a_1 = -1$  which means that  $X$  is a Tz-surface.

## References

- [1] Bobe, A., Boskoff, W.G. and Ciuca, M.G., Tzitzeica type centro-affine invariants in Minkowski space, **Analele Stiintifice ale Universitatii Ovidius Constanta**, 20(2), 27-34, (2012).
- [2] Crasmareanu, M., Cylindrical Tzitzeica curves implies forced harmonic oscillators, **Balkan Journal of Geometry and Its Applications**, 7(1), 37-42, (2002).
- [3] Vilcu, G.E., A geometric perspective on the generalized Cobb-Douglas production function, **Applied Mathematics Letters**, 24, 777-783, (2011).
- [4] Constantinescu, O., Crasmareanu, M., A new Tzitzeica hypersurface and cubic Finslerian metrics of Berwall type, **Balkan Journal of Geometry and Its Applications**, 16(2), 27-34, (2011).
- [5] O’neill, B., **Elementary Differential Geometry**, (1966).
- [6] Sipus, Z.M., Divjak, B., Translation surface in the Galilean space, **Glasnik Matematički. Serija III**, 46(2), 455–469, (2011).
- [7] Bekkar, M., Senoussi, B., Factorable surfaces in the 3-Dimensional Lorentz-Minkowski space satisfying  $\Delta^{\text{II}} r_i = \lambda_i r_i$ , **International Journal of Geometry**, 103, 17-29, (2012).
- [8] Meng, H., and Liu, H., Factorable surfaces in Minkowski 3-space, **Bulletin of the Korean Mathematical Society**, 155-169, (2009).
- [9] Turhan, E., Altay, G., Maximal and minimal surfaces of factorable surfaces in Heis3, **International Journal of Open Problems in Computer Science and Mathematics**, 3(2), (2010).
- [10] Yu, Y., and Liu, H., The factorable minimal surfaces, **Proceedings of the Eleventh International Workshop on Differential Geometry**, 33-39, Kyungpook Nat. Univ., Taegu, (2007).
- [11] Jaklic, A., Leonardis, A., Solina, F., Segmentation and recovery of superquadrics, **Kluwer Academic Publishers**, 20, (2000).
- [12] Bulca, B., Arslan, K., (Kılıc) Bayram, B., Ozturk, G. and Ugail, H., On spherical product surfaces in E3, **IEEE Computer Society**, Int. Conference on Cyberworlds, (2009).



# Developing of the calixarene based diamide chemical sensor chip for detection of aromatic hydrocarbons' vapors

Nursel ZEYBEK<sup>1</sup>, Yaser AÇIKBAŞ<sup>1,\*</sup>, Selahattin BOZKURT<sup>2,3</sup>,  
Abdulkadir SİRİT<sup>4</sup>, Rifat ÇAPAN<sup>5,6</sup>, Matem ERDOĞAN<sup>5</sup>, Cansu ÖZKAYA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Department of Material Science and Nanotechnology Engineering,  
Faculty of Engineering, Usak University, Turkey

<sup>2</sup>Vocational School of Health Services, Usak University, 64200 Usak, Turkey

<sup>3</sup>Scientific Analysis Technological Application and Research Center, Usak University, Usak, Turkey

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Necmettin Erbakan University, 42099, Meram, Konya, Turkey

<sup>5</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Balıkesir University, Turkey

<sup>6</sup>Renewable Energy Research, Application and Development Center, Balıkesir University, 10145  
Balıkesir, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 10.06.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 14.07.2020

## Abstract

*In the present work, a new macrocycle materials (SB77) was selected and Langmuir-Blodgett thin films of this macrocycle compounds were examined for its vapor sensing capabilities against vapor of aromatic BTX hydrocarbons (benzene, toluene, xylene) through Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique. In accordance with this aim, the calix[4]arene LB thin films were prepared onto quartz crystal substrates. The characterization of SB77 LB thin film was performed for nine LB layers fabricated onto the quartz crystal. The frequency shifts and the mass changes for monolayer of these LB thin films were obtained as 32.35 Hz / per layer and 2206.65 ng (8.32 ng mm<sup>-2</sup>), respectively. All QCM results indicated that SB77 LB thin film chemical sensors exhibits high response, a good sensitivity and selectivity for benzene vapor at saturated or different concentrations than other aromatic hydrocarbon vapors. These LB thin film sensors with SB77 calix [4]arene macrocycle materials have been potential candidates for organic vapor sensing applications with simple and low cost preparation at room temperature.*

**Keywords:** Calixarene based diamide, LB thin film, chemical sensor, QCM.

Nursel ZEYBEK, zeybeknursel@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5312-6123>

\*Yaser AÇIKBAŞ, yaser.acikbas@usak.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-3416-1083>

Selahattin BOZKURT, selahattin.bozkurt@usak.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-9147-5938>

Abdulkadir SİRİT, a.sirit@erbakan.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3992-1494>

Rifat ÇAPAN, rcapan@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-3222-9056>

Matem ERDOĞAN, matemer@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4440-1896>

Cansu ÖZKAYA, cansuzky@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9099-5854>

## Aromatik hidrokarbonların dedekte edilmesi için kaliksaren bazlı diamid kimyasal sensor çiplerinin geliştirilmesi

### Öz

*Sunulan çalışmada, yeni kaliks[4]aren bazlı diamid makrosiklik malzemesi (SB77) sensör malzemesi olarak seçildi ve bu makrosiklik bileşiklerin Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinin, aromatik hidrokarbon (benzen, toluen, ksilen) buharlarına karşı buhar algılama kapasiteleri Kuartz Kristal Mikrobals (KKM) tekniği ile araştırılmıştır. Belirtilen amaç ile uyumlu olarak, kaliks[4]aren LB ince filmler kuartz kristal yüzeyler üzerinde hazırlanmıştır. SB77 LB ince filmlerin karakterizasyonu kuartz kristal yüzey üzerine üretilmiş 9 LB tabaka için gerçekleştirilmiştir. Bu LB ince filmlerin her bir tabaka için frekans değişimleri ve kütle miktarı değişimi sırasıyla 32.35 Hz / tabaka and 2206.65 ng (8.32 ng mm<sup>-2</sup>) olarak elde edilmiştir. Bütün QCM sonuçları, SB77 LB ince film kimyasal sensörlerin benzer buharının doymuş ve farklı konsantrasyonlarda diğer aromatik hidrokarbon buharlarına göre yüksek tepki, iyi bir hassasiyetlik ve seçicilik sergilediğini göstermiştir. SB77 kaliks[4]aren makrosiklik malzemesi, oda sıcaklığında basit ve düşük maliyet ile hazırlanması ile organik buhar dedekte etme uygulamaları için potansiyel aday olmaya sahiptir.*

**Anahtar kelimeler:** Kaliksaren bazlı diamid, LB ince film, kimyasal sensör, KKM.

### 1. Introduction

Benzene, toluene and xylene (BTX) which is known as aromatic hydrocarbons widely found in industrial environments are highly toxic in nature. These aromatic hydrocarbons are commonly involved in some daily use products like thinners, cleaners, lubricants, degreasers and liquid fuels [1-3]. With rapid absorption by the human system, these aromatic hydrocarbons cause severe effects such as skin dehydration, dermatitis and defeating, along with much more important and long-term risks like carcinogenicity, leukemia and lymphomas [4]. For the minimizing of volatile organic compounds (VOCs) such as BTX damages on our health it is important to detect the amount of VOCs in our daily life using VOC sensor which is highly sensitive and selective. The selection of a suitable sensor element (host molecules) is very important during improve to chemical sensor in terms of potential interactions with guest species [5].

The use of macrocycle molecules in the field of sensing applications has several advantages because of cyclization structural organization and their unique cavity-size for host-guest interaction, binding affinity and selectivity [6, 7]. Some important macrocycle molecules used for sensing applications can be given as cyclodextrins, porphyrins, crown ethers and calix[n]arenes. Among these macrocycle molecules, calix[n]arenes are preferred as sensor chip element in the presented study. These macrocycle calix[n]arene molecules have been generally worked for various sensing applications for host-guest [8, 9], hydrogen bonding [10], dipole-dipole [11],  $\pi$ - $\pi$  interaction [12, 13] mechanisms.

In this research, a new chiral calix[4]arene macrocycle material was selected as a chemical sensor element. The calix[4]arene based diamide chemical sensor was

prepared by using LB thin film technique. QCM technique was preferred to investigate the characterization of SB77 calix[4]arene LB thin film and its sensing properties against to pollutant BTX aromatic hydrocarbon vapors. All experimental results demonstrated that the SB77 monolayers were uniformly picked up at the air-water interface and these very uniform arrangements were transferred onto the quartz crystal to be formed as LB layers. SB77 materials displayed a reproducible and fast response to benzene vapor and so presented promising outputs in the detection of pollutant aromatic hydrocarbon vapors.

## 2. Experimental details

### 2.1 The procedure of SB77 LB thin film preparation

The 3D chemical structure of SB77 molecule was presented in Figure 1. The synthesis process of this material is detailed and reported in previous study by Bozkurt et al. [14]. In this study,  $1.75 \text{ mg mL}^{-1}$  concentration of SB77 and chloroform solution was smoothly spread on cleaned pure water to search the behavior of SB77 molecules floating on the water surface which were achieved via LB trough (Model 622-NIMA). A temperature control unit and the microbalance sensor were fixed to this trough in order to control the temperature of pure water and surface pressure, respectively. The Y type (the selected deposition type) SB77 LB thin films were prepared with fixed value of surface pressure at  $26 \text{ mN m}^{-1}$ , and all measurements were fixed at room temperature.

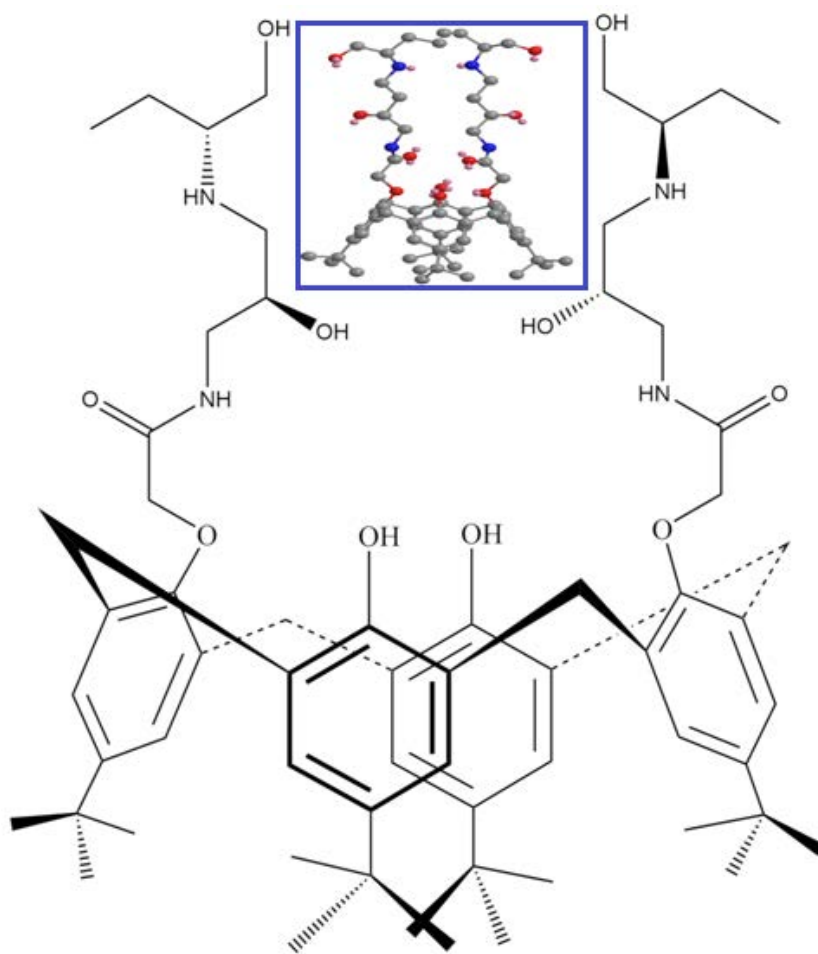


Figure 1. The chemical structure of SB77 materials. Inset: Ball-and-stick model representation of SB77 structure.

## 2.2 QCM technique

QCM measurement technique was preferred to examine both the preparation of the SB77 LB film layers and search the chemical vapor sensing properties of the SB77 calix[4]arene based diamide sensor chip with subjected to the pollutant aromatic hydrocarbon vapors. An oscillating circuit (a home-made designed) and quartz crystals (oscillation frequency of 3.5 MHz) were employed for the controlling of SB77 LB thin films' homogeneity and all kinetic measurements. QCM measurement technique, which was developed by our group, is presented in Figure 2. The performance of SB77 LB thin film sensor was fixed by using microliter syringe. In addition, a special vapor cell was developed to offer a suitable media for interactions between sensor molecule and vapor molecule. The SB77 sensor chip was subjected to pollutant vapors for 120 seconds, and then this chip was subjected to dry air for recovery process, periodically. The change in resonance frequency of QCM sensor was recorded as a function of time in the course of the interaction between the molecules of SB77 sensor and pollutant vapor. This performance, which is known as host-guest interaction, was took place with the pollutant aromatic hydrocarbon vapor entered into the special designed vapor cell at saturated or different concentration (the volume varied between 1 and 5  $\mu\text{L}$ ).

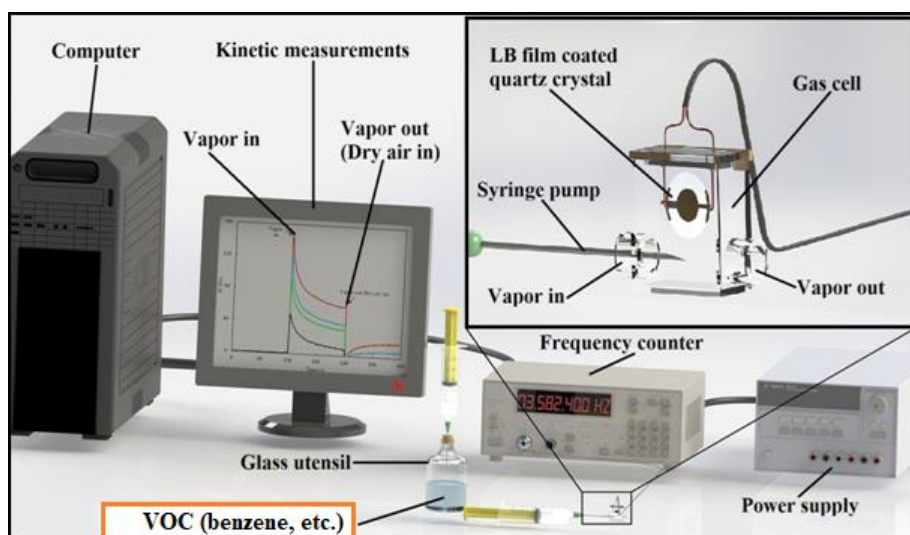


Figure 2. VOCs sensing measurement technique (A home-made QCM).

## 3. Results and discussion

### 3.1 The process of SB77 LB thin film fabrication and characterization

SB77 LB thin films were prepared onto quartz crystal substrates using LB deposition process of Y-type. The surface pressure ( $26 \text{ mN m}^{-1}$ ) fixed stable by utilizing the movable barrier (under the certain deposition conditions) to obtain the deposition graph of SB77 monolayer film from surface to solid substrate up to four layers (Figure 3). This graph displays that the each layer was successfully transferred by considering and calculating of the transfer ratio for deposited layers [15, 16]. It can be estimated that SB 77 is a preferable macrocyclic materials for the fabrication of organized LB thin films from the high value (calculated as  $\geq 91\%$ ) of transfer ratio. In this presented work, the SB77 LB films were prepared in a symmetrical mode which is known as Y-type. The molecules were successfully arranged both tail-to-tail and a head-to-head forms onto suitable substrates (given in Figure 4).

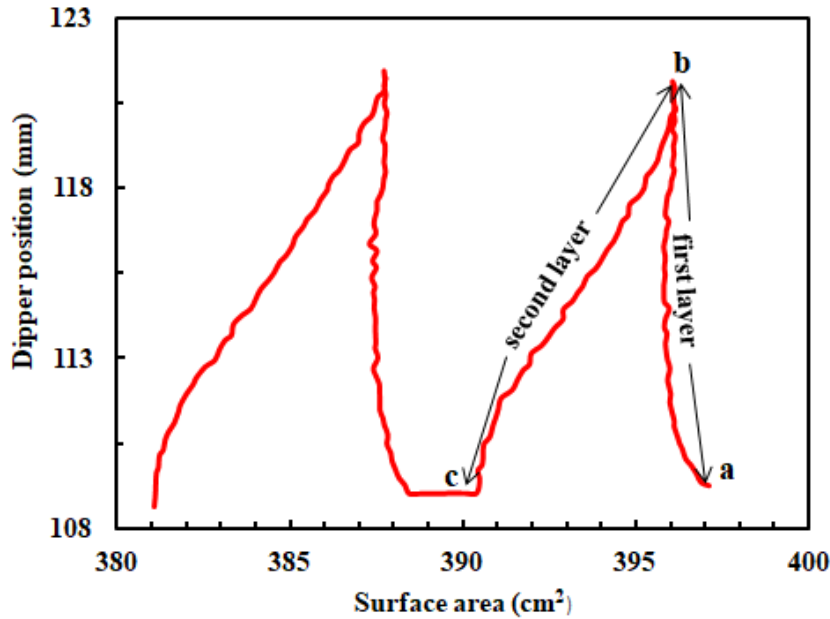


Figure 3. Transfer graph of SB 77 on quartz crystal.

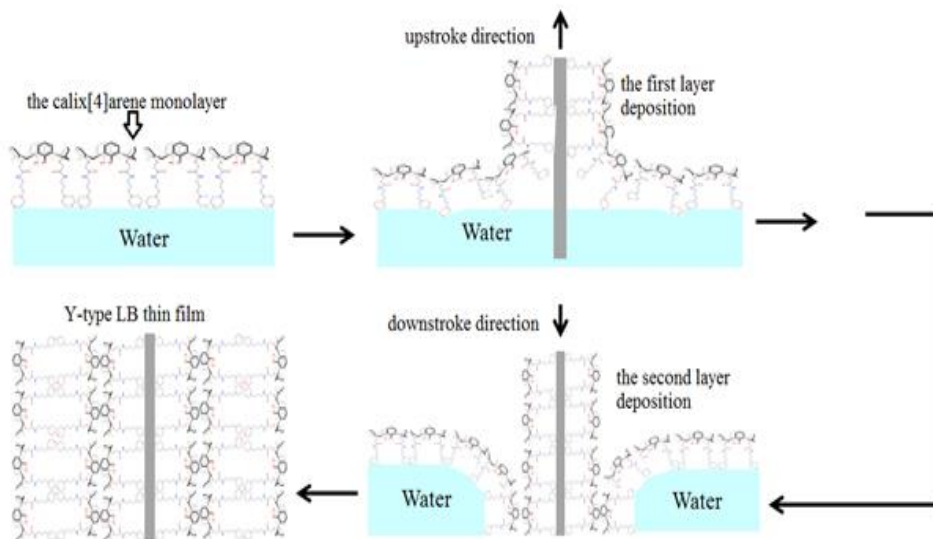


Figure 4. The process of Y-type LB film deposition for SB77 calix[4]arene.

The preparation of the SB77 LB films (for nine layers) onto quartz crystal substrate is presented in Figure 5. The resonance frequency change of quartz crystal can be illuminated in terms of the SB77 LB layer mass shift. A linear relationship was observed from the Figure 5 and it can be explained that nearly equal mass was transferred on the quartz crystal for per layer in the course of SB77 thin film fabrication. From the curve of the plot given in Figure 5 the frequency change for per bilayer of SB77 LB thin films was obtained as 32.35 Hz. Also, by using equation of Sauerbrey [17], the deposited mass on the quartz crystal was determined as 2206.65 ng (8.32 ng mm<sup>-2</sup>) for monolayer.

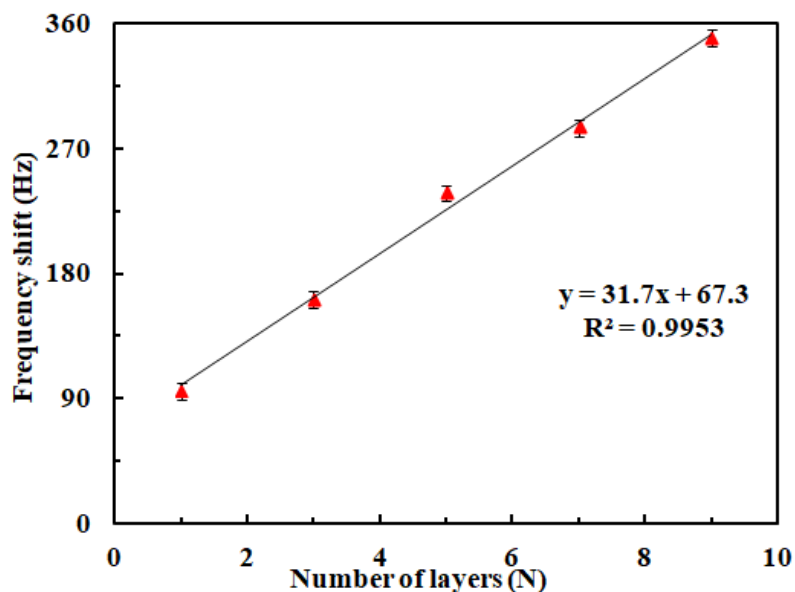


Figure 5. The mass shift of SB77 calix[4]arene based diamide LB film on the quartz crystal.

### 3.2 Chemical sensing properties of SB77LB thin film

The kinetic response of the QCM chemical sensor is measured, after depositing the SB77 LB films on the quartz crystal. The response-time figure for SB77 films under exposure of benzene, toluene, and *m*-xylene vapors are presented in Figure 6. It can be generally mentioned that chemical sensor measurements were performed in three steps (adsorption, diffusion, and desorption). Before the adsorption process started, SB77 LB film chemical sensor had exposed to fresh air for 120 s. Whenever the first interaction occurs between SB77 chemical sensor and the harmful vapor, the response of SB77 chemical sensor increases ( $\Delta f$  decreases) rapidly due to the surface adsorption effect (between  $\sim 120$ . s and 125. s). When the harmful organic vapor molecules are moved into the SB77 thin film, the response decreases gradually because of bulk diffusion effect. This interaction between host-guest molecules is called a dynamic process. In this process, adsorption and desorption occurs simultaneously. Then, the kinetic response of SB77 chemical sensor reaches the fixed value and it can be explained that the amount of the adsorbed and the desorbed molecules is approximately equal. At 240 s, the fresh air is moved to the surface of SB77 chemical sensor to observe whether the response value of chemical sensor returns to the initial value or not.

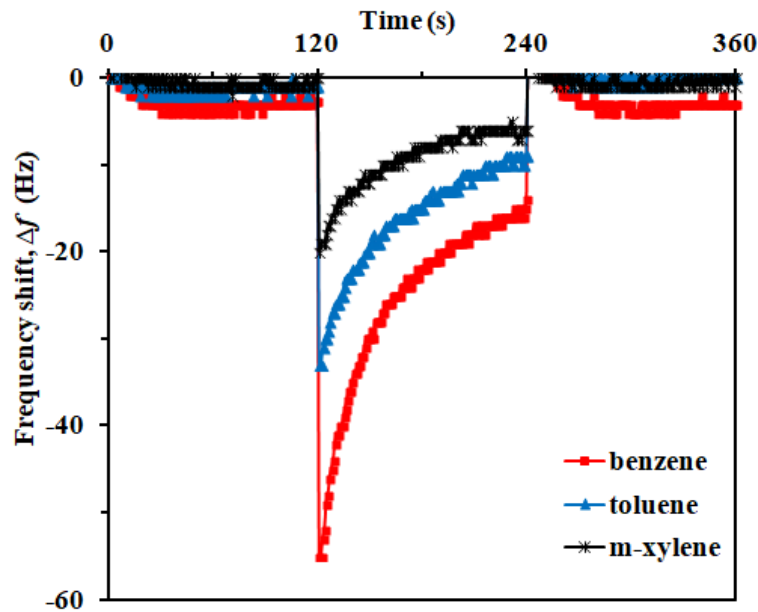


Figure 6. The frequency shift of SB77 calix[4]arene based diamide sensor against aromatic hydrocarbon vapors.

Figures 7-9 present the kinetic response of the SB77 chemical sensor chip for benzene, toluene and m-xylene with the described values as 20 %, 40 %, 60 %, 80 %, and 100 % at different concentrations of BTX vapors. These organic vapors at different concentrations were subjected to the SB77 chemical sensor for 2 minutes during exposure. When the concentration of the percentage increased, the resonance frequency change of SB77 chemical sensor increased proportionately. Accordingly, the large, fast and reversible responses were observed to BTX vapors utilized in QCM kinetic measurements.

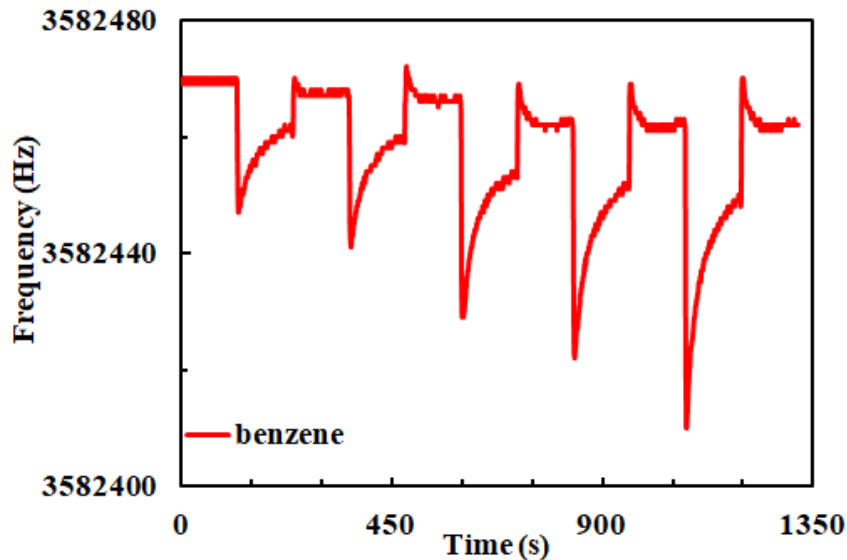


Figure 7. The frequency shift of SB77 calix[4]arene based diamide sensor for benzene vapor.



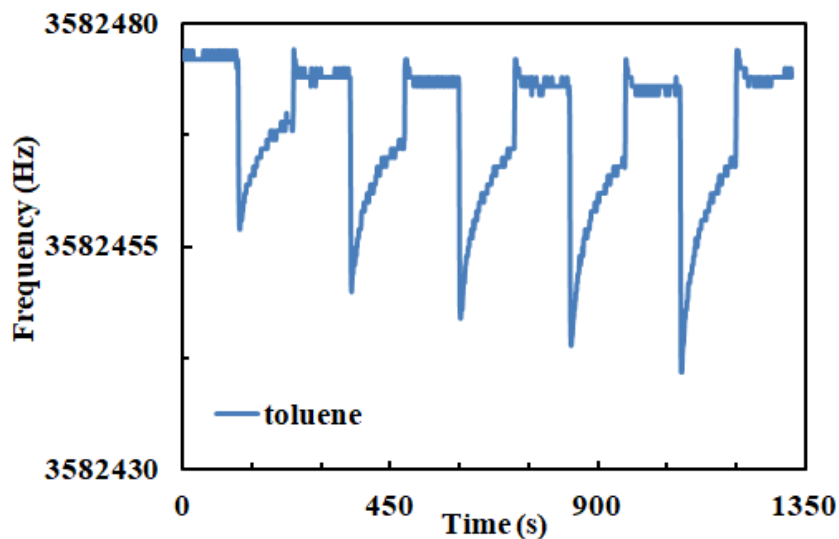


Figure 8. The frequency shift of SB77 calix[4]arene based diamide sensor for toluene vapor.

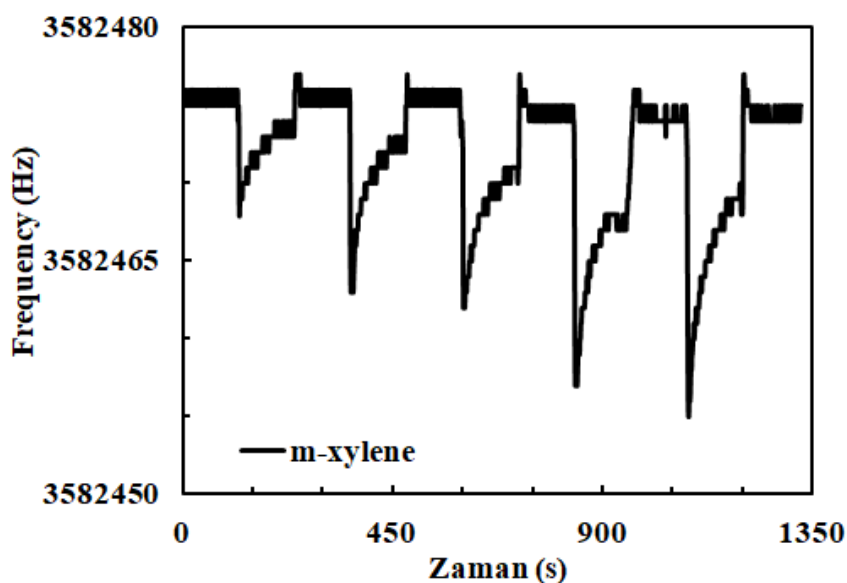


Figure 9. The frequency shift of SB77 calix[4]arene based diamide sensor for m-xylene vapor.

The changes in the kinetic response ( $\Delta f$ ) were obtained to increase in turn benzene > toluene > *m*-xylene for the SB77 chemical sensor. This obtained ranking can be interpreted in terms of the vapor pressure and molar volume of BTX vapors [18]. The values of molar volume are known as *m*-xylene ( $122.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) > toluene ( $107.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) > benzene ( $86.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). While the other organic vapor molecules can difficultly penetrate into SB77 thin film, benzene molecules can easily diffusion into the same film because of its low molar volume. The effect of vapor pressure at room temperature supported to the kinetic response of SB77 QCM sensor chip against to BTX. The values of the vapor pressures are ordered as benzene (9.95 kPa) > toluene (2.91 kPa) > *m*-xylene (0.80 kPa). As a result, benzene molecules, due to its low molar volume and high vapor pressure, can easily infiltrate into SB77 calix[4]arene based



diamide nano films when compared with the guest molecules of other aromatic hydrocarbon vapors.

### 3. Conclusions

This presented work illuminated that SB77 calix[4]arene materials could be easily deposited onto quartz crystal substrates, thus preparing an chemical sensing element. Linear relationships obtained from the figure of the mass shift indicated that SB77 LB films could be homogeneously prepared for using as sensor chip. Vapor sensing properties of SB77 sensor chip against three pollutant vapors (benzene, toluene, and *m*-xylene) were examined with the QCM technique. The results of these measurements demonstrated that the kinetic responses in terms of  $\Delta f$  were found to increase in the order benzene > toluene > *m*-xylene for the SB77 chemical sensors. Consequently, SB77 calix[4]arene based diamide can be developed as a potential sensor chip for improving of chemical sensing devices.

### References

- [1] Hamdi, K., Martin, P., Etienne, M., and Hébrant, M., Rapid and reversible adsorption of BTX on mesoporous silica thin films for their real time spectrophotometric detection in air at ppm levels, **Talanta**, 203, 269-273, (2019).
- [2] Choudhury, S.P., Feng, Z., Gao, C., Ma, X., Zhan, J., and Jia, F., BN quantum dots decorated ZnO nanoplates sensor for enhanced detection of BTEX gases, **Journal of Alloys and Compounds**, 815,152-376, (2020).
- [3] Bearzotti, A., Macagnano, A., P. Papa, Venditti, I., and Zampetti, E., A study of a QCM sensor based on pentacene for the detection of BTX vapors in air, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 240, 1160-1164, (2017).
- [4] Singhal, P., Mazumdar, P., and Rattan, S., One pot synthesis of free standing highly conductive polymer nanocomposite films: Towards rapid BTX vapor sensor, **Polymer Engineering and Science**, 58, 1074-1081, (2018).
- [5] Zhang, Y.H., Liu, C. Y., Jiu, B.B., Liu, Y., and Gong, F.L., Facile synthesis of Pd-decorated ZnO nanoparticles for acetone sensors with enhanced performance. **Research on Chemical Intermediates**, 44, 1569-1578, (2018).
- [6] Kolthoff, I. M., Application of macrocyclic compounds in chemical analysis, **Analytical Chemistry**, 51(5), 1-22, (1979).
- [7] Pinalli, R., Pedrini, A., and Dalcanale, E., Biochemical sensing with macrocyclic receptors, **Chemical Society Reviews**, 47, 7006-7026, (2018).
- [8] Gorbachuk, V. V., Tsifarkin, A. G., Antipin, I. S., Solomonov, B. N., and Konovalov, A. I., Influence of the guest molecular size on the thermodynamic parameters of host–guest complexes between solid tert-butylcalix[4]arene and vapours of organic compounds, **Mendeleev Communications**, 9(1), 11-13, (1999).
- [9] Acikbas, Y., Bozkurt, S., Erdogan, M., Halay, E., Sirit, A., Capan, R., Optical and Vapor Sensing Properties of Calix[4]arene Langmuir-Blodgett Thin Films with Host–Guest Principles, **Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry**, 55(7), 526-532, (2018).

