

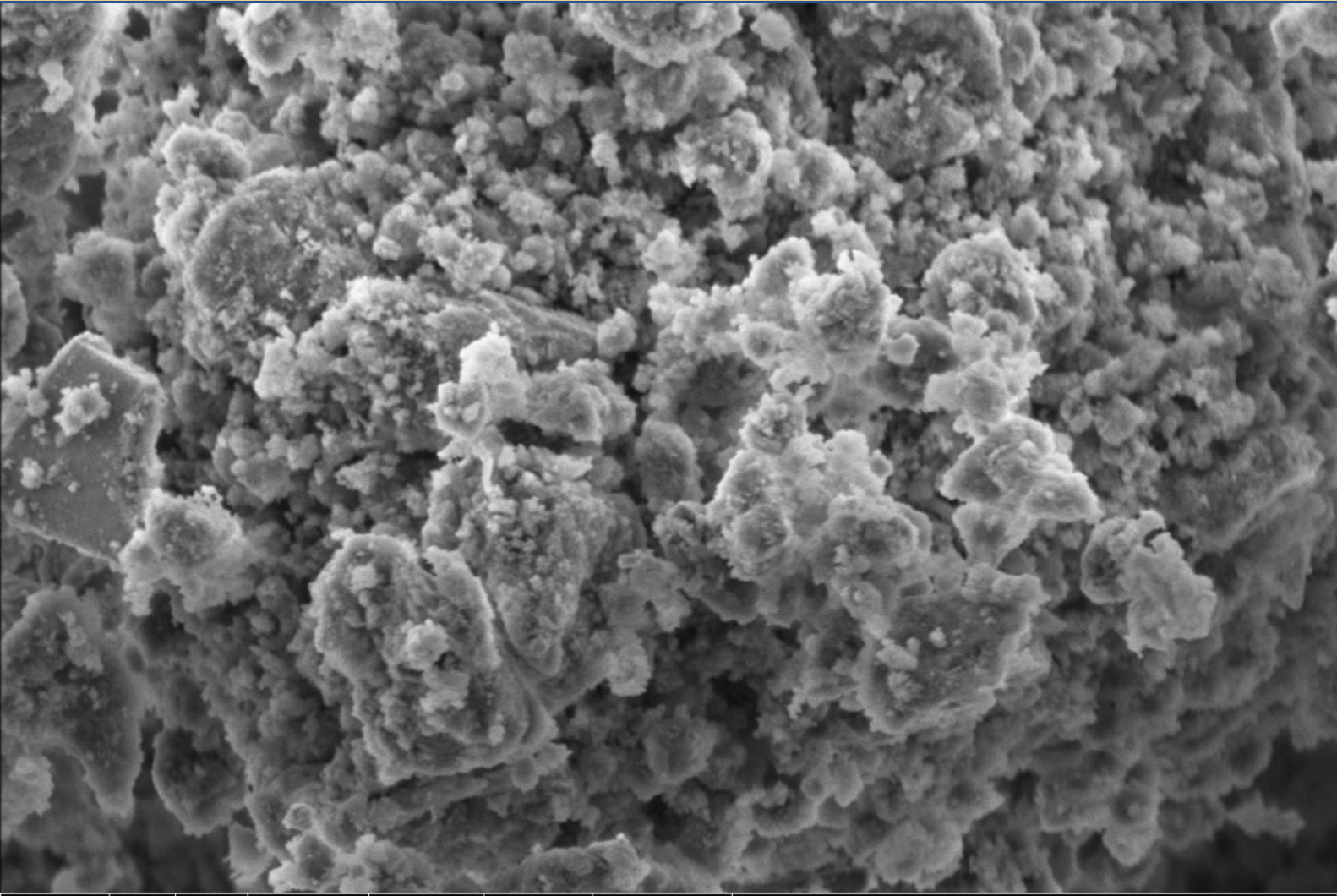


# Gazi Üniversitesi

## Fen Fakültesi Dergisi

e-ISSN: 2757-5543

Cilt 3 Sayı 1



HV	spot	det	mag	□	HFW	WD	pressure	5 µm
3.00 kV	3.0	ETD	20 000 x		20.7 µm	9.8 mm	5.61e-4 Pa	IYTEMAM

\* Kapak resmi Öğr. Gör. Dr. Berat Çınar ACAR'dan alınmıştır

**Mayıs, 2022**

**G.Ü. Fen Fakültesi Dekanlığı**  
**tarafından yayınlanır**

## Hakkında

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi'nde, Biyoloji, Fizik, Kimya, Matematik ve İstatistik alanlarında uluslararası özgünlük taşıyan nitelikli araştırma ve derleme makaleleri yayımlanmaktadır. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi yılda iki kez elektronik olarak Türkçe yayım yapan hakemli, ulusal ve akademik bir dergidir. Dergiye gönderilen makaleler amaç, kapsam ve yeterlilik kriterleri bakımından editör tarafından değerlendirilerek uygun bulunanlar alan editörlerine yönlendirilmektedir. Kör hakemlik uygulanarak en az iki uzman hakem görüşü ile makale inceleme aşamasını tamamlanmaktadır. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi makale basımı için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

## Yayın Kurulu

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi

İmtiyaz Sahibi:	Prof. Dr. Musa YILDIZ (Rektör)
Genel Yayın Yönetmeni:	Prof. Dr. Suat KIYAK (Dekan)

**Baş Editör:** Prof. Dr. Deniz YÜZBAŞIOĞLU

### Editör Yardımcıları:

Prof. Dr. Zehranur YÜKSEKDAĞ	Prof. Dr. Bayram ÇEKİM	Doç. Dr. Tarık ASAR
------------------------------	------------------------	---------------------

### Alan Editörleri:

Doç. Dr. Ebru Şebnem YILMAZ	Doç. Dr. Yasemin ŞAFAK ASAR	Doç. Dr. Barış KINACI
Prof. Dr. H. Hasan ÖRKÇÜ	Doç. Dr. Semra TÜRKAN	Prof. Dr. Nurşen SARI
Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ	Doç. Dr. Gürhan İÇÖZ	Doç. Dr. Levent KARGIN

**Dil Editörü:** Dr. Ömür ÇELİK

### Yayın Danışma Kurulu:

Doç. Dr. Akif ÖZBAY	Prof. Dr. Ali TEKE	Prof. Dr. Bekir SARI
Prof. Dr. Belma ASLIM	Prof. Dr. Birol ALTIN	Prof. Dr. Cem KADILAR
Prof. Dr. Emre GÜR	Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU	Prof. Dr. Fatma TAŞDELEN YEŞİLDAL
Prof. Dr. Fatma ÜNAL	Prof. Dr. H. İbrahim ÜNAL	Prof. Dr. Harun KARSLI
Prof. Dr. Metin AK	Prof. Dr. Ogün DOĞRU	Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL	Prof. Dr. Zekiye SULUDERE	Prof. Dr. Bülent ALTUNKAYNAK

### Teknik Sorumlular:

Öğr. Gör. Dr. Damla AMUTKAN MUTLU	Arş. Gör. Görkem LİMAN
-----------------------------------	------------------------

### Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, 06500 ANKARA / TÜRKİYE

Telefon: (+90) 312 202 10 01

Faks: (+90) 312 212 22 79

E-posta: [fenfakultesidergisi@gazi.edu.tr](mailto:fenfakultesidergisi@gazi.edu.tr)

Web adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/guffd>

**Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 3. Cilt (1), Mayıs, 2022**

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**Berat Çınar Acar, Mehmet Bahadır Acar, (2022),** Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi (Derleme Makalesi)

1-13

**Beyza Merve Yıldız, Fatma Ünal, (2022),** Propolisin Kimyasal Bileşimi ve Biyolojik Etkileri (Derleme Makalesi)

14-32

**Nurdan Selin Kırık, Bünyamin Şahin, (2022),** Nanopartiküllerin Genotoksik Etkileri (Araştırma Makalesi)

33-43

**Gürhan İçöz, Hatice Eryiğit, (2022),** Brenke Tipli Polinomlar Yardımıyla Tanımlanan Lineer Pozitif Operatörlerin Yeni Bir Sınıfı ve Yaklaşım Özellikler (Araştırma Makalesi)

44-53

**Hakan Özdamar, (2022),** Muğla İli Gyrinidae (Coleoptera) Faunası İçin Yeni Kayıt: Aulonogyrus concinnus (Klug, 1834) (Araştırma Makalesi)

54-57

**Cihan Asar, Aytekin Bayram Çıbık, (2022),** Black Scholes Denklemine Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çözümü (Araştırma Makalesi)

58-69

**Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi**Berat Çınar Acar<sup>1\*</sup>, Mehmet Bahadır Acar<sup>2</sup><sup>1</sup> Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye<sup>2</sup> Ege Üniversitesi, Nükleer Bilimler Enstitüsü 35100, İzmir, Türkiye**Öne Çıkanlar**

- Endüstriyel süreç ve ürünlerde ağır metal kullanımının kontrolsüz şekilde artış göstermesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken, diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine neden olmaktadır.
- Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, kanserojen ve/veya toksisite etkinliği nedeniyle, insan, çevre ve gıda açısından ciddi tehlike oluşturmaktadır.
- Ağır metallerin uygun yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması gerekmektedir.

**Makale Bilgileri**

Geliş: 17/02/2022

Kabul: 01/03/2022

**Anahtar Kelimeler**

Ağır metal,  
Atık su,  
Kimyasal giderim  
yöntemleri,  
Toksosite,  
Adsorpsiyon

**Öz**

Sanayi ve insan faaliyetlerinin gelişimiyle birlikte çevreye kontrolsüzce salınan ağır metallerin atık sularda varlığının gözlenmesi giderek artmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren atık sular tüm canlılar için önemli tehlike kaynağı olarak görülmektedir. Ağır metal birikimi ciddi çevre sorunlarına neden olmanın yanı sıra gıda güvenliği, insan sağlığı ve ekosistem için önemli ölçüde tehdit oluşturan unsurlardan biri hâline gelmektedir. Su ve besinler yoluyla vücuda alınan ağır metaller, canlılarda birikime uğrayarak tüm yaşam aktivitelerine zarar verebilme ve değiştirebilme potansiyeline sahiptir. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından ve toksik ve/veya kanserojen özellikte olduklarından dolayı izin verilen limit değerlerin üzerindeki derişimlerde bulunması, ekosistem için kritik sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu kirleticilerin toksik etkileri hem metalin özelliğine hem de alınan doz ve maruz kalma şekline göre farklılık göstermektedir. Havaya salınan ağır metallerin, ya havadan aerosol, toz hâlinde solunmasıyla ya da bitkiler ve besin zinciri yoluyla canlılara aktarılmasıyla kontaminasyon gerçekleşmektedir. Endüstriyel atık suların içme sularına karışması da en tehlikeli bulaşma yollarından birisidir. Endüstriyel, tarımsal ya da evsel atıkların bilinçsizce ve kontrolsüzce çevreye salınması sonucu hava, su ve toprak kaynaklarında gözlenen kirliliğin giderilmesi için çeşitli kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, adsorpsiyon, filtrasyon en yaygın kullanılan yöntemler arasındadır.

**The Investigation of Cytotoxic and Genotoxic Potential of Methidathion Insecticide/Acaricide by Allium Test****Highlights**

- The uncontrolled increase in the use of heavy metals in industrial processes and products causes come to an end of natural resources on the one hand, and causes water, air and soil pollution on the other.
- Due to the non-biodegradability of heavy metals, their carcinogenic and/or toxic activity, they exhibit a serious danger to humans, the environment and food.
- Heavy metals must be removed and/or recovered by appropriate methods.

**Article Info**

Received: 17/12/2022

Accepted: 01/03/2022

**Keywords**

Heavy metal,  
Waste water,  
Chemical removal  
Methods,  
Toxicity,  
Adsorption

**Abstract**

With the development of industry and human activities, the presence of heavy metals, which are released into the environment uncontrollably, in wastewater is increasing. For this reason, wastewater containing heavy metals is seen as an important source of danger for all living things. Besides causing serious environmental problems, heavy metal accumulation is becoming one of the factors that pose a significant threat to food safety, human health and the ecosystem. Heavy metals taken into the body through water and nutrients have the potential to damage and change all life activities by accumulating in living things. Since heavy metals are not biodegradable and are toxic and/or carcinogenic, their presence in concentrations above the permissible limit values causes critical health problems for the ecosystem. The toxic effects of these pollutants are different from according to both the properties of the metal, the dose taken and the form of exposure. Contamination occurs when heavy metals released into the air are either inhaled as aerosols or dust from the air or transferred to living things through plants and food chain. Mixing of industrial wastewater with drinking water is one of the most dangerous ways of contamination. Various chemical methods are applied to eliminate the pollution observed in air, water and soil resources as a result of the unconscious and uncontrolled release of industrial, agricultural or domestic wastes to the environment. Chemical precipitation, ion exchange, membrane separation, adsorption, filtration are among the most commonly used methods.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.



## 1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi, insanların aşırı tüketim isteği, düzensiz kentleşme, kontrolsüz nüfus artışı, endüstriyel alandaki gelişmeler, nükleer atık ve ağır metal birikimi doğal kaynakların kirlenmesine neden olarak günümüzün en önemli çevre sorunlarını oluşturmaktadır. Çeşitli endüstriyel alanlarda etkin olarak kullanılan metallerin, atık sulara bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde bulunması canlı sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Ağız, solunum ve deri yolu ile vücuduna alınan ağır metallerin çeşitli dokularda birikime uğraması sonucu birçok hücrel bozukluğun oluşumu gözlenebilmektedir. Su kirliliği ile ilgili sağlık sorunları arasında; böbrek, üreme, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi işlev bozuklukları, mutajenez, kromozomal kırıklar, solunum toksisitesi, cilt ve dermatit tahrişleri, egzama ve ülser oluşumu, kaşıntı, sulu gözler ve astım semptomları yer almaktadır [1-5]. Metal kirliliği kimyasal ve biyolojik yollarla tamamen giderilememekte ancak bir metal bileşiğin başka bir bileşiğe dönüşümü sağlanabilmektedir [6].

Krom, arsenik, cıva, kurşun, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metallerin antropojenik faaliyetlerde yaygın ve bilinçsiz olarak kullanılması, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan olumsuz etkilere neden olmaktadır [7]. Bu nedenle; toksik ve/veya kanserojen özellikte olan, canlı ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara neden olabilen ağır metallerin uygun yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması ve/veya geri kazanılması oldukça önemlidir. Bu derlemede; ağır metallerin toksik etkileri ve kimyasal yöntemlerle giderim tekniklerinden bahsedilmektedir.

## 2. AĞIR METALLER VE TOKSİK ETKİLERİ

Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır. Eser miktardaki birçok metal, canlı organizmalarda çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri sürdürmek için hayati önem taşımaktadır [8]. Ağır metaller; fiziksel özellik bakımından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metallere [9, 10]. Ayrıca çeşitli çevresel matrislerde eser konsantrasyonlarda bulunduğu için eser element olarak da nitelendirilmektedirler [11]. Arsenik, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, demir, bakır, çinko gibi ağır metaller canlı sağlığına ve çevre kirliliğine neden olan en yaygın kirleticilerdir [12-15].

Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamaması, kanserojenliği, toksisitesi ve çevresel stabilitesi gibi özellikler nedeniyle, gıda zinciri ve çevre kontaminasyonu durumunda önemli bir tehdit unsuru olarak karşımıza çıkmaktadır [16, 17]. Zararsız yan ürünlere ayrıştırılmadıkları için ancak biyolojik, kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle daha az toksik formlara dönüştürülebilir. Besin zinciri yoluyla vücuda alınan ağır metaller, yeterince metabolize edilemedikleri için vücutta birikerek sitotoksik ve mutajenik etki gösterirler [18]. Bu nedenle yüksek miktarda ağır metallere maruz kalmak akut zehirlenme, kardiyovasküler ve nörolojik hastalıklar ve kanser gibi kronik hastalıklara neden olacağından canlı sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [19]. Dünya sağlık örgütü tarafından, toksik ağır metallerin içme suları ve atık sulara bulunmasına izin verilen maksimum sınır değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir [20, 21]. Endüstride çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan metaller, gerekli önlemlerin alınmadığı durumlarda, atık sularla çevreye yayılarak doğada akümülyasyona uğramaktadırlar. Ayrıca besin zinciri boyunca insan vücudunda birikerek çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan sanayi atıklarının, prosedürlere uygun olarak arıtımı yapılmadan göl, nehir, deniz ve okyanus gibi ortamlara verilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar ve çevresi için oldukça zararlı etkiler yaratmaktadır [22].

**Çizelge 1. Ağır metallerin izin verilen sınırları ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri [20, 21]**

Kirleticiler	İçme suyunda	Atık sularda	Toksik etkileri
Bakır	<2 mg/L	1 mg/L	Gastrointestinal etkiler Wilson hastalığı geninin taşıyıcıları Bakır homeostazının metabolik bozukluğu
Çinko	<3 mg/L	2-5 mg/L	Cilt tahrişleri Anemi Bulantı/kusma
Manganez	<0,12 mg/L	< 0,2 mg/L	İnhalasyon (soluk alma) maruziyetini takiben nörolojik etkiler Psikolojik belirtiler (sinirlilik, duygusal kararsızlık)
Arsenik	<0,01 mg/L	n/a	Hiper ve hipopigmentasyon Periferik nöropati Cilt kanseri Mesane ve akciğer kanseri Periferik vasküler hastalık
Kadmiyum	0,003-0,005 mg/ L	0,003 mg/L	Solunum yolu ile kanserojen Böbreklerde birikim nedeniyle böbrek sorunu
Krom	<0,05 mg/L	0,05 mg/L	Cr(VI)'nın kanserojen etkisi Karaciğer, böbrek, mide ve bağırsaklara zarar verme Ciltte alerjik reaksiyonlara yol açma
Kurşun	<0,01 mg/L	0,01 mg/L	İskelette birikir ve kemik sorunları yaratma Merkezi ve periferik sinir sistemlerini olumsuz etkileme.
Cıva	0,006 mg/L	0,05 mg/L	Ağızdan yutulması gastrointestinalde problem yaratma Böbrek hasarı ve bazı iyi huylu tümörlerin insidansını (oluş sıklığını) artırma
Nikel	0,02-0,07 mg/L	0,02 mg/L	Sinirlilik, bulantı, kusma, uyku güçlüğü

Bir maddenin olumlu ya da olumsuz etki göstermesi, çevrede ve /veya canlı vücudunda bulunuş miktarı ile ilişkilidir. Bilindiği üzere zehir ile panzehir arasındaki en belirgin fark derişimleridir. Yaşamın sürdürülebilmesi için gerekli olan metallerin derişimleri eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlamaktadır. Fe, Cu, Zn, Ni, Se gibi vitamin ve hormonların yapısına katılan bazı metaller izin verilen sınır değerinin üzerinde toksik etki gösterebilmektedirler [13, 19, 23, 24]. Ağır metaller canlının türüne, beslenmesine, sağlık durumuna, genetik yapısına, metal iyonunun yapısına, kimyasal özelliklerine, maruz kalma şekline ve konsantrasyonuna bağlı olarak toksik etki göstermektedir [25,26]. Hücre içi metabolik süreçlerde DNA ve mitokondri hasarı, oksidatif protein yıkımı, astım, romatizma, alerji, depresyon, Alzheimer ve Parkinson hastalığı gibi birtakım bozukluklara neden olarak vücutta toksik etki oluşturmaktadırlar [13, 23].

Endüstriyel proses ve ürünlerde ağır metal kullanımının kontrolsüz şekilde artış göstermesi bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken, diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Su yollarına endüstriyel atık su ve kanalizasyon deşarjı, su yaşamında önemli bir metal kirliliği kaynağı olarak tanımlanmıştır [27]. Bu durum canlıların ağır metal ile temasını kaçınılmaz hâle getirmektedir [18]. Bu nedenle, dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altında tutulabilmesi için zaruri önlemlerin alınması ve var olan yöntemlerin modernize edilmesi gerekmektedir.

### 3. AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ

Metal iyonlarının atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması günümüzde çok önemli bir problemdir. Çevre ve canlı sağlığı açısından tehlike oluşturan kirleticilerin atık sudaki kontrol edilemeyen deşarjını düzenlemek için; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökelme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir [28, 29]. Kirleticilerin uzaklaştırılması için en uygulanabilir yöntemin belirlenmesinde eklenen kimyasallar, adsorbanlar, başlangıç konsantrasyon, pH değeri ve diğer çalışma koşulları gibi parametreler oldukça önemlidir [14]. Çizelge 2’de ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj-dezavantajları gösterilmektedir [30].

*Çizelge 2. Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj-dezavantajları [30]*

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Kullanımı kolay Maliyeti düşük	Yüksek derişimlerde ayrılma güçlüğü Performans etkinliğinin yetersizliği Toksik çamur üretimi
Elektrokimyasal Yöntemler	Metalik giderimi yüksek	Maliyeti yüksek malzeme (elektrot) kullanımı Yalnızca yüksek derişimlerde verimlilik
Ters Osmoz	Kullanımı kolay Maliyeti düşük	Yüksek basınçlı sistemler
İyon Değişimi	Metal giderim etkinliği yüksek Saf atık geri kazanımı	Partiküllere karşı hassas olma Yüksek maliyetli reçine
Buharlaştırma	Saf atık kazanımı	Yüksek enerji ihtiyacı Yüksek maliyet gereksinimi Toksik çamur üretimi
Membran	Saf atık kazanımı	Yüksek basınçlı sistemler Membran boyutu Uygulanabilirliği için yüksek maliyetlere ihtiyaç duyulması
Adsorpsiyon	Ucuz Etkin kullanılabilirlik Kirleticilerin gideriminde uygulanabilirlik	Bütün metallerde uygulanabilirlik Düşük derişimlerde etkin olma

#### 3.1. Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Atık sudaki iyonik bileşenleri uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem; çökeltici maddelerin eklenmesiyle, çözünür bileşimi çözünmez bir forma dönüştüren kimyasal bir reaksiyonla sonuçlanır. Çoğu metal uygun çökelme pH’ında hidroksit olarak çökeltilir, ancak sülfür ve karbonat çökeltmesi gibi diğer yöntemler de yaygın olarak kullanılmaktadır [31]. BrbootI ve ark., (2011) Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II)’nin giderilmesi için kireç (CaO) and kostik soda (NaOH) yerine magnezyum oksit (MgO) kullanımının etkinliğini araştırmışlardır. Çöktürücü ajan olarak MgO kullandıklarında; çamurun taneli, yoğun, kolayca çökebilir ve suyu alınmış durumda olduğunu, CaO kullandıkları durumunda ise düşük çökelme hızı ve susuzlaştırma zorluğu gözlemlendiğini bildirmişlerdir [32]. Bir başka çalışmada, asitli toprak tuzlu su sızıntı suyundan ağır metallerin uzaklaştırılması için kimyasal çökeltme yöntemi uygulanmıştır. Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılarak yapılan kimyasal çökeltme işleminin Cr, Cu, Ni ve Zn metallerini azaltmada etkili olduğu ancak Cd ve Pb’yi azaltmadığı tespit edilmiştir [33]. Kimyasal çöktürme tekniği, basit ve kolay çalıştırılabilir ekipman gerektiren en ucuz teknolojilerden biri olarak

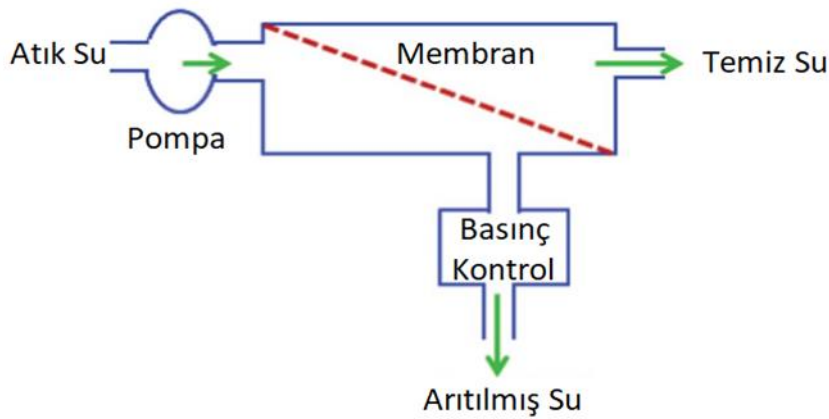
görünse de yöntemin büyük miktarda toksik çamur üretmesi olumsuz sorunlar teşkil etmektedir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu metallerin uzaklaştırılması için de yetersiz kalmaktadır [21].

### 3.2. Elektrokimyasal Yöntem

Su ortamına uygun elektrotlar ile verilen elektrik akımı sayesinde gerçekleşen bir arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrotlar ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasında yer alan ara yüzeye transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör; bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük, reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olmakta, anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırmaktadır. Oksidasyon durumundaki değişimler, türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine neden olmaktadır. Elektrokimyasal arıtım, suyun iletkenliğine, akım yoğunluğuna, elektrot tipine ve yüzey alanına bağlı olarak etkinlik göstermektedir. Alüminyum ( $Al^{3+}$ ) ve demir ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) elektrotları elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde en yaygın kullanılan elektrotlardır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri; ağır metal, yağ, organik madde, nitrat, fenol kirliliğinin gideriminde ve içme suyu ile evsel atık suların arıtımı gibi pek çok alanda uygulanmaktadır [34]. Metal seçiciliği, ek kimyasal gereksinim ihtiyacı olmaması, yüksek giderim verimliliği ile hızlı ve kontrollü çalışma, daha düşük seviyede üretilen çamur gibi özelliklerden dolayı avantajlar sağlamaktadır. Ancak pH'a duyarlı süreç, yüksek maliyetli elektrot gereksinimi ve bunu izleyen artan elektrik maliyeti, sadece yüksek derişimlerde etkin olması ve tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığı bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır [21, 35, 36].