- [10] Sekiya, R., Yamasaki, Y., Tada, W., Shio, H., and Haino, T., Guest induced head-to-tail columnar assembly of 5,17-difunctionalized calix[4]arene, **Crystal Engineering Communication**, 16, 6023-6032, (2014).
- [11] Capan, I., Bayrakci, M., Erdogan, M., and Ozmen, M., Fabrication of Thin Films of Phosphonated Calix[4]Arene Bearing Crown Ether and Their Gas Sensing Properties, **IEEE Sensors Journal**, 19(3), 838-845, (2019).
- [12] Dermody, L., Lee, Y., Kim, T., and Crooks, R.M., Synthesis, Characterization, and Chemical Sensitivity of Self-Assembled Bilayers Composed of Polydiacetylenes and Calix[4]arenes Chemically Modified on the Upper Rim, **Langmuir**, 15, 8435-8440, (1999).
- [13] Ozbek, Z., Çapan, R., Goktaş, H., Şen, S., İnce, F.G., Ozel, M.E., and Davis, F., Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors, **Sensors and Actuators B-Chemical**, 158, 235-240, (2011).
- [14] Bozkurt, S., Yılmaz, M., and Sirit, A., Chiral calix[4]arenes bearing amino alcohol functionality as membrane carriers for transport of chiral amino acid methylesters and mandelic acid, **Chirality**, 24, 129-136, (2012).
- [15] Halay, E., Acikbas, Y., Capan, R., Bozkurt, S., Erdogan, M., and Unal, R., A novel triazine-bearing calix [4] arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds, **Tetrahedron**, 75, 2521-2528, (2019).
- [16] Acikbas, Y., Dogan, G., Erdogan, M., Capan, R., Soykan, C., Organic vapor sensing properties of copolymer Langmuir-Blodgett thin film sensors, **Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry**, 53, 470-474, (2016).
- [17] Acikbas, Y., Capan, R., Erdogan, M., and Yukruk, F., Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir-Blodgett film using perylendiimide material, **Journal of Research on Engineering Structures and Materials**, 2, 99-106, (2015).
- [18] Kursunlu, A.N., Acikbas, Y., Ozmen, M., Erdogan, M., and Capan, R., Haloalkanes and aromatic hydrocarbons sensing using Langmuir-Blodgett thin film of pillar[5]arene-biphenylcarboxylic acid, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 565, 108-117, (2019).

# Triangular numbers and graphs

Musa DEMİRCİ\*

Bursa Uludag University, Faculty of Arts and Science, Department of Mathematics, Gorukle Kampus,  
16059 Bursa-Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 29.09.2020  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 13.10.2020

## Abstract

Graphs have applications in all areas of science and therefore the interest in Graph Theory is increasing everyday. They have applications in Chemistry, Pharmacology, Anthropology, Biology, Network Sciences etc. In this paper, Graph theory is connected with algebra by means of a new graph invariant  $\Omega$  and define triangular graphs as graphs with a degree sequence consisting of  $n$  successive triangular numbers and use  $\Omega$  and its properties to give a characterization of them. We give the conditions for the realizability of a set  $D$  of  $n$  consecutive triangular numbers and also give all possible graphs for  $1 \leq t \leq 4$ .

**Keywords:** Omega invariant, degree sequence, triangular number, triangular graph.

## Üçgensel sayılar ve graflar

### Öz

Tüm bilim dallarındaki grafik uygulamaları Graf Teoriye olan ilgiyi her gün arttırmaktadır. Kimya, İlaç Sanayi, Fizik, Biyoloji, Sosyal Bilimler, Antropoloji ve Bilişimdeki uygulamaların yanında Graf Teori ile Matematiğin diğer alanları arasında yakın bir ilişki vardır. Ardışık  $n$  üçgensel sayı köşe mertebeleri olmak üzere elde edilen graflar üçgensel graflar olarak tanımlanmaktadır. Üçgensel grafların sınıflandırılmalarını vermek için  $\Omega$  invariantı ve özellikleri kullanılmaktadır. Ayrıca  $n$  ardışık üçgensel sayıdan oluşan bir  $D$  kümesinin bir graf olarak çizilebilmesi için gerek ve yeter şartlar belirlenmiş ve  $1 \leq t \leq 4$  için tüm olası durumlar sınıflandırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Omega sabiti, derece dizisi, üçgensel sayı, üçgensel graf.

\* Musa DEMİRCİ, mdemirci@uludag.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-6439-8439>

## 1. Introduction

We assume that  $G = (V, E)$  is a graph having  $n$  vertices and  $m$  edges. The largest vertex degree in a graph is usually denoted by  $\Delta$ . Let  $u$  and  $v$  be two adjacent vertices in  $G$ . The edge  $e$  connecting these vertices will be denoted by  $e = u.v$  and  $u$  and  $v$  are adjacent and  $e$  is incident with the vertices  $u$  and  $v$ . If there is a path between every pair of vertices, then the graph is connected, and disconnected if not. An edge connecting a vertex to itself is called a loop, and at least two edges connecting two vertices will be called multiple edges.

A degree sequence is

$$D = \{1^{(a_1)}, 2^{(a_2)}, 3^{(a_3)}, \dots, \Delta^{(a_\Delta)}\},$$

where some of  $a_i$ 's could be zero. Let  $D = \{d_1, d_2, d_3, \dots, \Delta\}$ . If the degree sequence of a graph  $G$  is equal to  $D$ , then  $D$  is realizable and  $G$  is called a realization.

There is a lot of special and famous number sequences and one of them having geometrical meaning is the triangular numbers. A triangular number is denoted by  $T_n$  and it is the sum of the first  $n$  positive integers. The first few members of this sequence are 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, ... It is well known that  $T_n = \frac{n(n+1)}{2}$ . Triangular numbers have a lot of properties. For example,

**Lemma 1.1.** The sum of the first  $n$  triangular numbers satisfy the following equality:

$$\sum_{i=1}^n T_i = \frac{n(n+1)(n+2)}{6}. \quad (1)$$

Lucas graphs are defined as graphs with all the vertex degrees are consecutive Lucas numbers. In [5], the existence conditions for all Lucas graphs have been determined. In [7], the same search is done for Fibonacci numbers. Similarly, a triangular graph is a graph with vertex degrees being successive triangular numbers. We shall look for the existence of triangular graphs. We shall study the existence of triangular graphs.

## 2. $\Omega$ Invariant

In [1], a new graph invariant  $\Omega(G)$  or  $\Omega(D)$  was defined for a given graph  $G$  or for a realizable degree sequence  $D$  having a realization  $G$  as follows:

**Definition 2.1.** Let  $D = \{1^{(a_1)}, 2^{(a_2)}, 3^{(a_3)}, \dots, \Delta^{(a_\Delta)}\}$  be a realizable set. The  $\Omega(D)$  of this degree sequence is

$$\Omega(D) = a_3 + 2a_4 + 3a_5 + \dots + (\Delta - 2)a_\Delta - a_1 = \sum_{i=1}^{\Delta} (i - 2)a_i. \quad (2)$$

For convenience, the omega invariant of a realization  $G$  of  $D$  is also denoted by  $\Omega(G)$ . Some properties of  $\Omega$  can be found in [1, 2, 3, 4, 6]. We recall some very important properties of it here.

**Theorem 2.1.** [1] For a graph  $G$ ,

$$\Omega(G) = 2(m - n). \tag{3}$$

The cyclomatic number of  $G$  is the number  $r$  of cycles and it can also be given by means of  $\Omega(G)$ :

**Theorem 2.2.** [1] Let  $D = \{1^{(a_1)}, 2^{(a_2)}, 3^{(a_3)}, \dots, \Delta^{(a_\Delta)}\}$  be a realization of a graph  $G$  having  $c$  components. Then  $r$  is

$$r = \frac{\Omega(G)}{2} + c. \tag{4}$$

In [5], the highest number of components of  $D$  is given as

$$c_{max} = \sum_{d=1}^{max} a_i + \sum_{d=odd} a_i. \tag{5}$$

### 3. Existence conditions for triangular graphs

We now determine the conditions for the existence of graphs having  $n$  consecutive triangular numbers as the vertex degrees. We solve this problem by the graph invariant omega and related results given in [1].

As we shall use several special classes of graphs with one, two, three or four vertices in our proofs and illustrations, we need to introduce these classes first. A graph having  $q$  loops at one vertex is shown by  $L_q$ . For positive integers  $r, s$ ,  $B_{r,s}$  denotes the graph with  $r$  and  $s$  loops at its vertices. A connected graph with three vertices  $u, v, w$  with degrees  $2a + 1, 2b + 2$  and  $2c + 1$  is a graph consisting of a path  $P_3 = \{u, v, w\}$  such that  $a$  loops are incident to  $u$ ,  $b$  loops are incident to  $v$  and  $c$  loops are incident to  $w$  and denoted by  $T_{a,b,c}$ . Finally, a connected graph having four vertices  $u, v, w, z$  with degrees  $2a + 1, 2b + 2, 2c + 2$  and  $2d + 1$  is a graph denoted by  $Q_{a,b,c,d}$  consisting of a path  $P_4 = \{u, v, w, z\}$  where  $a$  loops are at  $u$ ,  $b$  loops are at  $v$ ,  $c$  loops are at  $w$  and  $d$  loops are at  $z$ .

" $r[k]$ " means that  $k$  loops are attached to a new vertex on one of the  $r$  loops incident to other vertices. " $r[k_1, k_2, \dots, k_t]$ " similarly means that  $k_1$  loops are attached to a loop of degree  $r$  at a new vertex,  $k_2$  loops are attached to another loop of degree  $r$  at another vertex and  $k_t$  loops are attached to another loop of degree  $r$ . Finally, the notation " $r[k_1, k_2, \dots, k_t]$ " means that  $k_1$  loops,  $k_2$  loops and  $k_t$  loops are attached to the same loop at some new vertices.  $B_{2[3],1}, B_{2[3,1],1}$  and  $T_{2[3;1],1}$  corresponds to graphs shown below:

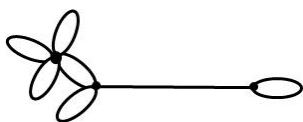


Figure 1. The graph  $B_{2[3],1}$

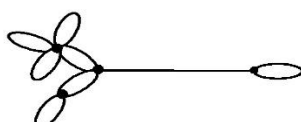


Figure 2. The graph  $B_{2[3,1],1}$

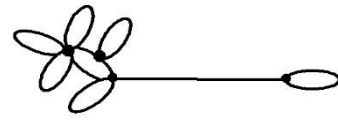


Figure 3. The graph  $T_{2[3;1],1}$

#### 3.1. Triangular graphs of order 1

First, we study the existence of a graph with only one vertex having degree equal to a triangular number. Naturally, this is the simplest case. Recall that the triangular numbers

follow the rule odd, odd, even, even, odd, odd, even, even . . . . That is, if the index of a triangular number is 1 or 2 in modulo 4, then it is odd, otherwise it is even. Therefore only the triangular numbers  $T_3, T_4, T_7, T_8, T_{11}, T_{12}, \dots$  are even. Therefore, to have the required graph of order one, the degree of the unique vertex must be one of these triangular numbers. Hence we showed

**Theorem 3.1.** A graph  $G$  of order 1 is a triangular graph iff the unique vertex has degree  $T_{4k+3}$  or  $T_{4k}$  for some natural number  $k$ .

### 3.2. Triangular graphs of order 2

Next, we study the case of two successive triangular numbers as vertex degrees of a triangular graph. That is, we want to determine which sets of two consecutive triangular numbers are realizable as graphs. According to the parity rule mentioned just above, the degree sequence of such a graph could have two consecutive odd triangular numbers or two consecutive even triangular numbers. That is the vertex degrees of such a graph must be either  $T_{4k+1}$  and  $T_{4k+2}$  or  $T_{4k+3}$  and  $T_{4k+4}$  for some natural number  $k$ . Hence such a graph must have the degree sequence

$$D = \{T_{4k+1}^{(1)}, T_{4k+2}^{(1)}\}$$

or

$$D = \{T_{4k+3}^{(1)}, T_{4k+4}^{(1)}\}.$$

Therefore the omega invariant of any realization of such a degree sequence would be either

$$\Omega(G) = (T_{4k+1} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+2} - 2) \cdot 1 = T_{4k+1} + T_{4k+2} - 4 \quad (6)$$

or

$$\Omega(G) = (T_{4k+3} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+4} - 2) \cdot 1 = T_{4k+3} + T_{4k+4} - 4, \quad (7)$$

respectively. In this case, the number  $r$  of the faces of a connected realization is

$$r = \frac{\Omega(G)}{2} + 1 = \frac{T_{4k+1} + T_{4k+2} - 4}{2} + 1 = \frac{T_{4k+1} + T_{4k+2} - 2}{2} \quad (8)$$

in the former case and

$$r = \frac{\Omega(G)}{2} + 1 = \frac{T_{4k+3} + T_{4k+4} - 4}{2} + 1 = \frac{T_{4k+3} + T_{4k+4} - 2}{2} \quad (9)$$

in the latter case. Since both vertices are of odd degrees, there is only one connected graph.

In general, we have proved the following fact:

**Theorem 3.2.** A graph  $G$  of order 2 is a triangular graph iff both vertices have odd degrees  $T_{4k+1}$  and  $T_{4k+2}$  or even degrees  $T_{4k+3}$  and  $T_{4k+4}$  for some natural number  $k$ .

To illustrate the former case, if we take  $T_1=1$  and  $T_2=3$ , then we would have the graph in Figure 4:

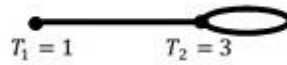


Figure 4. The graph  $B_{0,1}$ .

As easily seen, this connected graph has only one face which coincides with the first formula for  $r$  and it is  $B_{0,1}$ .

As the second possible example of the former case, we take  $T_5 = 15$  and  $T_6 = 21$ . In this case, we have a unique connected graph  $B_{7,10}$  with 17 faces as Figure 5.

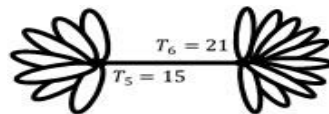


Figure 5. The graph  $B_{7,10}$ .

If we take the triangular numbers  $T_9$  and  $T_{10}$ , we get the graph  $B_{22,27}$  with 49 faces. We can see it in Figure 6.

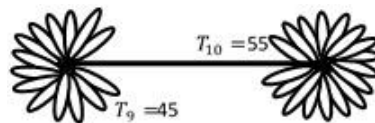


Figure 6. The graph  $B_{22,27}$ .

Now we consider the latter case. Recall that the maximum number of components is

$$c_{max} = \sum_{d_i \text{ even}} a_i + \frac{1}{2} \sum_{d_i \text{ odd}} a_i = (T_{4k+3} + T_{4k+4}). \tag{10}$$

Therefore there are two possible graph realizations one of which is a connected graph and the other one is a disconnected graph. As an example, for  $T_3 = 6$  and  $T_4 = 10$ , the former graph is  $L_{T_3/2} \cup L_{T_4/2}$  and the latter one is  $L_5[2]$  or  $L_3[4]$ , see Figure 7 and Figure 8.

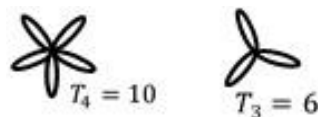


Figure 7. The graph  $L_{T_3/2} \cup L_{T_4/2}$ .

This graph is disconnected and named as  $L_5 \cup L_3$ . Because of two components, we have  $r = \frac{10+6-4}{2} + 2 = 8$  there are eight faces. The connected realization is  $L_5[2]$  given in Figure 8:



Figure 8. The graph  $L_5[2]$ .

As  $r = \frac{10+6-4}{2} + 1 = 7$ , there are seven faces.

Secondly, for  $T_7 = 28$  and  $T_8 = 36$ , there is one disconnected graph realization given in Figure 9:



Figure 9. The graph  $L_{T_7/2} \cup L_{T_8/2}$ .

As  $r = \frac{28+36-4}{2} + 2 = 32$ , there are 32 faces. In this case, there is just one connected graph  $L_{18[13]}$  or  $L_{14[17]}$  as in Figure 10:



Figure 10. The graph  $L_{18[13]}$ .

Here  $r = \frac{28+36-4}{2} + 1 = 31$  implies that there are 31 faces.

### 3.3. Triangular graphs of order 3

Next, we study the triangular graphs of order 3. In such a graph, we must have an even sum of vertex degrees. So according to the parity rule of the triangular numbers, we have exactly two possibilities:

A) Let  $D = \{T_{4k+1}^{(1)}, T_{4k+2}^{(1)}, T_{4k+3}^{(1)}\}$ . Then

$$\begin{aligned} \Omega(D) &= (T_{4k+1} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+2} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+3} - 2) \cdot 1 \\ &= [T_{4k+1} + T_{4k+2} + T_{4k+3}] - 6 \end{aligned} \tag{11}$$

Because of the fact that two of the vertex degrees are odd and the third one is even, we find the maximum number of components of any realization of this degree sequence as

$$c_{max} = \sum_{a_i \text{ even}} a_i + \frac{1}{2} \sum_{a_i \text{ odd}} a_i = 1 + \frac{1}{2}(1 + 1) = 2. \tag{12}$$

That is, any realization of  $D$  is either connected or can have two components. In this situation, there are the following cases to consider:



In the first case, there are two possible connected realizations. To illustrate this case, let us take  $T_1 = 1, T_2 = 3, T_3 = 6$ . In Figure 11 and Figure 12, the two connected graphs are shown:

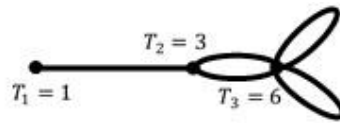


Figure 11. The graph  $T_{0,1[2]}$ .

and

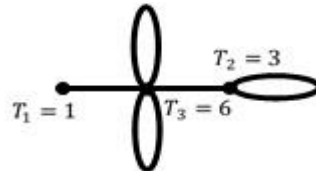


Figure 12. The graph  $T_{0,2,1}$ .

This graphs can respectively be denoted by  $T_{0,1[2]}$  and  $T_{0,2,1}$ . Here, because of connectedness, we obtain  $r = \frac{T_1+T_2+T_3-6}{2} + 1 = 3$ , so there are three faces.

There is also one disconnected realization in this case which is given in Figure. 13:

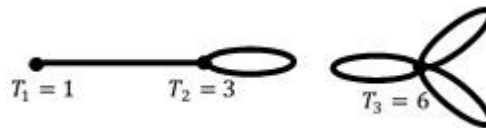


Figure 13. The graph  $B_{0,1} \cup L_3$ .

This graph can be denoted by  $B_{0,1} \cup L_3$  and it has  $r = \frac{T_1+T_2+T_3-6}{2} + 2 = 4$  faces.

For the second possibility, take  $T_5 = 15, T_6 = 21, T_7 = 28$ . In this case, we find that there are four realizable graphs for these vertex degrees. Three of them are connected and the last one is disconnected. The connected graphs are shown in Figure 14, Figure 15 and Figure 16:

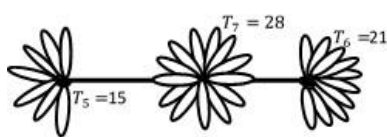


Figure 14.

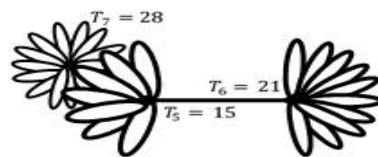


Figure 15.

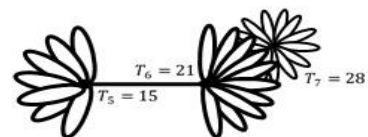


Figure 16.

These graphs can respectively be denoted by  $T_{\frac{T_5-1}{2}, \frac{T_7-2}{2}, \frac{T_6-1}{2}}, T_{\frac{T_5-1}{2}, \lceil \frac{T_7-2}{2} \rceil, \frac{T_6-1}{2}}$ ,

$T_{\frac{T_5-1}{2}, \frac{T_6-1}{2}, \lceil \frac{T_7-2}{2} \rceil}$  and for these connected graph realizations, the number of faces is  $r = \frac{T_5+T_6+T_7-6}{2} + 1 = 30$ .

The unique disconnected realization is in Figure 17:

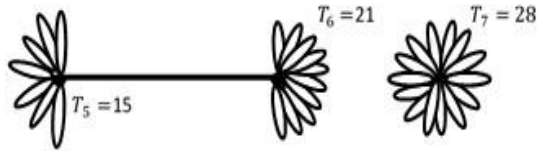


Figure 17. The graph  $B_{7,10} \cup L_{14}$ .

This graph can be denoted by  $B_{7,10} \cup L_{14}$  and has  $r = \frac{\Omega(G)}{2} + 2 = \frac{T_5+T_6+T_7-6}{2} + 2 = 31$  faces.

**B)** If we take the degree sequence consisting of three successive triangular numbers as

$$D = \{T_{4k}^{(1)}, T_{4k+1}^{(1)}, T_{4k+2}^{(1)}\}, \text{ then}$$

$$\Omega(D) = (T_{4k} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+1} - 2) \cdot 1 + (T_{4k+2} - 2) \cdot 1. \quad (13)$$

In this case, a careful examination shows that there are three connected graph realizations and one disconnected realization.

To illustrate this case, let us take three successive triangular numbers as  $T_4 = 10, T_5 = 15, T_6 = 21$ . The connected realizations are  $T_{7,4,10}, B_{7,[4],10} \setminus$  and  $B_{7,10[4]}$  and the disconnected realization is  $B_{7,10} \cup L_5$ . These graphs are illustrated in Figure 18 - Figure 21.

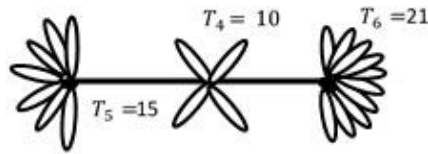


Figure 18. The graph  $T_{7,4,10}$ .

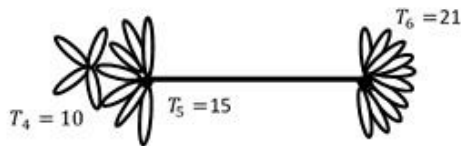


Figure 19. The graph  $B_{7[4],10}$ .

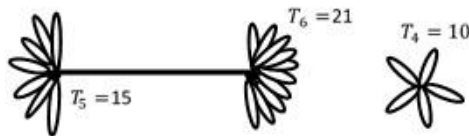


Figure 20. The graph  $B_{7,10[4]}$ .

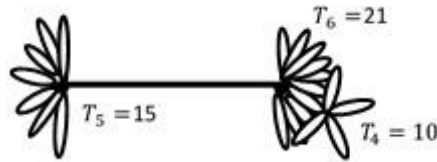


Figure 21. The graph  $B_{7,10} \cup L_5$ .

Hence we have proved the following fact:

**Theorem 3.2.** A graph  $G$  of order 3 is a triangular graph iff the degrees of the three vertices are either  $T_{4k}, T_{4k+1}$  and  $T_{4k+2}$  or  $T_{4k+10}, T_{4k+2}$ , and  $T_{4k+3}$  for some natural number  $k$ .

### 3.4. Triangular graphs of order 4

Similarly to the above cases, we can see that any four consecutive triangular numbers can form a realizable degree sequence giving a triangular graph of order 4. Not to give all four possible cases here, we call these four triangular numbers as  $a, b, c$  and  $d$  without any order between them. We also let  $a$  and  $b$  be odd and  $c$  and  $d$  be even. With the similar arguments as above, we obtain the following result:

**Theorem 3.4.**  $\{a, b, c, d\}$  be a set of four consecutive triangular numbers. Then  $D = \{a, b, c, d\}$  is always realizable as a triangular graph of order 4.

All possible graph realizations are as follows:

$$\begin{aligned} & Q_{\frac{a-1}{2}, \frac{c-2}{2}, \frac{d-2}{2}, \frac{b-1}{2}}, Q_{\frac{a-1}{2}, \frac{d-2}{2}, \frac{c-2}{2}, \frac{b-1}{2}}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{c-2}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{d-2}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}}, \\ & T_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \frac{c-2}{2}, \frac{b-1}{2}}, T_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \frac{d-2}{2}, \frac{b-1}{2}}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{c-2}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{d-2}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor}, \\ & B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}}, B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}}, B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor}, B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor}, \\ & B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor}, B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor}, B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{d}{2}}}, B_{\frac{a-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{c}{2}}}, \\ & B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{c-2}{2} \rfloor \cup L_{\frac{d}{2}}}, B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor \cup L_{\frac{c}{2}}}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{c-2}{2}, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{d}{2}}}, T_{\frac{a-1}{2}, \frac{d-2}{2}, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{c}{2}}}, \\ & B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{c}{2}}, \lfloor \frac{d-2}{2} \rfloor} \text{ and } B_{\frac{a-1}{2}, \frac{b-1}{2} \cup L_{\frac{c}{2}} \cup L_{\frac{d}{2}}}. \end{aligned}$$

Note that out of 22 realizations, 14 are connected and 8 of them are disconnected. Out of the disconnected ones, 7 have 2 components and one has 3 components.

### References

[1] Delen, S., Cangül, İ.N., A new graph invariant, **Turkish Journal of Analysis and Number Theory**, 6 (1), 30-33, (2018).

- [2] Delen, S., Cangül, İ.N., Extremal problems on components and loops in graphs, **Acta Mathematica Sinica, English Series**, 35 (2), 161-171, (2019).
- [3] Delen, S., Togan, M., Yurttaş, A., Ana, U., Cangül, İ.N., The effect of edge and vertex deletion on omega invariant, **Applicable Analysis and Discrete Mathematics**, Special Issue, vol. II, (2020).
- [4] Delen, S., Yurttaş, A., Togan, M., Cangül, İ.N., Omega invariant of graphs and cyclicity, **Applied Sciences**, 21, 91-95, (2019)
- [5] Demirci, M., Özbek, A., Akbayrak, O., Cangül, İ. N., Lucas graphs, **Journal of Applied Mathematics and Computation**, DOI: 10.1007/s12190-020-01382-z, (2020).
- [6] Şanlı, U., Çelik, F., Delen, S., Cangul, İ. N., Connectedness criteria for graphs by means of omega invariant, **FILOMAT**, (2020) (Preprint).
- [7] Yurttaş Güneş, A., Delen, S., Demirci, M., Çevik, A. S., Cangül, İ. N., Fibonacci graphs, **Symmetry**, 12, 1383, (2020).

# Effect of isopropanol doped Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) on emission characteristics of organic light emitting diodes

Selin PIRAVADILI MUCUR\*

The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK), Marmara Research Center,  
41470 Gebze, Kocaeli, Turkey

Geliş Tarihi (Received Date): 07.08.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 08.11.2020

## Abstract

The performance of polymer based organic light-emitting devices (OLEDs) that contained isopropanol (IPA) doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) utilized as positive charge carriers (hole) injecting electrode were investigated. In this study, morphological changes in PEDOT:PSS thin films have been analyzed with atomic force microscopy (AFM). The results of device performance with doped PEDOT:PSS were compared with the result of non doped PEDOT:PSS device. Fabricated OLED with the concentration 1:1 (PEDOT:PSS to IPA) shows the best performance among the others with almost 8000 cd/m<sup>2</sup> brightness and 1.75 cd/A efficiency. Additionally, effect of IPA doping mechanisms proposed in the literature have been surveyed.

**Keywords:** Organic light emitting diodes, PEDOT:PSS, hole injection layer, IPA.

## İzopropanol katkılı Poli (3,4-etilen dioksitiyofen): poli (stirensülfonat) 'ın organik ışık yayan diyotların emisyon özellikleri üzerindeki etkisi

## Öz

Pozitif yük taşıyıcılar (boşluk) enjekte eden tabaka olarak kullanılan izopropanol (IPA) katkılı Poli (3,4-etilen dioksitiyofen): poli (stirensülfonat) (PEDOT: PSS) içeren polimer bazlı organik ışık yayan cihazların (OLED) performans araştırılmıştır. Bu çalışmada, PEDOT:PSS ince filmlerindeki morfolojik değişiklikler atomik kuvvet

\* Selin PIRAVADILI MUCUR, selinpiravadili@tubitak.gov.tr, <https://orcid.org/0000-0001-5030-6698>

mikroskopisi (AFM) ile analiz edilmiştir. Katkılı PEDOT:PSS ile OLED aygıt performansı sonuçları katkısız PEDOT:PSS OLED aygıtı ile karşılaştırılmıştır. Konsantrasyon 1: 1 (PEDOT: PSS - IPA) ile üretilen OLED aygıt, neredeyse 8000 cd / m<sup>2</sup> parlaklık ve 1.75 cd / A verimliliği ile diğerleri arasında en iyi performansı göstermiştir. Ek olarak, literatürde önerilen IPA doping mekanizmalarının etkisi araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Organik ışık yayan diyotlar, PEDOT: PSS, boşluk iletim tabakası, IPA.

## 1. Introduction

Elschner et al. published the history and technical details of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) synthesis [1]. It was synthesized in 1988 [2] as a conducting polymer (**Fig. 1a**) that posses positive charge carriers in its all oxidized forms (**Fig. 1b**) [3,4]. Its stability feature has gained wide range of application area to PEDOT. Oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) is the synthetic route to PEDOT. PEDOT:PSS has become commercially the most popular and successful conductive polymer due to its stability, fine electrical and optical properties which is important for optoelectronic device technology.

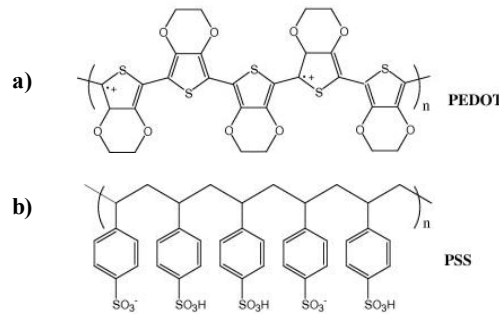


Figure 1. Chemical structure of a) PEDOT, b) polystyrene sulfonate.

From the point view of this work, PEDOT:PSS is used as a hole injection layer (HIL) in polymer based, organic light-emitting devices (OLEDs) and organic photovoltaics (OPV). [5,6]. In OLEDs and OPVs, PEDOT:PSS is used between the indium tin oxide (ITO) contact and an emissive layer (EL) (poly(p-phenylenevinylene) (PPV), polyfluorene (PF)) [5,6,7,8]. Utilization of PEDOT:PSS between the ITO and emissive layer provides contact therefore, notable rise in the lifetime of OLEDs due to preserving of the EL from migration of oxygen-involving species from the ITO contact [6] and balancing the energy difference between ITO and polymer.[9]. Groenendaal et al. published a review about applications, synthesis and characteristic properties of PEDOT:PSS [10].

The commercially purchase PEDOT:PSS solution has dark-blue opaque color. Thin film deposition techniques of PEDOT:PSS are spin casting, spray deposition doctor blade, inkjet printing, slot die coating, etc. The PEDOT:PSS thin film shows less than 5 nm a surface roughness. It has good photo and electrical stability in air. These superior characteristics make room for PEDOT:PSS with wide applications in opto-electronic

area, energy conversion and storage fields [11]. PEDOT:PSS conductivity can be enhanced twice times due to inclusion of alcohol and its additives (ethylene glycol, mesoerythritol, 2-nitroethanol, sorbitol) or DMF and DMSO [12-20]. Due to positive side of organic polymers like ease of fabrication, flexibility and weightlessness. They are also usually chemically inert. In many PEDOT study, it was applied with an alcohol [21-29]. In the J. G. D'Angelo *et al.* study, acid type PEDOT chemistry was investigated with the addition of alcohols but without any additional reagents. PEDOT reacts with the alcohol, PEDOT facilitates the chemical reaction [30].

Associated with the evolvement of organic electronics research, PEDOT:PSS has been commonly used because of their superior electrical, optical, and mechanical properties, that ensure them advantageous in the area of optoelectronic devices and also in applications of OLEDs. The purpose of our study that PEDOT could react with an isopropyl alcohol (IPA) to create ether and H<sub>2</sub>O. Produced H<sub>2</sub>O as a byproduct was evaporated by the annealing procedure. Therefore, in connection with these aspects of this polymer, isopropanol (IPA) was doped into PEDOT:PSS with varying (1:1,1:0.5,1:0.2,1:0.1) concentrations. This study was performed to inspect the effect of PEDOT:PSS characteristics on OLEDs performances. Therefore, the aim of this work was to show the concentration dependence of isopropanol to HTL on the light output property of the OLEDs.

## 2. Materials and methods

The ITO coated glass substrates (ITO thickness 120nm, 10 ohms/sq.) were purchased from Kintec Company. Aluminum (Al), Calcium (Ca) were purchased from Kurt J. Lesker Company. PEDOT:PSS and Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) (were purchased from Heraeus Clevis GmbH and Sigma-Aldrich, respectively. IPA (99.5%) was supplied from Sigma-Aldrich. The MEH-PPV solution was prepared in toluene with 10 mg/cm<sup>3</sup> concentration. PEDOT:PSS and MEH-PPV were filtered through a 0.45 µm PVDF and PTFE membrane filter respectively. Patterned ITO-patterned substrates were cleaned ultrasonically in an acetone, de-ionised water and IPA.

Hamamatsu PMA-12 C10027 Photonic Multichannel analyzer and digital multimeter (2427-C 3A Keithley) were utilized to measure performances of all fabricated devices. A profiler (KLA Tencor P-6) determined thickness of organic layers and an Atomic Force Microscopy (AFM, Park Systems XE-150) was used to investigate the morphology of thin films. FS5 Edinburg Spectrophotometer was used to determine UV-Vis absorbance of the thin films.

Prior to the device fabrication, the glass substrates for thin film characterization measurement were ultra-sonicated for 10 min each in de-ionized water and isopropyl alcohol. IPA doped PEDOT:PSS with 1:1,1:0.5,1:0.2,1:0.1 and non-doped PEDOT:PSS were spin coated on glass substrates having the same spin rates. They were annealed at 120 °C for 20 min. Thickness, roughness and Current (I) – potential(V) measurements were carried out, the datas obtained from characterization process were in summarized Table 1.

For the device fabrication; doped/non-doped PEDOT: PSS layer was spin-coated onto the ITO at 4000 rpm for 60 s and then annealed at 120 °C for 20 min. The emissive

layer (MEH-PPV; 90 nm) was spin coated with 1500 rpm and annealed at  $\sim 120$  °C for 10 min. Finally, Ca (25 nm) and Al (100nm) were growth for the cathode electrode of the devices. During thermal depositions, the chamber pressure was kepted under  $3 \times 10^{-6}$  mbar. The emission area of he devices was  $9.0 \text{ mm}^2$ . The architecture of the device was ITO /doped or non doped PEDOT:PSS/MEH-PPV/Ca/Al, as seen in Figure 2a.

### 3. Results and discussions

Doping effect of PEDOT:PSS with IPA on the role of hole-injecting layer in polymer-based OLEDs and thin film properties were investigated systematically. Effect of IPA doped PEDOT:PSS with varying concentrations 1:1,1:0.5,1:0.2,1:0.1 and non-doped PEDOT:PSS for reference device were studied with regard to thin film properties and OLED device performances.

In Figure 2b, the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of MEH-PPV polymer was good matched with the PEDOT:PSS HOMO energy level therefore the positive charge transfer from ITO to emissive layer becomes effortless. PEDOT:PSS thin films have high work function value  $\sim 5.2$  eV. The good conductivity and high work function cause quicker charge transfer spontaneously under electrical field. The lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level ( $\sim 2.7$  eV) of MEH-PPV was high enough to conduct negative charge carriers between the cathode and anode. This supported efficient recombination of charge carriers in the emissive zone of the OLEDs.