### 3.3. Ters Osmoz

Oldukça hassas membran filtrasyon yöntemidir. Genellikle endüstriyel atık suların arıtımında, çözülmüş organik ve inorganik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla uygulanan yüksek basınçlı bir sistemlerdir. Filtrasyonu sağlamak için selüloz, polieter ve poliamid gibi çeşitli membranlar kullanılır. Bu süreçte serbest enerji başta olmak üzere, basınç, pH ve çalışma süresi oldukça önemli parametrelerdir [37]. Şekil 1'de basit ters osmoz sistemi ile su arıtımı gösterilmektedir. Ters osmoz sisteminde su, membranda yer alan gözeneklerden yüksek basınçla geçmeye zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganik moleküller gözeneklerden geçebilirken, su içerisinde yer alan maddelerin birçoğu gözeneklerden geçemediği için konsantrasyonlu su olarak dışarı atılmaktadır. Bu işlem ile yüksek kaliteli ve istenilen miktarda su elde edilmektedir [38].



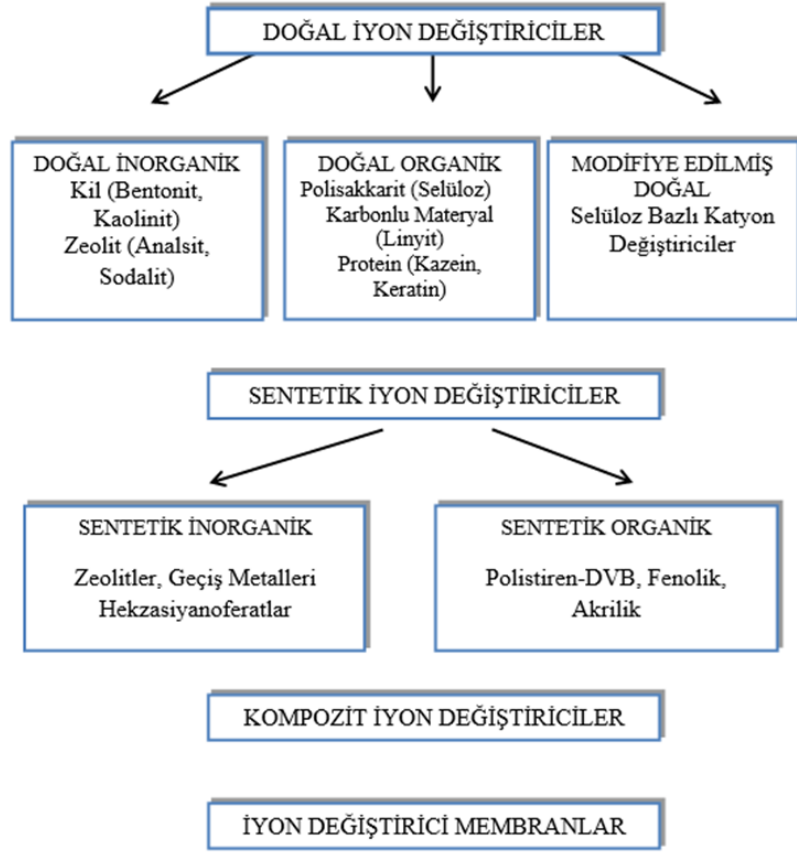
Şekil 1. Ters osmozun temel tasarımı [38]

### 3.4. İyon Değişirme Yöntemi

Çeşitli modern iyon değiştiriciler ve elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı yüzeye bağlı hâlde bulunan iyonların, atık suda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesini sağlayan, teknolojik açıdan basit ve etkili bir yöntemdir. Dış çözültideki hareketli iyonların, katı matrisin içerdiği fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı iyonlarla yer değiştirmesi durumuna iyon değiştirme denir. Bu yöntem, nispeten büyük hacmi yönetirken milyarda bir parça (ppb) seviyelerini uzaklaştırabilmektedir. Ayrıca hem katyonların hem de anyonların gideriminde oldukça etkilidir [21]. Fonksiyonel gruplar negatif yüklü olduğunda değişim katyonlarla, pozitif yüklü olduğunda ise anyonlarla gerçekleşmektedir. İyon değişim dengesi; iyon değişim izotermi, ayırma faktörü, seçicilik katsayısı, termodinamik denge sabiti ve dağılım katsayısını içermektedir. Seçicilik katsayısı sabit bir değer değildir ve deneysel koşulların durumuna göre (Örneğin; derişim, sıcaklık ve diğer iyonların varlığı) değişim gösterebilmektedir. Fiziksel parametreler ve fonksiyonel grupların derişiminde oluşan değişiklikler ise dağılım katsayısı üzerinde oldukça etkilidir. İyon değiştiriciler, elektrolit çözülti ile temas ettiklerinde çözünmüş iyonlar, iyon değişim ortamının hem yüzeyinde hem de gözeneklerinde konsantre olmaktadır. Zayıf elektrolit ya da elektrolit olmayan bir çözültide, iyon değiştiriciler tarafından sorpsiyon, iyonik olmayan adsorbana benzerlik göstermektedir. Kuvvetli elektrolit bir çözültide ise, iyon değişim ortamında sabit iyonik gruplar ve çözültideki iyonlar arasında, elektrostatik etkileşim nedeniyle bir sorpsiyon dengesi oluşmaktadır. Sorpsiyon dengesi, genellikle sorpsiyon izoterm eğrileri ile sunulmaktadır [39, 40].

İyon değişimi, düşük enerji içeriği gerektiren bir prosestir. Bu nedenle organik ve inorganik maddelerin düşük derişimlerinin (250 mg/L'e kadar) uzaklaştırılmasında etkin olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi, içme ve endüstriyel atık suların arıtılması, suların yumuşatılması ve deiyonizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevre ve sağlık açısından toksik olan kromun endüstriyel atık sulardan gideriminde kullanılan bir yöntem olmasının yanı sıra, iyon değiştirici reçinelerdeki yağ, gres, silika, organik madde birikimi ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilikten dolayı fazla tercih edilmemektedir [38]. Bu yöntemin dezavantajı; değişim matrisinin atıktaki organik ve diğer katılar tarafından kolayca kirlenmesi nedeniyle konsantre metal çözültisi kullanılması durumunda etkili olamamasıdır [41].

İyon değiştiriciler, katyon ve anyon değiştiriciler olarak iki tiptir. İyon değişim prosesleri için farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip doğal veya sentetik formlarda bulunan çeşitli materyaller kullanılmaktadır. İnorganik materyaller, genellikle çok yüksek kimyasal dekontaminasyonun gerek duyulmadığı sıvı atık akışı işlemleri için kullanılmaktadır. İnorganik iyon değişim ortamı; kontamine olmuş sıvıların belli devridaim amaçları veya sıvıdaki ağır metal derişim düzeyinin, yeniden sınıflandırılmasına izin verecek şekilde saflaştırıldığı sistemlerde yaygın olarak kullanılması buna örnek olarak verilebilir. Yüksek derecede seçici inorganik materyaller, rekabet eden iyonların çok yüksek derişimde bulunduğu durumlarda dahi iyon değişimini mümkün kılmaktadır. Ağır metallerin sıvı atıklardan uzaklaştırılmasında, bertaraf etme maliyetlerini asgari düzeye indirmek için, ikincil atık hacmini uygun bir şekilde azaltmak ve nihai depolama koşulları oldukça önemlidir. Pratik saha uygulamaları, boşaltımdaki düzenlemeleri daha sınırlayıcı olmaya zorladığından, yüksek derecede seçici inorganik iyon değiştiriciler bu tür problemlerin çözümünde önemli bir rol oynamaktadırlar. Kimyasal kararlılık, özellikle de düşük çözünürlük inorganik iyon değiştirici materyallerin kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. Örneğin; zeolitlerin çoğu, asidik ve alkali ortamların her ikisinde de çözünebilir olduğundan, yalnızca sınırlı bir pH aralığında (pH 4-9) etkin olmaktadır [39]. İyon değişimi sürecinde kullanılacak iyon değiştiricilerin kimyasal, fiziksel ve ısıl kararlılık, kontrollü ve etkin değişim kapasitesi, homojenlik, hidrofilik yapı, hızlı iyon değişim özellikte olmalarının yanı sıra, maliyetinin de makul seviyelerde olması oldukça önemlidir. En sık kullanılan iyon değiştiriciler arasında sodyum silikatlar, zeolitler, polistiren sülfonik asit, akrilik ve meta-akrilik reçineler yer almaktadır [38, 40]. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler Şekil 2'de sınıflandırılmıştır. İyon değişim prosesi, kesikli (batch), kolon ve membran olmak üzere çeşitli şekillerde uygulanabilmektedir. Çizelge 3'te iyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır [39].



Şekil 2. Atık yönetiminde kullanılan iyon değiştiriciler [39]

Çizelge 3. İyon değişim tekniklerinin avantaj ve dezavantajları [39]

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kesikli	İmalat ve işlem kolaylığı Küçük ölçekte uygulamalar için uygun Çok çeşitli iyon değişim ortamları kullanılabilir Özel işleme sorunlarına kolay uyumlu Granüler materyale gerek duyulmaz	Manuel işlem geniş atık hacimleriyle çalışmada yavaş Katı/sıvı ayırımı gerektirir Sadece atmosferik basınçta ve ortam sıcaklığında çalışılır
Kolon	İşlem kolaylığı Çok çeşitli ortamlar için uygun Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılabilir Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkün	Geniş ekipman maliyeti Rejenerasyonun ekstra ekipman gerektirmesi Bazı inorganik iyon değiştiricilerin borulardan taşınma zorluğu Ön filtre işlemi gerektirmesi Granüler materyal gerektirmesi
Membran	Hem atık işleme hem de akışkan deriştirme tekniği olarak kullanılabilir Ön filtre işlemi gerekli değildir Granüler materyale gerek duyulmaz Yüksek dekontaminasyon faktörleri mümkündür	Geniş ölçekte işlem için ekipman maliyeti yüksektir

### 3.4.1. Kesikli yöntem

Hem inorganik hem de organik ortamlar için uygulanabilirliği en kolay ve basit olan yöntemdir. Genellikle küçük ölçekteki uygulamalar için kullanıldığından karmaşık donanımlara gerek duyulmamaktadır. Bu işlem iyon değişim parametrelerini (iyon değişim kinetiği, kapasite tayini, en uygun reçine miktarının bulunması) incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Sıvı atık uygun bir kapta belli bir miktar iyon değiştirici ile karıştırılır. Gerekli iyon değiştirici miktarı ve değişim hızı Eşitlik (1)'de belirtilen denklem yardımı ile hesaplanır

$$K_d = (D_f - 1) \times (V/m) \quad (1)$$

$K_d$ : Ölçülen dağılım katsayısı

$D_f$ : Dekontaminasyon faktörü

$V$ : Saflaştırılacak sıvı hacmi

$m$ : İstenen dekontaminasyon faktörüne ulaşmak için gerekli iyon değişim miktarı.

Karışımın dengeye gelmesi için belirli bir süre karıştırılması gerekir ya da karıştırmadan bir süre bekletilir. Bu süre sonunda iyon değiştirici ortamın süzme, santrifüjleme gibi ayırma teknikleri ile sıvıdan ayrılması sağlanır [39].

### 3.4.2. Kolon yöntem

Sistem, çözeltinin belirli bir akış hızı ile kolon boyunca akmasını sağlayan giriş, çıkış ve akış dağıtımının yanı sıra, iyon değiştirici ortamının dışarıya kaçmaması için iç ve dış tutma elekleri gibi düzeneklerden oluşmaktadır. Ayrıca, işlevini yitirmiş iyon değiştiricilerin yenileri ile değiştirilmesini sağlamak amacıyla, tutma eleksiz ikinci bir boşaltma ve doldurma devresi bulunmaktadır. Kolonlarda genellikle küresel tip iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. Kolonlar, sistem gereksinimini karşılamak için, farklı boyutta çeşitli malzemelerden üretilebilmektedir. İyon değiştirici kolonlar için tipik çalışma koşulları Çizelge 4'te verilmiştir. Kolon sistemleri, tek yataklı (katyon ve anyonlar için ayrı kolonlar) veya karışık yataklı sistemler (katyon ve anyon ortamı belirli bir oranda, genellikle eşit oranlarda karıştırılmış kolon) olarak sınıflandırılmaktadır. Çoğunlukla daha az donanım gerektirmeleri ve basit olmaları nedeniyle karışık yataklı sistemler tercih edilmektedir [39].

*Çizelge 4. İyon değişim kolonları için işlem koşulları [39]*

	<b>İnorganik Ortam</b>	<b>Organik Küre Reçine</b>	<b>Organik Toz Reçine</b>
Partikül boyutu ( $\mu\text{m}$ )	250 – 3000	500 – 2000	5 – 150
Partikül yoğunluğu (kg/L)	0,5 – 1,8	0,6 – 0,8	1,1 – 1,2
Drenaj sonrası su içeriği (%)	40 – 80	40 – 60	50 – 80
İyon değişim tipi	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon	Anyon veya katyon
pH	1 – 13	1 – 14	1 – 14
Dekontaminasyon Faktörü	100 – 1000	10 – 1000	10 – 1000

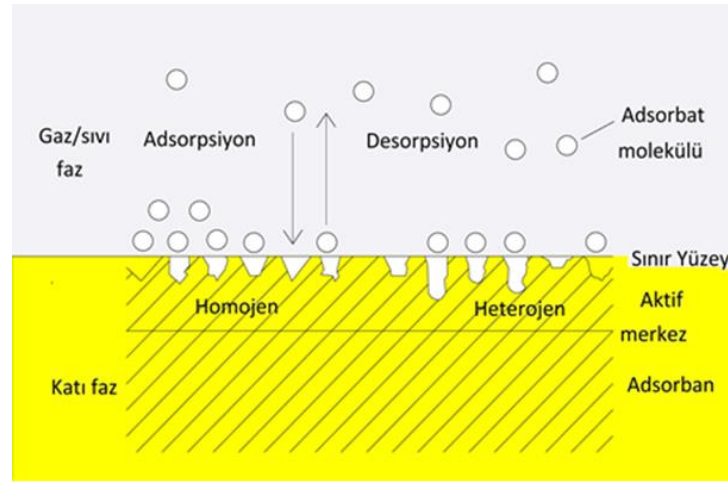
### 3.4.3. Membran sistemler

Membran; çok sayıda işleme prosesinde kullanılmakta olan, atık su arıtım teknolojilerinde yaygın olarak uygulanan alternatif bir ayırma tekniğidir. Membranlar; polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilmekte ve gözenekli-gözeneksiz, simetrik-asimetrik veya kompozit formda olabilmektedirler [42]. Membran sistemler genel olarak filtrasyon, saflaştırma, arıtma, fraksiyonlara ayırma gibi amaçlar için kullanılmaktadır. Atık sudan kromu uzaklaştırılmak için uygulanan kimyasal süreçlerle krom ortamdan tamamen uzaklaştırılmadığı gibi, tabaklama işlemi esnasında da yan ürün olarak çamur oluşumu gözlenmektedir. Üstelik bu çamurda bir miktar krom bulunmaktadır. Çamurun oksijen içeren ortamda yakılması hava kirliliği ve krom oksidasyonuna yol açtığından dolayı uygulanabilirliği söz konusu olamamaktadır. Membran filtrasyon sistemleri ile hem çamur ortadan kaldırılırken hem de kromun geri

kazanımı sağlanmaktadır. Ancak sistemin çalıştırılması için gerekli ekipman, sistem, test çalışmaları ve mühendislik hizmetlerinin yüksek maliyet oluşturması sistemin uygulanabilirliğini azaltmaktadır [43].

### 3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemleri gibi iki faz arasındaki ara yüzeyde gerçekleşebilmektedir [30]. Yüzeyde derişimi artmış olan cisme adsorplanan madde (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorban denir. İyon ya da moleküllerin katı adsorbanın sınır yüzeyinde bulunan aktif merkezlere tutunması adsorpsiyon, yüzeye tutunan adsorplanmış maddelerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3'te katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları gösterilmektedir [44]. Adsorpsiyon prosesi; düşük maliyet, kullanılabilirlik, verimlilik ve etkinlik gibi önemli avantajlar sağlaması nedeniyle atık sudan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkin bir yöntemdir. Bu teknik, düşük derişimlerde bile kirleticilerin uzaklaştırılmasında aynı derecede etkili olmaktadır. Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorplanan maddelerin cinsine ve derişimine, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşullarına (sıcaklık, pH vb.) ve adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenmektedir [14, 44, 45, 46].



Şekil 3. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [44]

#### 3.5.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvveti ile bağlar arasındaki enerjiye göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon yöntemi bulunmaktadır [47]. Fiziksel adsorpsiyon; adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında *Van der Waals* çekim kuvvetine dayanan bir bağlanma prosesidir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ oluşumu meydana gelmezken sadece *Van der Waals* çekim kuvveti ve bunun yanı sıra *dipol*, *dipol-dipol* dağılma kuvvetleri ve genellikle 50 kJ/mol'un altında olan çekim kuvvetleri gerçekleşmektedir. Adsorplanan moleküller yüzeye zayıf olarak bağlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir (<10 kcal/mol) ve sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun derecesi azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun geri dönüşümlü yapısından faydalanarak, katalizör hazırlama, hidrojen depolama ve arıtma için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir [48, 49].

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeye kimyasal bağlar oluşturarak kimyasal reaksiyona girmektedirler. Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasında etkileşim kuvveti fiziksel adsorpsiyona kıyasla daha yüksektir ve 60–450 kJ/mol aralığında değişim göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar koparak yeni bağlar oluşmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ısı kimyasal reaksiyon ısı ile kıyaslanabilir büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık artış gösterdikçe adsorpsiyonun hızı da

artış göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak kuvvetli bağ oluşumu söz konusudur ve tersinir değildir. Ayrıca aktivasyon enerjisine ve reaksiyonun ısı alıp-verme durumuna göre sıcaklığın etkisiyle artma ya da azalma meydana gelebilir. Çizelge 5'te fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması yer almaktadır [50].

**Çizelge 5. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılması [50]**

<b>Parametre</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>
Bağ Kuvveti	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözülmüş maddeler
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı hızlı / yavaş	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi Etkisi	Genellikle ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde
Tabaka	Tek Tabakalı	Tek tabakalı / Çok tabakalı
Adsorban-Adsorplanan Arasındaki Etkileşim	Kimyasal Bağ (Kovalent)	Van der Waals çekim kuvvetleri

İyonik adsorpsiyonu, negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorplanan madde iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisine dayanmaktadır. Adsorban ile farklı elektrik yüküne sahip olan iyonlardan, yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırken, ortamdaki iyonların aynı yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapına sahip olan moleküller yüzey tarafından tercih edilmektedir [44].

### 3.5.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon; adsorbanın yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, yapısal özellikleri, ortamın pH ve sıcaklık değeri, çözeltilinin hacmi gibi birçok etkene bağlı değişim göstermektedir [14]. i) *Yüzey alanı*; adsorbanın yüzey alanı ne kadar fazla olursa adsorbat miktarı da o kadar artış gösterdiğinden adsorpsiyon prosesi için yüzey alanı oldukça önemli bir parametredir. ii) *Gözenek büyüklüğü*; bir gram katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorbatın görünür hacmine oranına gözeneklilik, adsorban içindeki boşluklara da gözenek denir. Adsorbanın gözenek yarıçapı büyüklüğünün artması, adsorplanan maddenin bu gözeneklere tutunabilme ihtimalini arttırmakta, dolayısıyla daha fazla adsorpsiyon gerçekleştirebilmektedir. iii) *Molekül büyüklüğü*; adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça gözeneklere tutunma ve yüzeyde kalma şansı azalmakta bu durumda adsorplama kapasitesinde azalma gözlenmektedir. iv) *Yapısal özellikler*; adsorban aynı iki ametal (apolar) ya da farklı iki ametal (polar) atomlardan oluşabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olmaktadır. v) *Çözünürlük*; adsorpsiyon süreçlerinde çözülmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Adsorplama işlemi gerçekleşmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çünkü bu bağ ne kadar güçlü olursa adsorbatı çözeltiliden ayırmak zorlaşacak ve adsorpsiyon da o kadar zor ve az olacaktır. vi) *pH*; genel olarak maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonları bulunursa, bu iyonlar adsorbat ile adsorban yüzeyine bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Bu durumda adsorpsiyon nötral pH ortamlarına göre daha az olacaktır. Genellikle düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi protonize olduğundan, kuvvetli pozitif yük bulutu ile çevrelenmiş adsorban yüzeyine, pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu zorlaşır. Benzer durum, yüksek pH değerlerinde adsorban yüzeyinin negatif yüklü hidroksil gruplarıyla çevrelenmesinden dolayı, adsorban ve adsorplanan madde arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle birlikte pozitif yüklü metallerin adsorpsiyonu artış göstermektedir. vii) *Sıcaklık*; adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın azalmasıyla genellikle adsorplama derecesi artış göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde entalpinin değişmesi, adsorpsiyonun adsorplananın ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından ya da kristalleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [51].

#### 4. TARTIŞMA

Ağır metal iyonlarının neden olduğu kirlilik önemli çevre sorunlarının başında gelmektedir. Ayrıca ağır metal iyon toksisitesi canlılar için birçok sağlık sorununa neden olmaktadır. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının sulu sistemlerden tespitinin sağlanarak ortamdan uygun yöntemlerle uzaklaştırılması, yeraltı ve yüzey sularının kullanımının güvenli hâle getirilerek kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli giderim teknikleri uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, indirgeme, ters osmoz, diyaliz, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok teknik geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmış olmasına rağmen, çoğu teknikler pH, atık sudaki ilk ağır metal konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve diğerleri gibi kritik faktörlere bağlıdır [21]. Ağır metal iyon konsantrasyonunu canlı ve çevre sağlığı için tehlikeli oluşturmayacak seviyelere indirmek için performansı yüksek, çevre dostu, kullanımı kolay ve işletme maliyetli ucuz alternatif yeni yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar uygulanabilir. Bu derleme, ağır metallerin giderilmesi için endüstriyel atık suların arıtılması konusunda daha ileri çalışmalar için bir kaynak görevi görmektedir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Basaleh, A.A., Al-Malack, M.H., Saleh, T.A. (2019). Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 103-107.
- [2] Dissanayake G.A., Poh, L.S., Ng, W.J. (2019). Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. *Chemosphere*, 227, 533–540.
- [3] Kumar, S., Ahluwalia, A.S., Charaya, M.U. (2019). Adsorption of Orange-G dye by the dried powdered biomass of *Chlorella vulgaris* Beijerinck. *Current Science*, 11, 8-15.
- [4] Maria, J.P., Nagarajan, V., Chandiramouli, R. (2020). Benzyl Chloride and Chlorobenzene Adsorption Studies on Bismuthene Nanosheet: A DFT Study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1, 1888–1897.
- [5] Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types Review Article. *Arabian Journal of Chemistry*, 14 (4), 104-111.
- [6] Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., Şirin, K. (2014). Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 11-24.
- [7] Ganugapentaa, S., Nadimikeria, J., Chinnapolla, S. R. R. B., Lakshmana Ballaria, L., Madigaa, R., Nirmala, K. and Tella, L. P. (2018). Assessment of heavy metal pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research*, 1, 1-31.
- [8] Inoue, K.I. (2013). Heavy Metal Toxicity. *Journal of Clinical Toxicology*, 3, 1-2.
- [9] Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 4(4), 361-377.
- [10] Rizvi, A., Zaidi, A., Ameen, F., Ahmed, B., AlKahtanic, M.D.F., Khana, M.S. (2020). Heavy metal induced stress on wheat: phytotoxicity and microbiological management. *The Royal Society of Chemistry*. 10, 38379–38403.
- [11] Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. and Sutton, D. J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. National Institute of Health. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 133, 16399-16414.
- [12] Vigneri, R., Malandrino, P., Giani, F., Russo, M., Vigneri, P. (2017). Heavy metals in the volcanic environment and thyroid cancer. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 457, 73-80.
- [13] Demir, F. (2021). Ağır Metal Toksisitesinin Kanser ile İlişkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 10(1), 21-29.
- [14] Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, (4), 36-41.

- [15] Volarić, A., Svirčev, Z., Tamindžija, D., Radnović, D. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Hemjska Industrija*, 75(2), 103-115.
- [16] Pawar R.R., Bajaj H.C., Lee, S.M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions: batch and column studies. *J Ind Eng Chem.*, 34, 213–223.
- [17] Ahmadi, A., Foroutan, R., Esmaili, H., Tamjidi, S. (2020). The role of bentonite clay and bentonite clay at MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 14044-14057.
- [18] Tayang, A., Songachan, L.S. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science*, 120(6), 1013-1025.
- [19] Lim, J.T., Tan, Y.Q., Valeri, L., Lee, J., Geok, P.P., Chia S.E., Ong, C.N., Seow, W.J. (2019). Association between serum heavy metals and prostate cancer risk – A multiple metal analysis. *Environment International*, 132, 105-109.
- [20] WHO (2011). Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed., *World Health Organization (WHO)*.
- [21] Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y., Joshi, M.K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688-105697.
- [22] Samiey, B., Cheng, C.H. and Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions. *Materials*, 7(2), 673- 726.
- [23] Özboğat, G., Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*. 25(4), 502-521.
- [24] Kinuthia, G.K., Ngure, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A., Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: Community health implication. *Sci. Rep.*, 10(1), 1-13.
- [25] Balmain, A., Harris, C.C. (2000). Carcinogenesis in mouse and human cells: parallels and paradoxes. *Carcinogenesis*, 21, 371-377.
- [26] Hughes, M.F. (2006). Biomarkers of exposure: a case study with inorganic arsenic. *Environ. Health Perspect*, 114, 1790-1796.
- [27] Raj, A., Yadav, A., Rawat, A.P., Singh, A.K., Kumar, S., Pandey, A.K., Sirohi, R., Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology&Innovation*, 23, 101556.
- [28] Farnane, M., Makruhia, A., Khnifira, M., Barour, M., Elmubarki, R., Qourzal, S., Tounsadi, H., Barka, N. (2021). Zinc chloride activation of carob shells for heavy metals removal from water: statistical optimisation, characterisation and isotherm modelling. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1, 1-14.
- [29] Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., Aliyeva, J. (2021). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777.
- [30] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen Deneyisel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- [31] Tseng, C.H., Lei, C., Ying-Chu Chen, Y.C. (2018). Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan. *Journal of Cleaner Production*, 172, 819-826.
- [32] BrbootI, M.M., AbiD, B.A., Al-ShuwaikI, N.M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation, *Eng. Technol. J.*, 29, 595–612.
- [33] Meunier, N., Drogui, P., Montan´e, C., Hausler, R., Blais, J.F., Mercier, G. (2006). Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation, *J. Environ. Eng.*, 132, 545–554.
- [34] Özyonar, F., Karagözoğlu, B. (2012). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29–37.
- [35] Abdel-Raouf, M., Abdul-Raheim, A. (2017). Removal of heavy metals from industrial waste water by biomass-based materials: A review, *J. Pollut. Eff. Control*, 5, 1-13.
- [36] Doğu, İ., Yalçın, M., İleri, B., Ayyıldız, Ö. (2017). Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 1-23.
- [37] İnce, M., Kaplan-İnce, O. (2019). Heavy Metal Removal Techniques Using Response Surface Methodology: Water/Wastewater Treatment. *Toxicity of Nanomaterials*, 1, 1-15.

- [38] Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayaka, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview. *The Royal Society of Chemistry*, 2, 6380-6388.
- [39] Altaş, Y., Tel, H. (2007). Nükleer Atık Yönetiminde İyon Değişim Prosesleri Ders Notları. *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü*, İzmir, 71.
- [40] Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları. *Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.
- [41] Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S. (2013). Determination of trace metals in waste water and their removal processes. *Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, 1, 145-171.
- [42] Salt, Y., Dinçer, S. (2006). An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 4, 1-23.
- [43] Yıldız, S., Namal, O.Ö., Çekim, M. (2013). Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(1), 59-65.
- [44] Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- [45] Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- [46] Vo, T.S., Hossain, M.M., Jeong, H.M., Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7, 36-41.
- [47] Bilgin, Ö., Koç, E. (2013). Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6(1), 169-174.
- [48] Kammerer, J., Carle, R., Kammerer, D.R. (2011). Adsorption and Ion Exchange: Basic Principles and Their Application in Food Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 2-42.
- [49] Tao, J., Rappe, A.M. (2014). Physical adsorption: theory of van der Waals interactions between particles and clean surfaces. *Physical Review Letters*, 112, 101-106.
- [50] Sarıkaya, Y. (2007). *Fizikokimya* (8. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 633-634.
- [51] Taşyürek, M. (2016). Sıvı-Sıvı Ara yüzey Adsorpsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliliği ve Yeterliliği Üzerine Tarama-İnceleme. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(2), 96-112.

## Propolisin Kimyasal Bileşimi ve Biyolojik Etkileri

Beyza Merve Yıldız , Fatma Ünal\* 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06560, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Propolis ile yapılan genotoksikite/antigenotoksikite çalışmalarından elde edilen veriler derlenmiştir.
- Propolis, yüksek konsantrasyonlar hariç genotoksik etki sergilememektedir.
- Propolis, çeşitli mekanizmalarla antigenotoksik, antisitotoksik ve radyoprotektif etki göstermektedir.

### Makale Bilgileri

Geliş: 27/01/2022  
Kabul: 25/03/2022

### Anahtar Kelimeler

Propolis,  
Kimyasal bileşim,  
Biyolojik etki

### Öz

Bal arısı (*Apis mellifera* L.) tarafından bitkilerden toplanan doğal bir ürün olan propolis, %45-50 flavonoidlerden, %30-35 mum ve yağ asitlerinden, %10 esansiyel yağlardan, %5 polen ile %5 organik bileşiklerden, ayrıca bazı mineral maddelerden oluşmaktadır. İçeriği, edinildiği kaynaklara, iklime, mevsime ve bekleme süresine bağlı olarak değişmektedir. Propolis hem yararlı hem de zararlı özellikler gösteren doğal bir üründür. Propolisin antioksidan, antikanser, antibakteriyel, antiviral, antifungal, antiinflamatuar, antiülser ve radyasyona karşı koruyucu etkileri olduğu açıklanmıştır. Propolis içerdiği maddelere göre farklı alerjik komplikasyonlara, genotoksik ve antigenotoksik etkilere de sebep olabilmektedir. Bu çalışmada, propolisin kimyasal bileşimi ve önemli biyolojik etkileri derlenmiştir.

## Chemical Constituent and Biological Activities of Propolis

### Highlights

- Data from genotoxicity/antigenotoxicity studies with propolis have been compiled.
- Propolis does not exhibit genotoxic effects except at high concentrations.
- Propolis has an antigenotoxic, anti-cytotoxic and radioprotective effect through various mechanisms.

### Article Info

Received: 27/01/2022  
Accepted: 25/03/2022

### Keywords

Propolis,  
Chemical constituent,  
Biological activity

### Abstract

Propolis, a natural product collected from plants by the honey bee (*Apis mellifera* L.). It consists of 45-50% flavonoides, 30-35% wax and fatty acids, 10% essential oils, 5% pollen and 5% organic compounds and mineral substances. The content of propolis varies depending on the available resources, climate, seasonal and waiting time. Propolis is a natural product with both beneficial and harmful properties. It has been explained that propolis has antioxidant, anticancer, antibacterial, antiviral, antifungal, anti-inflammatory, antiulcer, and radioprotective effects. The effects of propolis change depending on the substances it contains and can also cause different allergic complications, genotoxic, and antigenotoxic effects. In this study, chemical constituent and substancial biological effects of propolis have been reviewed.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma Ünal, funal@gazi.edu.tr



## 1. GİRİŞ

Propolis, bal arılarının (*Apis mellifera L.*) bitkilerin dal, çiçek, meyve, tomurcuk, filiz, ağaç kabukları gibi kaynaklardan topladıkları ve arka bacaklarındaki polen sepetçikleri ile kovana taşıdıkları reçinemsî bir maddedir. Arılar bu maddeyi başlarındaki salgı bezlerinden salgılanan enzimlerle ( $\beta$ -glikosidaz) biyokimyasal değişikliğe uğratarak, bal mumu ile karıştırarak suda erimeyen yapışkan bir madde haline getirirler. Propolisin rengi, kaynaklarına ve bekleme durumuna göre farklılık gösterebilmektedir [1-3].

Propolis kelimesi Yunanca pro (savunmak) ve polis (şehir) kelimelerinden oluşmaktadır. Propolis, kovayı, yırtıcılara ve mikroorganizmalara karşı koruma (kovanın, şehrin savunulması) anlamında kullanılmaktadır [4, 5]. Propolis, kovan iç yüzeyinin kaplanması, petek kenarlarının sertleştirilip onarılması, petek gözlerinin cilalanması, kovan neminin ve ıslısının korunması, kovanda oluşan çatlakların kapatılması, kovanın dezenfekte edilmesi, kovanın bakteri, virüs gibi patojenlere karşı korunması, kovandan atılamayacak yabancı canlıların mumyalanarak kokuşmasının engellenmesi gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır [6-8].

Propolis ilk defa Yunanlılar tarafından keşfedilmiş ve antibiyotik olarak kullanılmıştır. O tarihlerden itibaren tıbbi alanlarda kullanılmaktadır. Propolisin yaralara ve ağrılara iyi geldiği anlatılmıştır. Mısırlılar tarafından hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında kullanılmıştır. Yunan ve Roma halkı ise deri apselerinin tedavisinde kullanmışlardır. Avrupa'da 12. yüzyıldan beri enfeksiyon ve cilt rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. İnkalar tarafından ilaç olarak kullanılan propolis, Londra farmakopesinde resmi ilaç olarak kendine yer edinmiştir [6, 9, 10].

### 1.1. Propolisin Kimyasal Bileşimi

Propolis, reçineden kaynaklı %45-50 flavonid, fenolik asit ve esterlerinden, %30-35 balmumundan, %10 yağ asitleri, sterol, hidrokarbon ve uzun zincirli alkollerden, %5 polenden ve %5 mineral maddeler ve diğer organik bileşiklerden oluşmaktadır (Çizelge 1) [6, 10, 11].

**Çizelge 1. Propolisin içerdiği bileşikler, bileşenler ve miktarları [6, 10, 11]**

Bileşen Sınıfı	Bileşen Grubu	Miktarı (%)
Reçineler	Flavonoidler, fenolik asit ve esterleri	45-50
Mumlar	Balmumu	30-35
Lipidler	Yağ asitleri, steroller, hidrokarbonlar ve uzun zincirli alkoller	10
Polen	Proteinler	5
Mineral maddeler ve diğer organik bileşikler	Çinko (Zn), demir (Fe), iyot (I), kalsiyum (Ca), kobalt (Co), kurşun (Pb), magnezyum (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikel (Ni), potasyum (K), sodyum (Na), benzoik asit ve esterleri, ketonlar, laktonlar, kinonlar, steroidler, A, B1, B2, B3, B5, B6, B7, C ve E vitaminleri, glikoz, fruktoz ve sakkaroz gibi şekerler	5

Propolisin, *Abies spp.* (Kökner), *Acer spp.* (Akçaağaç), *Aesculus hippocastanum* (Atkestanesi), *Alnus spp.* (Kızılağaç), *Betula spp.* (Huş), *Castanea sativa* (Kestane), *Corylus sp.* (Fındık), *Eucalyptus sp.* (Ökalyptus), *Fraxinus L.* (Dişbudak), *Pinus spp.* (Çam), *Populus spp.* (Kavak), *Prunus spp.* (Erik), *Quercus spp.* (Meşe), *Salix spp.* (Söğüt), *Tilia sp.* (Ihlamur) ve *Ulmus spp.* (Karaağaç) kaynaklı olduğu düşünülmektedir [8, 12].

Propolisin içeriğinde 300'den fazla bileşen mevcuttur. Bileşimi ise edinildiği kaynaklara, iklime, coğrafi bölgeye, mevsime ve bekleme süresine bağlı olarak değişmektedir [9, 13]. Propoliste belirlenen bileşik grupları ve sayıları Çizelge 2'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.** Propoliste bulunan bileşikler ve tanımlanan bileşik sayıları [3, 14]

Bileşikler	Bileşik Sayısı	Bileşikler	Bileşik Sayısı
Flavonoidler	38	Benzoik Asit ve Türevleri	12
Hidroksi Flavononlar	27	Asitler	8
Kalkonlar	2	Esterler	4
Alifatik Hidrokarbonlar	6	Benzaldehit Türevleri	2
Alkoller, Ketonlar, Fenoller	8	Terpen, Seskiterpen ve Türevler	7
Steroller ve Steroid Hidrokarbonlar	6	Sinamil ve Sinamik Asit türevleri	14
Heteroaromatik Bileşikler	12	Sekuterpen ve Triterpen Hidrokarbonlar	11
Şeker	7	Mineraller	22
Aminoasitler	24		

Flavonoidler, fotosentez yapan hücrelerde benzo piron türevli sekonder metabolitlerdir. Sekonder metabolitler olduğundan insanlar tarafından sentezlenemez. Bu nedenle, beslenme için gereklidir [9, 15]. Propolisin rengini veren pigmentler flavonoidlerdir. Ayrıca propolisin biyolojik etkilerinin çoğunlukla flavonoid kaynaklı olduğu bilinmektedir. Propolisteki asasetin, galangin, isorhamnetin, kaempferol, krizin, kuersetin, pinobanksin, pinocembrin, pinostrobin, ramnosit, naringenin ve ramnetin önemli flavonoidlerdir. Fenolik bileşiklerin en önemlileri benzil alkol, benzoik asit, ferulik asit, isoferulik asit, isovanilin, kafeik asit, kumarik asit, sinamik asit, sinamil alkol ve vanilindir [16]. Fenolik asitler ve flavonoidler güçlü antioksidan özellik ve yüksek biyolojik aktivite sergiler. Polifenollerin antibakteriyel, antienflamatuar, antikanserojen ve onarıcı aktiviteleri bulunmaktadır [17]. Propolisin biyolojik olarak en aktif bileşeni olan flavonoidlerin, vücutta hiç bir kalıntısı kalmayacak şekilde metabolize olduğu bilinmektedir [18].

Ham haldeki propolisin yapısındaki mum benzeri yapılar ve reçineden dolayı kullanımı kolay değildir. Propolis ekstraktının (özütünün) hazırlanmasında etanol, su, gliserol, polietilen/polipropilen glikol gibi çözücüler kullanılmaktadır. Kullanılan çözücü, propolisin biyolojik aktivitesini de etkilemektedir. Örneğin, propolisin hazırlanmasında kullanılan etanol, içeriğindeki maddelerin daha fazla çözünmesini sağlar. Bu nedenle aynı dozdaki PEE'nin (Propolisin etanol ekstraktı, EEP), PSE (Propolisin su ekstraktı, WEP)'den daha yüksek biyolojik aktiviteye sahip olması beklenmektedir [19].

Propolis, farelerde 2.000 ila 7.300 mg/kg arasında değişen LD<sub>50</sub> (%50 letal doz) ile düşük bir akut oral toksisite derecesine sahiptir. Farelerde, 90 günlük doz uygulaması sonucunda, 1.400 mg/kg vücut ağırlığı/gün dozunun gözlemlenebilir etki seviyesinin olmadığı doz (*Non-Observed Effect Level*; NOEL) olduğu bulunmuştur. İnsanlar için güvenli dozun 1,4 mg/kg vücut ağırlığı/gün (yaklaşık 70 mg/gün) olduğu hesaplanmıştır [18].

## 1.2. Propolisin İnsan Sağlığına Etkisi

Propolisin içerdiği birçok bileşen, çeşitli biyolojik ve farmakolojik etkiler göstermektedir (Çizelge 3). Yapılan laboratuvar ve klinik çalışmalar sonucunda propolisin antikanser [20], antioksidan [21, 22], antibakteriyel [22, 23], antifungal [23], antiviral [24], antiptotozoan [25], hepatokoruyucu [26], antihiperglisemik [27, 28], nöroprotektif [29, 30], immünomodülatör ve antienflamatuar [31] etkilerinin olduğu bulunmuştur.

Propolisin, kardiyovasküler hastalıklar, gastrointestinal hastalıklar, astım, solunum yolları enfeksiyonları, mide ve onikiparmak bağırsağı ülserleri, sindirim rahatsızlıkları, romatizmal hastalıklar, bağışıklık sistemi ve kanser tedavilerinde iyileştirici etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle ilaç olarak kullanılmaktadır [11, 32]. Ayrıca, propolis preparatları yara iyileşmesi, egzama ve doku rejenerasyonu üzerinde etkilidir. İkinci derece yanıklarda, kesiklerde, nörodermatit, mikrobiyal egzama ve diğer dermatolojik problemlerin tedavisinde kullanıldığı belirtilmektedir [10, 32]. Bunların yanı sıra cilt hücrelerinin çoğalması, aktivasyonu ve büyüme kapasitesinin artırılmasını sağlamaktadır [33]. Propolisin sözü edilen etkileri, immünomodülatör, antienflamatuar ve antimikrobiyal özelliklerinden kaynaklanmaktadır [33, 34].

Propolis çok işlevli özellikleri nedeniyle ağız çalkalama ve diş macunları gibi ağız sağlığı ürünlerinde de uygulanmıştır. Diş hekimliğinde çürük ve periodontal hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca ağrı kesici aktivite gösterir ve diş cerrahisinde yara iyileşmesini hızlandırmak için kullanılır [35-37]. Burun spreyi, diş macunu, sabun, yüz maskesi, krem ve şampuan olarak da kullanılmaktadır. Bu amaçla sulu propolis ekstraktı, su-etil alkol ekstraktı, propolis tozu, propolis sakızı, bal ve polen karışımı ürünler üretilmektedir [8, 34]. Yapılan çalışmalarda propolisin, merkezi sinir sistemini uyarıcı, antidepresan ve anksiyolitik (anksiyete giderici) etkilerinin de olduğu belirtilmiştir. Bu sayede anksiyete ve depresyondaki davranış bozuklukları için terapötik bir bileşik olduğu vurgulanmıştır [11, 38].

Propolis, içerdiği bileşenler dolayısıyla gıdaların kalitesini artırmak ve raf ömrünü uzatmak ve bozulmaları engellemek için kullanılmaktadır. Endüstriyel açıdan kayda değer zorluklar, propolis ekstraktlarının doğru hazırlanamaması, yiyeceğe göre konsantrasyon seçimi ve propolisin değişken kimyasal bileşimidir. Bu nedenle propolisin standardize edilmesi gerekmektedir [13, 39]

**Çizelge 3. Propoliste bulunan bileşikler ve tanımlanan etkileri [3, 14]**

Bileşen	Etki	Kaynak
Apigenin	Antibakteriyel, antiviral, antiülser	[40]
	Antikanserojen	[41]
Artepillin C	Antikanserojen, antilösemik	[10]
	Lipid peroksidaz oluşumunu önleyici, Böbrek toksisitesini azaltıcı	[42]
Asasetin	İltihaplanmayı önleyici	[10]
Benzoik Asit	Antibakteriyel	[10]
Eterik Yağlar	Antimikrobiyal, iltihaplanmayı önleyici	[10]
Ferulik Asit	Antioksidan	[43]
	Antikanserojen	[44]
	Antibakteriyel, kollajenik	[10]
Galangin	Antikanserojen, antibakteriyel, antiviral, antienflamatuar	[45]
	Antioksidan	[42]
	Antifungal	[46]
Gallik Asit	Prostat kanserini önleyici	[47]
Isoferulik Asit	<i>Staphylococcus aureus</i> gelişimini engelleyici	[10]
Kaempferol	Antioksidan, antikanserojenik, antienflamatuar, antibakteriyel, antiviral, sinirler üzerine koruyucu, antidiabetik, ağrı kesici ve antialerjik	[32, 48]
Kafeik Asit	Antibakteriyel, antiviral, antioksidan	[40]
	Antikanserojen	[49]
	Mide koruyucu	[50]
	İltihaplanmayı önleyici	[10]
Kafeik Asit Fenil Ester (CAPE)	Antioksidan	[42]
	Antikanserojen	[51]
	İmmun sistemi uyarıcı	[52]
	Antibakteriyel	[53]

Krizin	Antikanserojen	[10]
	Antialerjik	[32]
Kuersetin (Quercetin)	Antikanserojen, antibakteriyel, antiviral, antienflamatuar	[40]
Luteolin	Antienflamatuar, antialerjik, antikanserojen	[54]
	Antiviral, gastrik ülseri iyileştirici	[10]
Naringenin	Antikanserojen	[55]
	Antienflamatuar	[56]
	Antioksidan	[57]
Pinobanksin	Antimikrobiyal, antifungal	[10]
Pinocembrin	Beyindeki hasarları onarıcı, antioksidan	[58]
	Antifungal	[46]
	Bakteriostatik, antimikrobiyal, antifungal, <i>Helicobacter pylori</i> gelişimini engelleyici	[10]
p-Kumarik Asit	Antioksidan	[59]
Rutin	Antioksidan	[60]
	Hepatokoruyucu	[61]
Sinnamik Asit	Antibakteriyel	[62]
	Antikanserojen	[63]
	Antiülser	[50]

### 1.2.1. Propolisin antioksidan etkisi

Propolis ve polifenolik/flavonoid bileşenleri, canlı organizmaların savunma sisteminde bulunan süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT), glutatyon peroksidaz (GPx), glutatyon redüktaz (GR) ve glutatyon (GSH) ile ilgili enzimatik antioksidanların aktivitelerini artırmaktadır. Böylece serbest radikallerin ve reaktif oksijen türlerinin (ROT) sayıları azalmaktadır [5, 64].

Flavonoidler ve benzeri bileşikler, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ve lipid peroksiti (LOOH) bağlama yeteneği sayesinde antioksidan özellikler göstermektedir. Kuersetin, doku yenilenmesini hızlandırmaktadır ve enzimlerin aktivitesini sağlamaktadır [10]. Kafeik asit ve türevleri, ferulik asit gibi hidrosinnamik asitler ve protokateşik asit, gallik asit gibi hidrobenzoik asitler, emülsiyon ve lipid sisteminde güçlü antioksidan etkiye sahip maddelerdir. Kafeik asit fenil ester (CAPE), C ve E vitaminlerinden daha güçlü antioksidan özellik göstermektedir [2, 65].

Artepillin C, Brezilya yeşil propolisinin en potansiyel antioksidan bileşenlerinden biridir. Artepillin C'nin antioksidan aktivitesi, kimyasal yapısında bulunan fenolik hidroksil grubundan aktif radikal türlerine hidrojen transferinden kaynaklanmaktadır. Transfer olan hidrojen, serbest radikallere bağlanarak DNA dahil hücrel makromolekülleri stabilize eder [5, 29]. Artepillin C'nin DNA hasarını azalttığı bir başka olası mekanizma, karaciğerde detoksifiye edici enzimlerin üretimini uyarımadaki etkisidir [5, 66].

Polifenolik bileşik miktarı ile antioksidan aktivite orantılıdır [5]. Fabris ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada İtalya, Brezilya ve Rusya'dan toplanan propolis etanol özütü (PEE) örneklerini, propolisin antioksidan aktivitesi ile polifenolik içeriği ve miktarları arasındaki ilişkiyi bulmak için HPLC-MS/MS yöntemi ile kimyasal olarak karakterize etmişlerdir. İtalya ve Rusya'dan toplanan propolislerin benzer polifenolik bileşime ve antioksidan aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Brezilya kaynaklı propoliste ise daha düşük polifenolik bileşik ve daha düşük antioksidan aktivite tespit edilmiştir [67].

### 1.2.2. Propolisin antikanserojen etkisi

Bazı *in vivo* çalışmalar, propolisteki flavonoidlerin meme, akciğer, ağız, yemek borusu, mide, kolorektal, prostat ve cilt kanserini engellediğini göstermiştir [34, 68]. Propolisin doğrudan antikanser etkisi, kanserojen aktivasyonunu önlemesi, prooksidan enzimlerin veya sinyal iletim enzimlerinin inaktivasyonu ile kanser hücresi proliferasyonunun önlenmesi ve apoptozun uyarılmasına dayanmaktadır. Propolisin dolaylı antikanser etkisi ise serbest radikallerin atılması, antioksidan enzimlerin aktivitelerinin artırılması

ve makrofaj aktivasyonu yoluyla bağışıklık düzenleyici özellikleri ile antioksidatif özelliklerine dayanmaktadır [69, 70]. Propolisin diğer olası antikanser mekanizmaları ise immünomodülatör etkisi ile kanser/prekanseroz hücrelerin proliferasyonunu baskılama, kanser kök hücre popülasyonlarını azaltma, spesifik onkogen sinyal yollarını bloke etme, tümör mikroortamını modüle etme, antikanser tedavilerinde yardımcı veya tamamlayıcı tedavi olarak kullanılması şeklindedir [71].

Propolis, kafeik asit, kafeik asit fenetil ester (CAPE), artepilin C, kuersetin, naringenin ve galangin gibi antikanser bileşiklere sahip olması nedeniyle, tümör hücreleri üzerindeki antiproliferatif etkisinin, bu bileşenlerin sinerjik etkileşimine bağlanmaktadır [32, 72]. Propolis ve bileşiklerinin antikanserojen etkisi, propolisin antikanser ilacı olarak kullanım potansiyelini göstermektedir. Uygun dozlarda propolisin rat ve insanlarda zararlı olmaması, propolisin bu yöndeki kullanımını desteklemektedir [73].

### 1.2.3. Propolisin antimikrobiyal etkisi

Propolisin antibakteriyel, antifungal, antinematodal, antiviral ve antiprotozoal etkileri bulunmaktadır [74, 75]. Propolisin antibakteriyel özellikleri, propoliste bulunan birçok bileşiğin sinerjik aktivitesinin sonucu olabilir [17]. Propoliste bulunan galangin, kafeik asit, p-kumarik asit, apigenin, terpenoidler, esterler ve fenoller gibi bileşenler de antimikrobik aktivite göstermektedir [34, 76].

Propolisin *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Branhamella catarrhalis* ve *Bacillus cereus*'un büyümesini tamamen inhibe ettiği ve *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*'nin büyümesini kısmen inhibe ettiği bulunmuştur. Kok ve gram-pozitif bakteriler üzerinde inhibitör etkiye sahip olduğu, ancak gram-negatif bakterilere karşı sınırlı aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [68, 77]. Ayrıca, *Candida albicans* ve *Trichophyton mentagrophytes* gibi mantar türlerine karşı etkili olduğu da bildirilmiştir [32].

Propolis, üst solunum yolu ve orta kulak enfeksiyonlarına sebep olan mikroorganizmaları engelleyicidir. Ayrıca bronşitin tedavisinde propolis etanol ekstraktı (EEP) kullanılmaktadır [10]. Antibiyotiklerle beraber alımında sinerjik etki göstererek, etkiyi 10-100 kat arttırdığı düşünülmektedir [78].

Propolis ve bazı bileşenlerinin COVID-19'a karşı güçlü antiviral aktivite sergilediğine ve hastalığın semptomlarını hafiflettiğine dair güçlü kanıtlar bulunmaktadır [79, 80].

### 1.2.4. Propolisin radyoprotektif etkisi

Propolis bileşenlerinden flavonoidler, radyoprotektif etkide büyük katkı sağlamaktadır. Propolisin iyonlaştırıcı radyasyona karşı koruyucu etkisi, üretilen serbest radikallerin doğrudan atılması ve oksidatif onarım enzimlerinin aktivasyonu ile açıklanmıştır [5, 81].

Radyasyona maruz bırakılan farelere, propolis ve ilgili flavonoidlerin (kuersetin, naringenin, kafeik asit, krizin) su ve etanolde çözünür türevleri verilmiş, beyaz kan hücrelerindeki primer DNA hasar seviyesinin düştüğü ve farelerin ömürlerinin uzadığı gözlenmiştir. En etkili korumayı kuersetin sağlamıştır. Bu nedenle bu bileşikler toksik olmayan radyoprotektif olarak kabul edilmiştir [69]. Propolisin radyasyon kaynaklı genetik hasara karşı radyoprotektif etkisi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar Çizelge 4'de verilmiştir.