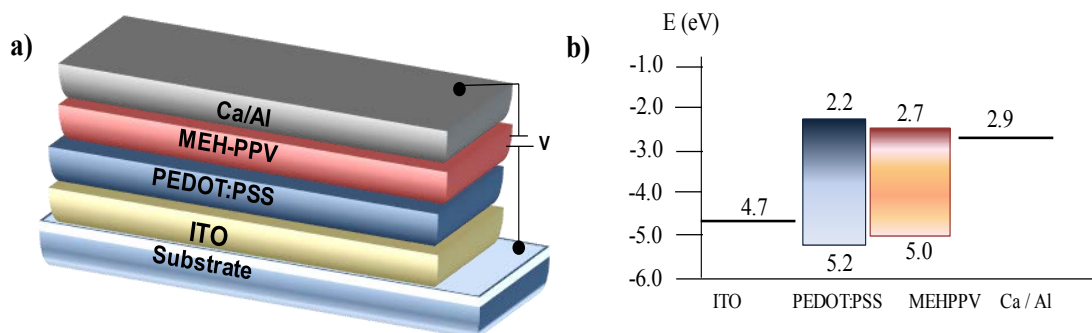


Figure 2. a) Schematic architecture of OLED, b) Band energies of the materials.

Current (I) – potential(V) measurements were carried out of thin films spin coated on glass substrates (1cm x 1cm) and the graph can be seen from Figure 3. As it can be seen from Table 1 the resistance was increasing with decreasing concentration of IPA in PEDOT:PSS. Doping with IPA enhances the conductivity of PEDOT:PSS thin films, thus this result positively reverberates the device performances.



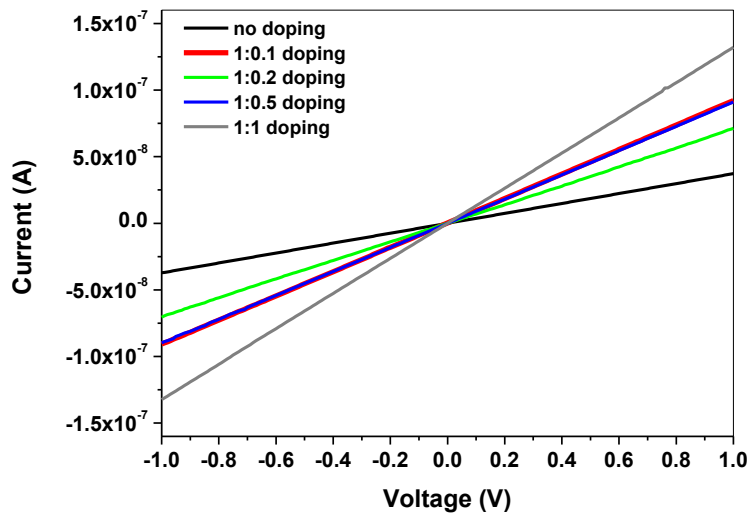


Figure 3. I-V characteristics of doped PEDOT:PSS

Table 1. Summary of resistance values of thin film of PEDOT:PSS.

Doping ratio	Resistance (MΩ)
No doping	26.8
1:0.1	10.9
1:0.2	14.2
1:0.5	11.0
1:1	7.5

IPA concentration effect on photophysical properties of PEDOT:PSS thin films was investigated by UV-Vis absorption and transmittance (Figure 4). A strong transmittance at visible region was observed. In this range, PEDOT:PSS thin film has above 90 % at 550 nm transmittance. When the transmittance values were compared among themselves, transmittance values were almost the same and no shift to blue/red region can be seen. Besides, absorption characteristics were very low in the visible range. This property was compatible for OLEDs as it should be.

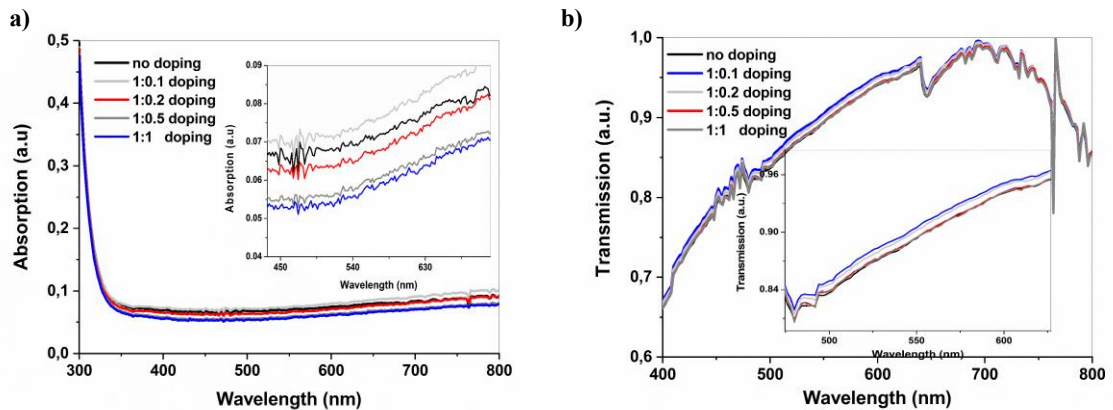


Figure 4. a) UV absorbance and b) Transmittance% spectra of ipa doped PEDOT:PSS films. (inlet shows detailed zoom of the graphs)

Table 2. Doping ratio dependence of the film thickness and surface roughness of thin film PEDOT:PSS.

Doping ratio	Film Thickness (nm)	Surface roughness (nm)
No doping	65.2	0.97
1:0.1	62.1	1.37
1:0.2	54.1	1.01
1:0.5	59.2	0.92
1:1	61.8	1.33

An atomic force microscopy (AFM) was used to reveal morphological changes effected by doping ratios. Prior to the doped/non-doped PEDOT:PSS thin film deposition on the glass substrates, de-ionized water and isopropyl alcohol were used for cleaning the substrates for 5 min in ultrasonic bath. Thin films were spin coated and annealed as the same conditions of PEDOT:PSS used in OLEDs. From the AFM images in Figure 5a–Figure 5e, surface roughnesses were almost the same ( $\sim 1.0$  nm). Doping ratios do not effect the thin film roughness values. Roughness values were too small  $< 2$  nm. Stylus Profiler was used to measure the thin film thicknesses coated with the same spin rate. Doping was not significant effect on the thickness. All the films have nearly 60–65 nm thickness values as summarized in Table 2.

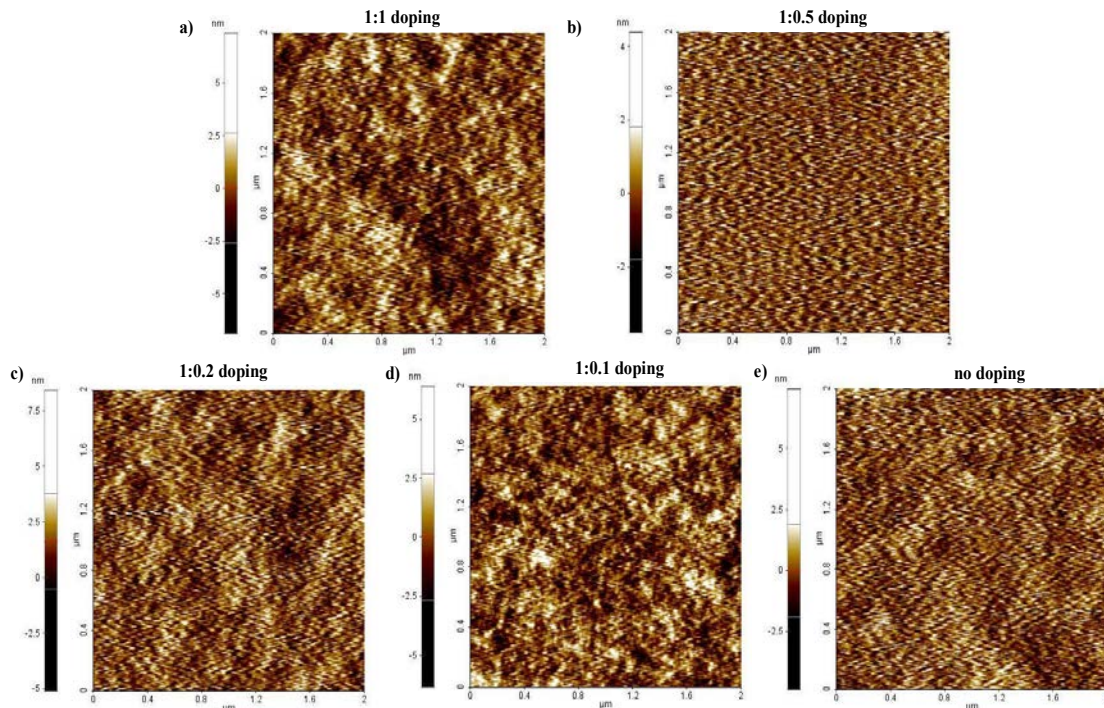


Figure 5. AFM images of PEDOT:PSS films with dopin ratio a) 1:1, b) 1:0.5, c) 1:0.2, d) 1:0.1 and e) no doping.

Figure 6a–Figure 6e represented the characteristics of the OLEDs fabricated with various concentrarions of IPA:PEDOT:PSS. Device with 1:1 IPA:PEDOT:PSS concentration exhibited  $7965 \text{ cd/m}^2$  maximum luminance (Figure 6a), maximum luminous efficiency  $1.60 \text{ cd/A}$  (Figure 6c) and maximum external quantum efficiency

(EQE) 0.91% (Figure 6e). In Figure 6b, J-V characteristics can be seen and from this graph, onset voltages can be determined. Here the onset voltage was the intersection of the tangent of the current density curve and the voltage axis. As it can be seen, onset voltages were nearly the same value (3.7 V) for all devices with different doping ratios. In Figure 6d normalized electroluminescence (EL) intensity characteristics can be seen. From the spectra, the emissions of devices were almost the same in shape and peak wavelength values (597 nm) with the MEH-PPV emission profile. As it was expected, doping of PEDOT:PSS does not change the emission properties of the system. In the A. De Girolamo Del Mauro et al. work, they realized transparent films of Dimethyl sulfoxide (DMSO) doped PEDOT:PSS used them as HIL in OLED devices. The device with DMSO-PEDOT:PSS had the lowest turn on voltage and their luminance values were higher than undoped PEDOT:PSS [31]. In another work, in order to improve the conductivity of PEDOT:PSS films methanol, ethanol, 2-propanol and ethylene glycol alcohol vapor treatment technique was applied and found that the sheet resistance of PEDOT:PSS thin films was decreased when treated with alcoholvapor [32]. In addition to this, A.K. Havare et al. investigated sorbitol (a polyalcohol carbohydrate) doped PEDOT:PSS the effect on the performance of OLED devices. The sorbitol doped PEDOT:PSS anode device showed the best performance in terms of luminous efficiency with respect to undoped PEDOT:PSS device [33].

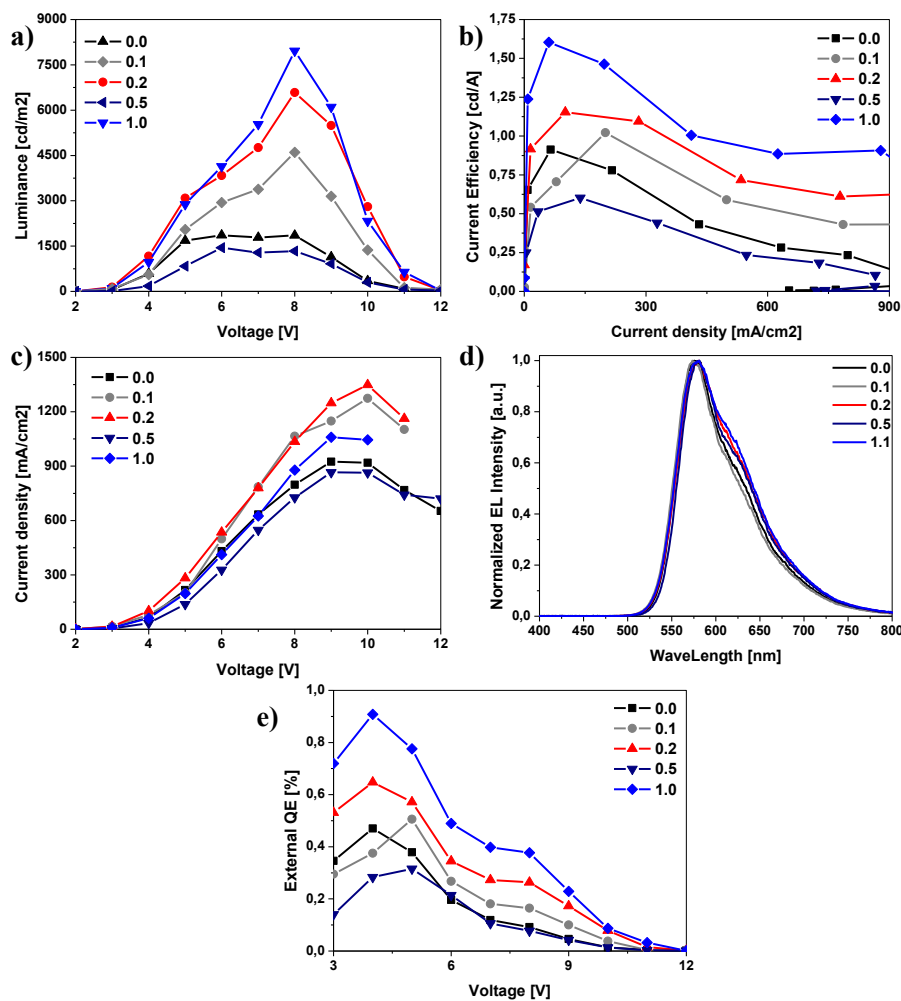


Figure 6. a) Luminance-voltage, b) current density-voltage, c) current efficiency-current density, d) normalized EL intensity-wavelength, e) EQE-voltage characteristics of OLEDs fabricated with doped PEDOT:PSS.

#### 4. Conclusion

Doped/non-doped PEDOT:PSS thin films, spin-coated from solution, were used in polymer-based OLED device structure. The results of the work presented in this study have several significant properties that effect performance of the OLEDs.

Since the reaction mechanism has not yet been clear, PEDOT:PSS required a further investigation of the reactivity with functional groups. The effect of PEDOT:PSS chemical reactivity on the opto-electronic devices as the hole injection layer was not known, but it was obviously an important issue that requires more work and further study. However, it was clearly seen that doping with IPA enhanced the device performances due to increasing electrical conductivity of the thin film of PEDOT:PSS. Therefore charge transfer became easier and recombination probability was increasing in the emissive zone of the devices. In consideration of these obtained results, using doped PEDOT:PSS has the advantages for the future OLEDs applications. For our further research, the effect of doping on the charge transfer mechanism physics were going to realized with density functional theory (DFT) calculations using Gaussian program.

#### References

- [1] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U., Reuter, K., PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Con-ductive Polymer, **CRC Press**: Boca Raton, FL, USA, (2010)
- [2] Jonas, F., Heywang, G., Werner, S., Novel Polythiophenes, Process for Their Preparation, and Their Use, Patent **DE 3813589A1**, (1988).
- [3] Heywang, G., Jonas, F., Poly(alkylenedioxythiophene)s-new, very stable conducting polymers, **Advanced Materials**, 4, 116-118, (1992).
- [4] Randriamahazaka, H., Noel, V., Chevrot, C., Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 472, 103–111, (1999).
- [5] Cao, Y., Yu, G., Zhang, C., Menon, R., Heeger, A.J., Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode, **Synthetic Metals**, 87,171-174, (1997).
- [6] Scott, J.C., Carter, S.A., Karg, S., Angelopoulos, M., Polymeric anodes for organic light-emitting diodes, **Synthetic Metals**, 85, 1197-1200, (1997).
- [7] Burn, P.L., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Friend, R.H., Halliday, D.A, Holmes, A.B., Kraft, A., Martens, J.H.F., Control of Electronic and Physical Structure Through Modification of the Synthesis and Processing in Precursor-Route Poly(arylene vinylene) Polymers, Springer, Series in Solid State Sciences, **Electronic Properties of Polymers** 107, 293, (1992).
- [8] Bradley, D.D.C., Burn, P.L., Friend, R.H., Holmes, A.B., Kraft, A., Electronic Properties of Conjugated Polymers, **IV. Springer Series in Solid State Sciences**, 107, 304, (1992).
- [9] Kugler, T., Salaneck, W.R., Rost, H., Holmes, A.B., Polymer band alignment at the interface with indium tin oxide: consequences for light emitting devices, **Chemical Physics Letters**, 310, 391-396, (1999).

- [10] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J. R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its Derivatives: Past, Present, and Future, **Advanced Materials**, 12, 481, (2000).
- [11] Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., F. Isikgor, H., Ouyang, J., Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 26,4438-4462, (2015).
- [12] Pettersson, L. A. A., Ghosh, S., Ingnas, O., Optical anisotropy in thin films of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)- poly (4-styrenesulfonate), **Organic Electronics**, 3, 143-148, (2002).
- [13] Ghosh, S., Ingnas, O., Nano-structured conducting polymer network based on PEDOT-PSS, **Synthetic Metals**, 121, 1321-1322, (2001).
- [14] Zhang, F., Johansson, M., Andersson, M. R., Hummelen, J. C., Ingnas, O., Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes, **Advanced Materials**, 14, 662-665, (2002).
- [15] Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E., Joo, J., Enhancement of electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, **Synthetic Metals**, 126, 311-316, (2002).
- [16] Lee, C.S., Kim, J.Y., Lee, D. E., Koo, Y.K., Joo, J., Han, S., Beag, Y. W., Koh, S.K., Organic based flexible speaker through enhanced conductivity of PEDOT/PSS with various solvents, **Synthetic Metals**, 135, 13-14, (2003).
- [17] Jonsson, S. K. M., Birgersson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., vander Gon, A. W. D., Salaneck, W. R., Fahlman, M., The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- polystyrenesulfonic acid (PEDOT - PSS) films, **Synthetic Metals**, 139, 1-10, (2003).
- [18] Kim, W. H., Makinen, A. J., Nikolov, N., Shashidhar, R., Kim, H., Kafafi, Z. H., Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes, **Applied Physics Letters**, 80, 3844-3846, (2002).
- [19] Ha, Y.-H., Nikolov, N., Pollack, S.K., Mastrangelo, J., Martin, B. D., Shashidhar, R., Towards a Transparent, Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), **Advanced Functional Materials**, 14, 615-622,(2004).
- [20] Luo, J., Billep, D., Waechtler, T., Otto, T., Toader, M., Gordan, O., Sheremet, E., Martin, J., Hietschold, M., Zahn, D. R., Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT: PSS thin films by post-treatment, **Journal of Materials Chemistry A**, 1 7576-7583, (2013).
- [21] Allcock, H. R., Lampe, F. W., Contemporary Polymer Chemistry, **Prentice Hall: EnglewoodCliffs, NJ**, 2nd ed., 553, (1990).
- [22] Gelbard, G., Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 8468-8498, (2005).
- [23] Sharma, M. M., Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts, **Reactive and Functional Polymers**, 26,3, (1995).
- [24] Akelah, A., The use of functionalized polymers as polymeric reagents in solid phase organic synthesis: A review, **Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents**, 8, 273-284, (1988).
- [25] Czarnik, A. W., DeWitt, S. H., A Practical Guide to Combinatorial Chemistry, Eds. **American Chemical Society: Washington, DC**, (1997).

- [26] Chaiken, I. N., Janda, K. D. , Molecular Diversity and Combinatorial Chemistry Libraries and Drug Discovery, Eds.; **American Chemical Society:Washington, DC**, 1996.
- [27] Balkenhol, F., vondem Bussche-Hünnefeld, C., Lansky, A., Zechel, C., Combinatorial Synthesis of Small Organic Molecules, **Angewandte Chemie International Edition**, 35, 2289, (1996).
- [28] Thompson, L. A., Ellman, J. A., Synthesis and Applications of Small Molecule Libraries, **Chemical Reviews**, 96, 555-600, (1996).
- [29] Pavia, M. R., Sawyer, T. K., Moos, W. H., Bioorg Med Chem Lett, 3, 387-396, (1993).
- [30] D'angelo, J. G., Sawyer, R., Kumar, A., Onorato, A., McCluskey, C., Delude, C., Vollenweider, L., Reyes, N., French, R., Warner, S., Chou, J., Stenzel, J., Sotzing, G. A., Smith, M. B., Chemical Reactions of the Conducting Polymer Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) and Alcohols, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 45, 2328-2333, (2007).
- [31] De Girolamo, Del Mauro, A., Nenna, G., Villani, F., Minarini, C., Study of the effect of the doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) polymeric anode on the organic light-emitting diode performances, **Thin Solid Films**, 520, 5386-539, (2012).
- [32] Fallahzadeh, A., Saghaei, J., Yousefi, M. H., Effect of alcohol vapor treatment on electrical and optical properties of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films for indium tin oxide-free organic light-emitting diodes, **Applied Surface Science**, 320, 895-900, (2014).
- [33] Havare, A. K., Can, M., Demic, S., Kus, M., Icli, S., The performance of OLEDs based on sorbitol doped PEDOT:PSS, **Synthetic Metals**, 161, 2734-2738, (2012).

# Denize dökülen ve batık çalışan akarsu kesitlerinde HEC-RAS ile hesaplanan taşkın su yüzü profilinin Işıklar Deresi örneği ile incelenmesi

Gökhan AYNA<sup>1,\*</sup>, Didem YILMAZER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DSİ 113. Şube Müdürlüğü, Tekirdağ

<sup>2</sup>Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çorlu, Tekirdağ

Geliş Tarihi (Received Date): 13.07.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 03.11.2020

## Öz

Aşırı yağış veya kar erimesi neticesinde oluşan büyük hacimli akımların akarsu yatağına sığmaması olayı taşkın olarak adlandırılmaktadır. Türkiye, bulunduğu coğrafi konumu nedeniyle, özellikle Karadeniz, Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde denizlerin etkisiyle yağışların sıkça görüldüğü ve buna bağlı olarak can ve mal kayıplarının meydana geldiği bir ülkedir. Yaşanan taşkın olaylarında yerleşim yerlerine yakın kesimlerde ana sebebin çoğunlukla akarsu yataklarına yapılan uygunsuz ve yetersiz müdahaleler ile yanlış imar uygulamaları olduğu görülmektedir. Akarsuların deniz ile bulunduğu kumluk alanlarda ve devamındaki alüvyon düzlüklerde, taşkın sınırı gözetilmeden yapılan imar uygulamaları, birçok mühendislik problemine yol açmaktadır. Bu çalışmada, Tekirdağ ili, Kumbağ ilçesi sahil hattında, yerleşim bölgelerinin arasından geçerek denize ulaşan Işıklar deresinde, denize dökülme etkisi ve batık çalışan hidrolik kesitin su yüzü profili HEC-RAS (Hydrologic Engineering Center-River Analysis System) analiz programı yardımıyla modellenmiş ve sonuçlar batık olmayan hidrolik kesitteki su yüzü profili ile karşılaştırılmıştır. Batık çalışan hidrolik kesit ve suyun denize dökülme etkisiyle su yüzü profilinin denize yakın kesimlerde önemli ölçüde düştüğü ve bu düşüş eğiliminin iç kesimlere kadar etkili olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Batık çalışan hidrolik kesit, Işıklar Deresi, denize dökülme etkisi, HEC-RAS.

\* Gökhan AYNA, aynagokhan@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6047-1291>

Didem YILMAZER, didem\_yilmazer@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-6947-8262>



## Investigation of flood water surface profile calculated with hec-ras in sunken river sections pouring into the sea by the example of ışıklar river

### Abstract

*The phenomenon of large volumes of currents resulting from excessive precipitation or snowmelt not fit in the river bed is called a flooding. Turkey, because of its geographical location, especially because of the impact of the Black Sea, Marmara, Aegean and Mediterranean sea is frequently observed rainfall, and the consequent loss of life and property is a country where occurs. In the flooding incidents experienced, it is seen that the major reason in the areas close to the settlements is mostly inappropriate and inadequate interventions to the river beds and wrong reconstruction practices. Zoning applications on the sandy areas where the rivers meet the sea and on the alluvial flats without considering the flood boundary cause many engineering problems. In this study, the effect of pouring into the sea was investigated in the Işıklar river, which is located in the coastal line of the Kumbağ district of Tekirdağ province and reaches the sea passing through the residential areas, and the water surface profile of the sunken hydraulic section was modeled with the help of the HEC-RAS (Hydrologic Engineering Center-River Analysis System) analysis program and the results were compared with the profile of the water face in the non-submerged hydraulic section. With the effect of submerged hydraulic section and water pouring into the sea, it was observed that the water surface profile decreased significantly in the sections close to the sea and it was also observed that this downward trend was effective until the inner parts.*

**Keywords:** Submerged hydraulic section, Işıklar River, Spilling effect to the sea, HEC-RAS.

### 1. Giriş

Taşkın kontrol çalışmaları, planlama aşamasında havza bazında gözlem, inceleme ve veri toplamayı gerektiren, projelendirme, inşaat ve işletme aşamalarında birçok disiplinin birlikte yürüttüğü çalışmaların bütününe verilen isimdir. Bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi ile hidrolojik verilerin uzaktan toplanarak işlenmesi, topografik verilerin uydu veya diğer fotogrametrik yöntemler ile kolayca ve hızlı bir şekilde toplanabilmesi, 3 boyutlu akışkan hareketlerinin sayısal modelleme yoluyla yüksek doğruluk oranlarında çözümlenebilmesi, taşkın kontrol çalışmalarının planlama ve projelendirme aşamalarına önemli bir ivme kazandırmıştır.

Bunun yanında, hesaplamalı akışkanlar dinamiğinde bilgisayar sayesinde sağlanan ilerleme sayısal modelleme çalışmalarının çeşitlenmesine, akışkan-yapı etkileşiminden [1] geliştirilen özel yazılımlar ile havza bazlı akış modellenmesine [2] kadar birçok çalışmanın yapılmasına olanak tanımıştır. Ücretsiz olarak servis edilmiş olması, pratik yapısından ve hızlı çözüm alabilme kapasitesinden dolayı uygulama alanlarında oldukça yoğun kullanıma sahip olan HEC-RAS yazılımı da bu özel yazılımlardan biridir. Uygulama çalışmalarındaki yoğun kullanımının yanında literatürde, akademik alanda da HEC-RAS yazılımı kullanılarak yapılan; akarsu üzerinde bulunan çoklu köprü



sistemlerinin akış alanı üzerindeki etkilerinin 1 boyutlu ve 2 boyutlu olarak çözümlendiği ve sonuçların karşılaştırıldığı çalışmalar [3], Taşkın sırasında akarsuyun denize döküldüğü kıyı hattında oluşan oyulmaların ve zararların modellendiği çalışmalar [4], akarsuyun manning pürüzlülük katsayısının kalibrasyonunun yapılması için taşkın sırasında kaydedilen istasyon ölçümleri ile HEC-RAS programından alınan model sonuçlarının karşılaştırıldığı çalışmalar [5,6], baraj yıkılması durumunda mansapta oluşacak taşkın yayılım alanlarının haritasının 2 boyutlu modellemesi hakkında çalışmalar [7], deniz su seviyesinin taşkın alanlarına etkilerinin sayısal modeller kullanılarak incelendiği çalışmalar [8] ve taşkın risk haritasını hazırlamak veya daha detaylı hale getirmek için sayısal modellerin kullanıldığı [9] çalışmalar, akarsuda taşkın modellemesinin yapıldığı çalışmalar[10] gibi akışkan hareketi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmanın konusu, Tekirdağ ili, Kumbağ ilçesi sahil hattında, yerleşim bölgelerinin arasından geçerek denize dökülen Işıklar deresinde, denize dökülme etkisi ile batık çalışan hidrolik kesitin su yüzü profilinin elde edilmesi ve sonuçları batık olmayan hidrolik kesitteki su yüzü profili ile karşılaştırılmasıdır.

## 2. Yöntem

Bu çalışmada taşkın riski taşıdığı tespit edilen, Naip Barajı mansabında bulunan Işıklar Deresinin denizle bulunduğu sahil hattından itibaren 650 metrelik kısmında, dere yatağının doğal eğimine uyularak bir hidrolik kesiti tasarlanmış ve manning hız denklemi ile süreklilik denklemi kullanılarak taşkın su yüzü kotlarının belirlenmesi hususunda bir ön çalışma yapılmıştır. Sonrasında aynı kesit denize doğru daha yüksek bir eğimle batık hidrolik kesit olarak tasarlanmış ve Autocad Civil 3D programı ile 3 boyutlu olarak modellenmiştir. Bu modelden 1 metre aralıklarla alınan kesitler, mansap ve menba koşullarını dikkate alarak çözüm yaptığı bilinen HEC-RAS programında modellenmiştir. Deniz dalga yüksekliği modele mansap şartında sabit su kotu olarak girilmiş ve model çalıştırılmıştır. Elde edilen su yüzü kotları yapılan ön çalışma ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmada kullanılan HEC-RAS programı, “US Army Corps of Engineers Institute of Water Resources Hydraulic Engineering Center” tarafından, doğal nehir yatakları ve inşa edilen taşkın kanalları ağlarının tamamını, taşkın yatağı alanlarının, arazi koruma alanlarının vb. bir ve iki boyutlu hidrolik analizlerinin gerçekleştirilmesi için geliştirilmiştir. Program aynı zamanda, hareketli yataklarda sediment hareketlerinin hesaplanmasına; su sıcaklığı ve su kalitesi modellemelerine; baraj yıkılması analizi veya taşkın seddelerinin yıkılması analizi gibi karmaşık modellerin oluşturulmasına izin verir [11].

HEC-RAS'ta bir boyutlu sürekli değişen akış için, sel rejiminde ve/veya nehir rejiminde su yüzü profilinin modellenmesini gerçekleştirebilmektedir. Programda, basit profil hesaplamalarında su yüzü profili, bir kesitten diğerine, “standart adım metodu” olarak isimlendirilen bir iterasyon prosedürüyle çözülen enerji denklemi ile hesaplanmaktadır. Enerji denklemi aşağıda verilmiştir [12]:

$$Z_2 + Y_2 + \frac{a_2 V_2^2}{2g} = Z_1 + Y_1 + \frac{a_1 V_1^2}{2g} + h_e \quad (1)$$

Burada;

$Z_1, Z_2$  = Kesit talveg kotu

$Y_1, Y_2$  = Kesitteki su derinliği

$V_1, V_2$  = Ortalama debi (toplam deşarj / toplam akış alanı)

$a_1, a_2$  = Hız ağırlığı katsayısı

$g$  = Yerçekimi ivmesi

$h_e$  = Enerji kaybı [12].

Bir kesit için hız dağılımının ve toplam debinin belirlenmesi için akışın hız dağılımının uniform olduğu alt bölümlere bölünmesi gerekir. HEC-RAS ta kullanılan bu yaklaşımda akış,  $n$  pürüzlülük değerinin değiştiği noktalar kullanılarak bölümlere ayrılır. Her alt bölümdeki akış debisi, aşağıda verilen Manning hız denkleminin bir formu olan denklem ile hesaplanır ve kesit için toplam debi sol sahil, sağ sahil ve kanal bölümündeki (Şekil 1) debilerin toplanmasıyla elde edilir [12].

$$Q = KS_f^{1/2} \quad (2)$$

$$K = \frac{1,486}{n} AR^{2/3} \quad (3)$$

Burada;

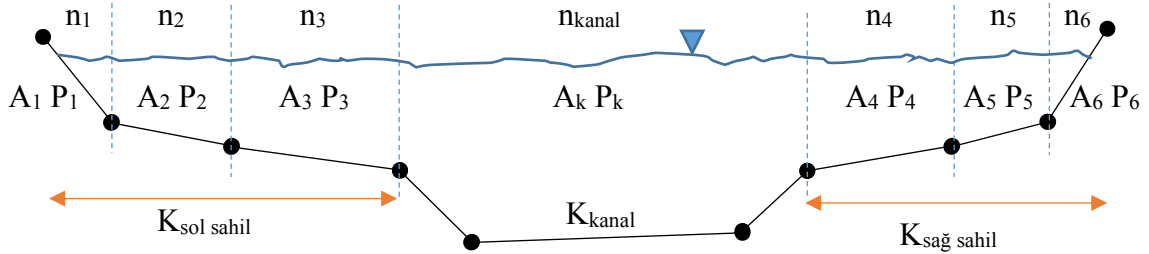
$K$  = Alt bölüm taşıma hızı

$n$  = Alt bölüm manning pürüzlülük katsayısı

$A$  = Alt bölüm akış alanı

$R$  = Alt bölüm hidrolik yarıçapı

$S_f$  = Enerji çizgisinin eğimi [12].



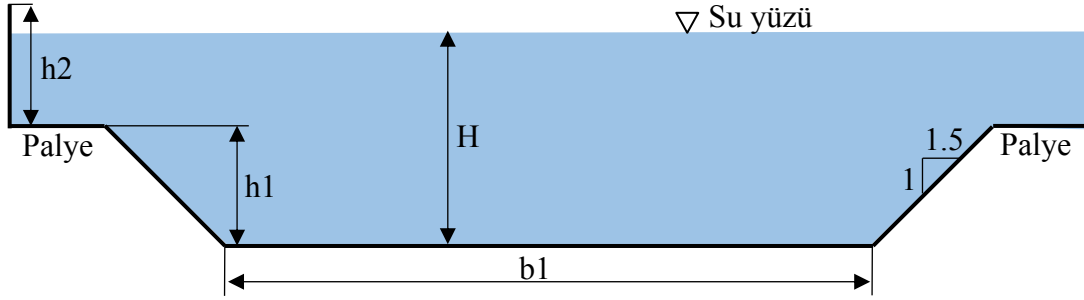
Şekil 1. HEC-RAS ta kesiti alt bölümlere ayırma yöntemi.

### 3. Uygulama alanı

Tekirdağ ili Balkanlardan gelen hava akımlarına maruz kalan ve özellikle Kasım- Mart ayları arasında yağışların hâkim olduğu bir iklim bölgesinde yer almaktadır. Bunun yansıra İstanbul'a yakınlığı nedeniyle sahil hattı boyunca yazlık turizminin bolca görüldüğü ve neredeyse tüm sahil hattının yapılaşmaya açık olduğu bir sahil kentidir. Özellikle denize dökülen akarsuların oluşturduğu kumluk alüvyon ovalarında yapılaşma iç kesimlere kadar ilerlemiştir. Alüvyon ovalarında arazi eğiminin neredeyse sıfır ve rakımın oldukça düşük olması neticesinde yaşanan tüm yağışlarda sürekli doymun durumdaki zemin sebebiyle üst havzadan gelen sular ovada kabarak yerleşim yerlerinde su baskınlarına sebep olmaktadır.