### 1.3. Propolisin Zararları

Propolisin işlem görmeden ve/veya bilim dışı işlemler ile kullanımını çeşitli zararlara neden olabilmektedir. Arıların doğal ortamdan propolis toplayamamaları, boya ve asfalt gibi maddeleri propolis olarak kullanmalarına yol açmaktadır. Bu durumda da propolisin kalitesi düşmekte ve tıbbi amaçla kullanımı istenmeyen etkilere neden olabilmektedir [78]. Propolisin bileşenleri insanlarda farklı alerjik komplikasyonlara ve kontakt dermatite sebep olabilmektedir [2, 33]. Alerjik komplikasyonlara neden olan bileşikler, kafeik asidin pentetil ve feniletal esterleridir. Bu nedenle propolisin kullanımından önce işlenmesi gerekmektedir. Alerji yapması halinde, propolis alımının kesilmesi bu sorunu ortadan kaldırmaktadır.

%70'lik alkol ile kullanılan propolis, toksik etkiye neden olmamakla birlikte, içeriğindeki bazı bileşikler metabolizmal rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Ayrıca fazla ve uzun süreli kullanımında böbrek, kalp, karaciğer ve akciğer hasarına sebep olabilir [8, 82].

#### 1.4. Propolis ve Bileşenleri ile Yapılan Genotoksisite ve Antigenotoksisite Çalışmaları

Genetik toksikoloji, genotoksik ajanların kalıtsal materyaller üzerindeki etkisini ve mekanizmalarını araştıran bilim dalıdır. Genotoksik ajanlar, başta kanser olmak üzere Alzheimer, Huntington, Parkinson ve ataksi gibi nörodejeneratif hastalıklar, infertilite, kardiyovasküler hastalık, erken yaşlanma ve metabolik sendromlar gibi hastalıkların başlamasında ve ilerlemesinde etkili olan, DNA ve kromozomlara zarar verebilen ajanlardır. Genotoksik ajanların neden olduğu DNA hasarını azaltan ajanlara antigenotoksik ajanlar denilmektedir. Genotoksisite ve mutajenite değerlendirmesi, insan ve hayvan sağlığını korumayı amaçlayan, uluslararası mevzuatlarla standartlaştırılan, farmasötik maddeler, tarım ilaçları, pestisitler, gıda katkı maddeleri ve kozmetikler gibi maddelerin *in vitro* ve *in vivo* şartlarda değerlendirmesini temel almaktadır. Son yıllarda en çok tercih edilen genotoksisite testleri arasında, bakteriyel mutasyon testi (AMES), somatik mutasyon ve rekombinasyon (SMART), kardeş kromatid değişimi (KKD), kromozomal anormallik (KA), mikronükleus (MN) ve comet testleri yer almaktadır. Bunların yanı sıra hücre canlılık oranlarının tespiti için 3-4,5-dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) testi, mitotik indeks (Mİ) ve laktat dehidrogenaz salınım testi (LDH) gibi sitotoksisite testleri de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu testlerin önemli bir bölümü, insanlarda genotoksik tarama ve biyoizlem çalışmaları için Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (OECD) tarafından hazırlanan ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen standart testlerdir. Her testin kendi avantajları ve dezavantajları vardır, ancak genel olarak hızlı ve basit olup, somatik ve germ hücreleri üzerindeki genotoksik ve antigenotoksik etkilerin değerlendirilmesini sağlarlar [83-88].

Propolis, propolisin farklı türevleri, etanolik ve su ekstraktları, temel bitkisel kaynağı olan *Baccharis dracunculifolia* ekstraktı, etken maddelerinden olan kafeik asit, krizin, kuersetin ve naringenin, çeşitli genotoksisite ve antigenotoksisite araştırmalarında da detaylı şekilde incelenmiştir. Bu çalışmalarda uygulanan test sistemleri ile kullanılan hücreler, dokular, konsantrasyonlar, antigenotoksisite değerlendirmesi için seçilen mutajenler ve sonuçları Çizelge 4'de özetlenmiştir.

Propolisin genotoksik ve antigenotoksik etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda, propolis örneklerinin kimyasal içerik analizleri çeşitli yöntemlerle incelenmiş ve propolisin etkilerinin, içerdiği kimyasalların çeşitlerine ve oranlarına göre değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Farklı test sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen genotoksisite çalışmalarında, düşük konsantrasyonların genotoksik etki göstermediği ancak yüksek konsantrasyonların genotoksik etki gösterebileceği görülmüştür. Propolis ve özütlerinin, çeşitli mutajenlere karşı etkilerinin incelendiği antigenotoksisite çalışmalarında bu bileşiklerin konsantrasyona bağlı olarak genotoksisiteyi inhibe edebildiği bulunmuştur. Farklı protokoller kullanılarak gerçekleştirilen testlerin sonuçları, propolis ve özütlerinin farklı mekanizmalar aracılığıyla mutasyonu inhibe edebildiğini veya azalttığını göstermektedir. Propolisin bitkisel kaynağı olan *Baccharis dracunculifolia* ile yapılan çalışmalarda ekstraktların antigenotoksik etkisi olduğu saptanmıştır (Çizelge 4).

Propolis türevlerinin, ekstraktlarının ve polifenollerin (kafeik asit, krizin, kuersetin ve naringenin) gama ışımalarının neden olduğu DNA hasarına karşı koruyucu etkisi kromozomal anormallik (KA), comet ve mikronükleus (MN) testleriyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Farklı test protokollerinde de gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları, bu bileşiklerin güçlü radyoprotektif özellikte olduklarını göstermektedir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Propolisin genotoksik ve antijenotoksik etkileri

Test Sistemi	Uygulama		Sonuçlar		Kaynaklar
	Madde	Mutajen	Genotoksisite	Antijenotoksisite	
MN ve Mİ: İnsan lenfositleri	Propolis: 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7 ve 1,0 ml	X	Doz ↑ MN ↑ Doz ↑ Mİ ↓	X	[89]
KKD: İnsan lenfositleri	Propolis: 5; 25; 50 ve 250 mg/ml	X	Doz ↑ KKD ↑	X	[90]
KA: Albino rat kemik iliği	Propolis: 200 ml/kg	AS: 5 ve 20 mg/kg	(-)	(+)	[91]
KKD: İnsan lenfositleri	Propolis: 10 µM Propolis: 5; 10 ve 20 µM + AFB <sub>1</sub>	AFB <sub>1</sub> : 5 µM	(-)	(+)	[92]
LDH: İnsan lenfositleri	Propolis: 5; 10 ve 20 µM	AFB <sub>1</sub> : 5 µM	(-)	(+)	
Comet: <i>S. cerevisiae</i> sferoplastları	Propolis: 25; 100 ve 300 µg/mL (S Tamponu ön ve eş muamele)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 10 mM	Ön muamele: 300 µg/mL (+) Eş muamele: (+)	(+)	[21]
MN: Rat karaciğeri	Propolis: 50 mg/kg	AlCl <sub>3</sub> : 34 mg/kg	(-)	(+)	[93]
MN: Rat karaciğeri	Propolis: 50 mg/kg	TCDD: 0,75 ve 8 mg/kg	(-)	(+)	[94]
MN, MTT ve LDH: Primer rat hepatositleri	Propolis: 25; 50 ve 100 µM	TCDD: 5 ve 10 µM	(-)	(+)	[95]
Comet: Primer fibroblast hücreleri	Propolis: 30; 40; 50; 60; 80; 100; 150 ve 400 µg/mL (ön, eş ve geç muamele)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 40 µM	400 µg/mL (+)	30; 40; 50; 60; 80; 100 ve 150 µg/mL (ön, eş ve geç muamele) (+)	[96]
AMES: <i>Salmonella typhimurium</i> TA98 ve TA100 (S9 +/-)	Propolis: 200; 1.000; 2.000 ve 3.000 µg/petri	NaN <sub>3</sub> : 1,25 µg/petri (TA100 - S9) 2AF: 20 µg/petri (TA100 +S9, TA98 +S9) DMC: 10 µg/petri (TA98 -S9)	(-)	DMC ve 2AF: 1000; 2000 ve 3000 µg/petri (TA98) (+)	[97]
MN: Fare kemik iliği	Propolis: 22,5; 45,0 ve 135,0 mg/kg	CP: 60,0 mg/kg	X	45,0 ve 135,0 mg/kg (+)	
KA: Fare testis hücresi	Propolis: 22,5; 45,0 ve 135,0 mg/kg	MMC: 2,0 mg/kg	X	135,0 mg/kg (+)	

Çizelge 4 (devam). Propolisin genotoksik ve antigenotoksik etkileri

Test Sistemi	Uygulama		Sonuçlar		Kaynaklar
	Madde	Mutajen	Genotoksisite	Antigenotoksisite	
AMES/Salmonella ( <i>S. typhimurium</i> TA1535, 1537) ve <i>E. coli</i> WP2 (uvrA) test sistemi	EEP: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 mg/petri	NaN <sub>3</sub> : 5 µg/petri 9-AA: 50 µg/petri MNNG: 1 µg/petri	1,0 mg/ petri (+)	(+)	[92]
MN: İnsan lenfositleri	Jabuka kökenli EEP1 ve Velika Župa kökenli EEP2: 1; 10; 50; 100; 250 ve 500 µg/ml	MMC: 0,5 µg/ml	EEP1: (-) EEP2: 250 ve 500 µg/ml (+)	EEP1: 100, 250, 500 µg/ml (+) EEP2: 10, 50, 250 ve 500 µg/ml (+)	[98]
MTT: MDA-MB-231 meme kanser hücre hattı	Jabuka kökenli EEP1 ve Velika Župa kökenli EEP2: 1; 10; 50; 100; 250 ve 500 µg/mL	MMC: 0,5 µg/ml	(-)	(+)	
KA, KKD ve Mİ: İnsan lenfositleri	EEP: 20; 40; 120; 250; 500; 750; 1000 ve 2000 2000 µg/mL	X	KA: 750; 1000; 2000 µg ml (+) KKD: 500; 1000; 2000 µg ml (+) Mİ: 1000; 2000 µg ml (+)	X	[81]
SMART: <i>Drosophila melanogaster</i>	EEP: 5; 10; 20 ve 40 mg/mL (ön ve eş muamele)	NaNO <sub>2</sub> : 50 mM NaNO <sub>3</sub> : 50 mM	(-)	(+)	[99]
AMES: <i>Salmonella typhimurium</i> TA100, TA98 ve TA102 (S9 +/)	EEP: 0,25; 0,5; 1; 2 ve 4 µg/petri	TA100; AZS: 1,25 µg/petri B[a]P: 1 µg/petri 2-AA: 0,125 µg/petri TA98 NPD: 5 µg/petri AFB <sub>1</sub> : 0,5 µg/petri B[a]P: 1 µg/petri 2-AA: 0,125 µg/petri TA102 DAU: 1,5 µg/petri AAF: 10 µg/petri B[a]P:1 µg/petri	(-)	TA100 B[a]P: (+) 2-AA: 2 ve 4 µg/petri (+) TA98 AFB <sub>1</sub> : (+) B[a]P: (+) 2-AA; 4 µg/petri (+) TA102 DAU: (+)	[100]
AMES: <i>Salmonella typhimurium</i> suşları	EEBG: 50; 100; 200 ve 400 µg/petri ( <i>S. typhimurium</i> TA98)	X	(-)	X	[101]
	EEBG: 10; 20; 40 ve 80 µg/petri ( <i>S. typhimurium</i> suşları)	4-NO: 1 µg/petri. 1-NP: 200 µg/petri	(-)	(+)	
	EEBG: 4; 8; 10; 16; 20; 40 ve 80 µg/petri ( <i>S. typhimurium</i> suşları; S9 +)	IQ: 1 µg/petri B[a]P:3 µg/petri	X	(+)	
	EEBG: 100; 200; 300 ve 400 µg ( <i>S. typhimurium</i> suşları)	EROD ve ECD: 20; 40; 60; 80 ve 100 µg	X	(+)	

Çizelge 4 (devam). Propolisin genotoksik ve antijenotoksik etkileri

Test Sistemi	Uygulama		Sonuçlar		Kaynaklar
	Madde	Mutajen	Genotoksisite	Antijenotoksisite	
KA ve Mİ: Fare kemik iliği	WSDP: 8,4 mg/kg WEBP: 140 mg/kg	CDDP: 2,8 mg/kg	(-)	(+)	[102]
MN: V79 Hücre kültürü ve İsviçre fareleri kemik iliği	PWE: 6,25; 12,5 ve 25,0 µg/mL (V79 hücre kültürü) 7; 14 ve 21 mg/kg vücut ağırlığı (İsviçre fareleri kemik iliği)	X	(-)	X	[103]
Comet: Wistar ratları anormal kriptomatik (ACF)	AEP: %0,01; %0,03; %0,1 ve %0,3 (12; 34; 108 ve 336 mg/kg)	DMH: 40 mg/kg vücut ağırlığı	%0,3 (+)	%0,01; %0,03 ve %0,3 (+)	[104]
Tripın blue canlılık testi	Türk propolis ekstraktı: 25; 50; 75 ve 100 µg/mL	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 40 µM	X	(+)	[105]
Comet: Sünnet derisi fibroblast hücreleri	Türk propolis ekstraktı: 50 µg/mL (ön, eş ve geç muamele)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 40 µM	X	(+)	
KA ve Mİ: Çin hamster yumurtalık (CHO) hücreleri	Brezilya yeşil propolis ekstraktı: %1,2; %2,4 ve %3,6 (3 ve 20 saat)	X	Mİ: %3,6 (20 saat) (+)	X	[106]
MN: Wistar rat periferik kan hücreleri	Brezilya yeşil propolis ekstraktı: %1,2; %2,4 ve %3,6 (Akut, subakut, ve subkronik)	X	(-)	X	
Comet: Fare periferik kanı	Brezilya yeşil propolis: 1.000, 1.500 ve 2.000 mg/kg (4 ve 24 saat)	X	4 saat: (+) 24 saat: 1500 ve 2000 mg/kg (+)	X	[107]
MN: Fare periferik kanı	Brezilya yeşil propolis: 1000, 1.500 ve 2.000 mg/kg (48 ve 72 saat)	X	48 saat: 1500 ve 2000 mg/kg (+) 72 Saat: (+)	X	
KA ve Mİ: Çin hamsteri yumurtalık (CHO) hücreleri	Yeşil propolis ekstraktı: 12,5; 25; 50 ve 100 µg/mL	DXR: 0,5 µg/mL	100 µg/mL (+)	12,5 µg/mL (+)	[42]
SMART: <i>Drosophila melanogaster</i>	WEP: 12,5; 25 ve 50 mg/mL	DXR: 0,125 mg/mL	(-)	(+)	[108]
KA, MN ve Mİ (Allium testi): <i>Allium cepa</i>	EEGP: 0,06 µL/mL <i>Baccharis dracunculifolia</i> etanolik ekstraktı: 0,30 µL/mL	MMS	(-)	(+)	[109]
Comet ve MN: Rat hepatoma hücre hattı (HTC)	EEGP ve <i>Baccharis dracunculifolia</i> etanolik ekstraktı: Ön inkübasyon ve eş zamanlı	MMS	(-)	(+)	[110]

Çizelge 4 (devam). Propolisin genotoksik ve antigenotoksik etkileri

Test Sistemi	Uygulama		Sonuçlar		Kaynaklar
	Madde	Mutajen	Genotoksisite	Antigenotoksisite	
SMART: <i>Drosophila melanogaster</i>	Yeşil ve kahverengi propolis: 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 ve 7,5 mg/mL	X	(-)	X	[111]
KA ve MN: Rat kemik iliği ve lökosit	Yeşil propolis: 150 mg/kg (ön ve eş muamele); 300 mg/kg (geç muamele)	BBN	(-)	(+)	[112]
KA: İnsan lenfositleri	Propolisin etanolik ekstraktı (EEP): 20, 40, 120, 250, 500, 750, 1.000 ve 2.000 µg/mL	2 Gy	(-)	120, 250, 500, 750, 1000 ve 2.000 µg/mL <sup>-1</sup> (+)	[81]
Comet: İnsan spermatozoa	Chilean propolis: 6; 12 ve 25 µg/mL	B[a]P: 500 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 500 µM FeSO <sub>4</sub> (2,7 mM) + ADP (1,8 mM) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,1 mM) kombinasyonu	X	(+)	[113]
Comet: Fare lökosit	Propolisin etanolik ekstraktı (EEP): 100 mg/kg (ön, eş ve geç muamele) Kuersetin: 100 mg/kg (ön, eş ve geç muamele)	<sup>60</sup> Co: 9 Gy	(-)	(+)	[114]
Comet, KA ve MN: İnsan beyaz kan hücreleri	EEP: 100 µg/ml (Comet: ön ve eş muamele) Kuersetin: 50 µM (Comet: ön ve eş muamele)	4Gy	(-)	(+)	[115]
Comet: Fare lökosit	EEP: 100 mg/kg (ön ve geç muamele) Kuersetin: 100 mg/kg <sup>-1</sup> (ön ve geç muamele)	<sup>60</sup> Co; 4 Gy	(-)	(+)	[116]
MN: Çin hamsteri yumurtalık hücreleri (CHO-K1)	AF-08: 5; 10; 15 ve 30 (1 Gy) µg/mL 50 ve 100 (1, 2 ve 4 Gy) µg/mL	<sup>60</sup> Co; 1; 2 ve 4 Gy	(-)	1 Gy; 30 µg/mL (+)	[117]
KA, MN ve comet: İnsan beyaz kan hücreleri	WSDP: 100 mg/kg (ön muamele) Kafeik asit: 50 µM (ön muamele) Krizin: 50 µM (ön muamele) Naringenin: 50 µM (ön muamele)	<sup>60</sup> Co: 4 Gy	(-)	(+)	[118]
Comet: Sünnet derisi fibroblast hücreleri	Türk propolisi: 100; 200 ve 300 µg/mL (15 ve 30 dakika ön muamele)	<sup>60</sup> Co: 3 Gy	X	(+)	[119]

**KISALTMALAR:** 1-NP: 1-Nitropyrene (1-Nitropiren), 2-AA: 2-Anthramine, 2AF (AAF): 2-Aminofluorene, 4-NO: 4-Nitro-o-phenylenediamine, <sup>60</sup>Co: Radyoaktif kobalt izotopu, 9-AA: 9-Aminoacridine, ADP: Adenosine-5'-diphosphate, AEP: yeşil propolis sulu ekstraktı, AF-08: Brezilya propolisi etanolik ekstraktı, AFB1: Aflatoksin B1, AlCl<sub>3</sub>: Alüminyum klorür, AS: Alüminyum silikat, AZS: Sodyum azide, B[a]P: Benzo[a]piren, BBN: N-bütül-N-(4-hidroksibutil) nitrozamin, CDDP: Sisplatin, CP: Siklofosamid, DMC (DAU): Daunorubicin, DMH: 1,2-Dimetilhidrazin, DXR: Doksorubisin, ECD: 7-Ethoxycoumarin-O-deethylase, EEBG: Propolisin etanol özütleri, EEGP: Brezilya yeşil propolisi etanolik ekstraktı, EEP: Propolisin etanolik ekstraktı, EROD: 7-Ethoxyresoru@n O-deethylase, FeSO<sub>4</sub>: Demir II sülfat, Gy: Gama ışını birimi (Gray), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Hidrojen peroksit, IQ: 2-amino-3-methylimidazo[4,5-f] quinine, KA: Kromozomal anormallik testi, KKD: Kardeş kromatid değişim testi, LDH: Laktat dehidrogenaz salınım testi, MÍ: Mitotik indeks, MMC: Mitomisin-C, MMS: Metil metanesülfonat, MN: Mikroökleus testi, MNNG: N-methyl-N'nitro-N-nitrosoguanidine, MTT: 3-4,5-dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromür testi, NaN<sub>3</sub>: Sodyum azotür, NaNO<sub>2</sub>: Sodyum nitrit, NaNO<sub>3</sub>: Sodyum nitrat, NPD: 4-Nitro-o-phenylenediamine, PWE: Propolis su ekstraktı, SMART: Somatik mutasyon ve rekombinasyon testi, TCDD: 2,3,7,8-Tetraklorodibenzo-p-dioksin, WEBP: Sulu arı poleni özütü, WEP: Brezilya yeşil propolisi su ekstraktı, WSDP: Propolis özütü, WSDP: Propolisin suda çözünür türevi

## 2. SONUÇ

Son yıllarda propolise artan ilgi ve çalışmalar olmasına rağmen, propolisin biyolojik aktivitelerinin mekanizması hala tam olarak bilinmemektedir. Propolisin biyolojik aktiviteleri polifenolik içeriğine atfedilmektedir ve bu bileşiklerin sayısı oldukça fazladır. Yapılan çalışmalarda bu maddelerin kimyasal yapıları ve mekanizmaları araştırılmaktadır. Ancak bu mekanizmaların açıklandığı makalelerin sayısı az olduğundan, hücrelerle etkileşimlerini açığa kavuşturmak için bu kimyasal bileşiklerle daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir [119].

Propolis, metabolik aktivasyon veya modifikasyon gerektirmeyen doğrudan etkili mutajenlere ve oluşturdukları metabolitler veya reaktif ara ürünler aracılığıyla DNA hasarına neden olan dolaylı etkili mutajenlere karşı inhibe edici özellik göstermektedir [120].

Ön ve eş zamanlı muamele protokollerinde gösterilen desmutajenik etki, propolisin ve yapısındaki biyopolifenollerin antioksidan etki sergileyerek serbest radikalleri temizleme, geçiş metallerini şelatlama ve radikal oluşumunu inhibe etme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu sayede mutajenlerin etkisi DNA ile reaksiyona girmeden önce engellenmektedir. Ek olarak propolis ve etken maddelerinin geç muamele protokolünde biyoantimutajenik etki sergiledikleri de rapor edilmiştir. Mutajenler tarafından tetiklenen DNA hasarının onarımı, bu onarımda görev yapan enzimlerin ekspresyonlarının düzenlenmesi ve DNA onarımı gerçekleşene kadar hücre döngüsünün durdurulması için kontrol noktalarının etkinleştirilmesi sağlanmaktadır [105, 110, 121-123].

Propolis ve özütlerinin aynı zamanda gama ışınmasının neden olduğu hasara karşı radyoprotektif etkiye sahip olduğu da görülmektedir. Bu mekanizma da reaktif oksijen türlerinin temizlenmesi ve DNA onarım enzimlerinin aktifleştirilmesi gibi antioksidan özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde toksik olmayan radyo koruyucular olarak kabul edilebileceği düşünülmektedir [117, 119].

Janus bileşikleri, mutajenik/kanserojenik iken şartlar değiştirildiğinde antimutajenik/ antikanserojenik etki gösterebilen bileşiklerdir. Bir doku tipi için mutajen/kanserojen olan birçok kimyasalın başka bir doku tipi üzerinde antimutajenik/antikanserojenik etkiye sahip olabileceği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir. Janus yanıtı, hücre çeşidi, hücrelerin ajana maruz kaldığı konsantrasyon ve maruz kalma süresine göre değişebilmektedir. İncelenen propolis ve özütlerinin konsantrasyona bağlı olarak hem genotoksik hem de antigenotoksik aktiviteler sergilediği gözlenmiştir. Propolisin genellikle düşük konsantrasyonlarda kimyasalların zararlı etkilerini önleyici, yüksek konsantrasyonlarda ise mutajenik etki göstermesi, onun karakteristik bir janus bileşiği olmasıyla açıklanabilir. Propoliste bulunan flavonoidler de janus bileşikleri grubunda değerlendirilmektedir. Konsantrasyonlarına göre pro-oksidan ya da serbest radikalleri temizleme özellikleriyle mutajenik veya antimutajenik etki gösterebilirler [42, 124].

Propolisin serbest radikal temizleyici, antitumöjenik, antijenotoksik ve DNA yapısının korunması gibi özelliklerinin olması onun birincil kemopreventif ajan olarak kullanımını sağlayabilir. Propolisin, besin takviyesi veya fonksiyonel bir gıda bileşeni olarak uygun konsantrasyonlarda kullanımı önerilebilir. Ancak özellikle yüksek konsantrasyonların genotoksik etki göstermesi nedeniyle kullanılan konsantrasyonun belirlenmesi oldukça önemlidir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma herhangi bir yerden destek almamıştır.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Her hangi bir kişi veya kuruluş ile çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Ghisalberti, E.L. (1979). Propolis: A review. *Bee World*, 60(2), 59-84.
- [2] Memmedov, H., Aldemir, O., and Aliyev, E. (2017). Propolisin antioksidan ve antiinflamatuvar etkisi. *Arıcılık Araştırma Dergisi*, 9(22), 56-62.
- [3] Seven, İ., Aksu, T., and Tatlı Seven, P. (2007). Propolis ve hayvan beslemede kullanımı. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 18(2), 79-84.
- [4] Bankova, V., Bertelli, D., Borba, R., Conti, B.J., da Silva Cunha, I.B., Danert, C., Eberlin, M.N., I Falcão, S., Isla, M.I., Moreno, M.I.N., Papotti, G., Popova, M., Santiago, K.B., Salas, A., Sawaya, A.C.H.F., Schwab, N.V., Sforcin, J.M., Simone-Finstrom, M., Spivak, M., Trusheva, B., Vilas-Boas, M., Wilson, M., and Zampini, C. (2016). Standard methods for *Apis mellifera* propolis research. *Journal of Apicultural Research*, 58(2), 1-49.
- [5] Capote, T.S.O., Coelho, F., Caminaga, R.M.S., Pigossi, S.C. (2017). Propolis: Relevant biological properties including DNA repair. *Avid Science*, 1, 10-11.
- [6] Albayrak, S. and Albayrak, S. (2008). Propolis: Doğal antimikrobiyal madde. *Ankara Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 37(3), 201-215.
- [7] Castaldo, S. and Capasso, F. (2002). Propolis, an old remedy used in modern medicine. *Fitoterapia*, 73(1), 1-6.
- [8] Oruç, H.H., Sorucu, A., and Aydın, L. (2014). Propolisin sağlık açısından önemi, kalitesinin belirlenmesi ve Türkiye açısından irdelenmesi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 14(1), 35-43.
- [9] Silici, S. (2015). Propolis üzerine ön klinik araştırmalar. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31(3), 185-191.
- [10] Yılmaz, L., Özcan Yılsay, T., and Akpınar Bayızit, A. (2004). Propolisin kimyasal bileşimi, biyolojik özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkisi. *Gıda ve Yem Bilimleri Teknolojisi*, 6, 34-38.
- [11] Ekici, T. and Gölgeli, A. (2021). Geleneksel ve tamamlayıcı tıpta apiterapi ve kullanım alanları. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 30(2), 200-203.
- [12] Bonvehí, J.S. and Coll, F.V. (1994). Phenolic composition of propolis from China and from South America. *Zeitschrift für Naturforschung*, 49(11-12), 712-718.
- [13] Pobiega, K., Kraśniewska, K., and Gniewosz, M. (2019). Application of propolis in antimicrobial and antioxidative protection of food quality - A review. *Trends in Food Science and Technology*, 83, 53-62.
- [14] Kumova, U., Korkmaz, A., Avcı, B.C., and Ceyran, G. (2002). Önemli bir arı ürünü: Propolis. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 2(2), 10-23.

- [15] Harborn, J.B., and Williams, C.A., (2000). Advances in Flavonoid Research Since 1992. *Phytochemistry*, 55(6), 481-504.
- [16] Kolankaya, D., Selmanoğlu, G., Sorkun, K., and Salih, B. (2002). Protective effects of Turkish propolis on alcohol-induced serum lipid changes and liver injury in male rats. *Food Chemistry*, 78(2), 213-217.
- [17] Kurek-Gorecka, A., Rzepecka-Stojko, A., Gorecki, M., Stojko, J., Sosada, M., and Swierczek-Zieba, G. (2014). Structure and antioxidant activity of polyphenols derived from propolis. *Molecules*, 19(1), 78-101.
- [18] Burdock, G.A. (1998). Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). *Food and Chemical Toxicology*, 36(4), 347-363.
- [19] Keskin, M. (2019). Ticari propolis ekstraktlarının kalite parametreleri açısından karşılaştırılması. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 19(1), 43-49.
- [20] Calhelha, R.C., Falcao, S., Queiroz, M.J., Vilas-Boas, M., and Ferreira, I.C. (2014). Cytotoxicity of Portuguese propolis: The proximity of the *in vitro* doses for tumor and normal cell lines. *BioMed Research International*, 897361.
- [21] Cruz, M., Antunes, P., Paulo, L., Ferreira, A.M., Cunha, A., Almeida-Aguiar, C., and Oliveira, R. (2016). Antioxidant and dual dose-dependent antigenotoxic and genotoxic properties of an ethanol extract of propolis. *RSC Advances*, 6(55), 49806-49816.
- [22] Mašek, T., Perin, N., Racané, L., Cindric, M., Paljetak, H.C., Peric, M., and Starcevic, K. (2018). Chemical composition, antioxidant and antibacterial activity of different extracts of poplar type propolis. *Croatica Chemica Acta*, 91(1), 81-89.
- [23] Roh, J. and Kim, K.-R. (2018). Antimicrobial activity of Korean propolis extracts on oral pathogenic microorganisms. *Journal of Dental Hygiene Science*, 18(1), 18-23.
- [24] Yildirim, A., Duran, G.G., Duran, N., Jenedi, K., Bolgul, B.S., Miraloglu, M., and Muz, M. (2016). Antiviral activity of Hatay propolis against replication of herpes simplex virus type 1 and type 2. *Medical Science Monitor: International Medical Journal of Experimental and Clinical Research*, 22, 422-430.
- [25] Nina, N., Lima, B., Feresin, G.E., Gimenez, A., Salamanca Capusiri, E., and Schmeda-Hirschmann, G. (2016). Antibacterial and leishmanicidal activity of Bolivian propolis. *Letters in Applied Microbiology*, 62(3), 290-296.
- [26] Hashem, A., Taha, N., Mandour, A., Lebda, M., Balbaa, M., and Morshedy, A. (2016). Hepatoprotective effect of silymarin and propolis in chemically induced chronic liver injury in rats. *Alexandria Journal of Veterinary Sciences*, 49(1), 53-67.
- [27] Matsui, T., Ebuchi, S., Fujise, T., Abesundara, K.J., Doi, S., Yamada, H., and Matsumoto, K. (2004). Strong antihyperglycemic effects of water-soluble fraction of Brazilian propolis and its bioactive constituent, 3, 4, 5-tri-O-caffeoylquinic acid. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 27(11), 1797-1803.
- [28] Nna, V.U., Abu Bakar, A.B., Md Lazin, M., and Mohamed, M. (2018). Antioxidant, anti-inflammatory and synergistic anti-hyperglycemic effects of Malaysian propolis and metformin in streptozotocin-induced diabetic rats. *Food and Chemical Toxicology*, 120, 305-320.
- [29] Nakajima, Y., Shimazawa, M., Mishima, S., and Hara, H. (2007). Water extract of propolis and its main constituents, caffeoylquinic acid derivatives, exert neuroprotective effects via antioxidant actions. *Life Sciences*, 80(4), 370-377.
- [30] Ni, J., Wu, Z., Meng, J., Zhu, A., Zhong, X., Wu, S., and Nakanishi, H. (2017). The neuroprotective effects of Brazilian green propolis on neurodegenerative damage in human neuronal SH-SY5Y cells. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 7984327.
- [31] Machado, J.L., Assuncao, A.K., da Silva, M.C., Dos Reis, A.S., Costa, G.C., Arruda Dde, S., Rocha, B.A., Vaz, M.M., Paes, A.M., Guerra, R.N., Berretta, A.A., and do Nascimento, F.R. (2012). Brazilian green propolis: anti-inflammatory property by an immunomodulatory activity. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 157652.
- [32] Onbaşı, D., Yuvalı Çelik, G., Kahraman, S., and Kanbur, M. (2019). Apiterapi ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 16(4), 49-56.
- [33] Sforcin, J.M. (2016). Biological properties and therapeutic applications of propolis. *Phytotherapy Research*, 30(6), 894-905.
- [34] Anjum, S.I., Ullah, A., Khan, K.A., Attaullah, M., Khan, H., Ali, H., Bashir, M.A., Tahir, M., Ansari, M.J., A., G.H., Adgaba, N., and K., D.C. (2018). Composition and functional properties of propolis (bee glue): A review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1695-1703.

- [35] Mohammadzadeh, S., Shariatpanahi, M., Hamed, M., Ahmadkhaniha, R., Samadi, N., and Ostad, S.N. (2007). Chemical composition, oral toxicity and antimicrobial activity of Iranian propolis. *Food Chemistry*, 103(4), 1097-1103.
- [36] Tekin, B. and Demirkaya, K. (2020). Natural irrigation solutions in endodontics. *Gulhane Medical Journal*, 62(3), 133-138.
- [37] Wiatrak, K., Morawiec, T., Roj, R., Mertas, A., Machorowska-Pieniazek, A., Kownacki, P., Tanasiewicz, M., Skucha-Nowak, M., Baron, S., Piekarz, T., Wrzol, M., Bogacz, M., Kasperski, J., and Niedzielska, I. (2017). Oral health of patients treated with acrylic partial dentures using a toothpaste containing bee product. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 17, 4034179753-4034179762.
- [38] Reis, J.S., Oliveira, G.B., Monteiro, M.C., Machado, C.S., Torres, Y.R., Prediger, R.D., and Maia, C.S. (2014). Antidepressant and anxiolytic-like activities of an oil extract of propolis in rats. *Phytomedicine*, 21(11), 1466-1472.
- [39] Tosi, E.A., Ré, E., Ortega, M.E., and Cazzoli, A.F. (2007). Food preservative based on propolis: Bacteriostatic activity of propolis polyphenols and flavonoids upon *Escherichia coli*. *Food Chemistry*, 104(3), 1025-1029.
- [40] Cushnie, T.T. and Lamb, A.J. (2005). Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 26(5), 343-356.
- [41] Long, X., Fan, M., Bigsby, R.M., and Nephew, K.P. (2008). Apigenin inhibits antiestrogen-resistant breast cancer cell growth through estrogen receptor- $\alpha$ -dependent and estrogen receptor- $\alpha$ -independent mechanisms. *Molecular Cancer Therapeutics*, 7(7), 2096-2108.
- [42] Tavares, D.C., Mazzaron Barcelos, G.R., Silva, L.F., Chacon Tonin, C.C., and Bastos, J.K. (2006). Propolis-induced genotoxicity and antigenotoxicity in Chinese hamster ovary cells. *Toxicology In Vitro*, 20(7), 1154-1158.
- [43] Kanski, J., Aksenova, M., Soyanova, A., and Butterfield, D.A. (2002). Ferulic acid antioxidant protection against hydroxyl and peroxy radical oxidation in synaptosomal and neuronal cell culture systems *in vitro*: Structure-activity studies. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13(5), 273-281.
- [44] Kampa, M., Alexaki, V.I., Notas, G., Nifli, A.P., Nistikaki, A., Hatzoglou, A., Bakogeorgou, E., Kouimtoglou, E., Blekas, G., Boskou, D., Gravanis, A., and Castanas, E. (2004). Antiproliferative and apoptotic effects of selective phenolic acids on T47D human breast cancer cells: potential mechanisms of action. *Breast Cancer Research*, 6(2), 63-74.
- [45] Banskota, A.H., Tezuka, Y., and Kadota, S. (2001). Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytotherapy Research*, 15(7), 561-571.
- [46] Quiroga, E.N., Sampietro, D.A., Soberon, J.R., Sgariglia, M.A., and Vattuone, M.A. (2006). Propolis from the northwest of Argentina as a source of antifungal principles. *Journal of Applied Microbiology*, 101(1), 103-110.
- [47] Raina, K., Rajamanickam, S., Deep, G., Singh, M., Agarwal, R., and Agarwal, C. (2008). Chemopreventive effects of oral gallic acid feeding on tumor growth and progression in TRAMP mice. *Molecular Cancer Therapeutics*, 7(5), 1258-1267.
- [48] Calderon-Montano, J.M., Burgos-Moron, E., Pérez-Guerrero, C., and Lopez-Lazaro, M.A. (2011). A review on the dietary flavonoid kaempferol. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 11(4), 298-344.
- [49] Chung, T.W., Moon, S.K., Chang, Y.C., Ko, J.H., Lee, Y.C., Cho, G., Kim, S.H., Kim, J.G., and Kim, C.H. (2004). Novel and therapeutic effect of caffeic acid and caffeic acid phenyl ester on hepatocarcinoma cells: complete regression of hepatoma growth and metastasis by dual mechanism. *The FASEB Journal*, 18(14), 1670-1681.
- [50] Barros, M.P., Lemos, M., Maistro, E.L., Leite, M.F., Sousa, J.P., Bastos, J.K., and Andrade, S.F. (2008). Evaluation of antiulcer activity of the main phenolic acids found in Brazilian Green Propolis. *Journal of Ethnopharmacology*, 120(3), 372-377.
- [51] Xiang, D.B., Wang, D., He, Y.J., Xie, J., Zhong, Z.Y., and Li, Z.P. (2006). Caffeic acid phenethyl ester induces growth arrest and apoptosis of colon cancer cells via the  $\beta$ -catenin/T-Cell factor signaling. *Anticancer Drugs*, 17, 753-762.
- [52] Marquez, N., Sancho, R., Macho, A., Calzado, M.A., Fiebich, B.L., and Munoz, E. (2004). Caffeic acid phenethyl ester inhibits T-cell activation by targeting both nuclear factor of activated T-cells and NF-

- kappaB transcription factors. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 308(3), 993-1001.
- [53] Velazquez, C., Navarro, M., Acosta, A., Angulo, A., Dominguez, Z., Robles, R., Robles-Zepeda, R., Lugo, E., Goycoolea, F.M., Velazquez, E.F., Astiazaran, H., and Hernandez, J. (2007). Antibacterial and free-radical scavenging activities of Sonoran propolis. *Journal of Applied Microbiology*, 103(5), 1747-1756.
- [54] Lin, Y., Shi, R., Wang, X., and Shen, H.M. (2008). Luteolin, a flavonoid with potential for cancer prevention and therapy. *Current Cancer Drug Targets*, 8(7), 634-646.
- [55] Du, G., Jin, L., Han, X., Song, Z., Zhang, H., and Liang, W. (2009). Naringenin: A potential immunomodulator for inhibiting lung fibrosis and metastasis. *Cancer Research*, 69(7), 3205-3212.
- [56] Tsai, S.J., Huang, C.S., Mong, M.C., Kam, W.Y., Huang, H.Y., and Yin, M.C. (2012). Antiinflammatory and antifibrotic effects of naringenin in diabetic mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(1), 514-521.
- [57] Chao, C.L., Weng, C.S., Chang, N.C., Lin, J.S., Kao, S.T., and Ho, F.M. (2010). Naringenin more effectively inhibits inducible nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 expression in macrophages than in microglia. *Nutrition Research*, 30(12), 858-864.
- [58] Liu, R., Gao, M., Yang, Z.H., and Du, G.H. (2008). Pinocembrin protects rat brain against oxidation and apoptosis induced by ischemia-reperfusion both *in vivo* and *in vitro*. *Brain Research*, 1216: 104-115.
- [59] Abdel-Wahab, M.H., El-Mahdy, M.A., Abd-Ellah, M.F., Helal, G.K., Khalifa, F., and Hamada, F.M.A. (2003). Influence of p-coumaric acid on doxorubicin-induced oxidative stress in rat's heart. *Pharmacological Research*, 48(5), 461-465.
- [60] Kamalakkannan, N. and Prince, P.S.M. (2006). Antihyperglycaemic and antioxidant effect of rutin, a polyphenolic flavonoid in streptozotocin-induced diabetic qistar rats. *Basic & Clinical Pharmacology and Toxicology*, 98(1), 97-103.
- [61] Janbaz, K.H., Saeed, S.A., and Gilani, A.H. (2002). Protective effect of rutin on paracetamol and CCl<sub>4</sub>-induced hepatotoxicity in rodents. *Fitoterapia*, 73(7-8), 557-563.
- [62] Sova, M. (2012). Antioxidant and antimicrobial activities of cinnamic acid derivatives. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 12(8), 749-767.
- [63] Akao, Y., Maruyama, H., Matsumoto, K., Ohguchi, K., Nishizawa, K., Sakamoto, T., Araki, Y., Mishima, S., and Nozawa, Y. (2003). Cell growth inhibitory effect of cinnamic acid derivatives from propolis on human tumor cell lines. *Biological Pharmaceutical Bulletin*, 26(7), 1057-1059.
- [64] Orsolich, N., Car, N., Lisicic, D., Benkovic, V., Knezevic, A.H., Dikic, D., and Petrik, J. (2013). Synergism between propolis and hyperthermal intraperitoneal chemotherapy with cisplatin on ehrlich ascites tumor in mice. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 102(12), 4395-4405.
- [65] Lagouri, V., Prasianaki, D., and Krysta, F. (2014). Antioxidant properties and phenolic composition of Greek propolis extracts. *International Journal of Food Properties*, 17(3), 511-522.
- [66] Shimizu, K., Das, S.K., Baba, M., Matsuura, Y., and Kanazawa, K. (2006). Dietary artemisinin C suppresses the formation of aberrant crypt foci induced by azoxymethane in mouse colon. *Cancer Letters*, 240(1), 135-142.
- [67] Fabris, S., Bertelle, M., Astafyeva, O., Gregoris, E., Zangrando, R., Gambaro, A., Lima, G.P.P., and Stevanato, R. (2013). Antioxidant properties and chemical composition relationship of European and Brazilian propolis. *Pharmacology and Pharmacy*, 4(1), 46-51.
- [68] Martinotti, S. and Ranzato, E. (2015). Propolis: A new frontier for wound healing? *Burns and Trauma*, 3(1), 3-9.
- [69] Orsolich, N., Benković, V., Horvat-Knezević, A., Kopjar, N., Kosalec, I., Bakmaz, M., Ihajevic, Z.M., Bendelja, K., and Bas, I. (2007). Assessment by survival analysis of the radioprotective properties of propolis and its polyphenolic compounds. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 30(5), 946-951.
- [70] Premratanachai, P. and Chanchao, C. (2014). Review of the anticancer activities of bee products. *Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(5), 337-344.
- [71] Chan, G.C., Cheung, K.W., and Sze, D.M. (2013). The immunomodulatory and anticancer properties of propolis. *Clinical Reviews in Allergy and Immunology*, 44(3), 262-273.
- [72] Sforzin, J.M., Kaneno, R., and Funari, S. (2002). Absence of seasonal effect on the immunomodulatory action of Brazilian propolis on natural killer activity. *Journal of Venomous Animals and Toxins*, 8: 19-29.
- [73] Watanabe, M.A., Amarante, M.K., Conti, B.J., and Sforzin, J.M. (2011). Cytotoxic constituents of

- propolis inducing anticancer effects: a review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 63(11), 1378-1386.
- [74] Freitas, A.S., Cunha, A., Cardoso, S.M., Oliveira, R., and Almeida-Aguiar, C. (2019). Constancy of the bioactivities of propolis samples collected on the same apiary over four years. *Food Research International*, 119, 622-633.
- [75] Krell, R. (1996). Value-added products from beekeeping. *UN Food and Agriculture Organisation, Agriculture Services Bulletin*, 124, 162-166.
- [76] Pepeljnjak, S., Jalsenjak, I., Maysinger, M. (1982). Growth inhibition of *Bacillus subtilis* and composition of various propolis extracts. *Pharmazie*, 37(12), 864-865.
- [77] Grange, J.M. and Darvey, R.W. (1990). Antibacterial properties of propolis (bee glue). *Journal of the Royal Society of Medicine*, 83(3), 159-160.
- [78] Kutluca, S., Genç, F., and Korkmaz, A. (2008). Propolis. *Samsun İl Tarım Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayım Şubesi*, Samsun.
- [79] Berretta, A.A., Silveira, M.A.D., Condor Capcha, J.M., and De Jong, D. (2020). Propolis and its potential against SARS-CoV-2 infection mechanisms and COVID-19 disease: Running title: Propolis against SARS-CoV-2 infection and COVID-19. *Biomed and Pharmacother*, 131, 110622.
- [80] Refaat, H., Mady, F.M., Sarhan, H.A., Rateb, H.S., and Alaaeldin, E. (2021). Optimization and evaluation of propolis liposomes as a promising therapeutic approach for COVID-19. *International Journal of Pharmaceutics*, 592, 120028.
- [81] Montoro, A., Soriano, J.M., Barquinero, J.F., Almonacid, M., Montoro, A., Verdu, G., Sahuquillo, V., Villaescusa, J.I., and Sebastia, N. (2012). Assessment *in vitro* of cytogenetic and genotoxic effects of propolis on human lymphocytes. *Food and Chemical Toxicology*, 50(2), 216-221.
- [82]Mendonça, I.C.G., Medeiros, M.L.B.B., Penteadó, R.A.P.M., Parolia, A., and Porto, I.C.C.M. (2013). An overview of the toxic effects and allergic reactions caused by propolis. *Pharmacology OnLine*, 2, 96-105.
- [83]Aydın, E., Türkez, H., and Hacımüftüoğlu, F. (2017). *In vitro* cytotoxicity and molecular effects related to silicon nanoparticles exposures. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 10-17.
- [84]Blomme, E.A. and Will, Y. (2016). Toxicology strategies for drug discovery: Present and future. *Chemical Research In Toxicology*, 29(4), 473-504.
- [85] Corvi, R. and Madia, F. (2017). *In vitro* genotoxicity testing-Can the performance be enhanced? *Food and Chemical Toxicology*, 106, 600-608.
- [86] Lopez-Romero, D., Izquierdo-Vega, J.A., Morales-Gonzalez, J.A., Madrigal-Bujaidar, E., Chamorro-Cevallos, G., Sanchez-Gutierrez, M., Betanzos-Cabrera, G., Alvarez-Gonzalez, I., Morales-Gonzalez, A., and Madrigal-Santillan, E. (2018). Evidence of some natural products with antigenotoxic effects. Part 2: Plants, vegetables, and natural resin. *Nutrients*, 10(12), 1954.
- [87] Phillips, D.H. and Arlt, V.M. (2009). Genotoxicity: Damage to DNA and its consequences. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 1, 87-110.
- [88] Velickova, N. and Milev, M. (2020). Genotoxicity test methods - A tool for DNA and chromosome damage biomonitoring. *Srpski Arhiv za Celokupno Lekarstvo*, 148(9-10), 626-630.
- [89] Özkul, Y., Silici, S., and E., E. (2005). The anticarcinogenic effect of propolis in human lymphocytes culture. *Phytomedicine*, 12(10), 742-747.
- [90] Özkul, Y., Eroğlu, H.E., and E., O. (2006). Genotoxic potential of Turkish propolis in peripheral blood lymphocytes. *Pharmazie*, 61(7), 638-640.
- [91] Abd, E.-A., Abu-Almaaty, A., Omar, N., Abdeen, A., and Zakaria, M. (2019). Evaluation of protective effects of propolis against aluminium silicate toxicity in rats. *Genetika*, 51(1), 299-312.
- [92] Bayram, N.E., Karadayı, M., Güllüce, M., Bayram, S., Sorkun, K., Öz, G.C., Aydoğan, M.N., Koç, T.Y., Alaylar, B. and Salih, B. (2015). Genotoxic and antigenotoxic evaluation of propolis by using *in vitro* bacterial assay systems. *Mellifera*, 15(1), 29-36.
- [93] Turkez, H., Yousef, M.I., and Geyikoğlu, F. (2010). Propolis prevents aluminium-induced genetic and hepatic damages in rat liver. *Food and Chemical Toxicology*, 48(10), 2741-2746.
- [94] Turkez, H., Geyikoğlu, F., Yousef, M.I., Togar, B., and Vancelik, S. (2013). Propolis alleviates 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin-induced histological changes, oxidative stress and DNA damage in rat liver. *Toxicology and Industrial Health*, 29(8), 677-685.

- [95] Turkez, H., Yousef, M.I., and Geyikoglu, F. (2012). Propolis protects against 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin-induced toxicity in rat hepatocytes. *Food and Chemical Toxicology*, 50(6), 2142-2148.
- [96] Demir, S. (2010). Propolis ekstraktlarının fibroblast hücre serilerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile uyarılmış DNA hasarı (genotoksisite) üzerine etkisinin comet assay yöntemi ile araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Trabzon.
- [97] Fu, J.Y., Xia, Y., and Zheng, Y.Y. (2004). Antimutagenicity of propolis against some mutagens *in vivo* and *in vitro*. *Biomedical and Environmental Sciences*, 17(4), 469-475.
- [98] Milosevic-Djordjevic, O., Grujicic, D., Radovic, M., Vukovic, N., Zizic, J., and Markovic, S. (2015). *In vitro* chemoprotective and anticancer activities of propolis in human lymphocytes and breast cancer cells. *Archives of Biological Sciences*, 67(2), 571-581.
- [99] Özcan, P.Ö. (2011). Propolisin antimutajenik etkilerinin *Drosophila melanogaster*'de araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- [100] Varanda, E.A., Monti, R., and Tavares, D.C. (1999). Inhibitory effect of propolis and bee venom on the mutagenicity of some direct and indirect-acting mutagens. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 19(6), 403-413.
- [101] Jeng, S.N., Shih, M.K., Kao, C.M., Liu, T.Z., and Chen, S.C. (2000). Antimutagenicity of ethanol extracts of bee glue against environmental mutagens. *Food and Chemical Toxicology*, 38(10), 893-897.
- [102] Tohamy, A.A., Abdella, E.M., Ahmed, R.R., and Ahmed, Y.K. (2014). Assessment of anti-mutagenic, anti-histopathologic and antioxidant capacities of Egyptian bee pollen and propolis extracts. *Cytotechnology*, 66(2), 283-297.
- [103] Rocha, B.A., Bueno, P.C., Vaz, M.M., Nascimento, A.P., Ferreira, N.U., Moreno Gde, P., Rodrigues, M.R., Costa-Machado, A.R., Barizon, E.A., Campos, J.C., de Oliveira, P.F., Acesio Nde, O., Martins Sde, P., Tavares, D.C., and Berretta, A.A. (2013). Evaluation of a propolis water extract using a reliable RP-HPLC methodology and *in vitro* and *in vivo* efficacy and safety characterisation. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2670451.
- [104] de Lima, R.O., Bazo, A.P., Said, R.A., Sforzin, J.M., Bankova, V., Darros, B.R., and Salvadori, D.M. (2005). Modifying effect of propolis on dimethylhydrazine-induced DNA damage but not colonic aberrant crypt foci in rats. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 45(1), 8-16.
- [105] Ahyazıcioglu, Y., Demir, S., Turan, I., Cakiroglu, T. N., Akalin, I., Değer, O., and Bedir, A. (2011). Preventive and protective effects of Turkish propolis on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced DNA damage in foreskin fibroblast cell lines. *Acta Biologica Hungarica*, 62(4), 388-396.
- [106] Senedese, J.M., Rodrigues, A.R., Furtado, M.A., Faustino, V.D., Berretta, A.A., Marchetti, J.M., and Tavares, D.C. (2011). Assessment of the mutagenic activity of extracts of Brazilian propolis in topical pharmaceutical formulations on mammalian cells *in vitro* and *in vivo*. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 315701.
- [107] Pereira, A.D., de Andrade, S.F., de Oliveira Swerts, M.S., and Maistro, E.L. (2008). First *in vivo* evaluation of the mutagenic effect of Brazilian green propolis by comet assay and micronucleus test. *Food and Chemical Toxicology*, 46(7), 2580-2584.
- [108] Valadares, B.L., Graf, U., and Spano, M.A. (2008). Inhibitory effects of water extract of propolis on doxorubicin-induced somatic mutation and recombination in *Drosophila melanogaster*. *Food and Chemical Toxicology*, 46(3), 1103-1110.
- [109] Roberto, M.M., Jamal, C.M., Malaspina, O., and Marin-Morales, M.A. (2016). Antigenotoxicity and antimutagenicity of ethanolic extracts of Brazilian green propolis and its main botanical source determined by the *Allium cepa* test system. *Genetics and Molecular Biology*, 39(2), 257-269.
- [110] Roberto, M.M., Matsumoto, S.T., Jamal, C.M., Malaspina, O., and Marin-Morales, M.A. (2016). Evaluation of the genotoxicity/mutagenicity and antigenotoxicity/antimutagenicity induced by propolis and *Baccharis dracunculifolia*, by *in vitro* study with HTC cells. *Toxicol In Vitro*, 33, 9-15.
- [111] Rodrigues, C.R., Plentz, L.C., Marcucci, M.C., Dihl, R.R., and Lehmann, M. (2016). *In vivo* evaluation of mutagenic and recombinagenic activities of Brazilian propolis. *Food and Chemical Toxicology*, 96, 117-121.
- [112] Dornelas, C.A., Cavalcanti, B.C., Magalhaes, H.I., Jamaru, F.V., Furtado, F.N., Juanes Cde, C., Melo Nde, O., and Moraes, M.O. (2014). Potential chemoprotective effects of green propolis, L-lysine and celecoxib on bone marrow cells and peripheral blood lymphocytes of Wistar rats subjected to bladder chemical carcinogenesis. *Acta Cirurgica Brasileira*, 29(7), 423-428.