Tekirdağ İline bağlı Kumbağ ilçesi içinden geçerek denize dökülen Işıklar Deresi’de yukarıda bahsedilen bu özelliklere sahip derelerden biridir. Üst havzadan gelen sel sularının Işıklar Deresi’nin denizle buluştuğu alüvyon ovasına yayılmadan denize ulaşabilmesi için hidrolik kesitin batık çalıştırılması gerekmektedir. Aksi durumda tasarlanacak bir ıslah kesitinde, sahile yaklaştıkça yüksek sedde veya duvar kotlarıyla karşılaşılacaktır. Bu seddeler ile arkasındaki son derece düz olan alüvyon ovasında yer alan yerleşim alanlarının oluşturduğu geçirimsizlik, yüzeyde toplanan suların dereye tahliyesine engel olacak ve geneli kıyı hattına paralel olan yol dolguları ile sedde veya duvarlar arasında hapsolan su birikintileri oluşması durumuyla karşı karşıya kalınacaktır.

Naip Barajını dolduran Işıklar deresi (Resim1) barajın mansabında Tekirdağ ili Kumbağ ilçesinden geçerek denizle buluşmaktadır. Tatil turizminin yoğun olduğu kentte imar uygulamasında 2 katlı yazlık modeli hâkimdir. Doğal durumda derenin denize yakın 600 metrelik kesiminde taban eğimi (0,0015) oldukça düşüktür. Işıklar Deresinin 100 ve 500 yıllık taşkın tekerrür debileri sırasıyla, 185 m<sup>3</sup>/sn ve 282 m<sup>3</sup>/sn dir [13]. Derenin denize döküldüğü hat üstünde akış doğrultusunda sağ ve sol sahilde yer alan yerleşim alanlarında su basman kotu 0.70m ile 1.20m arasında değişmektedir.



Şekil 2. Işıklar deresi hidrolik kesiti.

100 yıllık ve 500 yıllık taşkın tekerrür debilerinin büyüklüğü düşünüldüğünde, doğal en kesit talveg eğimi (0,0015) ve klasik manning denklemi ile Şekil 2 de verilen kademeli hidrolik kesit için hesaplanan su kotuna göre (Tablo 1) bir ıslah çalışması yapıldığı durumda hesaplanan duvar kotlarının yerleşim yerinde estetik olarak uygun olmayacak ve duvarın dış kesiminde drenaj sorunları da yaratacaktır.

Tablo 1. Işıklar deresi hidrolik kesitine ait kapasite hesabı.

KM	SEÇİLEN ISLAH TİPİ	1.ŞEV EĞİMİ 1/Yatav	2.ŞEV EĞİMİ 1/Yatav	Manning Katsayısı (n)	Eğim (J)	Göz Sayısı	b1 (m)	palye (m)	h1 (m)	h2 (m)		
0+000 - 0+650	Trapez kesit İstifli Taş Tahkimat	1.50	0.00	0.032	0.00150	1.00	10.70	1.50	3.10	2.50		
Debi (m <sup>3</sup> /sn)	H (m)	Hava Payı ΔH=0.6+0.036xVxh <sup>1.3</sup>	Alan A (m <sup>2</sup> )	Islak Çevre P (m)	Hidrolik Yarıçap R (m)	Hız (m/s)	Hız Yük. (kg/m <sup>2</sup> )	t (kg/m <sup>2</sup> )	Kesit Debisi Q (m <sup>3</sup> /s)	Froude Sayısı [V/(gxb) <sup>1/2</sup> ]	Akım Karakt.	Hidrolik Sıçrama Tahkiki
Q100	185	4.37	76.89	27.43	2.80	2.41	0.30	4.21	185.0	0.44	Nehir Rejimi	Fr<1, Hidrolik sıçrama yoktur.
Q100+ΔH		5.10	93.59	28.88	3.24	2.65	0.36	4.86	248.1	0.48	Nehir Rejimi	Fr<1, Hidrolik sıçrama yoktur.
Q500	282	5.47	102.11	29.62	3.45	2.76	0.39	5.17	282.0	0.50	Nehir Rejimi	Fr<1, Hidrolik sıçrama yoktur.

Bu sebeple, kıyıdan itibaren 650 metreye kadar ki kesimde taban eğimi artırılarak (0,0051) batık hidrolik kesit çalışılması düşünülmüştür. Bununla birlikte batık hidrolik kesit kanalda sürekli deniz suyu bulunmasına yol açacaktır. İslah kanalının denizden gelen dalgalara doğrudan maruz kalması, sel sırasında kanal akışını etkileyecek, sakin dönemde de deniz dalgaları ile kanal tabanının kumla dolması neticesinde batık hidrolik kesitin kapasitesi düşecektir. Bu sebeple ıslah kanalının denizle bulunduğu noktadan itibaren denizin iç kesimlerine ilerleyen paralel mahmuz yapısı (Resim 1.) planlanarak, deniz dalga etkisinin kanal akışını etkilemesi ve kesit içine kum taşınmasını engellenmiştir.



Resim 1. Işıklar Deresi genel görünüm.

#### 4. Sayısal model

Bu çalışmaya konu olan Işıklar deresi'nde, kısmi batık çalışan iki kademeli hidrolik kesit (Şekil 3), denize doğru uzanan mahmuz yapısı ve deniz tabanının oluşturduğu hidrolik kesit (Şekil 4) batimetrik haritaların da yardımıyla Autocad Civil 3D ortamında modellendikten sonra HEC-RAS programına aktarılmıştır. Tasarlanan kesit istifli taş tahkimat ve kâgir kıyı duvarı olarak düşünüldüğünden manning katsayısı DSİ Modifiye Cowan Yöntemiyle [14] aşağıdaki şekilde hesaplanmış ve 0,032 olarak belirlenmiştir.

$$n = (n_b + n_1 + n_2 + n_3 + n_4)m \quad (4)$$

Burada;

$n_b$  = Kanalın zemin özelliklerine göre seçilen katsayı olup, 0,025 seçilmiştir.

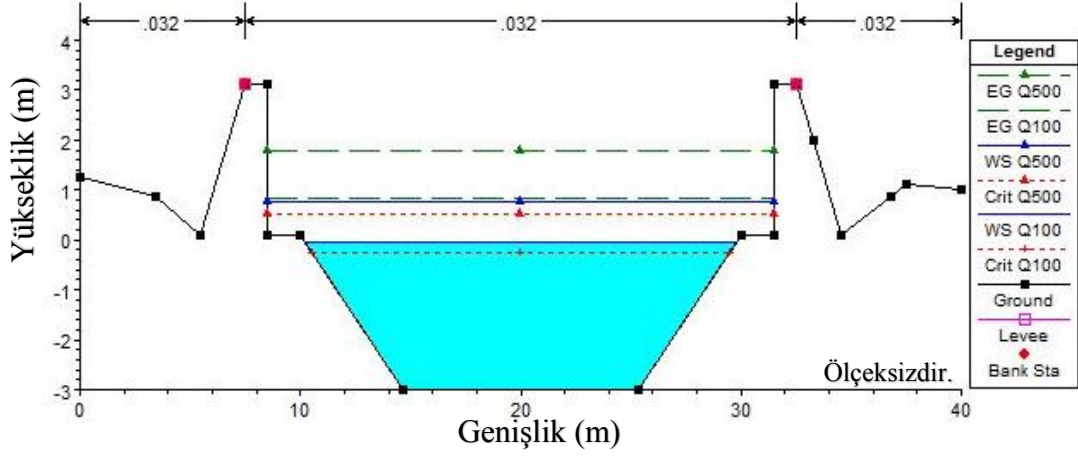
$n_1$  = Yüzey düzensizliklerinin etkileri için düzeltme katsayısı olup, kesitin trapez kısmının şevleri istifli taş tahkimat palye üstündeki düz kısım ise kâgir kıyı duvarıdır. Bu sebeple bu düzeltme katsayısı 0,007 olarak seçilmiştir.

$n_2$  = Kanal kesit değişimi katsayısıdır. Bu değer 0 olarak alınmıştır.

$n_3$  = Kanalda ki engellerin etkisi için belirlenmiş bir katsayıdır. Bu değer 0 alınmıştır.

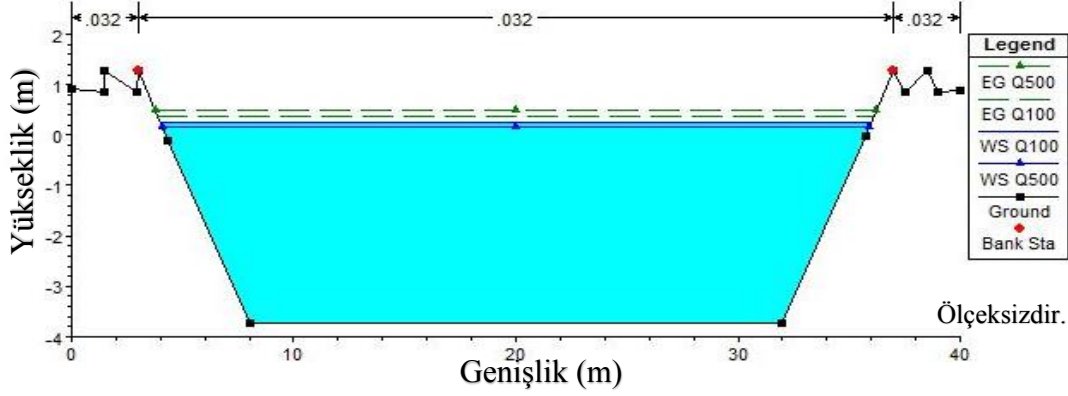
$n_4$  = Akım şartları ve bitki örtüsü için seçilen bir katsayıdır. Bu değer batık kesitteki tuzlu sudan dolayı 0 olarak seçilmiştir.

$m$  = Kanalın kıvrım derecesini ifade eden bir katsayıdır. Bu değer 1 olarak seçilmiştir.



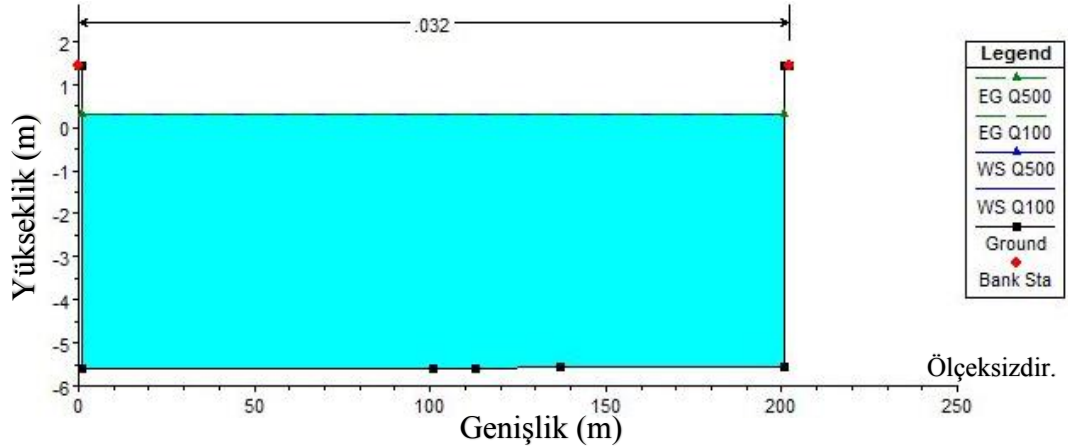
Şekil 3. Batık çalışan Hidrolik Tip Kesit-1 (km :0+000 ile 0+650 arasında).

Tasarlanan kadelemeli hidrolik kesitte (Şekil 3), trapez kesitli ilk kademe özellikle denize yakın kısımda büyük oranda batık olarak çalışacaktır.



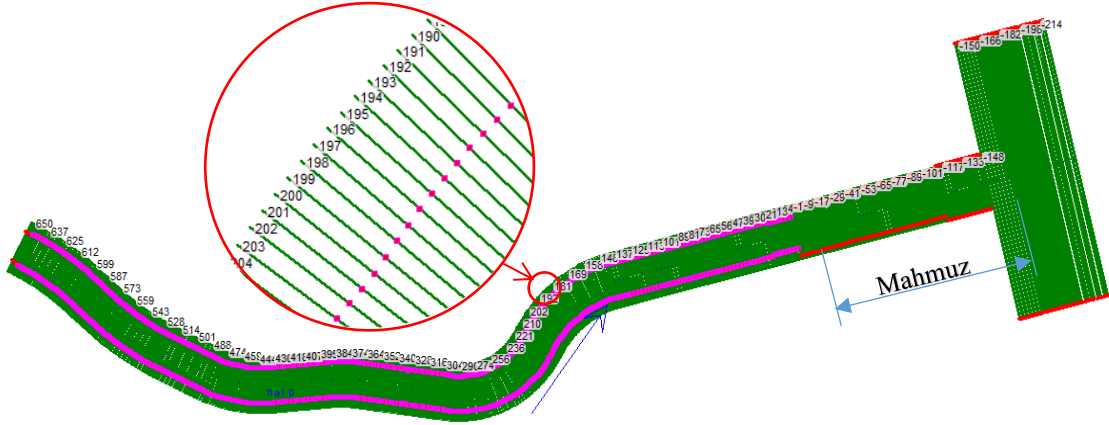
Şekil 4. Mahmuz Yapısı Hidrolik Tip Kesit-2 (km : - 0+150 ile 0+000 arasında).

Denizden gelebilecek partikül hareketlerini sınırlamak ve deniz dalga etkisinin iç kısımlara ilerlemesine engel olmak için sahil hattından itibaren denize doğru 150 metre uzunluğunda, şev üstünden şev üstüne 35 metre açıklıklı şev eğimleri 1/1 olan birbirine paralel bir çift mahmuz yapısı planlanmış ve deniz içindeki mahmuz kesitinde (Şekil 4) Manning katsayısı 0,032 olarak alınmıştır.



Şekil 5. Deniz batimetresi modeli (km : - 0+220 ile - 0+150 arasında).

Ayrıca, denize doğru mahmuz yapısından sonra 70 metre daha ilerleyerek deniz içinde batimetrik haritalardan alınan deniz tabanı modelinin 200 metrelik bir kesiti (Şekil 5) (-) yönde modele dâhil edilmiştir. Bu kesitte mansap şartı olarak sabit su seviyesi tanımlandığından dolayı her iki profil içinde (Q100 ve Q500) Su yüzü kotları aynı olurken; kesit çok geniş seçildiğinden dolayı da her iki profil içinde (Q100 ve Q500) düşük akış hızı (sırasıyla, 0,14m/s ve 0,22m/s) oluşmakta ve enerji çizgisi kotları ile su yüzü kotları neredeyse aynı seviyede toplanmaktadır (Şekil 5).



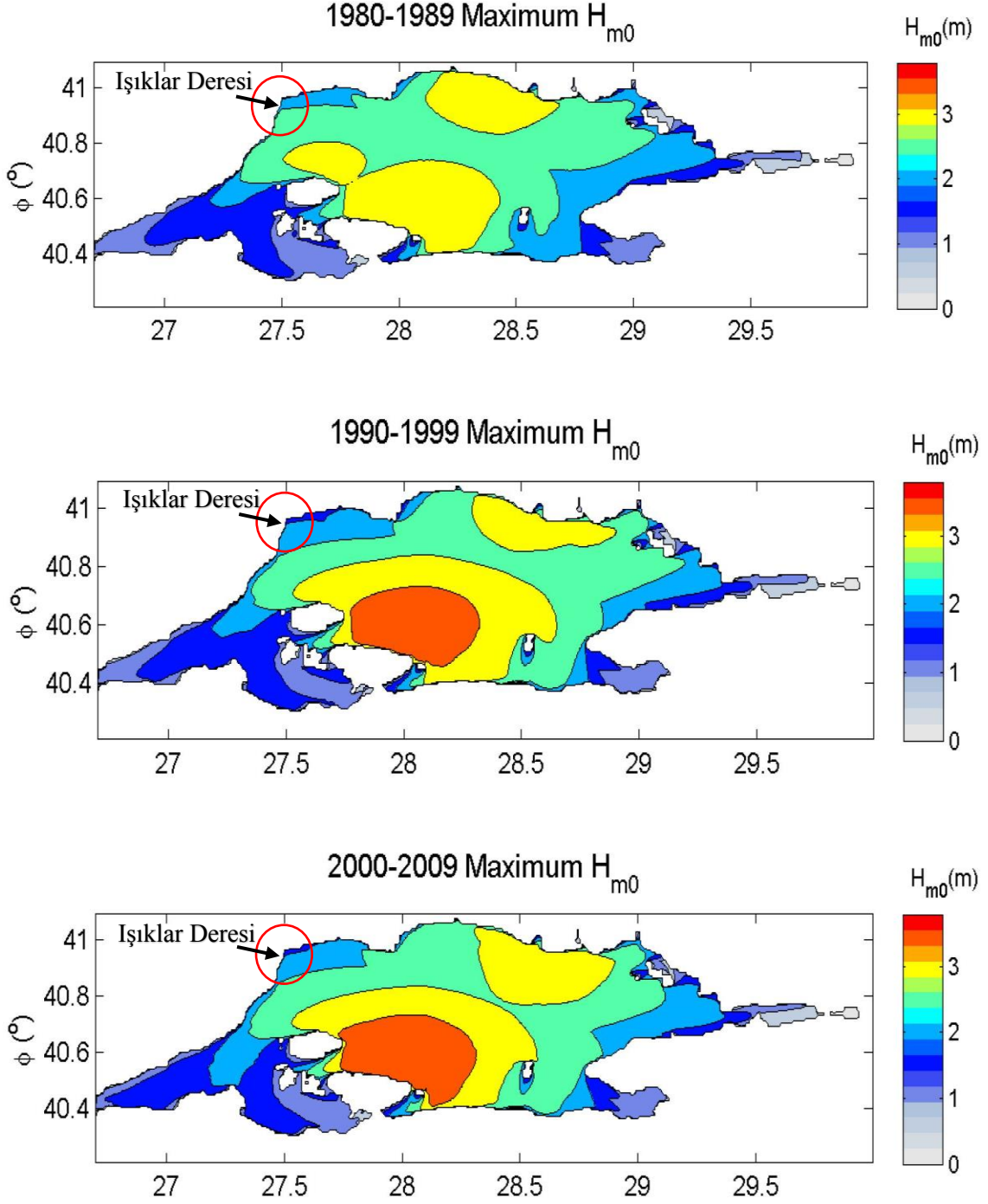
Şekil 6. Işıklar Deresi planı.

HEC-RAS modeli, Naip Barajı Mansap şartı kapsamında ıslahı yapılacak olan Işıklar deresinin yerleşim alanlarına yakın olan 650 metrelik kısmında su yüzü profilini detaylı görebilmek için 1.0 metre aralıklı kesitler tanımlanarak (Şekil 6) akış planı oluşturulmuştur.

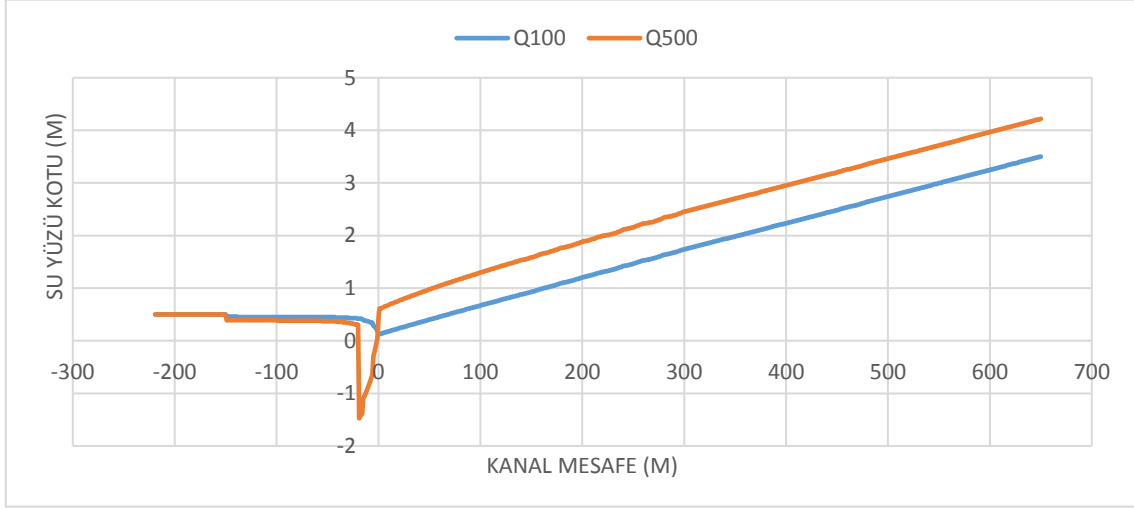
HEC-RAS programında memba ve mansap koşulları; bilinen su seviyesi, kritik derinlik, normal derinlik ve anahtar eğrisi şeklinde dört seçenekte girilebilmektedir. Bu çalışmada, başlangıç koşulu olarak normal derinlik seçilmiş ve açılan pencereden mambadaki kanalın eğimi (0,00437) tanımlanmıştır.

Mansap kısmında ise, denizin dalga etkisini azaltmak için her ne kadar mahmuz yapısı planlansa da [15] tarafından oluşturulan dalga atlasından (Şekil 7) faydalanılarak, ışıklar deresinin deniz ile buluştuğu noktada 31 yıl boyunca tahmin edilmiş maksimum dalga yüksekliğinin 2 metre olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan 150 metrelik Mahmuz modelinde dere ağzında maksimum dalga yüksekliği yapılan ön hesaplamalar ile yaklaşık 0,50 metre olarak bulunmuş ve model mansap koşuluna bilinen su seviyesi 0,50 m olarak girilerek bu dalga etkisi de benzeştirilmiştir.

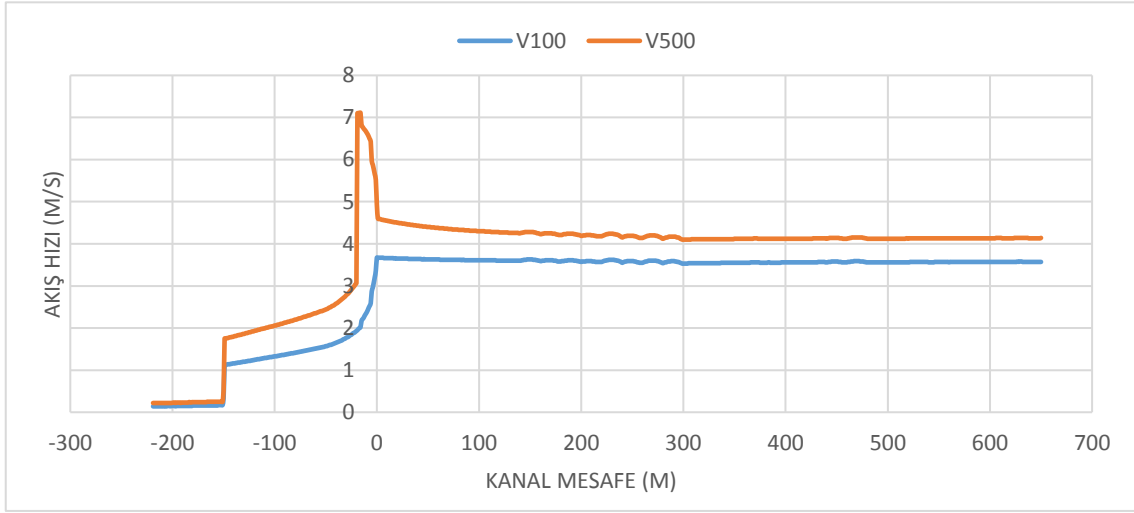




Şekil 7. CFSR rüzgarlarını kullanan kalibre edilmiş SWAN model sonuçlarından elde edilen 31 yıl boyunca tahmin edilmiş belirgin dalga yüksekliklerinin 10'ar yıllık maksimum değerlerinin alansal dağılımları [15].



Şekil 8. -0+220 / 0+650 HEC-RAS ta hesaplanan Q100 ve Q500 su yüzü kotları.



Şekil 9. -0+220 / 0+650 HEC-RAS ta hesaplanan Q100 ve Q500 su yüzü kotları.

HEC-RAS'ta Q100 ve Q500 taşkın tekerrür debileri ile elde edilen hız ve su yüzü profilleri (Şekil 8-9) incelendiğinde, kesit değişiminin bulunduğu km: 0+000'da su yüzü ve hız profillerinde ters yönde farklılık olduğu görülmüştür. Mansap şartı olarak tanımlanan 0,5m sabit su seviyesi ve süreklilik denklemi ile enerjinin korunumu yasası gereği Q100 debisinde, beklendiği gibi ani kesit genişlemesiyle hız düşerken su yüzü kotu yükselmekte ve mansap sınır koşulu olan 0,5 metre su kotuna yakınsamaktadır.

Ancak, Q500 debisinde ani kesit genişlemesine rağmen hız, akış su yüzü kotu mansap şartı su kotunun üzerinde kaldığı için dökülme etkisiyle önce artmış sonrasında oluşan çalkantıyla enerjisini bir miktar kaybetmiş ve ani bir şekilde düşmüştür. Bu ani düşüşten sonra Q100 debisinde olduğu gibi hız yavaşça düşerken su yüzü kotu da mansap sınır koşulu olan 0,5 metre kotuna yakınsamaktadır.



## 5. Sonuçlar

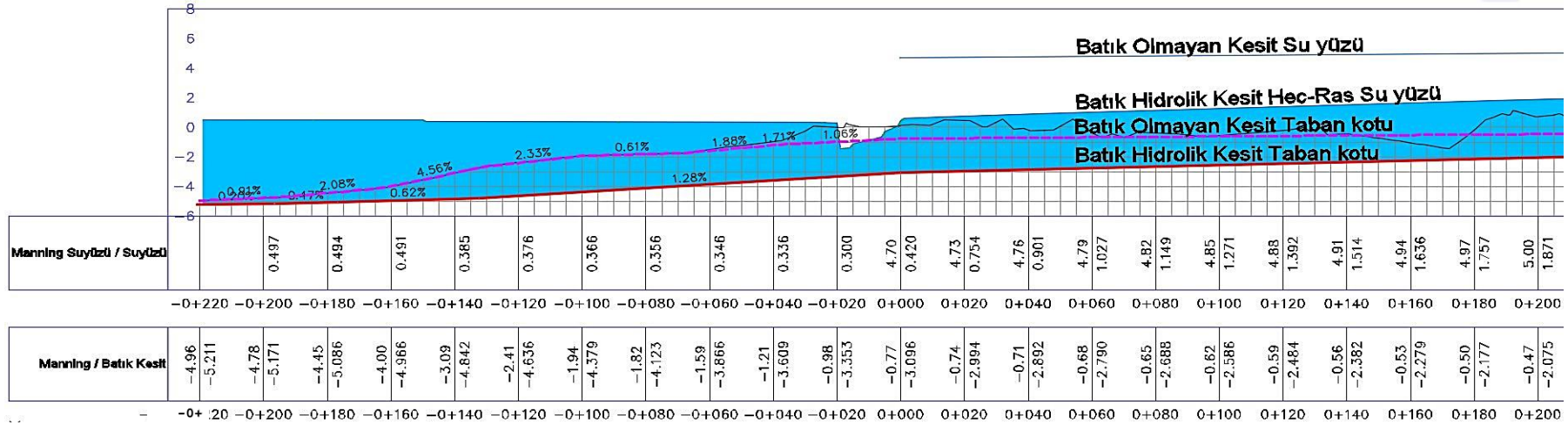
Bu çalışmada, Tekirdağ ili, Kumbağ ilçesi sahil hattında, yerleşim bölgelerinin arasından geçerek denize dökülen Işıklar deresinde, denize dökülme etkisinin ve batık çalışan hidrolik kesitin su yüzü profilinin HEC-RAS analiz programı yardımıyla modellenmesi ve sonuçların günümüzde hala oldukça sık kullanılan manning denklemi ile hesaplanan batık olmayan hidrolik kesitteki su yüzü profili ile karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, kısmi batık çalışan kademeli hidrolik kesit ve denize doğru uzanan mahmuz yapısı ile deniz tabanının oluşturduğu hidrolik kesit, batimetrik haritaların da yardımıyla Autocad Civil 3D ortamında üç boyutlu olarak modellenmiştir.

Batık hidrolik kesitli bir akarsuda ani baskın şeklinde yaşanan taşkınlarda sabit su seviyesinin 2. bir taban gibi davranıp akışı kabartması muhtemeldir. Buna karşın, Işıklar deresi menbaında ana kol üzerinde Naip barajının olması, ışıklar deresi yan kollarında oluşan pik yağışların ana kol pik debisi ile çakışmasını ötelemektedir. Ayrıca, Tekirdağ ilinin toprak yapısının geçirgen olması, bitki örtüsü yoğunluğu ve yağış rejimleri göz önüne alındığında yağış sırasında su seviyesinin ani olmak yerine belli bir zaman aralığında yükseleceği ve bu durumun batık hidrolik kesitin kapasitesinin taşkın yaratmadan akışa katılmasına izin vereceği düşünülmektedir.

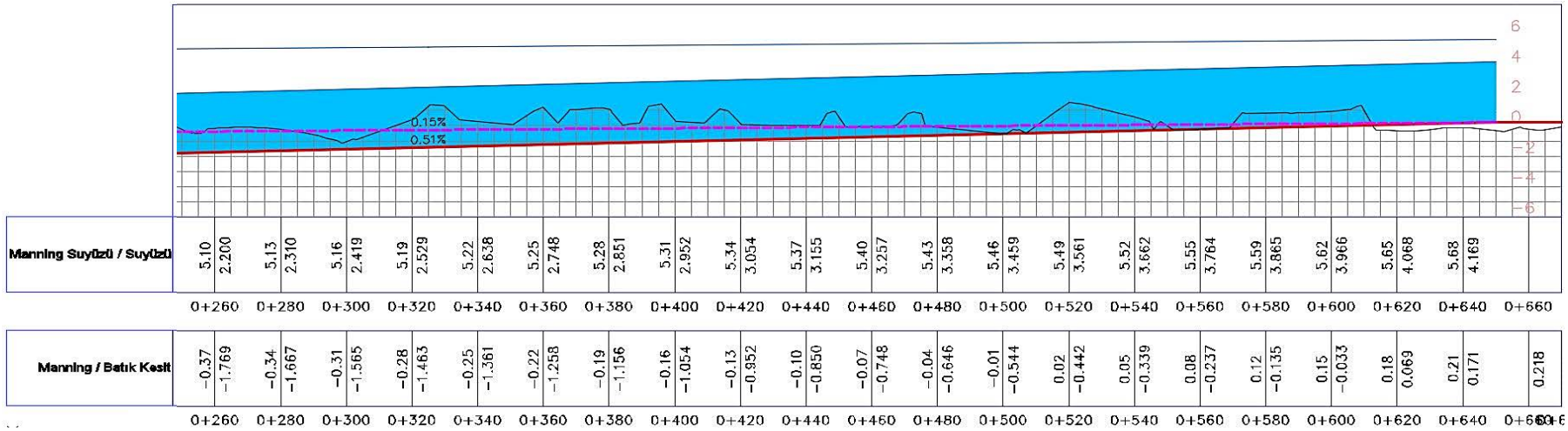
Batık olmayan kesitteki su hızı taban eğimi düşük olması nedeniyle ortalama 2.30 m/s çıkarken batık kesitteki su hızı ortalama 3.65 m/s olarak bulunmuştur. Her ne kadar batık hidrolik kesitte neredeyse durağan bir su kütlesi bulunuyor olsa da taban eğiminin artıyor olması ve buna bağlı olarak su hızının artmasıyla batık hidrolik kesitin su yüzü kotunun düşürülmesinde oldukça önemli etkilerinin olduğu görülmüştür (Şekil 10 -11). Bu sebeple özellikle akarsuların deniz ile buluştuğu kıyı hattında manning denklemi ile tek kesit üzerinden hesap yapmak yerine HEC-RAS gibi iki boyutlu analiz yapabilen programlar ile akışın deniz kısmı da modele dahil edilerek ve mansap su kotu dikkate alınarak hesap yapılması Su yüzü profillerinin ve buna bağlı olan taşkın koruma kıyı duvarı kotlarının daha makul ve gerçekçi projelendirilmesini mümkün kılacaktır.

Ayrıca, batık çalışan hidrolik kesitli akarsularda, akışın deniz dalgalarından etkilenmesini önlemek ve batık çalışan hidrolik kesitin denizden gelebilecek partiküller ile dolmasına engel olmak için akarsuyun deniz ile buluştuğu noktadan başlamak üzere denize doğru birbirine paralel bir çift mahmuz veya liman gibi dalgaların iç kesimlere ilerlemesini önleyici yapılar yapılması zorunludur. Aksi takdirde batık kesit, denizden sürüklenen partiküller ile dolacak ve zamanla oluşan bu birikintiler sel sırasında akışın kabarmasına sebep olacaktır.

İlerleyen çalışmalarda batık hidrolik kesitli akarsuların ani debi artışlarında ve farklı deniz dalga seviyelerindeki davranışlarını, dalga dinamiği ve akarsu hidrodinamiğini aynı projede işleyebilen ve sonlu hacimler metodu ile daha kapsamlı analizler yapabilen Flow 3D gibi programlar yardımıyla irdelenmesi düşünülmektedir.



Şekil 10. -0+220 / 0+210 Q500 su yüzü profilleri.



Şekil 11. 0+210 / 0+650 Q500 su yüzü profilleri.