- [113] Russo, A., Troncoso, N., Sanchez, F., Garbarino, J.A., and Vanella, A. (2006). Propolis protects human spermatozoa from DNA damage caused by benzo[a]pyrene and exogenous reactive oxygen species. *Life Sciences*, 78(13), 1401-1406.
- [114] Benkovic, V., Knezevic, A.H., Dikic, D., Lisicic, D., Orsolcic, N., Basic, I., Kosalec, I., and Kopjar, N. (2008). Radioprotective effects of propolis and quercetin in gamma-irradiated mice evaluated by the alkaline comet assay. *Phytomedicine*, 15(10), 851-858.
- [115] Benković, V., Kopjar, N., Knežević, A.H., Đikić, D., Bašić, I., Ramić, S., Viculin, T., Knežević, F., and Orolić, N. (2008). Evaluation of radioprotective effects of propolis and quercetin on human white blood cells *in vitro*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 31(9), 1778-1785.
- [116] Benkovic, V., Knezevic, A.H., Dikic, D., Lisicic, D., Orsolcic, N., Basic, I., and Kopjar, N. (2009). Radioprotective effects of quercetin and ethanolic extract of propolis in gamma-irradiated mice. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 60(2), 129-138.
- [117] Santos, G.S., Tsutsumi, S., Vieira, D.P., Bartolini, P., and Okazaki, K. (2014). Effect of Brazilian propolis (AF-08) on genotoxicity, cytotoxicity and clonogenic death of Chinese hamster ovary (CHO-K1) cells irradiated with (60)Co gamma-radiation. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 762, 17-23.
- [118] Benković, V., Knezevic, A.H., Orsolcic, N., Basic, I., Ramic, S., Viculin, T., Knezevic, F., and Kopjar, N. (2009). Evaluation of radioprotective effects of propolis and its flavonoid constituents: *In vitro* study on human white blood cells. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 23(8), 1159-1168.
- [119] Yalçın, C.O., Aliyazıcıoğlu, Y., Demir, S., Turan, I., Bahat, Z., Msır, S., and Değer, O. (2016). Evaluation of the radioprotective effect of Turkish propolis on foreskin fibroblast cells. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 12(2), 990-997.
- [120] Barnes, J.L., Zubair, M., John, K., Poirier, M.C., and Martin, F.L. (2018). Carcinogens and DNA damage. *Biochemical Society Transactions*, 45(5), 1213-1224.
- [121] De Flora, S. (1998). Mechanisms of inhibitors of mutagenesis and carcinogenesis. *Mutation Research*, 402, 151-158.
- [122] Kada, T., Inoue, T., Ohta, T., and Shirasu, Y. (1986). Antimutagens and their modes of action. *In Antimutagenesis and Anticarcinogenesis Mechanisms*, 1, 181-196.
- [123] Turan, I., Değer, O., Aliyazıcıoğlu, Y., Demir, S., Kılınç, K., and Sümer, A. (2015). Effects of Turkish propolis on expression of hOGG-1 and NEIL-1. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 45(4), 804-811.
- [124] Von Borstel, R.C. and Higgins, J.A. (1998). Janus carcinogens and mutagens. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 402(1-2), 321-329.

## Nadir Toprak Elementi Ce Katkılı ZnO/CuO Kompozit İnce Filminin Yapısal, Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Nurdan Selin KIRIK<sup>id</sup>, Bünyamin ŞAHİN<sup>id</sup>

Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 31034, Hatay, Turkey

### Öne Çıkanlar

- SILAR Yöntemi ile ZnO/CuO kompozit ince filmlerinin sentezi.
- Katkılamanın başlıca fiziksel özelliklere etkilerinin araştırılması.
- Ce:ZnO/CuO filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi.

### Makale Bilgileri

Geliş: 19/01/2022  
Kabul: 28/03/2022

### Anahtar Kelimeler

Kompozit Film,  
Katkılama,  
Nadir Element,  
Band Aralığı

### Öz

*Bu çalışmada; ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının nadir toprak elementlerinden Ce ile farklı oranlarda katılanmasına bağlı olarak filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. SILAR yöntemi ile üretilen Ce katkıli kompozit ince filmlerin; X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle kristal yapı ve yönelimleri, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) analizleri ile yüzey morfolojileri, araştırılmıştır. Numunelerin optik özelliklerinin belirlenmesi için UV-Vis. spektroskopisi kullanılmıştır. SEM ve AFM görüntüleri altlığın üzerinin tamamen kaplandığını, herhangi bir çatlak ve boşluk benzeri kusurların bulunmadığını ortaya koymuştur. Ce konsantrasyonunun % 1,0 dan % 2,0'a artmasına bağlı olarak optik bant aralığı değeride 2,19 eV'dan 2,25 eV değerine yükselmiştir.*

## Assesment of the Structural, Morphological and Optical Properties of Rare-Earth Element Ce-doped ZnO/CuO Composite Films

### Highlights

- SILAR fabricated ZnO/CuO composite nanostructures.
- Influence of Ce-doping on the main physical properties of ZnO/CuO.
- Determination of optical properties of Ce: ZnO/CuO.

### Article Info

Received: 19/01/2022  
Accepted: 28/03/2022

### Keywords

Composite Film,  
Doping,  
Rare-Earth Element,  
Bandgap

### Abstract

*In this study, we report on our research of the influence of Rare-Earth element Ce-doping on the structural, morphological and optical properties of SILAR fabricated ZnO/CuO composite nanostructures. The structural, surface morphological and optical characterizations of the Ce: ZnO/CuO samples have been examined utilizing X-ray diffraction (XRD) analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry measurements. The SEM and AFM images of the Ce: ZnO/CuO films presented that the surface morphology of the samples did not contain cracks and voids. The optical bandgap values of Ce: ZnO/ CuO nanostructured composite samples increased from 2.19 to 2.25 eV as Ce concentrations increased from 1,0 to 2,0 %.*



## 1. GİRİŞ

Kimyasal ve fiziksel özellikleri aynı olmayan, farklı özelliklere sahip olan iki ya da daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle kompozit yapılar elde edilir. Nanokompozit malzemeler nanomalzeme üretiminde ve kullanımında önemli yere sahiptirler. Nanokompozit yapılar kendisini oluşturan malzemelerle aynı özelliklere sahip değildirler. Karışım ve alaşımlardan farklı olarak kompozit yapılar birbiri içerisinde makro anlamda çözülmezler. Bu durum farklı özellikte yapılara ulaşmanın önünü açar [1,2].

İki veya daha fazla farklı yapıdan oluşan nanokompozit malzeme hem nanoyapıdan kaynaklanan özelliklerinin hem de kompozit malzeme olmanın getirdiği farklı özelliklerin birleşimiyle optik, fiziksel, mekanik ve elektriksel analizlerde farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Bu durum malzeme çeşitliliğinde artış sağlamaktadır [3,4]. Nanokompozit malzemelerin avantajları; hafif, maliyetsiz, uzun ömürlü, yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıklılık ve en önemlisi farklı kombinasyonlarda üretilebilmeleri olarak özetlenebilir.

Literatüre bakıldığında nano yapıları metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO) ve bakır oksit (CuO) yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu iki malzeme gerek bol miktarda bulunmaları ve gerekse sıklıkla birçok teknolojik alanda kullanım imkânına sahip olmaları nedeni ile bunlardan oluşan kompozit formun özellikleride araştırmacıların dikkatini çekmiştir. ZnO/CuO kompozit ince film yapıları sahip oldukları üstün özellikler nedeni ile araştırmacılar tarafından gaz algılama [5], glukoz sensörü, [6], güneş paneli [7], ve terleme düzeyi takibi [8,9] gibi birçok alanda uygulamalara tabi tutulmuşlardır. Fakat ucuz ve geniş kullanım alanına sahip bu iki yapının kompozit formuna ilişkin yapılan çalışmalar hala çok kısıtlıdır.

Öte yandan ince film yapılarının fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi için metal katkılanmasında araştırmacıların tercih ettiği bir diğer husustur. İnce filmlerin morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri eklenen katkı malzemesinin farklı yüzdelikteki değişimleri ile değiştirilebilmektedir [10,11].

Nadir toprak elementleri olarak da adlandırılan lantanitler periyodik cetvelde atom numaraları 57'den (Lantan- La) 71'e (Lutesyum- Lu) kadar olan ve kimyasal olarak birbirine yakın özellikler gösteren 15 elementi kapsamaktadır [11]. Son yıllarda ince filmler içerisinde La, Dy, Nd, Ce, Sm, Gd gibi lantanitlerin katkılanması ile lüminesans, fotokatalizör ve diğer üstün elektriksel özelliklere sahip olmaları nedeniyle önemlilikleri artmıştır. Bu nedenle de bu araştırmada nadir toprak elementlerinden olan Seryumun'un (Ce) ilk defa ZnO/CuO kompozit ince film yapıya katkılanması gerçekleştirilmiştir. SILAR yöntemiyle cam altlıklar üzerine %1,0 ve %2,0 oranlarında Ce katkılı olarak büyütülen bu nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince filmlerde meydana gelen yapısal, morfolojik ve optik değişimler incelenip raporlaştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) tekniği, ince filmlerin üretiminde kullanılan çözelti bazlı üretim tekniklerindedir. SILAR yöntemi karmaşık olmayan, çevre dostu, güvenli, düşük sıcaklık uyumlu ve maliyeti yüksek olmadığı için tercih edilen bir tekniktir [12,13]. İnce filmlerin, içinde farklı çeşit iyonları barındıran sulu çözeltiler içerisinde taban malzemenin belli bir sıra ile daldırılarak, taban malzemenin üstünde büyütülmesi esasına dayanır.

Bu araştırmada mikroskop camı (lam), altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Yarıiletkenlik özelliği olan ince filmleri altlık malzeme üzerinde büyütmeden önce altlık malzemenin üstünde tutunmuş bir yabancı madde ve organik bir kalıntı olmaması için sülfirik asit, saf su ve asetonla temizlik işlemleri yapılmıştır. Kompozit ince film üretimi için, suya molekül ağırlığı 170,48 g/mol, %99 saflıktaki  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinden ve %98 saflıktaki  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinden oluşan 0,15 M çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler homojen hale gelene dek manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi uygulanarak, elde edilen homojen  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{ZnCl}_2$  çözeltilerinin pH değerini dengelemek için içerisinde derişik amonyum hidroksit eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı 550 rpm'ye, ısıtıcıyı da 85 °C' ye ayarlanmıştır. Bu değerler deney süresince sabit tutulmuştur. Bu deney sisteminde yapılan işlem basamakları sırasıyla şunlardır;

- Hazırlanan çözeltinin içine cam altlıklar 20 s boyunca daldırıldı
- Çözeltiden çıkarılan cam altlıkları 20 s boyunca saf suya daldırıldı
- Saf sudan çıkarılan cam altlıklara 20 s boyunca kurutma işlemi uygulandı
- Bu işlem basamakları 1 tur olarak kabul edildi ve her deney 25 tur olacak şekilde gerçekleştirildi.

Katkı yapılacak malzemenin aynı çözelti içerisine belirli oranda eklenmesi ile farklı katkı oranı içeriğinde ancak aynı molaritede çözeltiler hazırlanarak soda-lime glass altlıklar üzerine film büyütme işlemi gerçekleştirildi. 0,15 M, molekül ağırlığı 434,23 g/mol olan  $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  tuzu çözelti içerisine % 1,0 ve % 2,0 oranlarında katkılıdır. Üretilen Ce katkılı ince filmler tavlama fırınında 250°C' de 45 dakika tavlandı.

Ce: ZnO/CuO ince film yapılarının kristallenme kaliteleri ve faz yapısı Bruker D8 advance high-resolution marka X-ışını difraktometresi (XRD) ile belirlendi. Kalınlık değerleri ise Nanomap- 500LS 3D Surface Profilometer aracılığıyla ölçüldü. Yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyon değerleri (Thermo Fisher Scientific Apreo S) Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)ve Enerji Dağılımlı X-ışını Floresan Spektrometresi (EDX) ile belirlenmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (Solaris AFM) ile de yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yürütülmüştür. Örneklerin soğurma ve geçirgenlik ölçümleride Thermo Scientific Genesis 10 s UV-Vis. Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı, bir kristaldeki atomların 3 boyutlu uzayda dizilişini belirlemek için yaygın bir biçimde kullanılan bilimsel bir yöntemdir. Bu yöntem aracılığı ile yapı içerisindeki atomların dizilişlerinin yanı sıra kristallenme kalitesi, kafes parametreleri ve kristalite boyutları belirlenebilmektedir [14]. Bu çalışmada da bu yöntem kullanılarak üretilen numunelerin bazı kristal yapı kusur özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 1'de %1,0 ve %2,0 oranlarında Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların elde edilen XRD analizleri gösterilmiştir. Farklı düzlemlerden yansıma gözlenmesi polikristal yapıyı desteklemektedir [15]. Şekil 1'e bakıldığında yapıda hem ZnO'ya hemde CuO'ya ait düzlemlerin varlığı rahatlıkla görülmektedir. Bu durum bize oluşturulan filmlerin kompozit formda olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca Ce katkısına bağlı olarak ZnO'ya ait (100), (101) ve CuO'ya ait (111) düzlem piklerinin şiddetlerinde az miktarda azalmanın varlığından bahsedilebilir (Tablo 1). Bu durum literatürdeki benzer çalışmalarında uyumludur [16, 17].

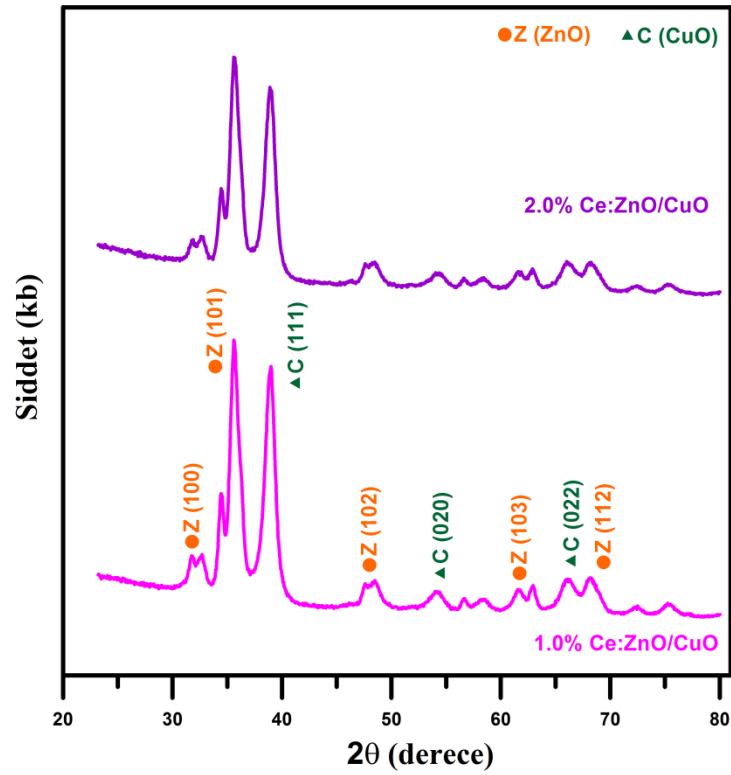
Büyütülen filmlerin ortalama kristalite boyutları (D) aşağıda tanımlanan Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı [9]

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada  $\lambda$ ,  $\beta$  ve  $\theta$  sırasıyla X-ışını dalga boyu, pik yarı yükseklik genişliği ve Bragg kırınım açısıdır. Elde edilen ortalama kristalite boyutları, Z (101) ile C (111) düzlemleri için pik yarı yükseklik genişliği ve şiddet değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Ce: ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının kristalite boyutu, bazı pik yarı yükseklik genişlik ve şiddet değerleri

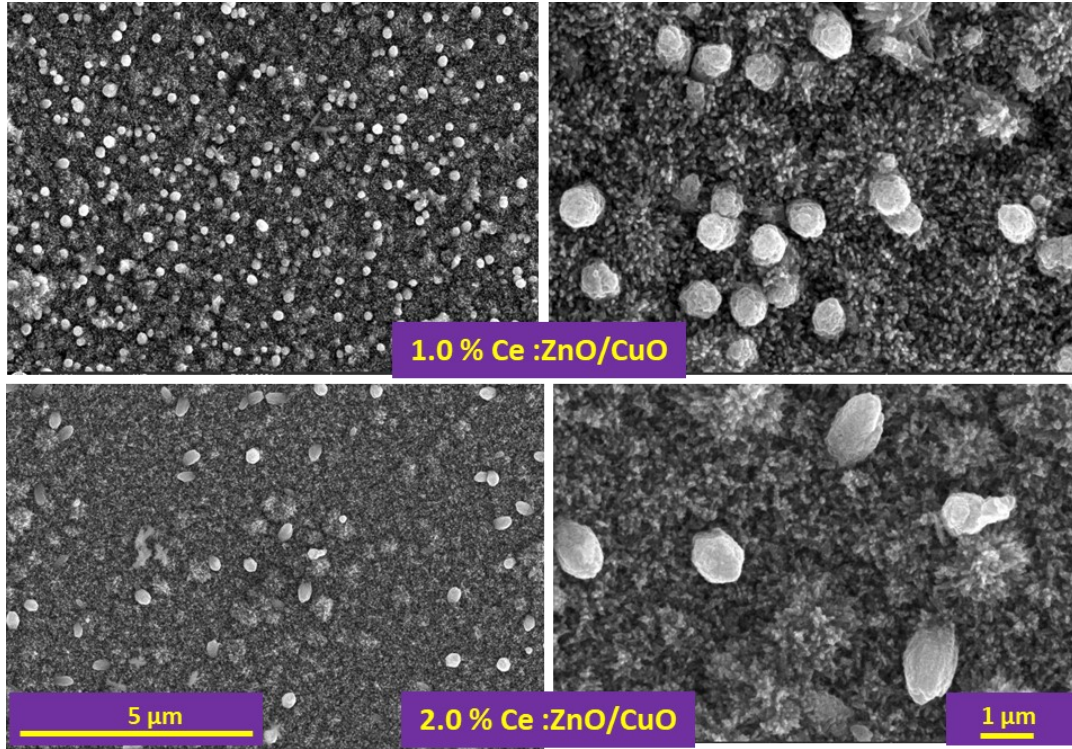
Numune Adı	Kristalite Boyutu (nm)	Pik Yarı Yükseklik Genişliği (FWHM)		Kaydedilmiş Pik Şiddeti Değerleri	
		Z (101)	C (111)	Z (101)	C (111)
1,0 % Ce: ZnO/CuO	8,60	0,989	1,102	6628	6172
2,0 % Ce: ZnO/CuO	8,10	1,001	1,156	5489	4953



**Şekil 1.** %1,0 ve %2,0 oranlarında Ce katkılı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD analizleri

### 3.2. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu ile malzeme yüzeyinin taranması, küçük bir alana odaklanan yüksek voltajla hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyinden saçılması ile gerçekleşir. Saçılan elektronların algılanması sonucu numunenin yapısı görüntülenir. Hazırladığımız numunelerin 25.000 (5  $\mu\text{m}$ ) ve 100.000 (1  $\mu\text{m}$ ) büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir.



**Şekil 2.** %1,0 ve %2,0 oranlarında Ce katkı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri

Şekil 2 incelendiğinde genel itibariyle homojen bir dağılımın varlığı ve altlığın yüzeyinin yoğun bir biçimde tamamen kaplandığı gözlenebilmektedir. Yapının hegzagonal yapıdaki ZnO ve CuO nun iç içe geçtiği artan katkı oranına bağlı olarakta değiştiği görülmektedir. Bu durumun, yapıya katılan malzeme (Ce) ile ev sahibi malzemelerin (Zn ve Cu) elektron alışveriş isteklerinin yanı sıra malzemelerin iyonik yarıçaplarının farklı olmasının yapıda oluşturduğu stres sebebiyle olduğu düşünülmektedir [18-20]. Ce katkı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının SEM görüntülerindeki katkılamaya bağlı bu değişim önceki çalışmalarda benzer şekilde raporlaştırılmıştır [17,21].

Nanoyapılı Ce: ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının elementel bileşenleri Enerji-Dağılımlı X-ışını Floresan Spektrometresi ile ölçülmüş ve Tablo 2’de sunulmuştur. Çözelti içerisindeki Cu, Zn ve Ce elementlerinin elektron alma ve verme eğilimlerinin yanı sıra reaksiyona girme hız ve istekliliklerin deki farklılığa bağlı olarak yapıda kendilerine farklı oranlarda yer bulabilmişlerdir.

**Tablo 2.** Ce: ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının elementel bileşenleri tablosu

Numune Adı	Cu (at%)	Zn (at%)	O (at%)	Ce (at%)
1,0 % Ce: ZnO/CuO	21,81	32,35	45,75	0,09
2,0 % Ce: ZnO/CuO	22,31	31,96	45,59	0,14

### 3.3. AFM Analizi

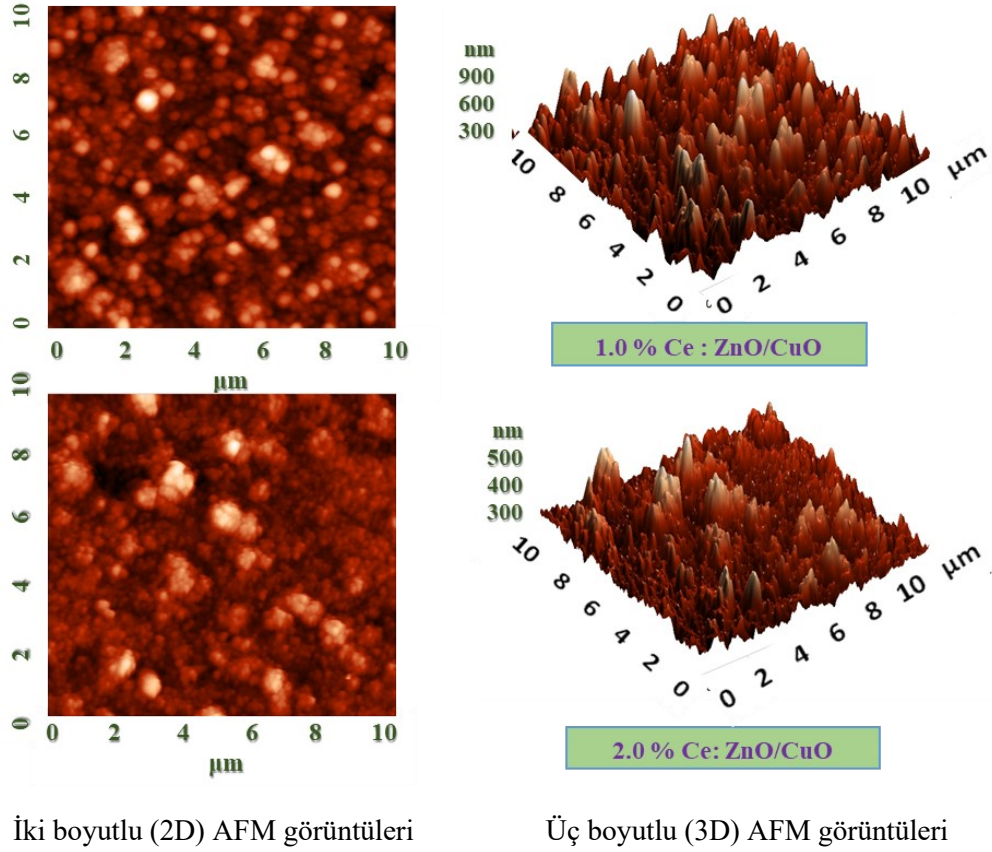
İnce filmlerin yüzey yapısının tespitinde bir diğer bilinen yöntem Atomik Kuvvet Mikroskopundan faydalanmaktadır. Oluşturulan ince filmde tanelerin varlığı ve boyutları, taneler arası boşluklar, filmlerin poli kristal yapıda olup olmadığı, numune yüksekliği baz alınarak hangi tip büyüme gerçekleştiği ve yüzey homojenliği AFM sayesinde gözlenebilmektedir [22].

Şekil 3'te %1,0 ve %2,0 Ce katkılı nano yapıları ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri verilmiştir. AFM bulguları incelendiğinde, yapıda çatlak ya da göze çarpan büyük çukurlar gözlenmemiştir. Katkı oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı belirgin bir biçimde görülmektedir.

**Tablo 3.** Ce:ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının ortalama pürüzlülük değerleri ve film kalınlıkları

Numune Adı	Yüzey Pürüzlülüğü (Sa) (nm)	Film Kalınlığı ( $\mu$ m)
1,0 % Ce: ZnO/CuO	59,16	0,81
2,0 % Ce: ZnO/CuO	57,79	0,73

Katkı oranının artmasıyla numunelerin ortalama pürüzlülük değerlerindeki bu azalma Tablo 3' de gösterilmiştir. Bu durum bazı sensör uygulamaları (sıvı örneklerin kullanımına dayalı biyolojik sensörler) için istendik bir durumdur. Acar ve ark. (2021) ile Asfuroğlu ve Şahin (2021) yaptıkları ZnO/CuO kompozit ince film bazlı terleme düzeyini algılayan sensör sistemlerinin geliştirilmesi içerikli çalışmalarında azalan pürüzlülük değerleri ile numune üzerine damlatılan yapay ter örnekleri arasındaki etkileşimin arttığını buna bağlı olarak da sensör tepkilerinin geliştiğini raporlaştırmışlardır [8, 9]. Öte yandan ortalama pürüzlülük değerlerindeki bu azalma, azalan kristalite boyutunun bir sonucu olarak ortaya çıkabilmektedir.



**Şekil 3.** %1,0 ve %2,0 oranlarında Ce katkı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri

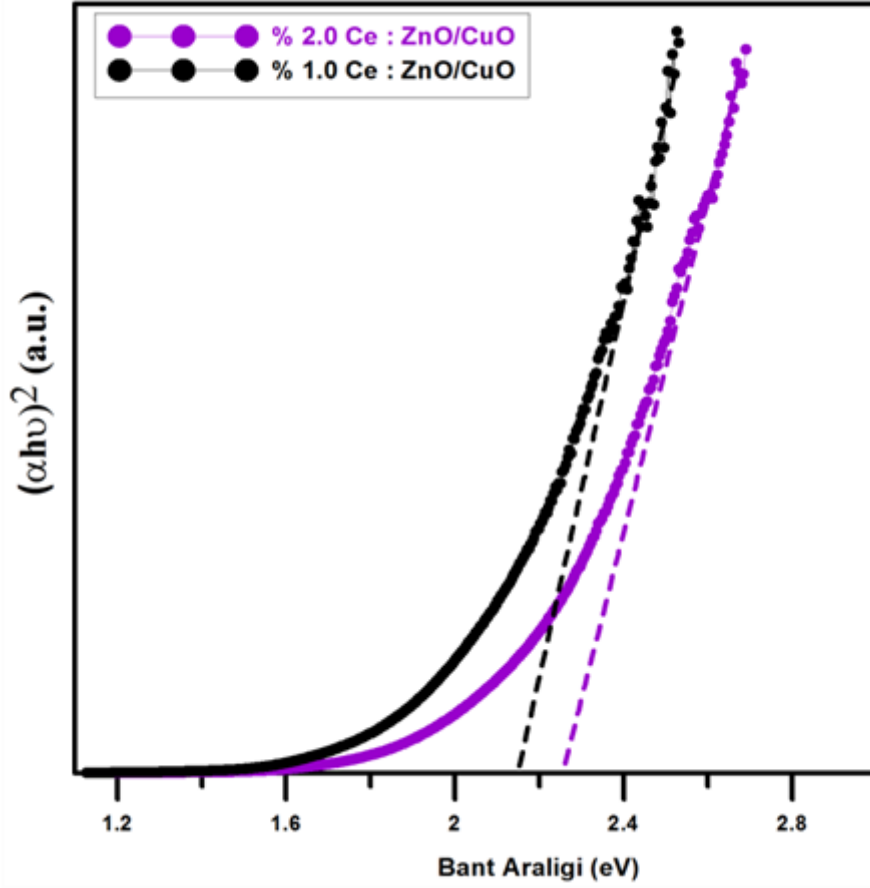
### 3.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

SILAR yöntemi kullanılarak üretilmiş olan %1,0 ve %2,0 Ce katkı nano yapı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının optik özelliklerinin incelenmesi UV-Vis. Spektrometresi aracılığı ile gerçekleştirildi. Büyütülen Ce: ZnO/CuO ince film yapılarının optik bant aralığı değerlerini hesaplamak için aşağıda gösterilen Tauch denkleminde yararlanılmıştır [8]

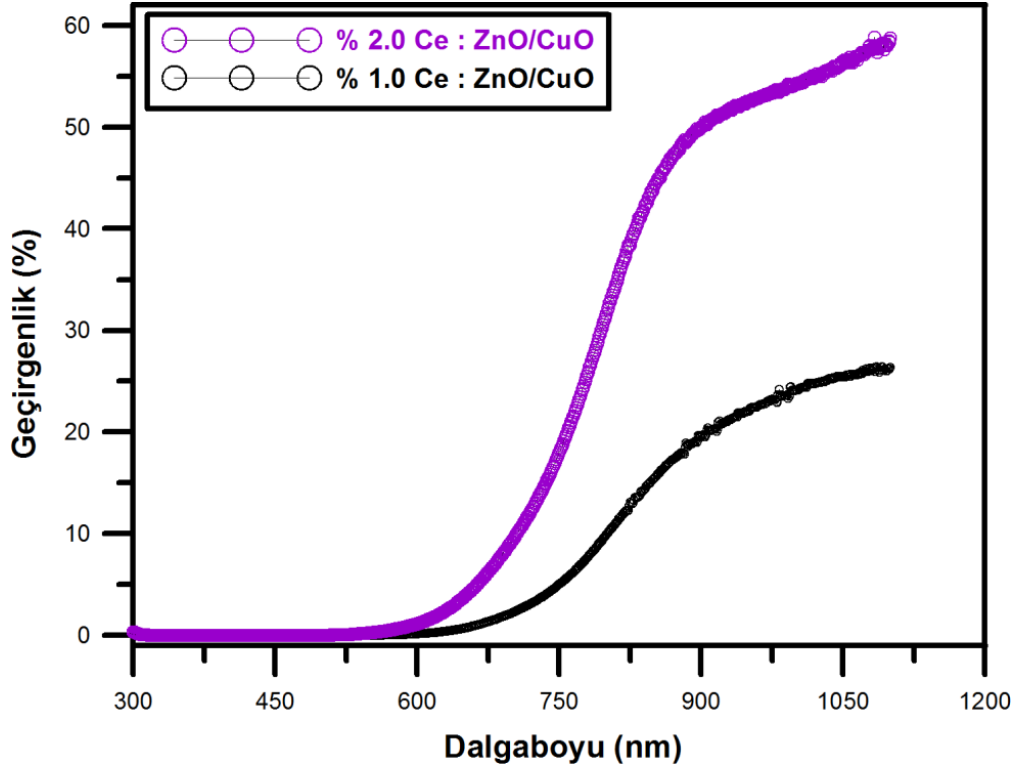
$$(\alpha hv) = C(hv - E_g)^{1/2}. \quad (2)$$

Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı,  $hv$  gelen foton enerjisi ve C bir sabittir.  $(\alpha hv)^2$  nin foton enerjisi ( $hv$ ) ye bağlı değişim grafikleri her bir numune için Şekil 4’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde %1,0 Ce katkı filmlerin bant aralığı yaklaşık 2,19 eV, %2,0 Ce katkı filmlerin bant aralığı ise 2,25 eV olarak tespit edilmiştir. Yalın haldeki (herhangi bir katkı malzemesi içermeyen) benzer yöntemle ürettiğimiz ZnO/CuO kompozit ince film yapı için bant aralığı değeri bir başka çalışmamızda 2,13 eV olarak tespit edilmiş ve yayına dönüştürülmüştür [8]. Yani yapıya Ce katkılanması bant aralığını artırdığı gibi artan Ce miktarına bağlı olarakta bant aralığının artmaya devam ettiği söylenebilir. Benzer durum literatürdeki Ce katkı farklı ince film yapıları için elde edilen çalışmalarda mevcuttur. Katkılamaya bağlı olarak kristallenme kalitesi ve yüzey morfolojisindeki farklılaşma doğrudan bant aralığını değiştirmiştir [17, 23-25].

Ayrıca bant aralığındaki bu değişim, elde edilen filmlerin kristalografik yapısındaki değişimin bir sonucudur. Literatürde azalan kristallit boyutuna bağlı olarak enerji bant aralığının azaldığı rapor edilmiş ve bu durum kuantum boyut etkisi (quantum size effect) ile açıklanmıştır. Buna bağlı olarak XRD verilerinden elde edilen kristalite boyutundaki değişimle optik bant aralığı sonuçlarının birbiri ile uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz. Literatürde katkılama içerikli çalışmalarda benzer bir değişim ortaya konup rapor edilmiştir [26, 27].



**Şekil 4.** % 1,0 ve % 2,0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait optik bant aralığı grafiği



**Şekil 5.** % 1,0 ve % 2,0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği

Şekil 5'te %1,0 ve %2,0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarına ait dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Grafiğe göre; %1,0 Ce katkılı numunenin geçirgenliği yaklaşık %25 ve %2,0 Ce katkılı numunenin geçirgenliği yaklaşık %55 olarak belirlenmiştir. Bu durum film kalınlığı ile ilişkilendirilebilir. Numunelerin kalınlık değerlerine bakıldığında %1,0 Ce katkılı numune için 0,81  $\mu\text{m}$  iken %2,0 Ce katkılı numunede bu değerin 0,73  $\mu\text{m}$ 'ye azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla azalan kalınlığa bağlı olarak filmlerin geçirgenlik değerlerinde artışın olması beklenen bir durumdur. Artan katkılama oranına bağlı olarak Ce: ZnO/CuO filmlerinin geçirgenliğinin arttığı Şekil 5'te net bir şekilde görülmektedir. Bu durum optik bant aralığı verileri ile de uyum göstermektedir. Zira artan geçirgenlik (Transmittance) artan bant aralığı anlamına gelmektedir.

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada; ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının nadir toprak elementlerinden Ce ile farklı oranlarda katkılanmasına bağlı olarak filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. SILAR yöntemi ile üretilen Ce katkılı kompozit ince filmlerin; AFM ve SEM analizleri sonucu morfolojik yapıları, X-ışını kırınımı yöntemiyle de kristal yapı ve yönelimleri belirlenmiştir. Numunelerin optik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile ortaya konulmuştur.

Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların XRD analizlerine göre; Ce katkısına bağlı olarak ZnO'ya ait (100), (101) ve CuO'ya ait (111) düzlem piklerinin şiddetlerinde kısmi bir azalma gözlenmiştir. %1,0 ve %2,0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapıların 25 KX ile 100 KX büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri incelendiğinde homojen bir dağılım gözlenmiştir. AFM sonuçlarına bakıldığında ise yapıda çatlak ya da göze çarpan büyük çukurların olmadığı ve katkılama oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görülmektedir. Katkı oranının artmasıyla numunedeki ortalama pürüzlülük değerlerinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

%1,0 ve %2,0 Ce katkılı nano yapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının optik özelliklerinin incelenmesi UV-vis. Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. %1,0 Ce katkılı filmlerin bant aralığı yaklaşık olarak 2,19 eV, %2,0 Ce katkılı filmlerin bant aralığının yaklaşık olarak 2,25 eV olarak belirlenmiştir. Ce katkılama oranı arttıkça bant aralığında artış olmuştur. Ayrıca %1,0 Ce katkılı numunenin geçirgenliği

yaklaşık %25 ve %2,0 Ce katkılı numunenin geçirgenliği ise %55 olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada; nadir toprak elementlerinden Ce katkılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının katkılama oranlarına bağlı olarak filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerindeki değişimler ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu ve elde edilen bu yapının, geliştirilmesi düşünülen yeni nesil optoelektronik aygıtların üretimi için potansiyel bir aday olacağı düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi BAP Birimince Desteklenmiştir (Proje No: 21.D.015)

## ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Asfuroğlu, C. (2021). Mg katkısının nanoyapılı ZnO/CuO kompozit ince film yapılarının oda sıcaklığında terleme düzeyini algılama özelliklerine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Hatay. 77.
- [2] Akkaya, A., Şahin, B., Aydın, R., Çetin, H., Ayyıldız, E. (2020). Solution-processed nanostructured ZnO/CuO composite films and improvement its physical properties by lustrous transition metal silver doping. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31, 14400–14410.
- [3] Khalili, E., Hassanzadeh-Tabrizi, S. (2017). ZnO–CdO nanocomposite: microemulsion synthesis and dye removal ability. *J Sol-Gel Sci Technol.*, 81, 475–482.
- [4] Bassey, E. E. , Sallis, P., Prasad, K. (2016). Analysis of Methanol Sensitivity on SnO<sub>2</sub>- ZnO Nanocomposite, Characterization of Minerals. *Metals, and Materials*, 1, 287-291.
- [5] Poloju, M., Jayababu, N., Reddy, M.V.R. (2018). Improved gas sensing performance of Al doped ZnO/CuO nanocomposite based ammonia gas sensor. *Mater. Sci. Eng. B.*, 227, 61–67.
- [6] Soejima, T., Takada, K., Ito, S. (2013). Alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity toward glucose oxidation of CuO/ZnO composite nanoarrays. *Appl. Surf. Sci.*, 277, 192–200.
- [7] Kidowaki, H., Oku, T., Akiyama, T. (2012). Fabrication and characterization of CuO/ZnO solar cells. *J. Phys. Conf.*, 352, 012022.
- [8] Asfuroğlu, C. E., Şahin, B. (2021). Mg-substituted ZnO/CuO composite films: A potential candidate for highly efficient human hydration level monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical*, 328, 112770.
- [9] Şahin, B., Acar A., Kaya T. (2021). Simple and low-cost synthesis of Al-doped ZnO/CuO composite nanowires for highly efficient hydration level sensing. *Ceramics International*, 47, 11405-11414.
- [10] Güldal, Ö. (2017). Lantanit katkılı yarı iletken ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya. 179.
- [11] Güldal Ertek, Ö., Okur, İ. (2016). Optical and structural effects of Dy doping in ZnO thin films on quartz glasses using the spi coaing method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 54, 99-104.
- [12] Şahin, B., Soylu, S., Kara, M., Türkmen, M., Aydın, R., Çetin, H. (2021). Superior antibacterial activity against seed-borne plant bacterial disease agents and enhanced physical properties of novel green synthesized nanostructured ZnO using Thymbra spicata plant extract. *Ceramics International*, 47, 341-350.
- [13] Akaltun, Y., Çayır, T. (2015). Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 144–148.
- [14] Yünel, T., Y., Ersoy, A., Ehsani, A. (2019). X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi. *Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 16-28.
- [15] Şahin, B., Kaya T. (2021). Facile preparation and characterization of nanostructured ZnO/CuO composite thin film for sweat concentration sensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 121, 105428.
- [16] Sharma, D. K., Sharma, K. K., Kumar, V., & Sharma, A. (2016). Effect of Ce doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10), 10330-10335.

- [17] García-Méndez, M., Segura, R. R., Coello, V., Guerra, E. M., & Bedoya-Calle, A. (2015). The influence of Ce doping on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films. *Optical and Quantum Electronics*, 47(8), 2637-2648.
- [18] Gürbüz, E., Şahin, B. (2018). Zn-doping to improve the hydration level sensing performance of CuO films. *Applied Physics A*, 124, 795.
- [19] Şahin, B. (2019). Dual doping (Cu with rare-earth element Ce) : An effective method to enhance the main physical properties of CdO films. *Superlattices and Microstructures*, 136, 106296.
- [20] Dinç, S. (2020). Krom Katkısının Bakır Oksit İnce Filmlerin Terleme Düzeyini Algılama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Hatay. 71.
- [21] Gea, C., Xie, C., Cai, S. (2007). Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Materials Science and Engineering B*, 137, 53–58.
- [22] Ketenci, E. (2010). CdO: F Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. 114.
- [23] Mohammed, A. S., Kafi, D. K., Ramizy, A., Abdulhadi, O. O., & Hasan, S. F. (2019). Nanocrystalline Ce-doped CdO thin films synthesis by spray pyrolysis method for solar cells applications. *Journal of Ovonic Research*, 15(1), 37-42.
- [24] Arif, M., Shkir, M., Ganesh, V., Singh, A., Algarni, H., & AlFaify, S. (2019). A significant effect of Ce-doping on key characteristics of NiO thin films for optoelectronics facilely fabricated by spin coater. *Superlattices and Microstructures*, 129, 230-239.
- [25] Şahin, B., Kaya T. (2016). Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing. *Microelectrical Engineering*, 164, 88–92.
- [26] Sorar,I., Saygin-Hinczewski, D., Hinczewski, M., Tepehan, F.Z. (2011). Optical and structural properties of Si-doped ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 257, 7343–7349.
- [27] Şahin, B., Aydın, R., Çetin, H. (2019). Variation of the key morphological, structural, optical and electrical properties of SILAR CdO with alkaline earth  $Ca^{2+}$  ions doping. *Ceramics International*, 45, 16748-16758.

## Brenke Tipli Polinomlar Yardımıyla Tanımlanan Lineer Pozitif Operatörlerin Yeni Bir Sınıfı ve Yaklaşım Özellikler

Gürhan İÇÖZ\* , Hatice ERYİĞİT 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 06500, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Brenke tipli operatörlerin yeni bir genellemesi elde edilmiştir.
- Literatürde olan modüller yardımıyla yaklaşım hızı elde edilmiştir.

### Makale Bilgileri

Geliş: 25/02/2022  
Kabul: 08/04/2022

### Anahtar Kelimeler

Appell polinomları,  
Sheffer polinomları,  
Brenke polinomları,  
Szász operatörü

### Öz

Bu çalışmada, Szász operatörlerinin genellemelerinden biri olan Brenke tipli polinomlar kullanılarak yeni bir modifikasyon oluşturulmuştur. Yeni oluşturulan bu modifikasyon operatörünün öncelikle Korovkin teoreminin koşullarını sağladığı gösterilmiştir. Daha sonra yaklaşım hızı, klasik ve ikinci mertebeden süreklilik modülü ve de Lipschitz sınıfından fonksiyonlar yardımıyla hesaplanmıştır.

## Approximation Properties and A New Class of Linear Positive Operators Defining with the Help of Brenke Type Polynomials

### Highlights

- A new generalization of Brenke type operator have been acquired.
- Helping with moduls in the literature, the rate of convergence has been acquired.

### Article Info

Received: 25/02/2022  
Accepted: 08/04/2022

### Keywords

Appell polynomials,  
Sheffer polynomials,  
Brenke polynomials,  
Szász operators

### Abstract

On this paper, a new modification have been introduced using Brenke type polynomials which is a generalization of Szász operators. Firstly, it is shown that the new type modification operator has been provided the properties of Korovkin's theorem. After that, the rate of convergence has been figured out via classical and second order modulus of continuity and Lipschitz class function.



## 1. GİRİŞ

Yaklaşım teorisinde, Korovkin teoremi önemli bir rol oynamaktadır ve yaklaşım süreçleri fonksiyonel analiz, harmonik analiz, ölçü teorisi, kısmi diferensiyel denklemler ve olasılık teorisi ile ilgili birçok problemde doğal bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu tür operatörlerin en kullanışlı örneklerinden biri Szász operatörüdür.

Szász lineer pozitif operatörü, Szász [1] tarafından

$$S_n(f; x) = e^{-nx} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(nx)^k}{k!} f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (1)$$

tanımlanmıştır. Burada  $x \geq 0$  ve  $f \in C[0, \infty)$  şeklindedir. Ayrıca, bu seri yakınsaktır. Birçok yazar, Szász operatörünün başka özelliklerini de araştırmıştır [2,3].

Jakimovski ve Leviatan [2], Appell polinomları yardımıyla (1) ile verilen Szász operatörlerinin bir genellemesini elde etmiştir.  $|z| < R$  ( $R > 1$ ) diskinde

$$g(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k, (a_0 \neq 0)$$

bir analitik fonksiyon ve  $g(1) \neq 0$ 'dır. Appell polinomlarının üreteç fonksiyonu  $p_k(x)$  olmak üzere,  $x \geq 0$  için  $p_k(x) \geq 0$  iken

$$g(u)e^{ux} = \sum_{k=0}^{\infty} p_k(x)u^k$$

şeklindedir. Jakimovski ve Leviatan [2]

$$P_n(f; x) = \frac{e^{-nx}}{g(1)} \sum_{k=0}^{\infty} p_k(nx) f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (2)$$

lineer pozitif operatörünü tanımlamıştır ve bu operatörün yaklaşım özelliklerini vermiştir. Kolayca görülebilir ki,  $g(z) = 1$  ve  $p_k(x) = \frac{x^k}{k!}$  seçilerek (1) ile verilen Szász operatörü elde edilir.

Ismail [3], Sheffer polinomlarını kullanarak Szász ve Jakimovski ve Leviatan operatörlerinin farklı bir genellemesini tanımlamıştır.

$$A(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k, (a_0 \neq 0)$$

$$H(z) = \sum_{k=0}^{\infty} h_k z^k, (h_1 \neq 0)$$

burada  $a_k$  ve  $h_k$ ,  $|z| < R$  ( $R > 1$ ) diskinde analitik fonksiyonlardır.

$$A(t)e^{xH(t)} = \sum_{k=0}^{\infty} p_k(x)t^k, \quad |t| < R$$

ile tanımlanan eşitlik için

i)  $x \in [0, \infty)$  için  $p_k(x) \geq 0$ ,

ii)  $A(1) \neq 0$  ve  $H'(1) = 1$

koşulları sağlanmaktadır.

Ismail [3],  $T_n$  lineer pozitif operatörlerinin  $n \in \mathbb{N}$  için

$$T_n(f; x) := \frac{e^{-nxH(1)}}{A(1)} \sum_{k=0}^{\infty} p_k(nx) f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (3)$$

şeklinde tanımını vermiştir ve yaklaşım özelliklerini araştırmıştır.

**Sonuç 1.**  $H(t) = t$  için, üreteç fonksiyonları  $g(u)e^{ux} = \sum_{k=0}^{\infty} p_k(x)u^k$  ye döndüğünden, (3) ile tanımlı operatörün (2) ile verilen operatöre indirgendiği rahatlıkla görülebilir.

**Sonuç 2.** (3) ile verilen operatörde  $H(t) = t$  ve  $A(t) = 1$  seçilirse, bu defa (1) ile tanımlanan Szász operatörü elde edilecektir.

Varma ve arkadaşları [4], Brenke tipli polinomlar yardımıyla  $L_n(f; x)$  lineer pozitif operatörünü oluşturmuştur. Brenke tipli polinomlar aşağıda verilen formda üreteç fonksiyonlarına sahiptir

$$A(t)B(xt) = \sum_{k=0}^{\infty} p_k(x)t^k.$$

Burada  $A$  ve  $B$  analitik fonksiyonlardır:

$$A(t) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r t^r, a_0 \neq 0,$$

$$B(t) = \sum_{r=0}^{\infty} b_r t^r, b_0 \neq 0$$

ve  $p_k(x)$  aşağıdaki açık ifadeye sahiptir:

$$p_k(x) = \sum_{r=0}^k a_{k-r} b_r x^r, (k = 0, 1, 2, \dots).$$

Aşağıdaki ifadelerin gerçekleştiği kabul edilmektedir:

$$i) A(1) \neq 0, \frac{a_{k-r} b_r}{A(1)} \geq 0, 0 \leq r \leq k, k = 0, 1, 2, \dots,$$

$$ii) B: [0, \infty) \rightarrow (0, \infty).$$

Varma ve arkadaşları [4],  $x \geq 0, f \in C[0, \infty)$  ve  $n \in \mathbb{N}$  için

$$L_n(f; x) := \frac{1}{A(1)B(nx)} \sum_{k=0}^{\infty} p_k(nx) f\left(\frac{k}{n}\right) \quad (4)$$

operatörünü tanımlamıştır.

Bu şekilde başlangıç düşüncesi Szász (1) operatörleri olup, yapılan genellemeler yardımıyla daha genel operatörlerin elde edilmesi devam etmiştir. Bu genellemelerden bazıları [4-17] çalışmalarda detaylı olarak verilmiştir. Benzer düşünce başka operatör genellemeleri için de düşünülebilir.

Bu çalışmada ise, Brenke tipli polinomlar yardımıyla aşağıdaki lineer pozitif operatör tanımlanmıştır:

$$L_n^\tau(f; x) := \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n} \tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^\tau\left(\frac{n}{b_n} x\right) (f \circ \tau^{-1})\left(\frac{k}{n} b_n\right), \quad (5)$$

burada  $x \in [0, \infty), n \in \mathbb{N}, \tau(x)$  fonksiyonu  $x \geq 0$  için  $\tau(0) = 0, \tau(1) = 1, \tau'(x) > 0$  koşullarını sağlayan sürekli türevlenebilir bir fonksiyondur. Ayrıca

$$p_{n,k}^\tau(x) := \sum_{r=0}^k a_{k-r} b_r z(x)^r, (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (6)$$

şeklinindedir. Üreteç fonksiyonun tanımı ise şu şekildedir:

$$A(t)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)t\right) = \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}x\right)t^k. \tag{7}$$

**Sonuç 3.** (5) ile verilen operatörde,  $B(t)$  ve  $A(t)$  fonksiyonlarının özel olarak seçilmesi durumunda (5) operatörü, (1), (2), (3) ve (4) ile verilen operatörlere indirgenir.

## 2. YAKLAŞIM ÖZELLİKLERİ

Bu kısımda, (5) ile verilen operatör için temel teoremlerin kanıtlarında kullanılacak olan bazı özellikler verilecektir.

**Lemma 1.** Her  $x \in [0, \infty)$  için

$$L_n^{\tau}(1; x) = 1, \tag{8}$$

$$L_n^{\tau}(\tau; x) = \frac{B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) + \frac{b_n A'(1)}{n A(1)}, \tag{9}$$

$$L_n^{\tau}(\tau^2; x) = \frac{B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x)^2 + \frac{b_n}{n} \frac{(A(1) + 2A'(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) + \frac{b_n^2 A'(1) + A''(1)}{n^2 A(1)}, \tag{10}$$

$$L_n^{\tau}(\tau^3; x) = \frac{B'''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau^3(x) + 3 \frac{b_n}{n} \frac{(A(1) + A'(1))B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau^2(x) + \frac{b_n^2}{n^2} \frac{(A(1) + 6A'(1) + 3A''(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) + \frac{b_n^3 A'(1) + 3A''(1) + A'''(1)}{n^3 A(1)}, \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 L_n^\tau(\tau^4; x) &= \frac{B^{(4)}\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x)^4 + 2\frac{b_n}{n}\frac{(3A(1) + 2A'(1))B'''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau^3(x) \\
 &\quad + \frac{b_n^2}{n^2}\frac{(7A(1) + 18A'(1) + 6A''(1))B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau^2(x) \\
 &\quad + \frac{b_n^3}{n^3}\frac{(A(1) + 14A'(1) + 18A''(1) + 4A'''(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) \\
 &\quad + \frac{b_n^4}{n^4}\frac{A'(1) + 7A''(1) + 6A'''(1) + A^{(4)}(1)}{A(1)}
 \end{aligned} \tag{12}$$

eşitlikleri gerçekleşir.