## Kaynaklar

- [1] Kirkgoz, M.S., Aköz, M.S., Öner, A.A, Experimental and theoretical analysis of two-dimensional flows upstream of broad-crested weirs, **Canadian Journal of Civil Engineering**, 35, 9, 975-986, (2008).
- [2] Elizabeth, S. Garcia and Hugo A. Loáiciga, Sea-level rise and flooding in coastal riverine flood plains, **Hydrological Sciences Journal**, Journal des Sciences Hydrologiques, 59,1, (2014).
- [3] Evan, C., Deal, A., Comparison studg of one – and two dimensional hydraulic models for river environments, Yüksek Lisans Tezi, University of Kansas, Kansas, (2015).
- [4] Szydłowski, M., Hydraulic analysis of causes of washout of gdynia-orłowo sea-shore during the flood In the kacza river estuary, **Polish Maritime Research**, 101,26,174-182, (2019).
- [5] Parhi, P., Sankhua, R. and Roy, G., Calibration of channel roughness for Mahanadi River, (India) using HEC-RAS model, **Journal of Water Resource and Protection**, 4, 10, 847-850, (2012).
- [6] Timbadiya, P., Patel, P. and Porey, P., Calibration of HEC-RAS Model on prediction of flood for lower Tapi River, **India, Journal of Water Resource and Protection**, 3, 11, 805-811, (2011).
- [7] Dursun, Ö. F., Gül, E., İki boyutlu baraj yıkılma modellemesi; sürgü barajı örneği, **Firat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 30, 3, 97-104, (2018).
- [8] Burgan, H.İ., Kırca, V.Ş.Ö., Aksoy, H., Deniz su seviyesinin taşkın alanlarına etkisi, **4. Ulusal Taşkın Sempozyumu**, 749-755, Rize, (2016).
- [9] Stoleriu, C.C., Urzica, A., Mişu-Pintilie, A., Improving flood risk map accuracy using high-density LiDAR data and the HEC-RAS river analysis system: A case study from north-eastern Romania, **Journaş of Flood Risk Management**, 13, S1, (2019).
- [10] Hidayat, B., Istijono, B., Irwan, Ophiyandri, T. and Junaidi, A., The effects of Batang Kandis River flood control in Padang city-Palapa metropolitan urban area, **International Journal of GEOMATE**, 19, 71, 9-14, (2020).
- [11] HEC-RAS River Analysis System, User's Manual for version 5.0, CPD-68 (downloadable from <https://www.hec.usace.army.mil/software/hecras/documentation/HEC-RAS%205.0%20Users%20Manual.pdf>) (2016).
- [12] HEC-RAS River Analysis System, Hydraulic Reference Manual 5.0, CPD-68 (downloadable from <https://www.hec.usace.army.mil/software/hecras/documentation/HEC-RAS%205.0%20Reference%20Manual.pdf>) (2016).
- [13] Naip barajı mansap şartı tedbirleri yapım işi ışıklar deresi plan profil ve tip kesiti, hidrolik değerler tablosu, DSİ 11. Bölge Müdürlüğü, Edirne, (2015).
- [14] DSİ, Dere yatakları için pürüzlülük katsayısı belirleme kılavuzu, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, (2016).
- [15] Kutupluoğlu V., Akpınar A., Bingölbalı B., Çakmak R.E. Marmara Denizi üzerinde maksimum belirgin dalga yüksekliklerinin alansal dağılımları. **9. Kıyı Mühendisliği Sempozyumu**, 617-628, Adana, (2018).

# Üçüncü mertebeden gecikmeli bir diferansiyel denklem için çözümlerin sürdürülebilirliği ve sınırlılığı

Timur AYHAN\*

Adıyaman Simya Koleji, Adıyaman

Geliş Tarihi (Received Date): 14.05.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.12.2020

## Öz

*Bu çalışmada Lyapunov'un ikinci metodu kullanılarak üçüncü mertebeden gecikmeli bir diferansiyel denklemin çözümlerinin sınırlılığı ve sürdürülebilirliği ile ilgili yeni sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma literatürde üçüncü mertebeden gecikmeli ve gecikmesiz diferansiyel denklemler üzerine iyi bilinen bazı sonuçları kapsamış ve daha ileri götürmüştür. Ayrıca çalışmada elde ettiğimiz sonuçların daha iyi anlaşılması için bir örnek verilmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** Lyapunov fonksiyonu, sürdürülebilirlik, sınırlılık, üçüncü mertebe.

## Continuability and boundedness of solutions to a differential equation of third order with multiple deviating arguments

### Abstract

*In this study, Lyapunov's second method is used to obtain criteria for continuability and boundedness of solutions to a kind of third order differential equations with multiple deviating arguments. The result obtained in this work includes and extends some well known results on third order differential equations with and without delay in the literature. We also give an example for better understanding our result.*

**Keywords:** Lyapunov function, continuability, boundedness, third order.

---

\* Timur AYHAN, tayhan002@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3105-7806>

## 1. Giriş

Belirtmek gerekir ki üçüncü mertebeden gecikmeli diferansiyel denklemler bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarındaki problemlerinin matematiksel modellenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Bu yüzden üçüncü mertebeden lineer olmayan gecikmeli diferansiyel denklemlerin çözümlerinin niteliksel davranışları birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve literatürde bu konuyu tartışmak için birçok farklı metot geliştirilmiştir. Bu kapsamda en önemli metotlardan biri Lyapunov [1] tarafından geliştirilen Lyapunov' un ikinci metodu olarak bilinir. Bu çalışmada, adi diferansiyel denklemlerin çözümleri hakkında herhangi bir bilgi olmaksızın Lyapunov' un ikinci metodu direkt olarak uygulanabildiğinden direkt metot olarak da bilinen bu metot kullanılmıştır. Genel bir yöntem olmadığından dolayı gecikmeli diferansiyel denklemler için Lyapunov fonksiyoneli oluşturmak oldukça zordur. Günümüzde, bu metot gecikmeli ve gecikmesiz diferansiyel denklemlerin çözümlerinin kararlılığı, kararsızlığı, sınırlılığını, sürdürülebilirliği, periyodikliği ve yakınsaklığı gibi birçok farklı davranışının araştırılmasında çok önemli bir araç olarak dikkat çekmektedir. Gecikmeli diferansiyel denklemlerin çözümlerinin niteliksel davranışları üzerine yapılmış seçkin çalışmalar için Ahmad and Rama Mohana Rao [2], Burton [3], Driver [4], Hale [5], Krasovskii [6], Reissig vd. [7] ve Yoshizawa [8] tarafından hazırlanmış kitaplar incelenebilir. Ayrıca konunun önemi üzerine genel sonuçları içeren Abou-El-Ela vd. [9], Ademola vd. [10], Ademola [11], Ayhan [12], Ayhan ve Sofuoğlu [13], Remili ve Oudjedi [14-15], Remili ve Beldjerd [16], Tunç ve Ayhan [17-20], Tunç [21] ve bu çalışmada atıfta bulunulan diğer çalışmalar incelenebilir. Bu çerçevede son zamanlarda Remili ve Beldjerd [16] tarafından  $r(t) > 0$  olmak üzere

$$\begin{aligned} & (\varphi(x)x')'' + a(t)\psi(x')x'' + b(t)f(x') + c(t)h(x(t-r(t))) \\ & = e(t, x(t), x(t-r(t)), x'(t-r(t)), x''(t)) \end{aligned} \quad (1)$$

üçüncü mertebeden Lineer olmayan değişken gecikmeli diferansiyel denklemini incelenmiş ve bu denklemin tüm çözümlerinin düzgün asimptotik kararlılığını ve sınırlılığını garanti edecek bazı yeter şartlar elde edilmiştir. Bu çalışmada (1) denkleminin yerine  $\eta_i(t) > 0$  olmak üzere,

$$(\varphi(x)x')'' + a(t)f(t, x, x')x'' + b(t)g(x, x') + c(t) \sum_{i=1}^n h_i(x(t-\eta_i(t))) = p(t) \quad (2)$$

biçiminde tanımlanan üçüncü mertebeden lineer olmayan değişken gecikmeli diferansiyel denkleminin çözümlerinin sınırlılığını ve sürdürülebilirliği gösterilecektir. (2) denklemi,

$$\begin{aligned} x' &= \frac{y}{\varphi(x)}, \\ y' &= z, \\ z' &= p(t) - \frac{a(t)}{\varphi(x)} f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)z + \frac{a(t)\varphi'(x)}{\varphi^3(x)} f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)y^2 - b(t)g\left(x, \frac{y}{\varphi(x)}\right) \\ & - c(t) \sum_{i=1}^n h_i(x(t)) + c(t) \sum_{i=1}^n \int_{t-\eta_i(t)}^t \frac{y(s)}{\varphi(x(s))} h_i'(x(s)) ds \end{aligned} \quad (3)$$

şeklinde bir sistem olarak ifade edilsin. Burada  $t \in \mathbb{R}^+$ ,  $\mathbb{R}^+ = [0, \infty)$  olmak üzere  $\eta_i$  sürekli, türevlenebilir ve sınırlı gecikme değişkenleri,  $\xi$  ise daha sonra tanımlanacak pozitif bir sabit olup  $0 \leq \eta_i(t) \leq \xi, \eta_i'(t) \leq \rho, (0 < \rho < 1)$  dir. Ayrıca  $a, b, c, p \in C^1(\mathbb{R}^+, [0, \infty)), \varphi \in C^1(\mathbb{R}, (0, \infty)), f \in C(\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R} \times \mathbb{R}, \mathbb{R}^+), g \in C(\mathbb{R} \times \mathbb{R}, \mathbb{R}^+)$  ve  $h \in C^1(\mathbb{R}, \mathbb{R})$  dir.

Literatürde, lineer olmayan yüksek mertebeli gecikmeli ve gecikmesiz diferansiyel denklemlerin çözümlerinin niteliksel davranışları üzerine birçok çalışma olmasına rağmen Remili ve Beldjerd [16] tarafından incelenen (1) denklemden ilham alınarak elde edilen (2) denkleminin çözümlerinin sınırlılığı ve sürdürülebilirliği şimdiye kadar hiçbir araştırmacı tarafından incelenmedi. Bu çalışma ile bu anlamda literatüre bir yenilik katmış olacağız. Remili ve Beldjerd [16] tarafından (1) denkleme uygun yeni bir Lyapunov fonksiyoneli elde edilerek Lyapunov'un ikinci metodu yardımıyla bu denklemin çözümlerinin sınırlılığı ve kararlılığı ile ilgili yeni sonuçlar ortaya koyuldu. Bu çalışmada şimdiye kadar ele alınmamış ve (1) denklemden daha genel (2) denklemi göz önüne alındı. Ayrıca bu denkleme uygun, orijinal bir Lyapunov fonksiyoneli inşa edilerek Lyapunov'un ikinci metodu yardımıyla denklemin çözümlerinin sınırlılığıyla birlikte Remili ve Beldjerd [16] tarafından incelenmeyen çözümlerin sürdürülebilirliği üzerine yeni bir sonuç elde edildi. Bununla birlikte ele alınan (2) denklemi, Tunç [21] tarafından incelenen denklemden daha genel ve Remili ve Oudjedi [15] tarafından incelenen denklemden tamamen farklı olup bu denklemin çözümlerinin sürdürülebilirliği ile ilgili elde edilen sonuç, Tunç [21], Remili ve Oudjedi [15] ve bu alanda çalışan birçok araştırmacıya ele aldıkları denklemlerin çözümlerinin farklı bir niteliksel davranışı olan çözümlerin sürdürülebilirliğini inceleyebilme fırsatı sunmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen sonuç, konu ile ilgili literatürdeki üçüncü mertebeden lineer olmayan diferansiyel denklemlerin çözümlerinin niteliksel davranışları üzerine var olan sonuçları geliştirecek ve bu kapsamda çalışma yapan araştırmacılara yardımcı olacak niteliktedir.

$\varphi_0, \varphi_1, a_0, a_1, n, N, \delta_i, \mu_i, \sigma_i, g_1, f_0$  ve  $f_1$  pozitif sabitler olmak üzere her  $t \geq 0$  için aşağıdaki şartlar yazılabilir.

- A1)  $0 < \varphi_0 \leq \varphi(x) \leq \varphi_1, \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi'(u)| du < \infty,$
- A2)  $a_0 \leq a(t) \leq a_1, a'(t) \leq 0,$
- A3)  $0 < n \leq c(t) \leq b(t) \leq N, b'(t) \leq c'(t) \leq 0,$
- A4)  $h_i(0) = 0, \frac{h_i(x)}{x} \geq \delta_i, (x \neq 0), |h_i'(x)| \leq \mu_i,$
- A5)  $g(x, 0) = 0, \varphi_1 \sum_{i=1}^n \sigma_i \leq \frac{g(x,y)}{y} \leq g_1, (y \neq 0) \quad g_x(x, y) \leq 0,$
- A6)  $f_0 \leq f(t, x, y) \leq f_1, f_t(t, x, y) \leq 0, \quad yf_x(t, x, y) \leq 0,$
- A7)  $\int_0^{\infty} |p(t)| dt < \infty.$

## 2. Temel sonuç

Temel sonucumuzun gösteriminde ihtiyacımız olan ve iyi bilinen

$$\frac{dx}{dt} = F(t, x) \tag{4}$$

otonom olmayan diferansiyel denklem sistemini ele alalım. Burada  $x$ ,  $n$  boyutlu bir vektör,  $t \in [0, \infty)$  ve  $D, \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$  kümesinde açık bir küme olmak üzere  $F(t, x), D$  kümesi üzerindeki bir  $(t, x)$  noktasında sürekli bir fonksiyondur.

**Teorem 1.**  $F \in C(D)$  ve  $D$  üzerinde  $|F| \leq M$  olsun.  $\varphi, j = (\alpha, \beta)$  aralığı üzerinde (4) denklem sisteminin bir çözümü olmak üzere eğer,

i)  $\lim_{t \rightarrow \alpha^+} \varphi(t) = \varphi(\alpha^+)$  ve  $\lim_{t \rightarrow \beta^-} \varphi(t) = \varphi(\beta^-)$  vardır.

ii)  $(\alpha, \varphi(\alpha^+)), (\beta, \varphi(\beta^-))$   $D$  kümesinin içindedir.

Şartları sağlıyorsa sırasıyla  $\varphi, t = \alpha$  noktasının soluna veya  $t = \beta$  noktasının sağına sürdürülebilirlerdir.

**İspat.** Hsu [22].

**Teorem 2.** (A1)-(A7) şartlarının sağladığını varsayalım. Buna göre eğer,

$$\frac{N\varphi_1}{n\varphi_0} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{-1} \mu_i < \alpha < \frac{a_0\varphi_0 f_0}{\varphi_1}$$

ve

$$\xi < \min \left\{ \frac{\frac{an}{\varphi_1} \sum_{i=1}^n \sigma_i - \frac{N}{\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i + \frac{aN}{2\varphi_0^2} \sum_{i=1}^n \mu_i}, \frac{\frac{a_0 f_0}{\varphi_1} - \frac{\alpha}{\varphi_0}}{\frac{N}{2\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i} \right\}$$

ise (2) denkleminin tüm çözümleri sınırlı ve sürdürülebilirlerdir.

**İspat.**

$$V(t) = e^{-\frac{\rho(t)}{\varepsilon}} U(t, x(t), y(t), z(t)) \quad (5)$$

biçimindeki  $V(t) = V(t, x(t), y(t), z(t))$  sürekli türevlenebilir Lyapunov fonksiyonunu tanımlayalım. Burada  $\varepsilon$  pozitif bir sabit olup daha sonra tanımlanacaktır,

$$\Omega(t) = \frac{x'(t)\varphi'(x(t))}{\varphi^2(x(t))}, \alpha_1(t) = \min\{x(0), x(t)\}, \alpha_2(t) = \max\{x(0), x(t)\} \text{ olmak üzere}$$

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \int_0^t |\Omega(s)| ds = \int_0^t \left| \frac{x'(s)\varphi'(x(s))}{\varphi^2(x(s))} \right| ds = \int_{\alpha_1(t)}^{\alpha_2(t)} \left| \frac{\varphi'(u)}{\varphi^2(u)} \right| du \\ &\leq \frac{1}{\varphi_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi'(u)| du < \infty \end{aligned}$$

ve  $\lambda_i$  daha sonra tanımlanacak olan pozitif sabitler olup

$$\begin{aligned} U(t) &= U(t, x(t), y(t), z(t)) = \alpha c(t) \sum_{i=1}^n \int_0^x h_i(u) du + c(t)y \sum_{i=1}^n h_i(x) \\ &+ b(t)\varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g(x, \tau) d\tau + \frac{1}{2}z^2 + \frac{\alpha}{\varphi(x)} yz + \alpha a(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f(t, x, \tau) \tau d\tau \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{-\eta_i(t)}^0 \int_{t+s}^t y^2(u) \, du \, ds \tag{6}$$

dir.  $V(t)$  Lyapunov fonksiyonunun pozitif tanımlı olduğunu gösterelim.

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \int_{-\eta_i(t)}^0 \int_{t+s}^t y^2(u) \, du \, ds$$

ifadesi negatif olmayan bir integral olduğundan (6) denkleminde

$$U(t) \geq c(t) \left( \alpha \sum_{i=1}^n \int_0^x h_i(u) \, du + y \sum_{i=1}^n h_i(x) + \frac{b(t)}{c(t)} \varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x(s))}} g(x, \tau) \, d\tau \right)$$

$$+ \frac{1}{2} z^2 + \frac{\alpha}{\varphi(x)} yz + \alpha a(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f(t, x, \tau) \tau \, d\tau$$

yazılabilir. Buradan (A1)-(A6) şartları göz önüne alındığında,

$$U(t) \geq c(t) \left( \sum_{i=1}^n \int_0^x (\alpha - \sigma_i^{-1} h_i'(u)) h_i(u) \, du + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{-1} (h_i(x) + \sigma_i y)^2 + \varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x(s))}} \left( \frac{g(x, \tau)}{\tau} - \varphi(x) \sum_{i=1}^n \sigma_i \right) \tau \, d\tau \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \left( z + \frac{\alpha}{\varphi(x)} y \right)^2 + \alpha a(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} \left( f(t, x, \tau) - \frac{\alpha}{a(t)} \right) \tau \, d\tau$$

$$\geq \left( \sum_{i=1}^n \int_0^x (\alpha - \sigma_i^{-1}) \frac{h_i(u)}{u} u \, du \right) + \frac{1}{2} \left( z + \frac{\alpha}{\varphi(x)} y \right)^2 + \alpha a_0 \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} \left( f_0 - \frac{\alpha}{a_0} \right) \tau \, d\tau$$

$$\geq \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^n n(\alpha - \sigma_i^{-1} \mu_i) \delta_i \right) x^2 + \frac{1}{2} \left( z + \frac{\alpha}{\varphi(x)} y \right)^2 + \alpha \frac{a_0 f_0 - \alpha}{2 \varphi_1^2} y^2$$

olur. Böylece

$$\frac{N \varphi_1}{n \varphi_0} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{-1} \mu_i < \alpha < \frac{a_0 \varphi_0 f_0}{\varphi_1}$$

olduğundan  $K_1$  pozitif bir sabit olmak üzere

$$U(t) \geq K_1 (x^2 + y^2 + z^2) \tag{7}$$



elde edilir. Bu eşitsizlik  $V(t) \geq 0$  olmasını gerektirir. Bu ise (5) de tanımlanan  $V(t)$  Lyapunov fonksiyonunun pozitif tanımlı olduğu anlamına gelir. Şimdi ise  $V(t)$  Lyapunov fonksiyonunun sınırlı olduğunu gösterelim. (2) denkleminin herhangi bir  $(x(t), y(t), z(t))$  çözümünü alalım. Buna göre  $U(t)$  fonksiyonunun  $t$  değişkenine göre türevi alındığında,

$$\begin{aligned}
 U' = & \alpha c'(t) \sum_{i=1}^n \int_0^x h_i(u) du + c'(t)y \sum_{i=1}^n h_i(x) + \frac{c(t)}{\varphi(x)} y^2 \sum_{i=1}^n h_i'(x) \\
 & + b'(t)\varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g(x, \tau) d\tau + b(t)\Omega(t)\varphi^2(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g(x, \tau) d\tau + b(t)y \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g_x(x, \tau) d\tau \\
 & - b(t)\Omega(t)\varphi(x)g\left(x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)y + p(t)z - \frac{a(t)}{\varphi(x)} f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)z^2 \\
 & - \frac{a(t)\varphi'(x)}{\varphi^3(x)} f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)zy^2 + c(t)z \sum_{i=1}^n \int_{t-\tau_i}^t \frac{y(s)}{\varphi(x(s))} h_i'(x(s)) ds \\
 & - \alpha\Omega(t)yz + \frac{\alpha}{\varphi(x)} z^2 + \frac{\alpha}{\varphi(x)} p(t)y - \frac{\alpha b(t)}{\varphi(x)} g\left(x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)y \\
 & + \frac{\alpha c(t)y}{\varphi(x)} \sum_{i=1}^n \int_{t-\tau_i}^t \frac{y(s)}{\varphi(x(s))} h_i'(x(s)) ds + \alpha a'(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f(t, x, \tau) \tau d\tau \\
 & + \alpha a(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f_t(t, x, \tau) \tau d\tau + \frac{\alpha a(t)y}{\varphi(x)} \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f_x(t, x, \tau) \tau d\tau + \sum_{i=1}^n \lambda_i \eta_i(t) y^2 \\
 & - \sum_{i=1}^n \lambda_i (1 - \eta_i'(t)) \int_{t-\eta_i(t)}^t y^2(s) ds
 \end{aligned}$$

elde edilir. Bu eşitlik düzenlenirse

$$\begin{aligned}
 U' = & c'(t) \left( \alpha \sum_{i=1}^n \int_0^x h_i(u) du + y \sum_{i=1}^n h_i(x) + \frac{b'(t)}{c'(t)} \varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g(x, \tau) d\tau \right) \\
 & + \left( \frac{c(t)}{\varphi(x)} \sum_{i=1}^n h_i'(x) - \frac{\alpha b(t)}{\varphi(x)} \frac{g\left(x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)}{y} + \sum_{i=1}^n \lambda_i \eta_i(t) \right) y^2 \\
 & + \frac{1}{\varphi(x)} \left( \alpha - a(t) f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right) \right) z^2 + b(t)y \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g_x(x, \tau) d\tau
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +\alpha a'(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f(t, x, \tau) \tau d\tau + \alpha a(t) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f_t(t, x, \tau) \tau d\tau + \frac{\alpha a(t)y}{\varphi(x)} \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} f_x(t, x, \tau) \tau d\tau \\
 & +c(t)z \sum_{i=1}^n \int_{t-\tau_i}^t \frac{y(s)}{\varphi(x(s))} h_i'(x(s)) ds + \frac{\alpha c(t)y}{\varphi(x)} \sum_{i=1}^n \int_{t-\tau_i}^t \frac{y(s)}{\varphi(x(s))} h_i'(x(s)) ds \\
 & - \sum_{i=1}^n \lambda_i (1 - \eta_i'(t)) \int_{t-\eta_i(t)}^t y^2(s) ds + \Omega(t) \begin{pmatrix} \frac{y}{\varphi(x)} \\ b(t)\varphi^2(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} g(x, \tau) d\tau \\ -b(t)\varphi(x)g\left(x, \frac{y}{\varphi(x)}\right)y \end{pmatrix} \\
 & +\Omega(t) \left( a(t)f\left(t, x, \frac{y}{\varphi(x)}\right) - \alpha \right) zy + p(t) \left( \frac{\alpha}{\varphi(x)} y + z \right)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece, (A1)-(A7) şartları ve  $|uv| \leq \frac{1}{2}(u^2 + v^2)$  eşitsizliği göz önüne alınırsa son eşitlikten,

$$\begin{aligned}
 U'(t) \leq c'(t) & \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n \int_0^x (\alpha - \sigma_i^{-1} h_i'(u)) h_i(u) du \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{-1} (h_i(x) + \sigma_i y)^2 \\ + \varphi(x) \int_0^{\frac{y}{\varphi(x)}} \left( \frac{g(x, \tau)}{\tau} - \varphi(x) \sum_{i=1}^n \sigma_i \right) \tau d\tau \end{pmatrix} \\
 & + \left( \frac{\alpha}{\varphi_0} - \frac{a_0 f_0}{\varphi_1} + \frac{N\xi}{2\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i \right) z^2 + p(t) \left( \frac{\alpha}{\varphi_0} y^2 + z^2 + \frac{\alpha}{\varphi_0} + 1 \right) \\
 & + \begin{pmatrix} \frac{N}{\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i - \frac{\alpha n}{\varphi_1} \sum_{i=1}^n \sigma_i \\ + \xi \left( \sum_{i=1}^n \lambda_i + \frac{\alpha N}{2\varphi_0^2} \sum_{i=1}^n \mu_i \right) \end{pmatrix} y^2 + \begin{pmatrix} \left( \frac{N}{2\varphi_0} + \frac{\alpha N}{\varphi_0^2} \right) \sum_{i=1}^n \mu_i \\ - \sum_{i=1}^n \lambda_i (1 - \rho) \end{pmatrix} \int_{t-\eta_i(t)}^t y^2(s) ds \\
 & + |\Omega(t)| \begin{pmatrix} \left( N g_1 + \frac{a_1 f_1 - \alpha}{2} - \alpha \right) y^2 \\ + \left( \frac{a_1 f_1 - \alpha}{2} \right) z^2 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Burada

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i (1 - \rho) = \left( \frac{N}{2\varphi_0} + \frac{\alpha N}{\varphi_0^2} \right) \sum_{i=1}^n \mu_i$$

olmak üzere

$$\frac{N\varphi_1}{n\varphi_0} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{-1} \mu_i < \alpha < \frac{a_0\varphi_0 f_0}{\varphi_1}$$

ve

$$\xi < \min \left\{ \frac{\left( \frac{\alpha n}{\varphi_1} \sum_{i=1}^n \sigma_i - \frac{N}{\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i, \frac{\frac{a_0 f_0}{\varphi_1} - \alpha}{\varphi_0} \right)}{\left( \sum_{i=1}^n \lambda_i + \frac{\alpha N}{2\varphi_0^2} \sum_{i=1}^n \mu_i, \frac{N}{2\varphi_0} \sum_{i=1}^n \mu_i \right)} \right\}$$

olduğundan

$$U'(t) \leq |\Omega(t)|K_2(x^2 + y^2) + p(t)K_3(y^2 + z^2 + 1) \quad (8)$$

olur. Burada  $K_2 = g_1 + \frac{a_1 f_1 - \alpha}{2}$  ve  $K_3 = \max\left\{1, \frac{\alpha}{\varphi_0}\right\}$  dir. Böylece (5) ile tanımlanan  $V(t)$  fonksiyonunun (3) sisteminin çözümleri boyunca türevi alınırsa

$$V'(t) = e^{-\frac{\rho(t)}{\varepsilon}} \left( -\frac{|\Omega(t)|}{\varepsilon} U(t) + U'(t) \right)$$

elde edilir. Burada  $\varepsilon = \frac{K_1}{K_2}$  olmak üzere  $e^{-\frac{\rho(t)}{\varepsilon}} \leq 1$  olduğundan (7) ve (8) kullanılarak

$$V'(t) = e^{-\frac{\rho(t)}{\varepsilon}} \left( \begin{array}{l} -|\Omega(t)|K_2(y^2 + z^2) \\ +|\Omega(t)|K_2(y^2 + z^2) \\ +p(t)K_3(y^2 + z^2 + 2) \end{array} \right) \leq e^{-\frac{\rho(t)}{\varepsilon}} p(t)K_3(y^2 + z^2 + 2)$$

$$\leq 2K_3 p(t) + K_4 p(t) V(t)$$

yazılabilir. Burada  $K_4 = \frac{K_3}{K_1}$  olup son eşitsizliğin her iki tarafının 0 dan  $t$  ( $t \geq 0$ ) ye integrali alınırsa

$$V(t) \leq V(0) + 2K_3 \int_0^t |p(s)| ds + K_3 \int_0^t |p(s)| |V(s)| ds \leq K_5 + K_3 \int_0^t |p(s)| |V(s)| ds$$

olur. Burada

$$K_5 = V(0) + 2K_3 \int_0^t |p(s)| ds$$

dir. Böylece son eşitsizlikte Gronwall-Reid-Bellman eşitsizliği kullanılarak

$$V(t) \leq K_5 \exp \left( K_4 \int_0^t |p(s)| ds \right) = K_6 \quad (9)$$

elde edilir. Bu ise  $V(t)$  Lyapunov fonksiyonunun sınırlı olduğu anlamına gelir.

(3) sisteminin, Cauchy-Peano varlık teoreminden dolayı,  $a > 0$  olmak üzere  $[t_0, t_0 + a)$  aralığındaki bir çözümü  $(x(t), y(t), z(t))$  olsun. Bu aralığın  $[t_0, \infty)$  aralığına genişletilebileceğini göstermek istiyoruz. O halde bunun tersini kabul edelim. Yani  $T < \infty$  olmak üzere (3) sisteminin  $[t_0, T)$  aralığında bir çözümü var ve

$$\lim_{t \rightarrow T^-} (|x(t)| + |y(t)| + |z(t)|) = \infty$$

olduğunu varsayalım. (3) sisteminin  $(x_0, y_0, z_0)$  başlangıç şartları altındaki bir  $(x(t), y(t), z(t))$  çözümünü ele alalım. Böylece (5), (7) ve (9) dan

$$|x^2(T)| + |y^2(T)| + |z^2(T)| \leq \frac{K_6}{K_1} e^{\frac{\rho(T)}{\varepsilon}} = K_7,$$

yazılabilir. Buradan  $t \rightarrow T^-$  için  $|x(t)|, |y(t)|$  ve  $|z(t)|$  nin sınırlı olduğu kolayca görülür. Bu ise varsayımımızla çelişir ve  $T < \infty$  olmasının mümkün olmadığını  $T = \infty$  olması gerektiğini gösterir. Böylece ispat tamamlanır.

**Örnek.** Üçüncü mertebeden lineer olmayan  $\eta_1(t) > 0$  ve  $\eta_2(t) > 0$  iki değişken gecikmeli

$$\left( \left( 1 + \frac{1}{1+x^2} \right) x'' \right)' + \left( 4 + \frac{1}{1+t} \right) \left( 4 + \frac{1}{1+y^2} \right) x'' + \left( 2 + \frac{1}{1+t} \right) \left( 12y + \frac{y}{1+y^2} \right) + 2 \left( 2 + \frac{1}{2+t} \right) x(t - \eta_1(t)) + 2 \left( 2 + \frac{1}{2+t} \right) x(t - \eta_2(t)) = \frac{1}{1+t^2} \quad (10)$$

diferansiyel denklemini ele alalım. (10) denklemi (2) denklemi ile karşılaştırıldığında

$$\varphi_0 \leq \varphi(x) = 1 + \frac{1}{1+x^2} \leq 2 = \varphi_1, \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi'(u)| du < \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{2u}{(1+u^2)^2} \right| du = 0 < \infty,$$

$$a_0 = 4 \leq a(t) = 4 + \frac{1}{1+t} \leq 5 = a_1, a'(t) = -\frac{1}{(1+t)^2} \leq 0$$

$$b(t) = 2 + \frac{1}{1+t}, b'(t) = -\frac{1}{(1+t)^2}, c(t) = 2 + \frac{1}{2+t}, c'(t) = -\frac{1}{(2+t)^2}$$

$$n = 2 \leq c(t) \leq b(t) \leq 3 = N, b'(t) \leq c'(t) \leq 0$$

$$f_0 = 4 \leq f(t, x, x') = 4 + \frac{1}{1+y^2} \leq 5 = f_1, f_t(t, x, x') = 0, y f_x(t, x, x') = 0,$$

$$g(x, 0) = 0 \text{ and } y \neq 0, g_0 = 12 \leq \frac{g(x, y)}{y} = 12 + \frac{1}{1+y^2} \leq 13 = g_1,$$

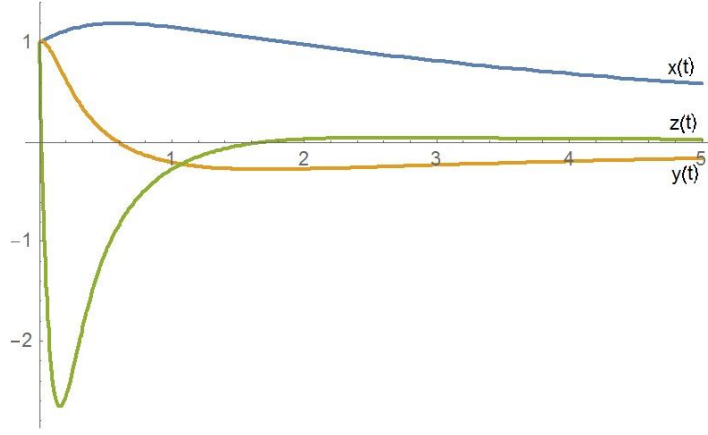
$$h_i(0) = 0, \frac{h_i(x)}{x} = 2 = \delta_i, |h_i'(x)| = 2 = \mu_i,$$

$$(i = 1, 2)$$

Ve

$$\int_0^{\infty} p(s) ds = \int_0^{\infty} \frac{ds}{1+s^2} = \frac{\pi}{2} < \infty.$$

ifadeleri yazılabilir. Sonuç olarak  $\sigma_1 = \sigma_2 = 3$  olmak üzere (10) denklemi için (A1)-(A7) şartları sağladığından bu denklemin tüm çözümleri sınırlı ve sürdürülebilirdir. Ayrıca (10) denkleminin çözümlerinin yörüngeleri aşağıdaki şekil 1 de gösterilmiştir.



Şekil 1.  $x(t)$ ,  $y(t)$  ve  $z(t)$  çözümlerinin zamana göre değişimi.

### 3. Sonuç ve tartışma

Bu çalışmada daha önce ele alınmamış lineer olmayan değişken gecikmeli bir diferansiyel denklem göz önüne alındı ve Lyapunov'un ikinci metodu kullanılarak bu denklemin çözümlerinin sınırlılığı ve sürdürülebilirliği üzerine yeni bir sonuç elde edildi. Elde edilen sonuç ele alınan denklemin çözümlerinin sınırlı bir aralıkta değil de sonsuz bir aralıkta davranışlarının incelenmesine olanak sağlayacak niteliktedir. Bu yönüyle çalışmamız bu alanda bir ilk olması sebebiyle çalışma yapacak olan araştırmacılara farklı denklemler üzerinde yöntemi kullanmaları adına ilham kaynağı olup daha kararlı sonuçlar elde etmelerine olanak sağlayacaktır.

### Kaynaklar

- [1] Liapunov, A. M., Stability of Motion. With a Contribution by V.A. Pliss and an introduction by V.P. Basov, **Mathematics in Science and Engineering**, vol. 30. Academic Press, New York-London. Translated from the Russian by Flavian Abramovici and Michael Shimshoni, (1966).
- [2] Ahmad, S. and Rama Mohana Rao, M., Theory of ordinary differential equations with applications in biology and engineering affiliated. **East-West Press Pvt. Ltd., New Delhi**, (1999).
- [3] Burton, T. A., Stability and periodic solutions of ordinary and functional differential equations, **Mathematics in Science and Engineering**, Academic Press, Orlando, Fla, USA, (1985).
- [4] Driver, R. D., Ordinary and delay differential equations. Springer, New York, NY, USA, (1976).
- [5] Hale, J. K., Theory of functional differential equations. Springer-Verlag, New York, (1977).
- [6] Krasovskii, N. N., Stability of motion. Applications of Lyapunov's second method to differential systems and equations with delay, **Translated by J. L. Brenner Stanford University Press, Stanford, California**, (1963).

- [7] Reissig, R., Sansone, G. and Conti, R., Non-linear differential equations of higher order, **Noordhoff International Publishing**, (1974).
- [8] Yoshizawa, T., 1966. Stability Theory by Lyapunov's Second Method, **Mathematical Society of Japan, No. 9, Tokyo**.
- [9] Abou-El-Ela, A. M. A., Sadek, A. I. and Mahmoud, A. M., Stability and boundedness of solutions of certain third order non linear delay differential equation, **ICGST-ACSE Journal**, 9,1, 9-15, (2009).
- [10] Ademola, A. T., Ogundare, B. S., Ogundiran, M. O. and Adesina, O. A., Stability, boundedness, and existence of periodic solutions to certain third-order delay differential equations with multiple deviating Arguments, **International Journal of Differential Equations**, Art. ID 213935, 12 pp, (2015).
- [11] Ademola, A. T., Existence and uniqueness of a periodic solution to certain third order nonlinear delay differential equation with multiple deviating arguments, **Acta Universitatis Sapientiae, Mathematica**, 5, 2, 113-131,(2013).
- [12] Ayhan, T., (2017). A note on the continuability and boundedness of solutions to a class of vector differential equations of third order with finite delay, **Quaestiones Mathematicae**, 40, 8, 1095-1109, (2017).
- [13] Ayhan, T. and Sofuoglu, Y., Global existence and boundedness of a certain nonlinear vector integro-differential equation of second order with multiple deviating arguments, **Mathematical Communications**, 22, 165-176, (2017).
- [14] Remili, M. and Oudjedi, L. D., Stability and boundedness of the solutions of nonautonomous third order differential equations with delay, **Acta Univ. Palack.Olomuc. Fac. Rerum.Natur. Math.**, 53, 2, 139-147, (2014).
- [15] Remili, M. and Oudjedi, L. D., Uniform ultimate boundedness and asymptotic behaviour of third order nonlinear delay differential equation, **Afrika Matematika**, 27, 7, 1227–1237, (2016).
- [16] Remili, M. and Beldjerd, D., A boundedness and stability results for a kind of third order delay differential equations, **Applications & Applied Mathematics**, 10, 2, 772-782, (2015).
- [17] Tunç, C. and Ayhan, T., Continuability and boundedness of solutions for a kind of nonlinear delay integro differential equations of the third order, **Journal of Mathematical Sciences**, 236, 3, 354-366, (2019).
- [18] Tunç, C. and Ayhan, T., Global existence and boundedness of solutions of a certain nonlinear integro-differential equation of second order with multiple deviating arguments, **Journal of Inequalities and Applications**, 46, (2016).
- [19] Tunç, C. and Ayhan, T., On the global existence and boundedness of solutions to a nonlinear integro-differential equations of second order, **Journal of Interpolation and Approximation in Scientific Computing**, 2, 84-97, (2015).
- [20] Tunç, C. and Ayhan, T., New boundedness results for a kind of nonlinear differential equations of third order, **Journal of Computational Analysis and Applications**, 13, 3, 477-484, (2011).
- [21] Tunç, C., New results about stability and boundedness of solutions of certain non-linear third order delay differential equations. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, 31, 2A, 185-196, (2006).
- [22] Hsu, S. B., Ordinary differential equations with applications, **World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.**, 244, (2006).

# Adıyaman organize sanayi bölgesi (ADOSB) ve endüstriyel atıksularının karakterizasyonu üzerine bir durum değerlendirmesi

**Turgay DERE\***

*Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Merkez Kampüs, Adıyaman*

*Geliş Tarihi (Received Date): 07.07.2020*

*Kabul Tarihi (Accepted Date): 29.12.2020*

## Öz

Endüstriyel atıksuların karakterizasyonunun önemli bir ihtiyaç olduğu çalışmalar için atıksuların uzun süreli takibi önem arz etmektedir. Bu çalışmada Adıyaman Organize Sanayi Bölgesi (ADOSB) endüstriyel atıksuları 2013-2016 yılları boyunca izlenmiş, endüstriyel atıksu çalışmaları için, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) alıcı ortam deşarj kriterleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. ADOSB endüstriyel atıksularının Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), Toplam Fosfor (TP), Toplam Azot (TN), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) konsantrasyonlarının (925±391 mg/L; 235±64 mg/L; 5.15±1.31 mg/L; 14.68±7.94 mg/L; 2.54±0.97 mg/L; 0.83±0.51 mg/L) düzenlenmesini ön planda tutabilen çalışmaların önem arz ettiği belirlenmiştir. Krom(Cr), Kadmiyum(Cd) ve Kurşun (Pb) konsantrasyonlarının alıcı ortamda toksik seviyede olmadığı (0.20±0.18 mg/L; 0.014 mg/L; 0.29±0.12 mg/L), atıksuyun bu özelliklerinin korunması gerektiği gözlenmiştir. Ayrıca pH 7.57'de renk değerlerinin Avrupa Birliği (AB) normlarına göre yüksek olduğu, pH değerlerinde artışlar gözlemlendiğinde ise renk değerlerinin uygun seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Örgün zamanlarda ölçülen, ADOSB endüstriyel atıksuyuna ait verilerin göz önünde bulundurulması, atıksu deşarj kriterlerinin sağlanması amacıyla uygulanan veya uygulanması planlanan çalışmaların dinamikliği için oldukça katkı sağlayabilecek seviyededir.

**Anahtar kelimeler:** Adıyaman, ADOSB, karışık endüstriyel atıksu, SKKY.

\* Turgay DERE, tdere@adiyaman.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-9306-5409>

## The case evaluation of industrial wastewater characterization of Adiyaman organized industrial zone (ADOIZ)

### Abstract

*Long-term follow-up of wastewater is important for improvement studies where characterization of industrial wastewater is an important need. In this study, Adiyaman Organized Industrial Zone (ADOSB) industrial wastewater was monitored during 2013-2016 and compared with the Water Pollution Control Regulation (WPCR) discharge criteria for industrial wastewater improvement studies. Chemical Oxygen Demand (COD), Suspended Solids (AKM), Total Phosphorus (TP), Total Nitrogen (TN), Copper (Cu) and Zinc (Zn) concentrations ( $925\pm391$  mg/L;  $235\pm64$  mg/L;  $5.15\pm1.31$  mg/L;  $14.68\pm7.94$  mg/L;  $2.54\pm0.97$  mg/L;  $0.83\pm0.51$  mg/L). Thus, it has been determined that improvement studies are important. It has been observed that chromium, cadmium and lead concentrations are not at toxic levels ( $0.20\pm0.18$  mg/L;  $0.014$  mg/L;  $0.29\pm0.12$  mg/L) and these properties of wastewater should be preserved. It has also been determined that the color values at pH 7.57 are higher than the European Union (EU) norms, and when the pH rises, the color values are at appropriate levels. Industrial wastewater data measured in formal times are dynamic that can contribute considerably to the fulfillment of wastewater discharge criteria.*

**Keywords:** Adiyaman, ADOIZ, mixed industrial wastewater, WPCR.

### 1. Giriş

Dünya nüfusunun zamanla artması ve beraberinde teknolojinin gelişmesi, çeşitli endüstriyel faaliyetlerin oldukça yükselmesini neden olmuştur. Bu faaliyetlerin neticesinde oluşan kentsel atıklar, önemli çevre kirliliği problemlerine sebep olmuştur [1]. Birçok gelişmekte olan ve gelişmiş ülkede, çevre kirliliği problemlerine neden olan kentsel atıkların, arıtma tesislerinde arıtılmadan deşarj edilmesi ve ortamdan uzaklaştırılması için akarsular kullanılmaktadır. Bu durum ise halk sağlığı açısından risk oluşturmaktadır [2,3,4].

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan ve ekonomik geçerliliği olmayan organik ve inorganik özelliklerde zehirli madde atıkları, doğal olmayan bileşimleri, miktarları ve kirlenici türleri bakımından toprak, hava ve su ortamlarında neden olduğu kirlilikler bakımından oldukça problemlidir [5]. Bu problemlidir atıkları ihtiva edebilen endüstriyel atıksuların kontrolsüzce doğal ortamlara bırakıldığında besin zinciri yolu ile insana kadar ulaşabilmektedir [6,7,8].

Özellikle boyama proseslerinin atıksularında, arıtma yöntemini belirleyebilecek kapasitede boyar madde atıkları, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar bulunmaktadır [9,10]. Alıcı su ortamında düşük konsantrasyonlarda bulunmalarında bile, toksik ve kanserojen etkiler ve canlı organizmalarda birikme eğilimleri gözlenmiştir. Neticede hastalıklar ve ölümler gerçekleşmeye başlamıştır. Bunun için bu maddeleri içeren atıksuların iyileştirilerek ekolojik dengeyi bozmayacak şekilde alıcı ortama deşarj edilmesi gerekmektedir [11]. Bu maddelerin önemli bir grubunu Bakır,



Nikel, Kobalt, Kadmiyum, Krom, Kurşun, Mangan, Çinko gibi ağır metaller oluşturmaktadır [3,12,13].

Bu tip olumsuz sonuçların minimum seviyede tutulabilmesi için uygulamaların gerçekleştirilmesi ve ilgili yatırımların yönlendirilebilmesi amacıyla Türkiye'de Organize Sanayi Bölgeleri (OSB) modeli gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirici olarak Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) görevlendirilmiştir [14]. Türkiye'de 1962-2002 yılsonu arasında yetmiş OSB projesi, 2003'ten 2013 yılına kadar ise seksen beş OSB projesi tamamlanmıştır (155 OSB hizmete açılmıştır) [15]. Adıyaman Organize Sanayi Bölgesi (ADOSB) de bu projelerden biridir. İlk çalışmalara 1991'de başlanmış, 2001'de ise Bakanlık onayıyla "93 parsel/185 hektar alan" kurulmuştur. 2014 yılı için ADOSB hakkında verilen bilgilere göre yaklaşık 4100 işçinin istihdam edildiği 93 işletme aktif durumda hizmet vermektedir. ADOSB 'de, tekstil ürünleri imalatı ile uğraşan işletmeler sektörel olarak baskın durumdadır [16].

Su kirliliklerinin azaltılmasının ve su kaynaklarının korunmasının sağlanabilmesi için ayrıca kirlilik kaynaklarının, kirliliğin yayılma mekanizmalarının ve ortamda gözlemlenen etkilerin bilinmesi gerekmektedir [17]. Bunun için oluşan atıksuların uzun süreli ve örgün bir şekilde takibi önem arz etmektedir.

Bu çalışmamızda endüstriyel atıksulardaki kirliliklerin azaltılması amacıyla uygulanan veya uygulanması planlanan çalışmaların, kararlı ve dinamik özelliklerine oldukça katkı sağlayabilecek seviyelere ulaştırmak amacıyla, ADOSB endüstriyel atıksuyuna ait veriler uzun süreli ve örgün bir şekilde takip edilmiştir.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. ADOSB sektörel yapısı

Ülke ekonomilerinde, endüstriyel yatırım amaçlı altyapıyı geliştirmede önemli rol oynayan "Organize Sanayi Bölgeleri (OSB)" orta ölçekli endüstrilere sahip illerde; "Küçük Sanayi Siteleri (KSS)" ise küçük ölçekli endüstrilerin bulunduğu illerde kurulmuş ve kurulmaktadır [18].

1991 yılında Yatırım Programına giren Adıyaman ili OSB için, yer seçimi komisyonu tarafından seçilen alan, Atatürk Baraj Gölü kenarında, koruma kuşağı yakınında yer alması ve kentin makro formunun baraj gölü yönünde yayılmasının önlenmesi nedenlerinden dolayı, GAP İdaresi tarafından uygun görülmemiş, alternatif yeni OSB alanı olarak kentin kuzeyi seçilmiştir. 2000 yılında ADOSB tesis sayısı 3 iken, 2007 yılında 54'e yükselmiştir. 2003'ten sonraki dönemde Adıyaman ilinde sanayide tekstil sektöründe önemli bir atılım ortaya çıkarken kalkınmada çok önemli rolleri olan organize sanayi bölgesinde işletme sayılarında hızlı artışlar yaşanmıştır [19].

2014 yılı itibariyle tekstil ve gıda sektörü ağırlıklı Adıyaman Organize Sanayi Bölgesi caddelerinde faaliyet gösteren sektörler Tablo 1'de, atıksu konumu ile ilgili görüntü ve bilgiler ise Şekil 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. 2014 yılı itibariyle ADOSB'de faaliyet gösteren sektörler ve OSB caddelerine göre sektör faaliyetleri.

Adıyaman OSB caddeleri															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	?
Konfeksiyon	prefabrik yapı elemanları	mermer	tarımsal sulama kanal boru üretimi	bulgur, bakliyat şeker	konfeksiyon	bal paketleme	tekstil	konfeksiyon	mobilya	organik tek.gıda üretim imalat	cam işleme	açık işleri	serum imalatı	Kablo ant.enjek.	cam işleme
Konfeksiyon	yem fabrikası	pvc doğrama, mobilya imalatı	gıda yemek üretimi	elektrik trafo imalatı	ambalaj, soğuk hava deposu	gıda biber üretimi		mobilya	gıda süt ürünleri	bulgur	peçete imalatı gıda paketleme	tekstil			
Örme	elektrik boru imalatı	mobilya	gıda üretimi	viol çocuk bezi şişe suyu imalatı	tekstil boyahane örme	bulgur, bakliyat şeker		konfeksiyon	boyahane	konfeksiyon boyahane	pvc kapı pencere mobilya üretimi	konfeksiyon			
iplik fabrikası	konfeksiyon		yem ve süt üretimi	elektrik malzeme	konfeksiyon	konteynr üretimi		iplik fabrikası		yem fabrikası		prefabrik yapı elemanları			
gıda yağ üretimi	konfeksiyon		mobilya	ıslak mendil imalatı		organik tek.gıda üretim imalat		boyahane		büro mobilyası		konfeksiyon			
Mobilya						süt mamülleri				tekstil		tekstil			
pamuk ipliği						gıda üretimi				gıda bakliyat		konfeksiyon			
						mobilya üretimi				sentetik çuval		konfeksiyon			
						ferforje imalatı						çuval fabrikası			
						deterjan imalatı						çuval fabrikası			
						gıda un						zeytin yağı			
						kablo ant.enjek.						kırtasiye			
tohum imalat												pamuk ipliği			
7	5	3	5	5	4	13	1	5	3	8	3	13	1	1	1
Adıyaman OSB caddelerindeki sektör sayısı															



Şekil 1. ADOSB endüstriyel atık suyu 2014 yılı itibariyle deşarj noktaları (1) Eğri Çayı yatağının Atatürk Baraj Gölü'ne bağlandığı nokta; (2) ADOSB endüstriyel atıksuyunun Eğri Çayı'na deşarj edildiği nokta.

Tablo 2. ADOSB endüstriyel atıksuyu deşarj koordinatları ve rakım yüksekliği (Garmin E-Trex20 GPS cihazı ölçümleri).

Atıksu Koordinat (Doğu)	Atıksu Koordinat (Kuzey)	Atıksu Rakım yüksekliği (m)	Atıksu Rakım hassasiyeti (m)	Atıksu Koordinat (Doğu)
37431184	4180300	705	9	37431184

## 2.2. Ölçüm cihazları ve metotları

Atıksu numuneleri "TS EN ISO 5667" standardına göre iki ayda bir 24 saatlik kompozit olarak alınmıştır. Yüzeysel sulara taşınabilecek KOİ, BOİ, TP, TN gibi kirlilik yüklerinin hesaplanması en az diğer parametrelerin hesaplanması kadar önemlidir. Bu hesaplamaların "kg/gün" olarak yapılabilmesi için ise debi değerlerinin bilinmesi gerekmektedir [20,21,22,23]. Atıksu debileri izleyici madde kullanılarak hız-alan ölçüm metodu ile belirlenmiştir.

Numune alma noktasının koordinatları Garmin E-Trex20 GPS cihazı ile belirlenmiştir. Atıksu pH ve ORP (Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli) ölçümleri için Thermo Orion-STAR2145 marka pH metre; sıcaklık, TDS (çözülmüş katı madde), tuzluluk (salinity) ve iletkenlik ölçümleri için Portable YSI EC-300 ölçüm cihazı; renk ölçümleri için Hach-Lange DR-6000 UV (436, 465, 525 ve 620 nm dalga boyunda) spektrofotometresi; KOİ ölçümü için spektrofotometrik dichromate ISO 6060-1989 DIN 38409-H41-H44 metodu; BOİ ölçümü için spektrofotometrik dilution -DIN EN 1899-1 metodu; AKM ölçümü için standart method; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P ve fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ölçümleri için spektrofotometrik phosphor molybdenum blue EN ISO 6878-1-1986, DIN 38405 D11-4 metodu; TN ölçümleri için spektrofotometrik oxidative digestion with peroxodisulfate-ISO 11905-1 metodu; nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve nitrat azotu (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) ölçümleri için spektrofotometrik 2, 6 dimetilfenol-ISO 7890-1-2-1986, DIN 38405 D9-2-EN 38405 D-2 metodu; Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ve nitrit azotu (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N) ölçümleri için spektrofotometrik diazotisation EN ISO 26777, DIN 38405 D10 metodu; amonyak (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ve amonyak azotu (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) ölçümleri için spektrofotometrik indophenol blue ISO 7150-1, DIN 38406 E5-1 metodu; anyonik sürfaktant ölçümleri için spektrofotometrik methylene blue (MBA) ISO 7875-1-2-1984, DIN 38409-H 23-1 metodu; nikel ölçümleri için dimethylglyoxime DIN 38406-E11 metodu; bakır ölçümleri için bathocuproine disulfonic acid metodu; çinko ve kurşun ölçümleri için 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) metodu; mangan ölçümleri için formaldoksim metot-TS 6289 ISO 6333 metodu; kobalt ölçümleri için 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) metodu; krom ölçümleri için DIN 38402 A51/ISO 8466-1 metodu; kadmiyum ölçümleri için cation metodu kullanılmıştır.

### 2.3. Bulgular

TS EN ISO 5667 standardına göre iki ayda bir 24 saatlik kompozit olarak alınan atıksu numunelerinin özellikleri Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'de verilen değerler, SKKY'nin 19 nolu tablosunda belirtilen küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayilerden kaynaklanan karışık endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj kriterleri [24] ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4).

Tablo 3'de verilen özelliklerin deşarj edilen ortamın su kalitesini rahatlıkla değişmesine sebep olabilecek aralıklarda değerler aldığı görülmektedir. Ayrıca karışık endüstriyel kaynaklı atıksuların bu özellikleri, atıksu oluşumuna göre baskın endüstriyi tanımlayabilmede önemlidir.

Tablo 3. ADOSB atıksuyunun özellikleri.

	Ortalama Değer + Standart Sapma
Ortalama Debi (litre saniye <sup>-1</sup> )	75±13
BOİ (mg L <sup>-1</sup> )	516±152
KOİ (mg L <sup>-1</sup> )	925±391
pH	8.74±0.66
	Aralık (min-max)
Renk (Pt-Co)	393-2625
Renk (RES-436) Remazol Yellow RR gran	2-10
Renk (RES- 525) Remazol Red RR gran	1-4
Renk (RES -620) Remazol Blue RR gran	1-2
	Ortalama Değer + Standart Sapma
ORP (mV)	-97±44.3

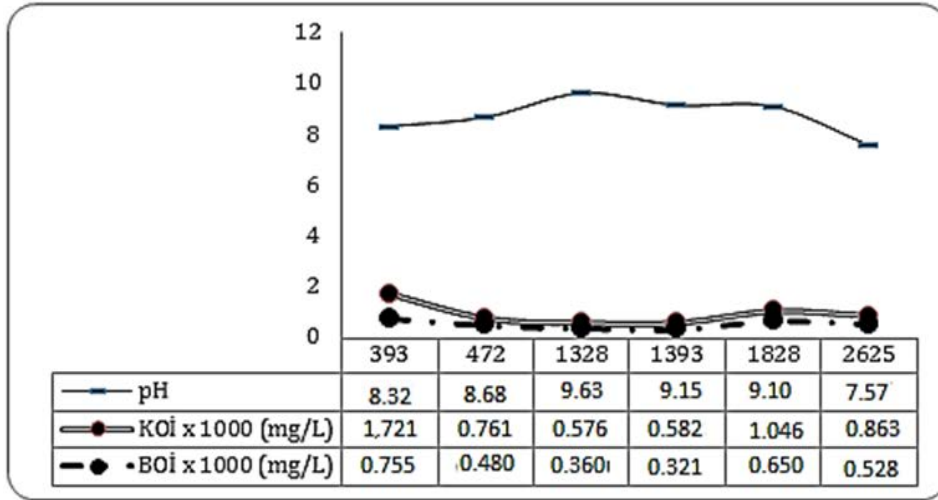
Tablo 3. (Devamı).

Sıcaklık (°C)	32±2.8
İletkenlik ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	4.443±798
Toplam Çözünmüş Madde (TDS) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.531±468
Tuzluluk (ppt)	2.10±0.40
AKM ( $\text{mg L}^{-1}$ )	235±64
$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	15.78±4.01
Toplam Fosfor, ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.15±1.31
Toplam Azot ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14.68±7.94
Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	6.35±2.33
Amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4.98±2.39
Amonyum Azotu ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3.87±1.86
Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.53±1.12
Nitrat Azotu ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.43±0.53
Nitrit Azotu ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.47±0.34
Anyonik sülfaktant ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.73±1.18
Bakır ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.54±0.97
Nikel ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.94±1.18
Kobalt ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.81±0.58
Çinko ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.83±0.51
Krom ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.20±0.18
Kurşun ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.29±0.12
Mangan ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.24±0.24
Kadmiyum ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.014±0.000

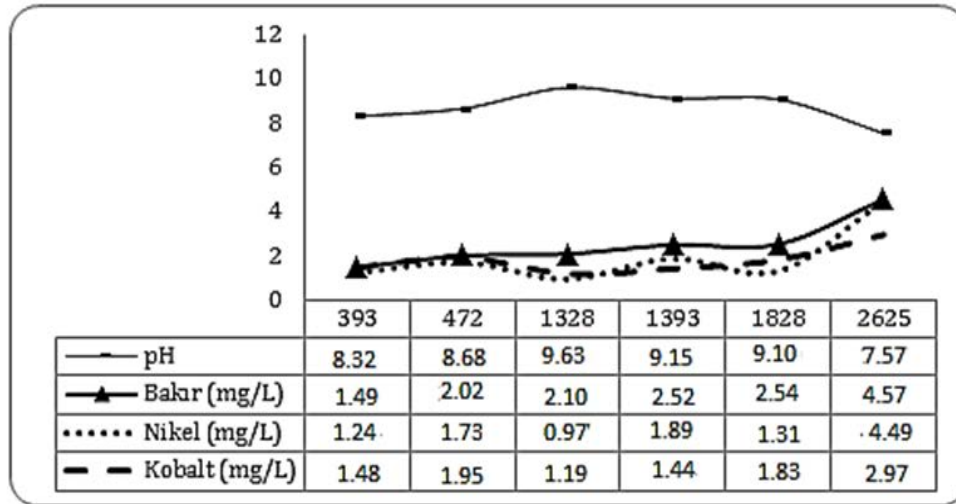
Tablo 4. ADOSB karışık endüstriyel atıksuyunun, SKKY alıcı ortam deşarj kriterleri ile karşılaştırılması.

Parametreler	Ortalama Değerler	24 saatlik kompozit numune deşarj standartları [24]
KOİ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	925±391	300
AKM ( $\text{mg L}^{-1}$ )	235±64	100
TP ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5.15±1.31	1
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	12.78±7.30	15
pH	8.74±0.66	6-9
Kurşun ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.29±0.12	1
Bakır ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.54±0.97	-
Çinko ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.83±0.51	-
Krom ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.20±0.18	1
Kadmiyum ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.014±0.000	-

KOİ, BOİ, renk ve pH değerlerinin oldukça yüksek değerler alması ve renk, KOİ ve BOİ değerlerinin geniş aralıklarda dalgalanmalar göstermesinden dolayı birbirleri arasındaki ilişki Şekil.2'de; renk değerlerinin ise pH ve diğer ağır metallerle göre yüksek değerleri belirlenen bakır, nikel ve kobalt değerleri ile ilişkileri Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. ADOSB atıksuyu renk değerlerinin (Pt-Co) pH-KOİ-BOİ değerleri ile ilişkisi.



Şekil 3. ADOSB atıksuyu renk değerlerinin (Pt-Co) pH-Bakır-Nikel-Kobalt değerleri ile ilişkisi.

Atık su renk değerindeki artış ve azalış ile birlikte, atıksuyun KOİ, BOİ, bakır, nikel ve kobalt kirlilik yüklerinde de yükselme ve azalma görülmektedir. pH değerleri, diğer yükselme ve azalmalara göre bağımsız bir davranış sergilemektedir.

KOİ ve BOİ ile bakır, nikel ve kobalt kirlilik yüklerindeki yükselme ve azalmalar arasında Anova testine göre istatistiksel bir ilişki görülmemekle birlikte nikel ve kobalt ortalamalarının birbirine yakın değerler aldığı Tablo 5’de görülmektedir.

Tablo 4. ADOSB karışık endüstriyel atıksuyunun, SKKY alıcı ortam deşarj kriterleri ile karşılaştırılması.

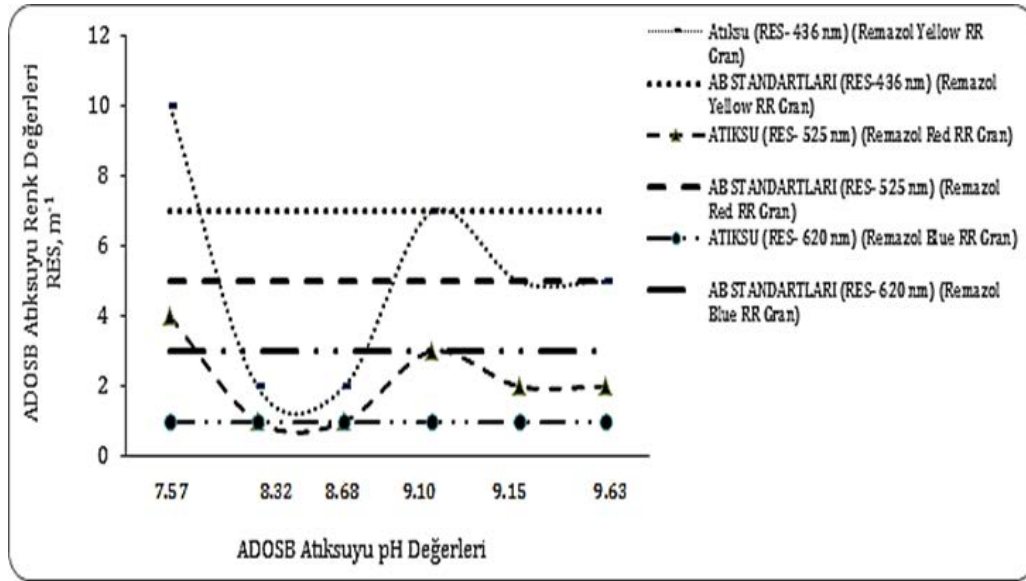
ÖZET						
Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans		
Atıksu KOİ (mg/L)	6	5549	924.8333	183689.4		
Atıksu BOİ (mg/L)	6	3094	515.6667	27775.47		
Atıksu Nikel (mg/L)	6	11.625	1.9375	1.677318		
Atıksu Bakır (mg/L)	6	15.24	2.54	1.13756		
Atıksu Kobalt (mg/L)	6	10.86	1.81	0.39916		
ANOVA						
Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	4215621	4	1053905	24.91878	2.08*10 <sup>-8</sup>	2.75871
Gruplar İçinde	1057340	25	42293.61			
Toplam	5272961	29				

ADOSB atıksuyunun aylara bağılı olarak değışen renk değerleri Tablo 6’da verilmiş, “EN ISO 7887” AB Normları [25,26] ile karşılaştırılması ise Şekil 4’de gösterilmiştir. Gün boyunca 24 saatlik alınan ADOSB atıksuyu örneklerinden hazırlanan kompozit atıksu numunesinin ölçülen Renk RES değerleri Remazol Yellow RR gran 2-10 m<sup>-1</sup> aralığında, Remazol Red RR gran 1-4 m<sup>-1</sup> aralığında ve Remazol Blue RR gran 1 m<sup>-1</sup> civarında değışim göstermektedir. pH değerlerinde sıcak aylardan soğuk aylara doğru artış görölmesine rağmen, renk değerlerinde AB normlarına göre uygun değerler gözlenmiştir.

Tablo 6. ADOSB atıksuyunun aylara bağılı olarak pH ve renk değerleri.

Atıksu pH	Aylar	Atıksu Renk (Pt-Co)	Atıksu Renk (Remazol Yellow RR Gran) (436 nm) (RES (m <sup>-1</sup> ))	Atıksu Renk (Remazol Red RR Gran) (525 nm) (RES(m <sup>-1</sup> ))	Atıksu Renk (Remazol Blue RR Gran) (620 nm) (RES (m <sup>-1</sup> ))
7.57	TEMMUZ	2625	10	4	1
8.32	MAYIS	393	2	1	1
8.68	MART	472	2	1	1
9.10	OCAK	1828	7	3	1
9.15	EYLÜL	1393	5	2	1
9.63	KASIM	1328	5	2	1





Şekil 4. ADOSB atıksuyu renk değerlerinin AB normları ile karşılaştırması.

ADOSB atıksuyunun deşarj kriterlerine göre önemli bazı özellikleri ile, Eğri Çayına deşarj edildikten sonraki ortam suyundaki özelliklerin karşılaştırılması Tablo 7'de verilmiştir. Deşarj sonrasında Eğri Çayı suyunda izlenen özelliklerdeki değişme aralıklarını kararlı halde ve uygun seviyelerde tutabilmek için uygulanan ve uygulanması planlanan çalışmalar açısından önem arz etmektedir.

Tablo 7. Deşarj öncesi ve deşarj sonrası Eğri Çayı suyunun önemli bazı özellikleri.

	Ortalama Değer + Standart Sapma	
	Deşarj Öncesi	Deşarj Sonrası
BOİ (mg L <sup>-1</sup> )	516±152	120±40
KOİ (mg L <sup>-1</sup> )	925±391	339±16
pH	8.74±0.66	8.45±0.17
	Aralık (min-max)	
Renk (Pt-Co)	393-2625	1192±272
	Ortalama Değer + Standart Sapma	
ORP (mV)	-97±44.3	-90.20±9.5
Sıcaklık (°C)	32±2.8	22.55±0.45
İletkenlik (µS cm <sup>-1</sup> )	4.443±798	4.062±292
Toplam Çözünmüş Madde (TDS) (mg L <sup>-1</sup> )	2.531±468	2.773±172
Tuzluluk (ppt)	2.10±0.40	2.25±0.15
AKM (mg L <sup>-1</sup> )	235±64	121±01
Toplam Fosfor, (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P) (mg L <sup>-1</sup> )	5.15±1.31	1.81±01
Amonyum Azotu (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N) (mg L <sup>-1</sup> )	3.87±1.86	10±01
Anyonik sülfaktant (mg L <sup>-1</sup> )	5.73±1.18	11.60±01
Bakır (mg L <sup>-1</sup> )	2.54±0.97	0.013±00
Nikel (mg L <sup>-1</sup> )	1.94±1.18	0.005±00
Krom (mg L <sup>-1</sup> )	0.20±0.18	0.002±00
Kurşun (mg L <sup>-1</sup> )	0.29±0.12	0.03±00
Mangan (mg L <sup>-1</sup> )	0.24±0.24	0.003±00
Kadmiyum (mg L <sup>-1</sup> )	0.014±0.000	0.002±00



### 3. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada debisi 5785-8538 m<sup>3</sup>/gün aralığında salınım gösteren ADOSB karışık endüstriyel atıksuyunun fizikokimyasal parametreleri 2013-2016 yılları boyunca izlenerek değişim aralıkları belirlenmiştir. Buna göre ADOSB karışık endüstriyel atıksuyu, deşarj edileceği alıcı su ortamı kalitesinde uygun olmayan seviyelere sebep olabilecek kapasitedir:

“KOİ <sub>ADOSB</sub> (= 925±391 mg L <sup>-1</sup> )	>	KOİ <sub>SKKY</sub> (=300 mg L <sup>-1</sup> ),
AKM <sub>ADOSB</sub> (=235±64 mg L <sup>-1</sup> )	>	AKM <sub>SKKY</sub> (=100 mg L <sup>-1</sup> ),
TP <sub>ADOSB</sub> (=5.15±1 mg L <sup>-1</sup> )	>	TP <sub>SKKY</sub> (=1 mg L <sup>-1</sup> ),
Min. TKN <sub>ADOSB</sub> (= 5.48 mg L <sup>-1</sup> )	<	TKN <sub>SKKY</sub> (= 15 mg L <sup>-1</sup> )
Max. TKN <sub>ADOSB</sub> (= 20.08 mg L <sup>-1</sup> )	>	TKN <sub>SKKY</sub> (= 15 mg L <sup>-1</sup> )
pH <sub>ADOSB</sub> (= 8.74±0.66)	~	pH <sub>SKKY</sub> (= 6-9)”

olduğu için ADOSB karışık endüstriyel atıksuyu KOİ, AKM, TP ve TN değerlerini iyileşmesine sebep olabilecek ve/veya bu değerlerin yükselmesine neden olmayacak proseslerin kullanılması önem arz etmektedir.

Kullanılabilecek klasik biyolojik ve fiziksel proseslerin KOİ, AKM, TP ve TN değerlerinde iyileştirmelerde faydası olabileceği gibi, ileri fiziksel arıtma teknolojilerinin ADOSB atıksuyunda baskın olan çözünmüş katı madde konsantrasyonunun rahatlıkla azaltılmasında kullanılabilecek teknolojiler olduğu unutulmamalıdır.

SKKY sulama suyu atıksu deşarj standartlarına göre eser miktarda bile zehir etkisi görülebilen ağır metal konsantrasyonları belirlenmiş, bakır, kobalt ve nikel konsantrasyonlarının yıl boyunca sırasıyla “2.54±0.97 mg L<sup>-1</sup>”, “1.81±0.58 mg L<sup>-1</sup>” ve “1.94±1.18 mg L<sup>-1</sup>” ortalama değerleri ile çinko, krom, kurşun, mangan ve kadmiyum ağır metallerinden oldukça yüksek olduğu görülmüştür:

Bakır<sub>ADOSB</sub> (=2.54±0.97 mg L<sup>-1</sup>) > Bakır<sub>SKKY</sub> (= ~0 ) Çinko<sub>ADOSB</sub> (=0.83±0.51 mg L<sup>-1</sup>) > Çinko<sub>SKKY</sub> (= ~0 )

olduğu için özellikle ADOSB karışık endüstriyel atıksuyu bakır ve çinko konsantrasyonlarının azaltılmasında fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme arıtma proseslerinin kullanılması önem arz etmektedir.

Krom<sub>ADOSB</sub> (= 0.20±0.18 mg L<sup>-1</sup>) < Krom<sub>SKKY</sub> (= 1 mg L<sup>-1</sup>)

Kadmiyum<sub>ADOSB</sub> (=0.014±0.000 mg L<sup>-1</sup>) ~Kadmiyum<sub>SKKY</sub> (= ~0 )

Kurşun<sub>ADOSB</sub> (=0.29±0.12 mg L<sup>-1</sup>) < Kurşun<sub>SKKY</sub> (=1 mg L<sup>-1</sup>)

olduğu için ADOSB karışık endüstriyel atıksuyu krom, kadmiyum ve kurşun konsantrasyonlarında alıcı ortamda toksik etki görülebilecek seviyede değildir. Atıksuyun bu özelliklerinin korunması önem arz etmektedir.

ADOSB karışık endüstriyel atıksuyu renk değerlerinin AB normlarına uygunluğu bakımından atıksu pH değerlerinin yüksek olması bir avantaj olarak görülmektedir.

ADOSB atıksuyunun Eğri Çayı'na deşarjı için SKKY alıcı ortama deşarj kriterleri uygulanmalı ve Eğri Çayı alanı koruma altına almak için uygulanan ve uygulanması planlanan çalışmalara önemli destekler verilmelidir.

### Teşekkür

Bu çalışma ADYÜBAP (Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri) Birimi tarafından MÜFBAP/2012-0002 nolu proje ve MÜFLAP/2015-0001 nolu proje ile desteklenmiştir. Projelerde araştırmacı görevindeki Mehmet ÇEKİM, Fatih TUFANER, Yavuz DEMİRCİ, Harun TÜRKMENLER ve Kerem GÜLPINAR'ın ve ADYÜBAP Birimi'nin desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

### Kaynaklar

- [1] Mustafaoğlu, D., Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi, Yüksek Lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2011).
- [2] Kara, C. ve Çömlekçioğlu, U., Karaçay (Kahramanmaraş)'ın kirliliğinin biyolojik ve kimyasal parametrelerle incelenmesi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 7, 1, 1-7, (2004).
- [3] Toroğlu, E., Toroğlu, S. ve Alaeddinoğlu, F., Aksu Çayı'nda (Kahramanmaraş) akarsu kirliliği, **Coğrafi Bilimler Dergisi**, 4, 1, 93-103, (2006).
- [4] Sarıyıldız, A., Harmancıoğlu, N., Silay, A. ve Çetin, H.S., Gediz nehri su kalitesi parametrelerinin eğilim analizi, **Havza Kirliliği Konferansı**, 603-611, İzmir, (2003).
- [5] Başıbüyük, M., ve Forster, C.F., An examination of adsorption characteristics of basic dye on to live activated sludge system, **Process Biochemistry**, 38, 9, 1311-1316, (2003).
- [6] Tunç, M.S. ve Ünlü, A., Elazığ kenti atıksu arıtma tesisinin Haringet Çayı su kalitesine etkisi, **XII. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu**, 56-62, Elazığ, (2003).
- [7] Ünlü, A. ve Tunç, M., Evsel atıksu deşarjı öncesinde ve sonrasında Kehli Deresi'nin su kalitesi değişiminin incelenmesi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, 17, 2, 65-75, (2007).
- [8] Kurtulmuş, Y., Çark Deresi'nin kirlilik kaynaklarının ve su kalite sınıfının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, (2006).
- [9] Ertuğrul, S., San, N.O. ve Dönmez, G., Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters, **Ecological Engineering**, 35, 1, 128-134, (2009).
- [10] Yildirim, N. ve Erguven, G.O., Agar-plate screening for textile wastewater decolorization by some White Rot Fungi, **Ecronicon Microbiology**, 16,9, 20-24, (2020).
- [11] Ilhan, S., Cabuk, A., Filik, C. ve Caliskan, F., Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass, **Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 5, 1, 11-17, (2004).
- [12] Alhas, E., Oymak, S.A. ve Karadede, A.H., Heavy metal concentrations in two barb, *Barbus xanthopterus* and *Barbus rajanorum mystaceus* from Atatürk Dam Lake, **Environmental Monitoring and Assessment**, 148, 1-4, 11-18, (2009).

- [13] Kanat, G., İkizoglu, B., Erguven, G. O. ve Akgün, B., Determination of pollution and heavy metal fractions in “Golden Horn” sediment sludge (Istanbul, Turkey), **Polish Journal Environmental Studies**, 27, 6, 2605-2611, (2018).
- [14] Sarıkaya, H.Z., Meriç, S., Yılmaz, E. ve Toröz, İ., Organize sanayi bölgelerinde arıtma tesisi maliyet tahmini ve katılım paylarının belirlenmesi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, 6, 3, 43-51, (1996).
- [15] Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Organize Sanayi Bölgeleri Hizmetleri, <http://www.sanayi.gov.tr>. (15.02.2014).
- [16] Çekim, M. ve Dere, T., Eğri Çayı’na deşarj edilen endüstriyel atıksularının karakterizasyonu ve kirlilik yüklerinin belirlenmesi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 30,3, 207-213, (2014).
- [17] Özdemir, T., Nitratın çeşitli topraklardaki adsorpsiyon ve taşınımının incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2006).
- [18] Özaslan, M., Recent local development models in Turkey, **Turkish Policy Quarterly**, 4,3, 121-139, (2005).
- [19] Aytekin, B., Adıyaman ilinin kalkınmasında öncü sektörler ve yerel dinamikler, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Malatya, (2009).
- [20] Kaçan, E. ve Ülkü, G., Gümüşçay ve Çürüksu Çayları’nın Denizli sınırları içinde Büyük Menderes Nehri’ne verdiği kirlilik yüklerinin saptanması, **Ekoloji Dergisi**, 22, 87, 24-34, (2013).
- [21] Yonsel, F., Bilgin, C. ve Gülsen, C., İstinye Deresi’nin İstanbul Boğazı’na taşıdığı kirlilik, **IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi**, 769-774, İstanbul, (2000).
- [22] Solak, N.C., Barlas, M. ve Papuçcu, K., Akçay’ın (Büyük Menderes-Muğla) Bacillariophyta dışındaki epilitik algleri, **Ekoloji Dergisi**, 16, 62, 16-2, (2007).
- [23] Aydın, Y., Elazığ ili kentsel atık sularında organik kirlilik yükünün belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2009).
- [24] <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/su-k-rl-l-g--kontrolu-yonetmel-g--20190104091110.pdf>, (27.12.2020).
- [25] Demir, G., Özcan, H.K. ve Borat, M., Bir beyaz çürükçül mantar türü olan Phanerochaete Chrysosporium ile Remazol Blue RR Gran’ın renk giderimi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 10, 1, 42-4, (2007).
- [26] Vialle, C., Sablayrolles, C., Lovera, M., Jacob, S., ve Huau, M.C., Montréjaud-Vignoles, M., Monitoring of water quality from roof runoff: interpretation using multivariate analysis, **Water Research**, 45, 12, 3765-3775, (2011).

# Wear characteristics of PLA-Cu composites manufactured by fused deposition modelling under different temperature conditions

Sencer Süreyya KARABEYOĞLU\*, Olcay EKŞİ, Kamil FERATOĞLU

Kirklareli University Faculty of Engineering,  
Department of Mechanical Engineering, Kayali Campus, Kirklareli

Geliş Tarihi (Received Date): 19.08.2020  
Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.12.2020

## Abstract

Copper shows promising characteristics for applications in electrical sliding contacts. In this study, copper reinforced polylactic acid (PLA-copper) composites manufactured by fused deposition modeling (FDM). Wear behaviour of PLA-copper composites under dry sliding conditions at three different temperature conditions (20°C, 50°C, 70°C) was evaluated by using pin-on-disc wear test equipment with attached heating module with 5N load applied at a sliding velocity of 104.7 mm/s. Tests have presented for 1040 steel bead interacting with polymer composite. Specific wear rates and coefficient of frictions of PLA-Cu polymer composites were evaluated. EDX analysis were conducted to examine the microstructure and scanning electron microscopy is used for the characterization of the worn surfaces.

**Keywords:** Wear, 3D printing, polymer composite.

## Eriyik yığma modelleme ile imal edilen PLA-Cu kompozitlerinin farklı sıcaklık şartları altında aşınma karakteristikleri

## Öz

Bakır, özellikle elektriksel yüzey temaslarının bulunduğu durumlarda iyi özellikler göstermektedir. Bu çalışmada, bakır ile takviye edilmiş polilaktik asit kompozitleri eriyik yığma modelleme yöntemi ile imal edilmiştir. Üretilen PLA-bakır kompozitlerinin aşınma davranışları kuru sürtünme ve üç farklı sıcaklık durumlarında (20°C, 50°C, 70°C) ile

\* Sencer Süreyya KARABEYOĞLU, sencerkarabeyoglu@klu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0001-8253-6412>  
Olcay EKŞİ, olcayeksi@klu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-2433-6700>  
Kamil FERATOĞLU, kamilferatoglu@klu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-2280-6529>

normal kuvvet 5N, kayma hızı ise 104.7 mm/s alınarak incelenmiştir. Aşınma testleri ısı modülü eklenmiş pin-on-disk aşınma test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı malzeme olarak 1040 çelik bilya kullanılmıştır. Üretilen polimer kompozitlerin spesifik aşınma oranları ve sürtünme katsayıları belirlenmiştir. Malzemelerin mikroyapısını irdelemek adına EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve aşındırılmış yüzeylerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Aşınma, 3B yazma, polimer kompozit.

## 1. Introduction

Functionally used mechanical components are conventionally manufactured from metals and their alloys. These materials' performances are remarkably improved over the years. However, parts manufactured from polymers show better performance in terms of lightweight and ease in production. Due to their good tribological properties, light weight and low costs polymers are commonly using in many engineering applications such as journal bearings, seals, bushes, gears and electrical applications, etc. [1-6]. Due to adhesive transfer film that occurs during the friction, polymeric materials shows great wear resistance in dry sliding conditions [2].

Wear is referred as material removal from the surface during sliding motion. Surfaces in contact during sliding motion are damaged due to fatigue, abrasion and erosion basically [7]. Wear resistance and frictional properties of materials play a significant role in technologic innovation and also crucial economy wise. Many studies in the literature have been focused on this subject in recent years [8]. Ignoring these tribologic phenomenas cause wasting of resources.

Recently, polymers take place of metals due to their low cost and lightweight in tribologic applications. Polymer tribology is much more burdensome comparing to that of metals [9]. Polymers show promising characteristic in tribological usage due to their self lubrication by nature. Despite that, some of the properties like durability and strength cannot be satisfied. To fulfill this problem, polymers are reinforced with different fillers [10]. Numerous micro-scale particles could be used as fillers to enhance mechanical properties like hardness, modulus of elasticity and fracture toughness but at the same time other mechanical properties like impact strength and tensile strength reduce [11].

The other advantage of the polymers is that they could be manufactured by using rapid prototyping techniques like Fused Deposition Modelling (FDM) process. This technique is one of the additive manufacturing process that is cost effective and fast. In spite of the fact that the parts manufactured by this technique are generally used as prototype. However, parts produced with this technique are generally used as prototypes. In recent years, FDM fabricated products are increasingly used as functional products that require superior mechanical performance[21]. For this reason, it's important to investigate the mechanical properties of these parts. Researchs in the literature about wear characteristics of these parts are very limited. There are several studies on the wear behavior of polymers built by Fused Deposition Modelling [10,12-14]. These studies mostly focuses on improving wear resistance of polymer by adding wear resistant materials as reinforcement such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Graphene etc.

Due to the biodegradable properties of PLA it is used as a biopolymer for orthopedic scaffolds [17,18]. There are a few studies on PLA (Poly Lactic Acid)'s wear behavior. Jenniffer Bustillos et al. [14] have studied the wear properties of PLA and PLA-Graphene composites. In mechanical engineering applications, ABS material is more preferable than PLA as a plastic material. Because PLA's glass transition temperature range is smaller than ABS. However, PLA is used frequently in biomechanical applications due to its biodegradability.

Copper and its alloys are widely used in machines parts which have frictional contact such as bearing, bushings, etc. High strength and ductility, fatigue strength, wear resistance are essential for these materials [23]. Composite materials containing copper show promising characteristics for applications in electrical sliding contacts [19]. Using copper as reinforcement in polymer matrix considerably improve the tribological properties of the composites [22]. Although there are tremendous studies on 3D printing of polymer composites in the literature, there is lack of knowledge about wear characteristics of these composites. Hence, copper was selected as reinforcement material and PLA as matrix material in this study. Filament has been developed by 3D printing and specimens were manufactured by FDM. To examine the wear behavior of these composite parts in different conditions, environment temperature had been changed while other parameters kept constant. Wear tests had been conducted by a pin-on-disk wear testing apparatus with attached heating module.

## **2. Materials and methodology**

### **2.1. Specimen preparation**

PLA is used as the matrix material in granular form. Copper is used as the reinforcement material in the powder form and added manually into the composite. Besides, copper powder sizes varied from 5 micron to 20 micron. Firstly coppers were melt blending with PLA matrix. After the granulation of the resulting mixture twin screw extruder was used for the final composite filament. All of the samples have the same dimensions as 10 mm x 10 mm x 5 mm and were manufactured by FDM at 220°C with the extrusion speed of 1 mm/s. Specimens were produced with a layer height of 2 mm and 100% infill. Extrusion nozzles with diameter of 0.4 mm were used.

### **2.2. Wear tests**

Dry sliding behaviour of PLA-Copper composites was evaluated at different temperatures using pin on disc wear-testing setup with added heating module for determining the coefficient of friction and wear rate. Test parameters were selected in accordance with ASTM G99, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus [20], for laboratory tests, which are shown in Table 1.

The block specimen was fixed on the base plate carefully and placed in a heat chamber. 100Cr6 steel bead was used as a counter material. Wear tests were carried out at 100 rpm under dry sliding conditions at 20, 50 and 70 °C environment temperatures. Temperatures were measured using RTD sensor mounted in the heat chamber. The experiments were subjected to certain restrictions at each 13145mm sliding distance. For each temperature three specimen were used within the test. Friction coefficient and wear rate curves obtained from the average values of these tests.

Table 1. Wear test parameters.

Test Parameters	Values
Track diameter (mm)	20
Duration (second)	300
Normal Load (N)	5
Temperature (°C)	20,50,70
Environment	Air

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Microstructure

Figure 1 shows EDX analysis of PLA-Cu composites. Copper weight fraction of the composite material was determined as 1.09%. Other elements can be observed from Figure 1. Because of the oxidation, oxygen comes into existence as seen in Figure 1. High carbon content is observed in PLA-Cu composite.

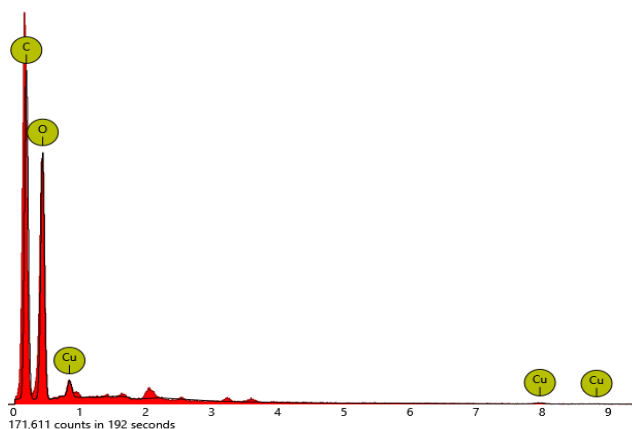


Figure 1. EDX analysis of PLA-Cu composite samples

#### 3.2. Worn surface analysis

The SEM images of worn surfaces of PLA-Cu composites are shown in Figure 2. Since the melting temperature of copper is much higher than that of PLA, occurring interface bonding between the filaments is not clean due to copper particles as seen in Figure 2a. At 50 °C testing temperature, adhesive wear mechanism transforms into a delamination wear. It can be observed in Figure 2b. Micro sized scratch, seen in Figure 2c, is occurred due to test that is conducted at room temperature. In contrast to the tests conducted at higher temperatures, copper particles don't rub in the subsurface at room temperature. Therefore, these particles cause scratch on the worn surface.



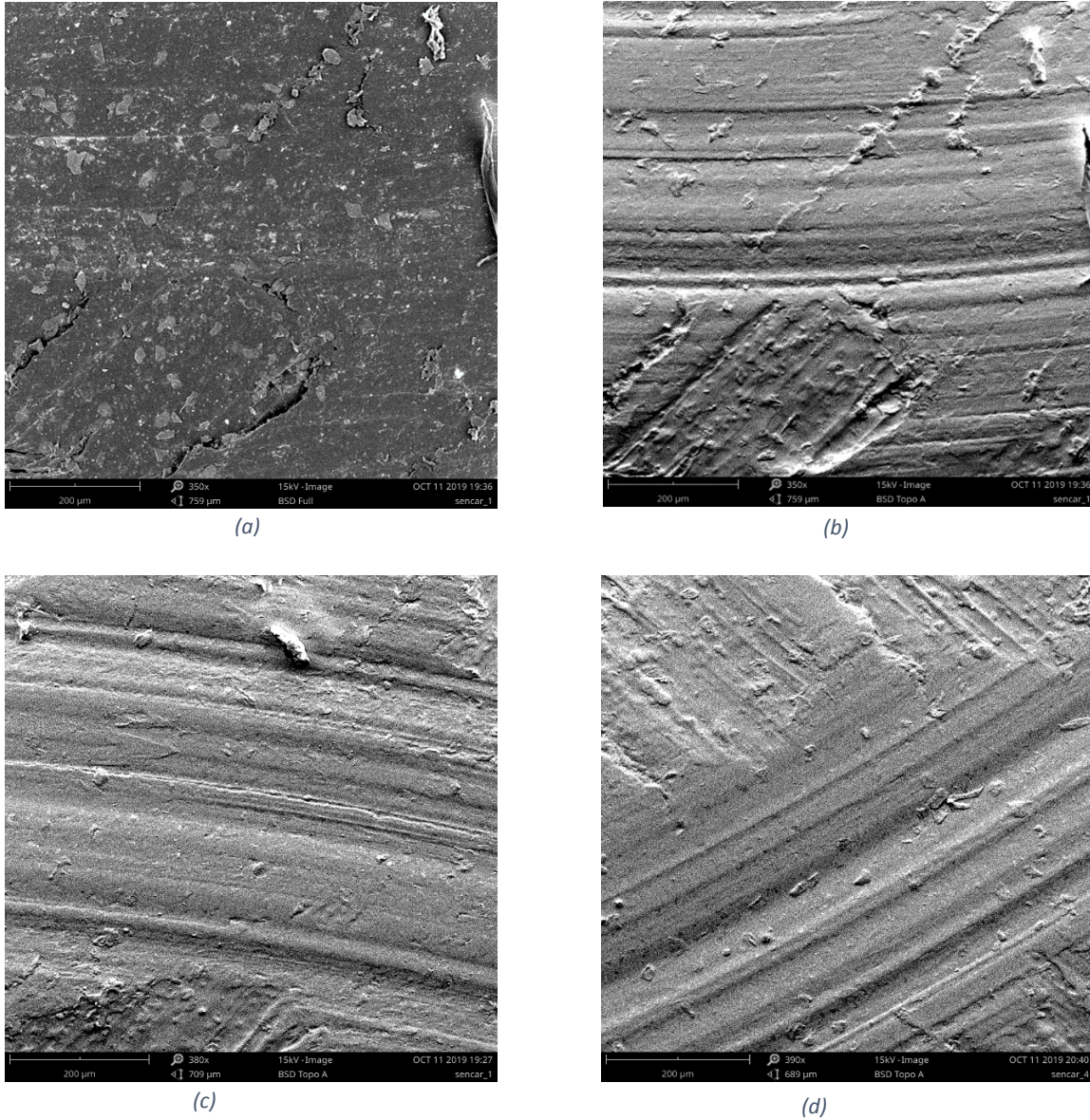


Figure 2. SEM images of the worn surfaces, (a) Interface bonding of filaments at room temperature, (b) Delamination wear at 50 °C, (c) Observed scratch due to Cu particle at room temperature, (d) Rubbed Cu particles in subsurface at 70 °C.

### 3.3. Wear rate and friction coefficient

Wear behavior of the parts developed by FDM process was examined with variation of testing temperature. Figure 2 shows variation of wear rate under different temperatures. Wear depth and scar width were used to determine the volume loss. Then, the wear rate is calculated via Eq. 1.

$$K = \frac{\Delta V}{L \cdot F_N} \quad (1)$$

where,  $K$  is the wear rate,  $\Delta V$  is the volume loss,  $L$  is the sliding distance and  $F_N$  is the normal force.



Wear volume loss was determined by using the equation provided from ASTM G99 [20] with Eq. 2.

$$\text{specimen volume loss} = 2\pi R \left[ r^2 \sin^{-1} \left( \frac{d}{2r} \right) - \left( \frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2)$$

where:

- $R$ = wear track radius, and
- $d$ = wear track width.
- $r$ = spherical pin end radius.

As seen from the Figure 3, coefficient of friction is higher due to abrasive wear mechanism at room temperature. Copper particles which are chopped from the surface act as a grinder at this level of temperature. However, at higher degree of temperature, abrasive wear transforms into adhesive wear and copper particles which are rubbed with PLA decrease the friction between steel bead and sample. In Figure 4, the wear rates were observed at high levels at the beginning due to surface roughness of the specimens and after some time the wear rates get through to steady state regime. At lower testing temperatures, wear volume rate is high as expected due to abrasive wear mechanism. As temperature level rises, wear volume rate seems to be decreased with involvement of adhesive wear mechanism.

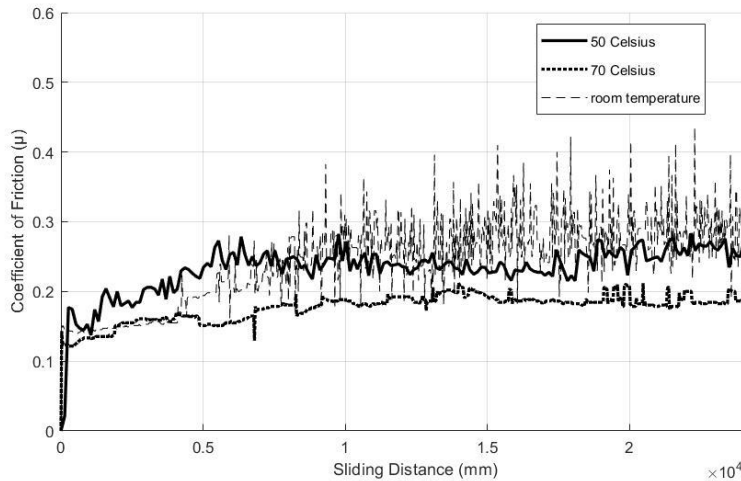


Figure 3. Friction coefficient-Sliding distance variation.

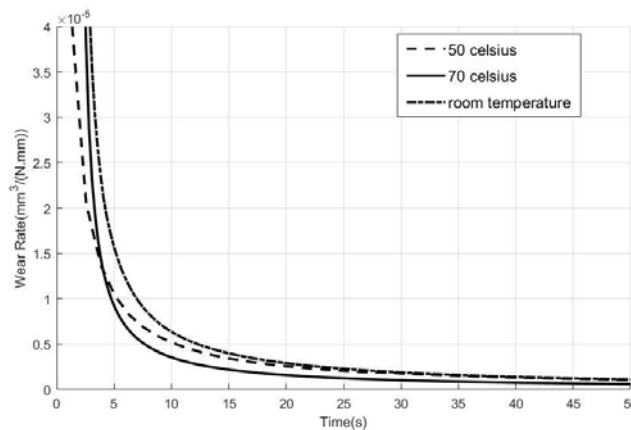


Figure 4. Wear rate of PLA-Cu at different temperatures.

#### 4. Conclusion

Throughout the 3D printing process of PLA-Copper composites, copper particles provoke poor quality interface bonding between PLA filaments. During the wear process, copper particles preleased from the surface give rise to debris forming. While wear mechanism is abrasive due to copper particles that leaves the surface at low temperature, characteristics of wear is adhesive at high temperatures. Besides that, plastic deformation can be observed from SEM images. Temperature increases in testing environment stimulate the plastic deformations and these deformations occur as debris on the sample's surface. Copper particles submerged into the specimen's surface allow to form interface bonding between filaments. Moreover, these submerged particles in the sample's surface do not cause damage on the surface. Therefore, less friction and less wear rate could be observed at high temperatures.

#### References

- [1] Bijwe, J. and Nidhi, Potential of fibers and solid lubricants to enhance the tribology of PEEK in adverse operating conditions, **Industrial Lubrication and Tribology**, 59, 4, 156-165, (2007).
- [2] Unal, H. and Findik, F., Friction and wear behaviours of some industrial polyamides against different polymer counterparts under dry conditions, **Industrial Lubrication and Tribology**, 60, 4, 195-200, (2008).
- [3] Liwen, M., Xin, F., Jiahua, Z., Huaiyuan, W., Qingjie, S., Yijun, S., Xiaohua, Lu., Comparative Study of Tribological Properties of Different Fibers Reinforced PTFE/PEEK Composites at Elevated Temperatures, **Tribology Transactions**, 53, 2, 189-194, (2010).
- [4] Kim, S.S., Shin, M.,W., Jang, H., Tribological properties of short glass fiber reinforced polyamide12 sliding on medium carbon steel, **Wear**, 34, 42, 274–275, (2012).
- [5] Naga, R.B., Ramji, K., Prasad, V.S.R.K., Studies on tribological properties of ZnO filled polymer nanocomposites, **APRN Journal of engineering and applied sciences** 6, 75-82, (2011).
- [6] Aigbodion, V.S., Hassan, S.B., Agunsoye, J.O., Effect of bagasse ash reinforcement on dry sliding wear behaviour of polymer matrix composites, **Materials & Design**, 33, 322-327, (2012).
- [7] Rabinowicz, E., **Friction and wear of materials 2nd edition**, Wiley, New York, (1995).
- [8] Zmitrowicz, A., Wear patterns and laws of wear—a review, **Journal of theoretical and applied mechanics**, 44, 2, 219-253, (2006)
- [9] Brostow, W., Wunpen, C., Kevin P.M., Connection between dynamic mechanical properties and sliding wear resistance of polymers, **Materials Research Innovations**, 10, 4, 389-393, (2006).
- [10] Garg, H.K., Rupinder, S., Comparison of wear behavior of ABS and Nylon6—Fe powder composite parts prepared with fused deposition modelling, **Journal of Central South University**, 22, 10, 3705-3711, (2015).
- [11] Wang, W., et al., Preparation and properties of nano-CaCO<sub>3</sub>/acrylonitrile-butadiene-styrene composites, **Journal of Applied Polymer Science**, 107, 6, 3609-3614, (2008).

- [12] Singh, R., et al., On the wear properties of Nylon6-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based fused deposition modelling feed stock filament, **Composites Part B: Engineering**, 119, 125-131, (2017).
- [13] Boparai, K., Rupinder, S., Harwinder, S., Comparison of tribological behaviour for Nylon6-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ABS parts fabricated by fused deposition modelling: This paper reports a low cost composite material that is more wear-resistant than conventional ABS, **Virtual and Physical Prototyping**, 10, 2, 59-66, (2015).
- [14] Bustillos, J., et al., Integration of graphene in poly (lactic) acid by 3D printing to develop creep and wear-resistant hierarchical nanocomposites, **Polymer composites**, 39, 11, 3877-3888, (2018).
- [15] Sood, A.K., et al., An investigation on sliding wear of FDM built parts, **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, 5, 1, 48-54, (2012).
- [16] Mohamed, O.A., et al., Investigation on the tribological behavior and wear mechanism of parts processed by fused deposition additive manufacturing process, **Journal of Manufacturing Processes**, 29, 149-159, (2017).
- [17] Middleton, J.C., Arthur J.T., Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, **Biomaterials**, 21, 23, 2335-2346, (2000).
- [18] Agrawal, C.M., Gabriele G.N., Kyriacos A.A., Fabrication and characterization of PLA-PGA orthopedic implants, **Tissue engineering**, 1, 3, 241-252, (1995).
- [19] Garg, A.K., De Jonghe, L.C., Metal-coated colloidal particles, **Journal of materials science**, 28, 13, 3427-3432, (1993).
- [20] ASTM G99, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, **ASTM**, United States, (2000).
- [21] Mohamed, O.A., Masood, S.H., Bhowmik, J.L., Optimization of fused deposition modeling process parameters for dimensional accuracy using I-optimality criterion, **Measurement**, 81, 174-196, (2016).
- [22] Keshavamurthy, R., Tambrallimath, V., Badari, A., Krishna, R.A., Kumar, G.S., & Jeevan, M.C., Friction and wear behaviour of copper reinforced acrylonitrile butadiene styrene based polymer composite developed by fused deposition modelling process, **FME Transactions**, 48(3), 543-550, (2020)
- [23] Sadykov, F.A., Barykin, N.P., & Aslanyan, I.R., Wear of copper and its alloys with submicrocrystalline structure, **Wear**, 225, 649-655, (1999).

# Bazı Feng Qi tipli $(p, q)$ -integral eşitsizlikleri

İlker GENÇTÜRK\*

Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Yahşihan, Kırıkkale.

Geliş Tarihi (Received Date): 27.08.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.12.2020

## Öz

*Bu çalışmada, [1] nolu kaynakta ortaya atılan probleme ilişkin literatürde daha önce yapılan Feng Qi tipli integral eşitsizlikleri göz önüne alınarak bu tipteki integral eşitsizliklerinin  $(p, q)$ -analogları benzer metotlar kullanılarak elde edilmiştir.*

**Anahtar kelimeler:** Eşitsizlikler,  $(p, q)$ -türev,  $(p, q)$ -integral.

## Some Feng Qi type $(p, q)$ -integral inequalities

### Abstract

*In this paper, we obtain some Feng Qi type  $(p, q)$ -integral inequalities which is considered in [1], by using closely methods from previous papers about Feng Qi type integral inequalities.*

**Keywords:** Inequalities,  $(p, q)$ -derivative,  $(p, q)$ -integral.

### 1. Giriş

İntegral eşitsizlikleri, teori ve pratikte faydalı yöntemler sunan matematiksel araçlardan birisidir. Literatürde önemli çalışmalarda rol oynayan Chebyshev, Jensen, Hölder ve Minkowski eşitsizlikleri ile tanımlanmış farklı integral eşitsizlikleri matematiğin olasılık teorisi, diferensiyel denklemler teorisi, karar teorisi gibi çeşitli alanlarında geniş biçimde kullanılmaktadır. İntegral eşitsizlikleri üzerine çalışmaları bulunan matematikçilerden birisi olan Feng Qi, [1] nolu çalışmada, ilginç bir integral eşitsizliği üzerine araştırmalar yapmış ve aşağıdaki sonucu kanıtlamıştır:

\* İlker GENÇTÜRK, ilkerгенturk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0492-939X>

**Teorem 1.1.**  $n$  pozitif tamsayı olmak üzere bir  $[a, b]$  aralığında sürekli türevlere sahip  $f(x)$  fonksiyonu  $0 \leq i \leq n - 1$  için  $f^{(i)}(a) \geq 0$  ve  $f^{(n)}(a) \geq n!$  koşullarını sağlasın. Bu durumda,  $0 \leq i \leq n - 1$  olmak üzere  $f(x)$  fonksiyonu için

$$\int_a^b (f(t))^{n+2} dt \geq \left[ \int_a^b f(t) dt \right]^{n+1} \quad (1)$$

eşitsizliği geçerlidir.

Daha sonra, yazar (1) eşitsizliğinde  $n$  yerine herhangi bir  $p$  pozitif reel sayısı alınır, eşitsizliğin hangi koşullar altında geçerliliğini koruyacağına dair bir problem ortaya atılmıştır. Bu probleme ilişkin ilgi çekici sonuçlar ortaya atılmış, ayrıca problem daha genel durumlara genişletilerek kayda değer çalışmalarla literatüre katkılar sağlanmıştır. Bakınız [1]. Bu sonuçlar fonksiyonel eşitsizlikler [2, 3]; Hölder eşitsizliği ve onun ters varyasyonları [3, 8]; Cauchy ortalama değer teoremi [4, 6]; ölçü teorisi [5]; analitik metotlar [7, 9]; Jensen eşitsizliği ve konveks fonksiyonlar teorisi [11] gibi farklı yaklaşımlarla elde edilmiştir.

Klasik integral eşitsizliklerinin çeşitli versiyonları, farklı şekillerde tanımlanan kesirli hesap teknikleri yardımıyla yapılmaktadır. Bu tanımlardan birisi de kuantum kalkülüs olarak da bilinen  $q$ -kalkülüstür.  $(p, q)$ -kalkülüs ise limitsiz kalkülüs olarak da bilinen quantum kalkülüsün bir genelleştirilmesi olarak adlandırılabilir. Son zamanlarda  $(p, q)$ -kalkülüs üzerine yapılan çalışmalar, quantum kalkülüsün yaptığı katkıya benzer olarak matematiğin çeşitli alanlarına kayda değer katkılar sunmaktadır. Bu çalışmada, Feng Qi problemi adıyla anılan bu problemin bir  $(p, q)$ -analoğu üzerine sonuçlar verilecek, [12] ve [13] nolu kaynaklarda verilen  $q$ -tipli Feng Qi eşitsizliklerinin genelleştirilmeleri elde edilecektir.

Çalışmanın ikinci kısmında, çalışmada kullanacağımız  $(p, q)$ -kalkülüs üzerine çeşitli tanım ve kurallar verilecektir. Bir sonraki bölümde Feng Qi eşitsizliklerinin bazı genelleştirmeleri ortaya konulacaktır.

## 2. Materyal ve metot

Okuyucuya uygunluk açısından,  $(p, q)$ -kalkülüse dair bazı notasyon ve tanımları hatırlatalım. Çalışmada,  $p, q$  sayıları  $0 < q < p < 1$  şartını sağlayan iki sabit sayı olarak alınmıştır.  $(p, q)$ -kalkülüs için daha detaylı bilgi için [14], [15] ve [16] nolu referanslar kaynak gösterilebilir.

**Tanım 2.1.** Keyfi olarak verilen bir  $f(x)$  fonksiyonunun  $(p, q)$ -diferensiyeli

$$d_{p,q}f(x) = f(px) - f(qx) \quad (2)$$

olarak tanımlanır.

**Tanım 2.2.** Bir  $f(x)$  fonksiyonun  $(p, q)$ -türevi,  $x \neq 0$  olmak üzere

$$D_{p,q}f(x) = \frac{f(px) - f(qx)}{(p - q)x} \quad (3)$$

şeklinde tanımlanır. Fonksiyonun  $x = 0$  da klasik türevi varsa bu noktadaki  $(p, q)$ -türevi  $D_{p,q}f(0)$  ile gösterilir ve  $D_{p,q}f(0) = f'(0)$  dir.

**Tanım 2.3.** Bir  $n$  sayısının  $(p, q)$ -analoğu

$$[n]_{p,q} = \frac{p^n - q^n}{p - q} \quad (4)$$

olarak verilmektedir.

**Tanım 2.4.** Keyfi olarak verilen  $f(x)$  için  $F(x)$  fonksiyonu  $D_{p,q}F(x) = f(x)$  eşitliğini sağlasın. Bu durumda  $F(x)$ 'e  $f(x)$ 'in bir  $(p, q)$ -anti türevi denir ve

$$\int f(x) d_{p,q}x \quad (5)$$

ile gösterilir.

**Tanım 2.5.** Keyfi olarak verilen bir  $f$  fonksiyonunun  $(p, q)$ -integrali

$$\int f(x) d_{p,q}x = (p - q)x \sum_{k=0}^{\infty} \frac{q^k}{p^{k+1}} f\left(\frac{q^k}{p^{k+1}}x\right) \quad (6)$$

olarak tanımlanır.

Burada,  $f$  fonksiyonunun  $(p, q)$ -integral tanımı biçimsel bir gösterimdir. (6) ile verilen integral,  $(p, q)$ -anti türevi mevcut olsa bile, her zaman bir  $F(x)$  fonksiyonuna yakınsamaz. Bununla beraber,  $(p, q)$ -integralin hangi koşullar altında bir  $(p, q)$ -anti türeve yakınsayacağına dair aşağıdaki teoremi verebiliriz.

**Teorem 2.1.** [16]  $0 < q < p < 1$  olsun.  $0 \leq \alpha < 1$  olmak üzere,  $|f(x)x^\alpha|$  fonksiyonu  $(0, A]$  aralığında sınırlı ise bu durumda  $(p, q)$ -integrali  $(0, A]$  aralığında,  $f(x)$  fonksiyonunun bir  $(p, q)$ -anti türevi olan  $F(x)$  fonksiyonuna yakınsar. Ayrıca,  $F(0) = 0$  olduğu da göz önüne alınırsa  $F(x)$ ,  $x = 0$  da süreklidir.

**İspat.** Detaylı ispat için [16] nolu kaynak incelenebilir.

**Tanım 2.6.** Bir  $a$  reel sayısı ve verilen keyfi bir  $f$  fonksiyonun belirli  $(p, q)$ -integrali, serinin mutlak yakınsaması koşuluyla,  $\left|\frac{p}{q}\right| > 1$  için

$$\int_0^a f(t) d_{p,q}t = (p - q)a \sum_{k=0}^{\infty} \frac{q^k}{p^{k+1}} f\left(\frac{q^k}{p^{k+1}}a\right) \quad (7)$$

olarak tanımlanır.

**Tanım 2.7.**  $a < b$  olacak şekilde  $a, b$  negatif olmayan tamsayıları ve verilen  $f$  fonksiyonu için

$$\int_a^b f(t) d_{p,q}t = \int_0^b f(t) d_{p,q}t - \int_0^a f(t) d_{p,q}t \quad (8)$$

geçerlidir.

**Teorem 2.2.** [16] Herhangi bir  $f$  fonksiyonu için

$$D_{p,q} \left( \int_a^x f(t) d_{p,q}t \right) = f(x) \quad (9)$$

eşitliği geçerlidir.

**İspat.**  $(p, q)$ -türev tanımı kullanılarak istenilen sonuç elde edilir.

**Tanım 2.8.**  $n$  pozitif tamsayı ve  $b > 0$  olmak üzere  $a = \frac{q^n}{p^{n+1}}b$  olsun. Bu durumda  $[a, b]_{p,q}$  ve  $(a, b]_{p,q}$  diskret aralıklarını

$$[a, b]_{p,q} = \left\{ \frac{q^k}{p^{k+1}}b : 0 \leq k \leq n \right\} \text{ ve } (a, b]_{p,q} = [q^{-1}a, b]_{p,q} \quad (10)$$

olarak tanımlayalım.

### 3. Bulgular

Bu bölümde,  $[a, b]_{p,q}$  diskret aralık üzerinde bazı Feng Qi tipli  $(p, q)$ -integral eşitsizlikleri ortaya koyacağız. Temel sonuçları kanıtlamak için önemli rol oynayan aşağıdaki lemmayı verelim.

**Lemma 3.1.**  $\alpha \geq 1$  olacak şekilde  $\alpha$  reel sayısı verilsin.  $[a, b]_{p,q}$  de aralığında tanımlı, negatif olmayan ve artan bir  $g$  fonksiyonu için

$$\alpha g^{\alpha-1}(qx) D_{p,q}[g(x)] D_{p,q} \leq [g(x)^\alpha] \leq \alpha g^{\alpha-1}(px) D_{p,q}[g(x)] \quad (11)$$

eşitsizliği geçerlidir.

**İspat.** Bir fonksiyonun  $(p, q)$ -türev tanımı kullanılırsa,

$$D_{p,q}[g(x)^\alpha] = \frac{g^\alpha(px) - g^\alpha(qx)}{(p-q)x} = \frac{\alpha}{(p-q)x} \int_{g(qx)}^{g(px)} t^{\alpha-1} dt \quad (12)$$

elde edilir.

$g$  fonksiyonu negatif olmayan ve monoton bir fonksiyon olduğundan,

$$g^{\alpha-1}(qx)[g(px) - g(qx)] \leq \int_{g(qx)}^{g(px)} t^{\alpha-1} dt \leq g^{\alpha-1}(px)[g(px)g(qx)] \quad (13)$$

yazılabilir.

[12] nolu denklemi kullanarak,

$$\alpha g^{\alpha-1}(qx)D_{p,q}g(x)D_{p,q} \leq [g(x)^\alpha] \leq \alpha g^{\alpha-1}(px)D_{p,q}g(x) \quad (14)$$

eşitsizliği elde edilir ki bu da aradığımız sonuçtur.

**Teorem 3.1.** Eğer negatif olmayan artan  $f$  fonksiyonu  $t \in [a, b]_{p,q}$  için

$$f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) \geq (\alpha - 2)p(p^2t - a)^{\alpha-3}f^{\alpha-2}(p^2t) \quad (15)$$

koşulunu sağlarsa, bu durumda

$$\int_a^b f^\alpha(t)d_{p,q}t \geq \left( \int_a^b f(t)d_{p,q}t \right)^{\alpha-1} \quad (16)$$

eşitsizliği sağlanır.

**İspat.** Öncelikle  $g(t) = \int_a^t f(u)d_{p,q}u$  olmak üzere  $t \in [a, b]_{p,q}$  için

$$F(t) = \int_a^t f^\alpha(u)d_{p,q}u - \left( \int_a^t f(u)d_{p,q}u \right)^{\alpha-1} \quad (17)$$

fonksiyonunu göz önüne alalım.

Fonksiyonun  $(p, q)$ -türev tanımı ve Teorem 2.2 kullanılırsa

$$D_{p,q}F(t) = f^\alpha(t) - D_{p,q}[g^{\alpha-1}(t)] \quad (18)$$

elde edilir.

$f$  ve  $g$  fonksiyonlarının  $[a, b]_{p,q}$  üzerinde artanlığından dolayı, Lemma 3.1 yardımıyla,

$$\begin{aligned} D_{p,q}F(t) &\geq f^\alpha(t) - (\alpha - 1)g^{\alpha-2}(pt)D_{p,q}[g(t)] \\ &\geq f^\alpha(t) - (\alpha - 1)g^{\alpha-2}(pt)f(t) = f(t)h(t) \end{aligned} \quad (19)$$

elde edilir. Burada  $h(t) = f^{\alpha-1}(t) - (\alpha - 1)g^{\alpha-2}(pt)$  olarak tanımlanmıştır.

$(p, q)$ -türev tanımından

$$D_{p,q}h(t) = D_{p,q}f^{\alpha-1}(t) - (\alpha - 1)D_{p,q}g^{\alpha-2}(pt) \quad (20)$$

olduğu görülebilir.



Diğer taraftan, yine Lemma 3.1 yardımıyla

$$\begin{aligned} D_{p,q}h(t) &\geq (\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - (\alpha - 1)(\alpha - 2)g^{\alpha-3}(p^2t)D_{p,q}[g(pt)] \\ &\geq (\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - (\alpha - 1)(\alpha - 2)g^{\alpha-3}(p^2t)pf(pt) \end{aligned} \quad (21)$$

elde edilir.

$f$  fonksiyonu artan bir fonksiyon olduğundan,

$$g(p^2t) = \int_a^{p^2t} f(u)d_{p,q}u \leq f(p^2t)(p^2t - a) \quad (22)$$

yazılabilir.

Bu durumda teoremin şartları ve (21)-(22) eşitsizliklerinden

$$\begin{aligned} D_{p,q}h(t) &\geq (\alpha - 1)[f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - (\alpha - 2)(p^2t - a)^{\alpha-3}pf^{\alpha-2}(p^2t)] \\ &\geq 0 \end{aligned} \quad (23)$$

elde edilir ki  $h(a) = f^{\alpha-1}(a) \geq 0$  olduğu göz önüne alınırsa  $t \in [a, b]_{p,q}$  için  $h(t) \geq 0$  olduğu görülür.

Son olarak,  $F(a) = 0$  ve  $D_{p,q}F(t) = f(t)h(t) \geq 0$  olduğundan her  $t \in [a, b]_{p,q}$  için  $F(t) \geq 0$  ve özel olarak  $t = b$  için

$$F(b) = \int_a^b f^\alpha(u)d_{p,q}u - \left( \int_a^b f(u)d_{p,q}u \right)^{\alpha-1} \geq 0 \quad (24)$$

dır. Bu da teoremi kanıtlar.

**Teorem 3.2.** Eğer  $[a, b]_{p,q}$  aralığında negatif olmayan artan  $f$  fonksiyonu,  $\alpha \geq 1$  ve  $\beta \geq 1$  olmak üzere

$$(\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) \geq \beta(\beta - 1)f^{\beta-1}(p^2t)p(p^2t - a)^{\beta-2} \quad (25)$$

şartını sağlarsa, bu durumda

$$\int_a^b f^\alpha(t)d_{p,q}t \geq \left( \int_a^b f(t)d_{p,q}t \right)^\beta \quad (26)$$

eşitsizliği sağlanır.

**İspat.**  $t \in [a, b]_{p,q}$  için  $g(t) = \int_a^t f(u)d_{p,q}u$  ve

$$F(t) = \int_a^t f^\alpha(u)d_{p,q}u - \left( \int_a^t f(u)d_{p,q}u \right)^\beta \quad (27)$$

fonksiyonlarını tanımlayalım.

Fonksiyonun  $(p, q)$ -türev tanımından

$$D_{p,q}F(t) = f^\alpha(t) - D_{p,q}[g^\beta(t)] \quad (28)$$

yazılabilir.

$[a, b]_{p,q}$  üzerinde  $f$  ve  $g$  fonksiyonları monoton olduğundan, Lemma 3.1 den

$$\begin{aligned} D_{p,q}F(t) &\geq f^\alpha(t) - \beta g^{\beta-1}(pt)D_{p,q}[g(t)] \\ &\geq f^\alpha(t) - \beta g^{\beta-1}(pt)f(t) = f(t)h(t) \end{aligned} \quad (29)$$

elde edilir. Burada  $h(t) = f^{\alpha-1}(t) - \beta g^{\beta-1}(pt)$  dir.

$f(t)$  fonksiyonu negatif olmayan ve artan bir fonksiyon olduğundan

$$\begin{aligned} D_{p,q}h(t) &= D_{p,q}f^{\alpha-1}(t) - \beta D_{p,q}g^{\beta-1}(pt) \\ &\geq (\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - \beta(\beta - 1)g^{\beta-2}(p^2t)D_{p,q}g(pt) \\ &\geq (\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - \beta(\beta - 1)f^{\beta-2}(p^2t)(p^2t - a)^{\beta-2}pf(px) \\ &\geq (\alpha - 1)f^{\alpha-2}(qt)D_{p,q}f(t) - \beta(\beta - 1)f^{\beta-1}(p^2t)p(p^2t - a)^{\beta-2} \end{aligned} \quad (30)$$

olur ki bu durum teoremin şartlarından  $D_{p,q}h(t) \geq 0$  olduğunu gösterir.  $(p, q)$ -türev tanımı göz önüne alınırsa  $h(t) \geq 0$  ve  $D_{p,q}F(t) \geq 0$  elde edilir. Sonuç olarak  $F(t) \geq 0$  dir. İspat tamamlanmış olur.

**Teorem 3.3.** Negatif olmayan artan  $f$  fonksiyonu,  $\beta \geq 1$  olmak üzere

$$f^\beta(qt) \geq \frac{\beta p(p^2t - a)^{\beta-1}}{(b - a)^{\beta-1}} f^\beta(p^2t) \quad (31)$$

şartını sağlarsa, bu durumda

$$\int_a^b (f(t))^{\beta+2} d_{p,q}t \geq \frac{1}{(b - a)^{\beta-1}} \left( \int_a^b f(t) d_{p,q}t \right)^{\beta+1} \quad (32)$$

eşitsizliği sağlanır.

**İspat.**  $t \in [a, b]_{p,q}$  için  $g(t) = \int_a^t f(u) d_{p,q}u$  ve

$$F(t) = \int_a^t (f(t))^{\beta+2} d_{p,q}t - \frac{1}{(b - a)^{\beta-1}} \left( \int_a^t f(t) d_{p,q}t \right)^{\beta+1} \quad (33)$$

fonksiyonlarını tanımlayalım.

$(p, q)$ -türev tanımı kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
 D_{p,q}F(t) &= f^{\beta+2}(t) - \frac{1}{(b-a)^{\beta-1}} D_{p,q}[g^{\beta+1}(t)] \\
 &\geq f^{\beta+2}(t) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} g^{\beta}(pt) D_{p,q}g(t) \\
 &\geq f^{\beta+2}(t) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} g^{\beta}(pt) f(t) = f(t)h(t)
 \end{aligned} \tag{34}$$

elde edilir ki burada  $h(t) = f^{\beta+1}(t) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} g^{\beta}(pt)$  olarak tanımlanmıştır.

Diğer taraftan,

$$D_{p,q}h(t) = D_{p,q}f^{\beta+1}(t) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} D_{p,q}g^{\beta}(pt) \tag{35}$$

dır.

Lemma 3.1 yardımıyla

$$\begin{aligned}
 D_{p,q}h(t) &\geq (\beta+1)f^{\beta}(qt) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} \beta g^{\beta-1}(p^2t) D_{p,q}g(pt) \\
 &\geq (\beta+1)f^{\beta}(qt) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} \beta g^{\beta-1}(p^2t) pf(pt)
 \end{aligned} \tag{36}$$

yazılabilir.

$f$  fonksiyonu negatif olmayan bir fonksiyon olduğundan,

$$g(p^2t) = \int_a^{p^2t} f(u) d_{p,q}u \leq f(p^2t)(p^2t - a) \tag{37}$$

olduğu açıktır. Dolayısıyla

$$\begin{aligned}
 D_{p,q}h(t) &\geq (\beta+1)f^{\beta}(qt) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} \beta p(p^2t - a)^{\beta-1} f^{\beta-1}(p^2t) f(pt) \\
 &\geq (\beta+1)f^{\beta}(qt) - \frac{(\beta+1)}{(b-a)^{\beta-1}} \beta p(p^2t - a)^{\beta-1} f^{\beta}(p^2t) \\
 &\geq (\beta+1) \left[ f^{\beta}(qt) - \frac{\beta p(p^2t - a)^{\beta-1}}{(b-a)^{\beta-1}} f^{\beta}(p^2t) \right] \geq 0
 \end{aligned} \tag{38}$$

olur. Sonuç olarak  $h(t) \geq h(a)$  olduğundan  $h$  artan bir fonksiyondur. Buradan  $D_{p,q}F(t) = f(t)h(t) \geq 0$  dır.  $F(t)$  artan bir fonksiyon olduğundan  $F(t) \geq F(a) \geq 0$  dır. Bu ise aradığımız sonuçtur.

**Teorem 3.4.** Eğer  $[a, b]_{p,q}$  aralığında negatif olmayan artan  $f$  fonksiyonu

$$f(a) \geq a \text{ ve } D_{p,q}f(x) \geq p + q \tag{39}$$

şartlarını sağlarsa, bu durumda

$$\int_a^b (f(t))^{2\alpha+1} d_{p,q}t \geq \left( \int_a^b f^\alpha(t) d_{p,q}t \right)^2 \quad (40)$$

eşitsizliği sağlanır.

**İspat.**  $F(t)$  ve  $g(t)$  fonksiyonlarını

$$F(t) = \int_a^t (f(t))^{2\alpha+1} d_{p,q}t - \left( \int_a^t f^\alpha(t) d_{p,q}t \right)^2 \quad (41)$$

ve

$$g(t) = \int_a^t f^\alpha(u) d_{p,q}u \quad (42)$$

olacak şekilde tanımlayalım.

$(p, q)$ -türev tanımından  $t \in [a, b]_{p,q}$  için

$$D_{p,q}F(t) = f^{2\alpha+1}(t) - D_{p,q}(g(t)^2) \quad (43)$$

ve

$$\begin{aligned} D_{p,q}(g(t)^2) &= \frac{g^2(pt) - g^2(qt)}{(p-q)t} = \frac{g(pt) - g(qt)}{(p-q)t} (g(pt) + g(qt)) \\ &= D_{p,q}(g(t))(g(pt) + g(qt)) \\ &= f^\alpha(t)(g(pt) + g(qt)) \end{aligned} \quad (44)$$

olduğu görülebilir.

(43) denklemi yeniden göz önüne alınırsa,

$$D_{p,q}F(t) = f^\alpha(t)[f^{\alpha+1}(t) - (g(pt) + g(qt))] = f^\alpha(t)h(t) \quad (45)$$

elde edilir. Burada,  $h(t) = f^{\alpha+1}(t) - (g(pt) + g(qt))$  dir.

Yine  $(p, q)$ -türev tanımı kullanılırsa

$$\begin{aligned} D_{p,q}h(t) &= D_{p,q}f^{\alpha+1}(t) - D_{p,q}g(pt) - D_{p,q}g(qt) \\ &= \frac{f^{\alpha+1}(pt) - f^{\alpha+1}(qt)}{(p-q)t} - pf^\alpha(pt) - qf^\alpha(qt) \end{aligned}$$

$$= f^\alpha(pt) \frac{f(pt) - p(p-q)t}{(p-q)t} - f^\alpha(qt) \frac{f(qt) - q(p-q)t}{(p-q)t} \quad (46)$$

elde edilir.

Diğer taraftan, teoremin varsayımlarından biri olan  $D_{p,q}f(t) \geq (p+q)$  kullanılırsa

$$f(pt) \geq f(qt) + (p^2 - q^2)t \quad (47)$$

olduğu görülür.

Dolayısıyla,

$$\begin{aligned} D_{p,q}h(t) &\geq f^\alpha(pt) \frac{f(qt) + (p^2 - q^2)t - p(p-q)t}{(p-q)t} - f^\alpha(qt) \frac{f(qt) + q(p-q)t}{(p-q)t} \\ &\geq \frac{f^\alpha(pt) - f^\alpha(qt)}{(p-q)t} [f(qt) + q(p-q)t] > 0 \end{aligned} \quad (48)$$

ki bu durum  $[a, b]_{p,q}$  üzerinde  $h$  fonksiyonunun kesin artan olduğunu gösterir.

Ayrıca,  $h(a) \geq [f(a)]^{p+1} - (p-q)af(a) > 0$  olduğundan  $t \in (a, b]_{p,q}$  için  $h(t) > h(a) > 0$  dir. Buradan  $t \in (a, b]_{p,q}$  için  $D_{p,q}F(t) > 0$  olduğu görülür. Dolayısıyla  $F(t)$  fonksiyonu  $(a, b]_{p,q}$  de kesin artan bir fonksiyondur. Özel olarak  $t = b$  için  $F(b) > F(a) = 0$  dir.

### 3. Sonuçlar ve tartışma

İntegral eşitsizlikleri matematiğin çeşitli alanlarında önemli uygulamaları olduğu gibi kendi alanında ilgi çekici sonuçlar sunmaları ile büyük bir etkiye sahiptir. Klasik analiz ile beraber quantum kalkülüste incelenen Feng Qi eşitsizlikleri göz önüne alındığında  $(p, q)$ -kalkülüsün tanımları kullanılarak elde edilen bu tipteki integral eşitsizlikleri daha genel bir forma sahiptir. Bu çalışmanın sonuçlarının daha önceki yapılan çalışmaların sonuçları ile özel seçimler altında -örneğin  $p = 1$  seçimi  $q$ -tipli integral eşitsizliklerini verir- uyumluluk gösterdiğine dikkat çekmekte ve sonuçların klasik F. Qi eşitsizliğinin rol oynadığı alanlarda yararlı olacağını düşünmekteyiz.

#### Kaynaklar

- [1] Qi, F., Several integral inequalities, **Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 1 (2), Art. 19, (2000).
- [2] Akkouchi, M., On an integral inequality of Feng Qi, **Divulgaciones Matemáticas**, 13(1), 11-19, (2005).
- [3] Bougoffa, L., Notes on Qi type inequalities, **Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 4 (4), Art. 77, (2003).
- [4] Chen, Y., Kimball, J., Note on an open problem of Feng Qi, **Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 7(1), (2006).

- [5] Csiszár, V., Móri, T. F., The convexity method of proving moment-type inequalities, **Statistics & Probability Letters**, 66(3), 303-313, (2004).
- [6] Qi, F., Li, A. J., Zhao, W. Z., Niu, D. W., Cao, J. Extensions of several integral inequalities, **Journal Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 7(3), 1-6, (2006).
- [7] Pečarić, J., Pejković, T., Note on Feng Qi's integral inequality, **Journal Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 5(3), Art. 51, (2004).
- [8] Pogány, T. K., On an open problem of F. Qi, **Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 3 (4), Art. 54, (2002).
- [9] Towghi, N., Notes on integral inequalities, **Research Group in Mathematical Inequalities and Applications**, 4(2), 277-278, (2001).
- [10] Yıldırım, M. E., Akkurt, A., Yıldırım, H., Generalized Qi's Integral Inequality, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi**, 37(1), 12-19, (2016).
- [11] Yu, K. W., Qi, F., A short note on an integral inequality, **Research Group in Mathematical Inequalities and Applications**, 4(1), (2001).
- [12] Brahim, K., Bettaibi, N., Sellemi, M., On some Feng Qi type q-integral inequalities, **Journal of Inequalities in Pure and Applied Mathematics**, 9(2), 1-7, (2008).
- [13] Miao, Y., Qi F., Several q-integral inequalities, **Journal of Mathematical Inequalities**, 3(1), 115-121, (2009).
- [14] Brodimas, G., Mignani, R.P., Jannussis, A., Two-parameter quantum groups, **Universitadi Roma Preprint**, Nr. 820 (1991).
- [15] Chakrabarti, R., Jagannathan, R., A  $(p, q)$ -oscillator realization of two-parameter quantum algebras, **Journal of Physics A: Mathematical and General**, 24(11), (1991).
- [16] Sadjang, P. N., On the Fundamental Theorem of  $(p, q)$ -Calculus and Some  $(p, q)$ -Taylor Formulas, **Results Mathematics**, 73 (39), (2018).

---

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ  
MAKALE YAZIM KURALLARI

---

- Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (Journal of Balıkesir University Institute of Science and Technology) bütün Fen, Mühendislik ve Mimarlık Anabilim Dallarını ilgilendiren konulardaki önemli, özgün, kaliteli araştırma ve çalışma makalelerini yayımlayan **hakemli ve bilimsel** bir dergidir. Ocak ve Temmuz aylarında olmak üzere yılda iki kez yayınlanır.
- Dergide yayımlanan makaleler başka hiçbir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile **mutlaka belirtilmelidir**.
- **Dergi yazım kuralları aynı zamanda baskı formatıdır**. Bu nedenle yazım kurallarının yazar veya yazarlarca dikkatle uygulanması gerekmektedir. Yazım kurallarına uygun olmayan yazılar, yazarlara geri gönderilecektir. **Göstereceğiniz ilgi için teşekkür ederiz.**

<b>Sayfa boyutu, sayısı ve kenar boşlukları</b>	A4 formatında, en fazla (eğer mümkünse) 12 sayfa olmalıdır. Sol ve Sağ : 3 cm, Üst ve Alt: 2,5 cm.
<b>Sayfa numaraları</b>	Sayfa numaraları sayfa altında ve ortada verilmelidir.
<b>Satır boşlukları</b>	Bütün satır boşlukları Times New Roman karakterinde ve 12 punto olmalıdır.
<b>Metin</b>	Times New Roman karakterinde 12 punto ile, sağa ve sola dayalı olarak tek aralıklı yazılmalıdır. Noktadan sonra 2 boşluk, virgülden sonra 1 boşluk bırakılmalıdır.

---

<b>Paragraf</b>	Her paragraf arasında bir satır boşluk bırakılmalı, paragraf başlarında içerden başlanmamalıdır (Tab tuşu kullanılmamalıdır).
<b>Makale başlığı</b>	Sayfa başından 5 satır boşluk bırakıldıktan sonra, Times New Roman, 20 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
<b>Yazar adı veya adları</b>	Başlıktan sonra 2 satır boşluk bırakılarak, ünvan belirtilmeden, Adın ilk harfi ve SOYAD'ın tamamı büyük harf ile, birden fazla yazarlarda aralarına virgöl konularak, Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve sayfa ortalanarak yazılmalıdır.
<b>Yazarın/ların adresi/leri</b>	Yazar adının hemen altına boşluk bırakılmadan, Times New Roman, 10 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Adresleri aynı olan yazarlar için tek adres, farklı yazar adresleri alt alta boşluk bırakılmadan yazılmalıdır.
<b>İletişim yazarının bilgileri</b>	Bütün yazarlar için Sorumlu yazar ilk sırada olacak şekilde; Ünvensiz Ad SOYAD, e-mail adresi, ORCID ID numarası ( <a href="http://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx">http://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx</a> .) aralarına virgöl konularak 1. sayfanın altına dipnot olarak, Times New Roman, 10 punto ile yazılmalıdır.
<b>Türkçe özet</b>	Adres/ler den 3 satır boşluk bırakıldıktan sonra, <b>Özet</b> kelimesi Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto, <b>koyu</b> ve sola dayalı olarak yazılmalıdır. <i>Özet metni</i> Times New Roman yazı karakterinde, 12 punto ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. Özet metninin 200 kelimeyi geçmemesine özen gösterilmelidir. Özet kelimesi ile özet metni arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır.
<b>Anahtar kelimeler Keywords</b>	<b>Anahtar kelimeler:</b> ve <b>Keywords:</b> kelimeleri Türkçe özetin ve İngilizce özetin altına bir satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve <i>italik</i> olarak yazılmalıdır. En az 3 en fazla 6 adet anahtar kelime verilmeli, anahtar kelimelerin birincisinin ilk harfi büyük diğerleri küçük harfle ve aralarına virgöl konularak verilmelidir.



---

<b>İngilizce başlık ve Abstract</b>	Türkçe anahtar kelimelerin altına 2 satır boşluk bırakılarak, Times New Roman, 16 punto (koyu olmayacak) ile başlığın sadece ilk harfi büyük olacak şekilde sayfa ortalanarak yazılmalıdır. Abstract, Türkçe özet formatında yazılmalıdır.
<b>Ana başlıklar</b>	Ana Başlıklar sırasıyla numaralandırılmalıdır ( <b>1. Giriş</b> <b>2. Deneysel çalışmalar</b> gibi). <b>Tüm başlıklar</b> sola dayalı Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Ana başlıklardan önce 2 satır, sonra 1 satır boşluk bırakılmalıdır.
<b>Alt başlıklar</b>	Alt başlıklar ana başlık numarasına uygun olarak numaralandırılmalıdır. <b>Tüm alt başlıklar</b> sola dayalı Times New Roman, 12 punto, <b>koyu</b> ve <b>italik</b> olarak sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır ( <b>2.1. Malzeme</b> <b>2.2. Isıl işlemler</b> gibi). Alt başlıklardan önce tek satır boşluk bırakılmalı, sonra ise boşluk bırakılmadan metine geçilmelidir.
<b>Şekiller Resimler Fotoğraflar</b>	Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak, net ve okunaklı olmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Şekil no ve adları şeklin altında ortalanarak ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olarak verilmelidir. Şekiller ya bir çizim programı ile çizilmiş olmalı ya da en az 300 dpi çözünürlükte taranmış olmalıdır. Şekil olarak gösterilen grafik, resim ve metin kutularında yer alan yazı ve sayıların büyüklüğü makale içinde Times New Roman karakteri ile yazılmış 9 punto boyutundaki bir yazının büyüklüğünden az olmamalıdır. Şekilden önce, şekil adından önce ve sonra birer satır boşluk bırakılmalıdır. Şekiller metin içine yerleştirilirken mutlaka şekilden önce atıfta bulunulmalıdır.

---

---

<b>Tablolar</b>	<p>Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak konulmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Tablo no ve adları, tablonun üstünde tek satır boşluk ile sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde ortalanarak yazılmalıdır. Tablo adı yazılırken üstte ve altta birer satır, tablodan sonra yine bir satır boşluk bırakılmalıdır. Tablolara tablodan önce mutlaka metin içerisinde atıfta bulunulmalıdır. Tablo satır ve sütunlarındaki rakam ve yazılar Times New Roman 12 punto ile yazılmalıdır. Ancak zorunlu kalınan durumlarda yazı boyutu yazı sınırlarını geçmeyecek şekilde en az 9 puntoya kadar düşürülebilir.</p>
<b>Denklemler</b>	<p>Metin içerisine yazılacak denklemler, word yazım programındaki denklem editörü ile sola dayalı olarak yazılmalı ve eşitliklere sağa dayalı olarak parantez içerisinde sıra ile numara verilmelidir.</p>
<b>Semboller</b>	<p>Makale çok sayıda sembol içeriyor ya da makaledeki sembollerin açıklanması gerekiyorsa uluslararası standarda uygun olarak, semboller, kaynaklardan önce, Times New Roman 12 punto ile italik yazılmalıdır. Makalede ondalık gösterimde nokta kullanılmalı, binlikleri ayırırken virgül veya nokta kullanılmamalı gerekiyorsa tek boşluk kullanılmalıdır.</p>
<b>Kaynaklar</b>	<p>Kaynaklar metin içerisinde sıra ile numaralandırılmalıdır. Makalenin sonunda bulunan kaynaklar bölümündeki sıralama, metinde verilen sıraya uygun olarak yapılmalıdır.</p> <p>Atıfta bulunulan kaynaklar; ya ..... [1]. şeklinde cümlelerin sonunda ya da ..... [1], ..... şeklinde cümle içinde verilmelidir. İki veya daha fazla kaynak yazarken verilecek kaynaklar sıralı ise [1,2,3,4] şeklinde değil, [1-4] şeklinde verilmelidir. Sıralı değil ise [8,11,15] şeklinde verilmelidir.</p> <p>Kaynaklar, Times New Roman 12 punto ile yazılmalı, sadece dergi, kitap ya da sempozyum adı kalın yazılmalıdır. Kaynaklar kısmında yer alan ulusal-uluslararası makalelerin yer aldığı dergi adları kısaltılmış halleriyle değil, açık olarak yazılmalıdır (örnek: dergi adı Wat. Res. şeklinde değil Water Resources şeklinde yazılmalı).</p>

---

---

### **Ulusal - Uluslararası Makaleler**

- [1] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity water, **Water Resources**, 25, 9, 1137-1143, (1998).

### **Ulusal - Uluslararası Bildiriler**

- [2] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flocculation and sedimentation of high turbidity waters, **Proceedings, 9th Biennial Conference**, International Association on Water Quality, 1137-1143, Vancouver, (1998).

### **Ulusal - Uluslararası Kitap**

- [3] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

### **Kitap İçinde Bölüm**

- [4] Blackburn, T., **Flocculation and sedimentation** in Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Physical Processes, Technomics Press, 29-45, Lancaster PA, (1998).

### **Editörlük**

- [5] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., **Flocculation and sedimentation**, 295, Technomics Press, Lancaster PA, (1998).

### **Makaleler**

- [6] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi**, 7, 4, 26-32, (1998).
- [7] Snell, F. D. ve Ettre, L. S., **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**, 14, Interscience, New York, (1971).

### **Basılmış Bilimsel Rapor**

- [8] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., The effect of velocity gradient in flocculation, Technical Report, NATO Science for Stability Programme, 150, Brussels, (1998).

### **Mesleki Teknik Rapor**

- [9] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, Teknik Rapor 45, İTÜ Geliştirme Vakfı, İstanbul, (1998).
-

---

## **Doktora, Y.Lisans Tezi**

- [10] Türker, K., Yapıların deprem davranışının belirlenmesi için çok modlu uyarlamalı yük artımı yöntemi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).

## **Standartlar**

- [11] TS825, Binalarda ısı yalıtım kuralları, **Türk Standartları**, Ankara, (1998).

## **Güncel Yazı**

- [12] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Bilim ve Teknik**, 363, 8, 23–45, (1998).
- [13] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, **Milliyet Gazetesi**, sf.2, 3, 24, (1998).

## **Web adresleri**

- [14] Li, G., Hart, A. ve Gregory, J., Flokülasyona hız gradyanı etkisi, (1998). <http://www.server.com/projects/paper2.html>, (20.05.2004).
-