**Lemma 2.**  $x \in [0, \infty)$  için aşağıdaki merkezi momentler elde edilir:

$$L_n^\tau(\tau(t) - \tau(x); x) = \frac{B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) + \frac{b_n}{n}\frac{A'(1)}{A(1)}, \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
 L_n^\tau((\tau(t) - \tau(x))^2; x) &= \frac{B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 2B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x)^2 \\
 &\quad + \frac{b_n}{n}\frac{A(1)B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + 2A'(1)\left(B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x) \\
 &\quad + \frac{b_n^2}{n^2}\frac{A'(1) + A''(1)}{A(1)},
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
 & L_n^\tau((\tau(t) - \tau(x))^4; x) \\
 &= \frac{B^{(4)}\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 4B'''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + 6B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 4B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\tau(x)^4 \\
 &+ 2\frac{b_n}{n}\frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\left(3A(1)\left(B'''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 2B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\right. \\
 &+ 2A'(1)\left(B'''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 3B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + 3B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\left.\right)\tau(x)^3 \\
 &+ \frac{b_n^2}{n^2}\frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\left(A(1)\left(7B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 4B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\right. \\
 &+ A'(1)\left(18B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 24B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + 6B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\left.\right) \\
 &+ A''(1)\left(6B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 12B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + 6B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\left.\right)\tau(x)^2 \\
 &+ \frac{b_n^3}{n^3}\frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}\left(A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) + A'(1)\left(14B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 4B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\right. \\
 &+ A''(1)\left(18B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - 12B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right) + 4A'''(1)\left(B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right) - B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)\right)\left.\right)\tau(x) \\
 &+ \frac{b_n^4 A'(1) + 7A''(1) + 6A'''(1) + A^{(4)}(1)}{n^4 A(1)}. \tag{15}
 \end{aligned}$$

**Teorem 2.**  $f \in C[0, \infty) \cap G$  ve

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{B'(\theta)}{B(\theta)} = 1, \quad \lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{B''(\theta)}{B(\theta)} = 1, \tag{16}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} b_n = \infty \text{ ve } \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_n}{n} = 0 \tag{17}$$

limitleri gerçeklensin.

$L_n^\tau$  operatörleri  $[0, a]$  ( $a > 0$ ) kompakt alt aralığında  $f$  fonksiyonuna  $n \rightarrow \infty$  için düzgün yakınsar. Yani

$$\lim_{n \rightarrow \infty} L_n^\tau(\tau^i; x) = \tau^i(x), \quad (i = 0, 1, 2) \tag{18}$$

sağlanır. Burada

$$G := \{f: \forall x \in [0, \infty), |f(x)| \leq Ke^{Rx}, K \in \mathbb{R}^+, R \in \mathbb{R}\}$$

ile tanımlanmaktadır [18].

### 3. YAKLAŞIM HIZI

Bu bölümde operatörün yaklaşım hızı, farklı modüller kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada modül olarak klasik ile ikinci basamaktan süreklilik modülleri ve Lipschitz sınıfından fonksiyonlar kullanılmaktadır.

Öncelikle aşağıdaki teoremlerle, yaklaşım hızı klasik süreklilik modülü kullanılarak ispatlanmaktadır.

**Teorem 3.**  $f \in C[0, \infty) \cap G$  ise herhangi bir  $x \in [0, a]$  için,

$$|L_n^\tau(f; x) - (f \circ \tau^{-1})| \leq 2\omega(f; \sqrt{\delta_n}) \quad (19)$$

eşitsizliği gerçekleşir. Burada  $\delta := \delta_n$ , (14) ile tanımlıdır.

$C[0, \infty)$  uzayı  $[0, \infty)$  aralığında sürekli olan fonksiyonların uzayını temsil edilmektedir [19-21].

**İspat.** Operatörün lineer olması ve süreklilik modülünün özellikleri kullanılırsa

$$\begin{aligned} & |L_n^\tau(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)| \\ & \leq \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^\tau\left(\frac{n}{b_n}x\right) \left| (f \circ \tau^{-1})\left(\frac{k}{n}b_n\right) - (f \circ \tau^{-1})(x) \right| \\ & \leq \left\{ 1 + \frac{1}{\delta} \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^\tau\left(\frac{n}{b_n}x\right) \left| \frac{k}{n}b_n - x \right| \right\} \omega(f; \delta) \end{aligned}$$

olduğu görülür. Cauchy-Schwarz eşitsizliği kullanılırsa,

$$\begin{aligned} |L_n^\tau(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)| & \leq \left\{ 1 + \frac{1}{\delta} \left( \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^\tau\left(\frac{n}{b_n}x\right) \left(\frac{k}{n}b_n - x\right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \omega(f; \delta) \\ & \leq \left\{ 1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{L_n^\tau((\tau(t) - \tau(x))^2; x)} \right\} \omega(f; \delta) \end{aligned}$$

olacaktır. Burada  $\delta := \delta_n$ , (14) şeklinde alınırsa ispat tamamlanır.

**Teorem 4.**  $f \in Lip_M(\alpha)$  alalım. Bu durumda

$$|L_n^\tau(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)| \leq M(\delta_n)^\alpha \quad (20)$$

olur. Burada  $\delta_n$ , (14) şeklinde seçilmiştir.

$Lip_M(\alpha)$  ile

$$|f(t) - f(x)| \leq M|t - x|^\alpha$$

eşitsizliğini sağlayan fonksiyon uzayı gösterilmektedir [22].

**İspat.**  $L_n^\tau$  operatörlerinin tanımı ve Hölder eşitsizliği yardımıyla

$$|L_n^\tau(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)|$$

$$\begin{aligned} &\leq \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}x\right) \left| (f \circ \tau^{-1})\left(\frac{k}{n}b_n\right) - (f \circ \tau^{-1})(x) \right| \\ &\leq M \frac{1}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} \left| \frac{k}{n}b_n - x \right|^{\frac{\alpha}{2}} p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}x\right) \\ &\leq M \left( \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{k}{n}b_n - x\right)^2 \frac{p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}x\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \right)^{\frac{\alpha}{2}} \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}x\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \right)^{\frac{2-\alpha}{2}} \\ &\leq M (L_n^{\tau}((\tau(t) - \tau(x))^2; x))^{\frac{\alpha}{2}} \end{aligned}$$

elde edilir. Burada  $\delta_n := L_n^{\tau}((\tau(t) - \tau(x))^2; x)$  (14) ile elde eşitlik yardımıyla alınırsa ispat tamamlanır.

**Lemma 3.**  $f \in C_B^2[0, \infty)$  olsun. Bu durumda

$$|L_n^{\tau}(f; x) - (f \circ \tau^{-1})| \leq \gamma_n(x) \|g\|_{C_B} \tag{21}$$

gerçeklenir. Burada

$$\begin{aligned} \gamma_n(x) &= \frac{B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} V_n^{\tau}(x)^2 + \frac{b_n}{n} \frac{(A(1) + 2A'(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} V_n^{\tau}(x) \\ &\quad + \frac{b_n^2}{n^2} \frac{A'(1) + A''(1)}{A(1)} - \tau(x)^2 \end{aligned}$$

şeklindedir.

Ayrıca  $C_B^2[0, \infty)$  uzayı ile  $[0, \infty)$  aralığında  $f, f'$  ve  $f''$  fonksiyonlarının sürekli olduğu uzay temsil edilmektedir.

**İspat.**  $f$  fonksiyonunun Taylor açılımı ve  $L_n^{\tau}$  operatörünün lineerliği kullanılırsa  $L_n^*$  operatörü

$$\begin{aligned} L_n^*(g; x) - (g \circ \tau^{-1})(\tau(x)) &= (g \circ \tau^{-1})(\tau(x)) L_n(\tau(t) - \tau(x); x) \\ &\quad + \frac{1}{2} (g \circ \tau^{-1})(\tau(x)) L_n((\tau(t) - \tau(x))^2; x) \end{aligned}$$

ile tanımlanır. Burada

$$V_n^{\tau}(x) = \frac{B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)} \left( \tau(x) - \frac{b_n}{n} \frac{A'(1)}{A(1)} \right) \tag{22}$$

şeklindedir. Buradan  $L_n^*$  operatörü

$$L_n^*(f; x) := \frac{1}{A(1)B\left(\frac{b_n}{n}V_n^{\tau}(x)\right)} \sum_{k=0}^{\infty} p_{n,k}^{\tau}\left(\frac{n}{b_n}V_n^{\tau}(x)\right) (f \circ V_n^{\tau}(x)^{-1})\left(\frac{k}{n}b_n\right)$$

şeklinde yazılmaktadır. Şimdi  $L_n^*$  operatörünün merkezi momentleri elde edilecektir.

$$L_n^*(1; x) := 1$$

$$\begin{aligned}
 L_n^*(V_n^\tau; x) &:= \tau(x) \\
 L_n^*((V_n^\tau)^2; x) &:= \frac{B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}(V_n^\tau)^2 + \frac{b_n}{n} \frac{(A(1) + 2A'(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}(V_n^\tau) \\
 &\quad + \frac{b_n^2 A'(1) + A''(1)}{n^2 A(1)} \\
 L_n^*((V_n^\tau - \tau)^2; x) &= \frac{B''\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}V_n^\tau(x)^2 + \frac{b_n}{n} \frac{(A(1) + 2A'(1))B'\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}{A(1)B\left(\frac{n}{b_n}\tau(x)\right)}V_n^\tau(x) \\
 &\quad + \frac{b_n^2 A'(1) + A''(1)}{n^2 A(1)} - \tau(x)^2.
 \end{aligned}$$

bulunur. Yukarıdaki eşitlikler aşağıda kullanılırsa

$$\begin{aligned}
 |L_n^*(g; x) - (g \circ \tau^{-1})(\tau(x))| &\leq \|g'\| L_n^*(V_n^\tau - \tau) + \frac{1}{2} \|g''\| L_n^*((V_n^\tau - \tau)^2; x) \\
 |L_n^*(g; x) - (g \circ \tau^{-1})(\tau(x))| &\leq \frac{1}{2} \|g''\|_{C_B} \gamma_n(x) \leq \gamma_n(x) \|g\|_{C_B}
 \end{aligned}$$

ispat bu şekilde çözüme ulaşır.

**Teorem 5.**  $f \in C_B^2[0, \infty)$  olsun. O takdirde

$$|L_n^*(f; x) - f(x)| \leq 2M\omega_2(f, \sqrt{\gamma_n}) \tag{23}$$

bulunur. Burada  $\gamma_n$ , (22) şeklindedir.

**İspat.**  $g \in C_B^2[0, \infty)$  için

$$\begin{aligned}
 &|L_n^*(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(\tau(x))| \\
 &\leq |L_n^*(f; x) - L_n^*(g; x)| + |L_n^*(g; x) - (g \circ \tau^{-1})(\tau(x))| + |(g \circ \tau^{-1})(\tau(x)) - (f \circ \tau^{-1})(\tau(x))| \\
 &\leq 2\|f - g\|_{C_B} + \gamma_n(x) \|g\|_{C_B} \\
 &\leq 2(\|f - g\|_{C_B} + \gamma_n(x) \|g\|_{C_B})
 \end{aligned}$$

elde edilir. Yukarıdaki eşitsizliğin her iki tarafının da infimumu alınır

$$|L_n^*(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)| \leq 2K(f; \gamma)$$

eşitsizliği bulunur. Peetre K fonksiyoneli ve ikinci süreklilik modülü arasındaki ilişki kullanıldığında

$$|L_n^*(f; x) - (f \circ \tau^{-1})(x)| \leq 2M\omega_2(f, \sqrt{\gamma_n}),$$

elde edilir ki ispat tamamlanmış olur.

### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Szász, O. (1950). Generalization of S. Bernstein's polynomials to the infinite interval. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 45, 239-245.
- [2] Jakimovski, A. and Leviatan, D. (1969). Generalized Szász operators for the approximation in the infinite interval. *Mathematica*, 11, 97-103.
- [3] Ismail, M.E.H. (1974). On a generalization of Szász operators. *Mathematica*, 39, 259-267.
- [4] Varma, S., Sucu, S. and İçöz, G. (2012). Generalization of Szász operators involving Brenke type polynomials. *Computers & Mathematics with Applications*, 64, 121-127.
- [5] Sucu, S., İçöz, G. and Varma, S. (2012). On some extensions of Szász operators including Boas-Buck type polynomials. *Abstract and Applied Analysis*, 680340.
- [6] İçöz, G., Varma, S. and Sucu, S. (2016). Approximation by operators including generalized Appell polynomials. *Filomat*, 30, 429-440.
- [7] İçöz, G. and Çekim, B. (2016). Stancu-type generalizations of the Chan-Chyan-Srivastava operators. *Filomat*, 30, 3733-3742.
- [8] Sucu, S. and Varma, S. (2019). Approximation by sequence of operators involving analytic functions. *Mathematics*, 7(2), 188.
- [9] Sucu, S. and Varma, S. (2015). Generalization of Jakimovski–Leviatan type Szász operators. *Applied Mathematics and Computation*, 270, 977-983.
- [10] Sucu, S. (2014). Dunkl analogue of Szász operators. *Applied Mathematics and Computation*, 244, 42-48.
- [11] Cai, Q.B., Yüksel, İ., Dinlemez Kantar, Ü. and Çekim, B. (2019). Approximation properties of Durrmeyer type of Bleimann-Butzer and Hahn Operators. *Journal of Function Spaces*, 7047656.
- [12] Çekim, B., Dinlemez Kantar, Ü. and Yüksel, İ. (2017). Dunkl generalization of Szász-Beta type operators. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 40(18), 7697-7704.
- [13] Yazıcı, S. and Çekim, B. (2017). A Kantorovich type generalization of the Szász operators via two variable Hermite polynomials. *Gazi University Journal of Science*, 30(4), 432-440.
- [14] Aktaş, R., Söylemez, D., and Taşdelen, F. (2019). Stancu type generalization of Szász-Durrmeyer operators involving Brenke-type polynomials. *Filomat*, 33(3), 855- 868.
- [15] Aktaş, R., Çekim, B. and Taşdelen, F. (2013). A Kantorovich-Stancu type generalization of Szász operators including Brenke-type polynomials. *Journal of Function Spaces and Applications*, 2013: 1-9.
- [16] Taşdelen, F., Aktaş, R. and Altın, A. (2012). A Kantorovich type of Szász Operators including Brenke type polynomial. *Abstract and Applied Analysis*, 2012, 1-13.
- [17] Çekim, B., Aktaş, R. and İçöz, G. (2019). Kantorovich-Stancu type operators including Boas-Buck type polynomials. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 48(2), 460-471.
- [18] Gavrea, I. and Rasa, I. (1993). Remarks on some quantitative Korovkin-type results. *Revue d'analyse numérique et de Théorie de l'approximation*, 22, 173-176.
- [19] Rainville, E.D. (1960). *Special Functions Macmillan*, New York, NY, USA, 1960.
- [20] Altomare, F. and Campiti, M. (1994). *Korovkin-type Approximation Theory and Its Applications*, de Gruyter Studies in Mathematics, 17, 1994.
- [21] Devore, R.A. and Lorentz, G.G. (1993). *Constructive Approximation*, Springer, Berlin, Germany, 1993.
- [22] Zhuk, V.V. (1989). Functions of the Lip1 class and S. N. Bernstein's polynomials (Russian). *Vestnik Leningradskogo Universiteta. Matematika, Mekhanika, Astronomiya*, 1, 25-30.

## Muğla İli Gyrinidae (Coleoptera) Faunası İçin Yeni Kayıt: *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834)

Hakan ÖZDAMAR\* 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- *Aulonogyrus concinnus* türü Muğla'da ilk kez kayıt edilmiştir.

### Makale Bilgileri

Geliş: 30/03/2022  
Kabul: 26/04/2022

### Öz

Bu çalışmada Muğla ili Ortaca - Sarıgerme yöresi Dalaman Çayı'ndan bir grup sucul Coleoptera örneği toplanmıştır. Bu örneklerin *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834) (Gyrinidae) türüne ait olduğu tespit edilmiş ve Muğla (TÜRKİYE) ilinde ilk kez bu çalışma ile kaydedilmiştir.

### Anahtar Kelimeler

Fauna,  
Sucul Kınkanatlı,  
Yeni kayıt,  
Muğla

## New record for Muğla Province Gyrinidae (Coleoptera) Fauna: *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834)

### Highlights

- *Aulonogyrus concinnus* species was recorded for the first time in Muğla.

### Article Info

Received: 30/03/2022  
Accepted: 26/04/2022

### Keywords

Fauna,  
Aquatic Coleoptera,  
New record,  
Muğla

### Abstract

In the present study, a group of aquatic Coleoptera specimens were collected from the Dalaman stream in the Ortaca - Sarıgerme region of Muğla. These specimens determined as *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834) (Gyrinidae) which is newly recorded for the fauna of Muğla (TURKEY)



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hakan Özdamar, [hakanozdamar@gazi.edu.tr](mailto:hakanozdamar@gazi.edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Coleptera takımı dünyada en fazla türe sahiptir [1]. Dünya genelinde 300.000 - 450.000 tür ile temsil edilmektedir [2], Türkiye'de sucul kınkanatlılar 597 türle temsil edilir [3-17]. Gyrinidae familyası, hem tatlı suda hem de tuzlu suda yaşayan türlere sahiptir ve dünya çapında 900'den fazla türü tespit edilmiştir [18]. Türkiye'de yapılan çalışmalarda ise Gyrinidae familyasına ait 13 tür bildirilmiştir. *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834) türü daha önce sınır illerde kaydedilmesine rağmen Muğla ili için bildirilmemiştir. [19]. Bu çalışmada *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834) türünün Türkiye yayılışına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Eylül 2021'de Dalaman Çayı'nın Akdeniz'e döküldüğü yakın bölgeden sucul kınkanatlı örnekleri toplanmıştır (Resim 1). Toplanan sucul kınkanatlı örnekleri, %70'lik etil alkol içeren şişelere alınarak öldürülmüş ve Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Zooloji Laboratuvarına nakledilmiştir. Sucul kınkanatlı örnekleri, stereo mikroskop altında genital diseksiyon işlemi yapıldıktan sonra kesin olarak teşhis edilmiştir. Standart müze materyali hâline getirilen örnekler Gazi Üniversitesi Prof. Dr. Metin Aktaş Zooloji Müzesinde (ZMGU) muhafaza edilmektedir.



*Resim 1.* Araştırma alanı

## 3. BULGULAR

**Alt takım:** *Adephaga* (Schellenberg, 1806)

**Familya:** *Gyrininae* (Latreille, 1810)

**Alt familya:** *Gyrininae* (Latreille, 1810)

**Cins:** *Aulonogyrus* (Motschulsky, 1853)

**Alt cins:** *Aulonogyrus* (Motschulsky, 1853)

**Tür:** *Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834)

**İncelenen materyal:** 4 ♂, 3 ♀ Muğla, Dalaman Çayı, 36°42'22.23"K 28°43'35.71"D, 2 m, 04.09.2021 (Resim 2).



**Resim 2.** *Aulonogyrus concinnus* erkek birey ve erkek genital organ

**Türkiye Dağılışı:** Adana, Aksaray, Aydın, Denizli, Eskişehir, Hakkâri [19], Çorum [20], Ankara [21], Edirne [22].

**Dünya Dağılışı:** Afganistan, Almanya, Arnavutluk, Avusturya, Belçika, Bulgaristan, Cezayir, Çin, Fransa, Hollanda, Irak, İtalya, İran, İspanya, İsviçre, Kafkasya, Kıbrıs, Lübnan, Macaristan, Makedonya, Moğolistan, Polonya, Romanya, Slovenya, Suriye, Tibet, Ukrayna, Yunanistan, [18, 23-25, 26].

#### 4. TARTIŞMA

*Aulonogyrus concinnus* (Klug, 1834) türü, daha önce yapılan araştırmalarda çevre illerde (Aydın, Denizli) kaydedilmesine rağmen, Muğla ili için ilk kez bu çalışma ile bildirilmiş ve türün dağılışı Ege bölgesi için 3, Türkiye için 10 vilayete ulaşılmıştır.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Tezcan, S. (2020). Analysis of the insect fauna of Turkey and suggestions for future studies. *Munis Entomology & Zoology*, 15(2), 690-710.
- [2] Bouchard, P., Smith, A.B.T., Douglas, H., Gimmel, M.L., Brunke, A.J., Kanda, K. (2017). Biodiversity of coleoptera. *Insect Biodivers*, 337-417.
- [3] Darılmaz, M. C., Kıyak, S. (2009). Checklist of Gyrinidae, Haliplidae, Noteridae and Dytiscidae of Turkey (Coleoptera: Adepaga). *Journal of Natural History*, 43(25-26), 1585-1636.
- [4] Erman, Ö.K., Aldemir, A. (2010). A Field Study on Bio-Ecology of *Hygrotus ahmeti* (Coleoptera: Dytiscidae) in the Eastern Anatolia Region of Turkey. *Kafkas Univ Vet Fak Derg.*, 16, 329-333.
- [5] İncekara, Ü., Mart, A., Polat, A., Aydoğan, Z., Türken, H., Taşar, G.E., Bayram, S. (2011). Studies on Turkish Hydrophilidae (Coleoptera) IV. Genus *Berosus* Leach, 1817, with description of a new species: *Berosus dentalis* sp. n. *Turkish Journal of Entomology*, 35(2), 231-244.
- [6] Darılmaz, M. C. & İncekara, Ü. (2011). Checklist of Hydrophiloidea of Turkey (Coleoptera: Polyphaga). *Journal of Natural History*, 45(11-12), 685-735.

- [7] Ertorun, N., Jäch, M.A., Kasapoğlu, A. & Darılmaz, M.C. (2011). Checklist of the Hydraenidae (Coleoptera) of Turkey, with notes on distribution. *Zootaxa*, 3055, 22–42.
- [8] Taşar GE, Polat A, Darılmaz MC, Türken H, Aydoğan Z, İncekara Ü, Kasapoğlu, A. (2012). A good sample to concurrent fauna: study on aquatic Coleoptera fauna (Adephaga and Polyphaga) of Lake Van Basin (Turkey), with some zoogeographic remarks. *Journal of the Entomological Research Society*, 14(2), 27-37.
- [9] Kocak, A. (2014). List of the 23773 Pterygot Species in Turkey Based Upon the Info-System of the Cesa. *Priamus Suppl.*, 32, 1-877.
- [10] Taşar, G.E. (2014). The occurrence of the subgenus Methydus Rey, 1885 in Turkey (Coleoptera: Hydrophilidae, Enochrus) with taxonomic and distributional notes. *Munis Entomology & Zoology*, 9(1), 478-482.
- [11] Polat, A., Taşar, G.E., İncekara, Ü. (2015). A New Record of Enochrus Thomson, 1859 (Coleoptera: Hydrophilidae) for the Turkish Fauna. *Turkish Journal of Science & Technology*, 10(1), 9-12.
- [12] İncekara, Ü., Bektas, M., Taşar, G.E., Polat, A. (2016). A New Record for The Turkish Fauna (Coleoptera: Hydrophilidae), with Further Notes on The Laccobius sinuatus Motschulsky, 1849 and Coelostoma transcaspicum Reitter, 1906. *Turkish Journal of Science & Technology*, 11(2), 21-23.
- [13] Taşar G.E. (2017). Hydrophiloidea (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae) Fauna of Adiyaman Province. *KSU Journal of Naturel Sciences*, 20(2), 103-110.
- [14] Darılmaz, M. C., Ostovan, H. & Ghahari, H. (2017). Annotated Checklist of the Hydraenidae (Coleoptera: Staphylinioidea) Recorded from Iran. *Aquatic Insects*, 38, 239-253.
- [15] Darılmaz, M. C., Polat, A., İncekara, U. (2018). Faunistic Study on Aquatic Coleoptera of the Eastern Mediterranean Region of Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 19, 409-421.
- [16] Tasar, G. (2018). Checklist of Dryopidae and Elmidae (Coleoptera: Byrrhoidea) of Turkey. *Biharean Biologist* 12(1), 1-6.
- [17] Ozgen, I., Jäch, M., Ayaz, T. (2019). First Record of Dryops sulcipennis Costa, 1883 (Coleoptera: Dryopidae) from Turkey. *International Journal of Fauna and Biological Studies*, 6(4), 89-90.
- [18] Holmen, M. (1987). *The Aquatic Adephaga (Coleoptera) of Fennoscandia and Denmark I. Gyrinidae, Haliplidae, Hygrobiidae and Noteridae Fauna Entomologica Scandinavica* 20. E. J. Brill, Leiden, 168-178.
- [19] Kiyak, S., Salur, A., Canbulat, S., Darılmaz, M. (2006). Additional notes on Gyrinidae fauna of Turkey (Coleoptera). *Munis Entomology and Zoology*, 1(1), 57-62.
- [20] Darılmaz, M.C., Salur, A., Mesci, S. (2010). Aquatic Coleoptera fauna of Çorum and Yozgat Provinces (Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, 3(2), 89-96.
- [21] Hızarcıoğlu, R., Kiyak, S., Darılmaz, M.C. (2010). Some aquatic Coleoptera from Ankara Province, Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 5(1), 278-282.
- [22] Aydın, G.B., Çamur-Elipek, B., Topkara, E.T. (2021). Türkiye Trakya'da İlk Kayıtlı Türkiye Sucul/Yarı Sucul Coleoptera (Insecta) Faunası Bilgilerine Katkıları. *Entomolojik Araştırma Derneği Dergisi*, 23 (2), 157-172.
- [23] Brinck, P. (1978). *Gyrinidae In: Illies, J. (ed.), Limnofauna Europea. Gustav Fischer Verlag, Amsterdam*, 290-315.
- [24] Franciscolo, M. E. (1979). *Fauna d' Italia: Coleoptera; Haliplidae, Hygrobiidae, Gyrinidae, Dytiscidae, Vol. XIV. Edizioni Calderini, Bologna*, 804-818.
- [25] Gueorguiev, V. B. (1981). *Resultat de L'expedition zoologique du musee national de prague en Turquie Coleoptera: Haliplidae, Dytiscidae, Gyrinidae. Acta Entomologica Musei Nationalis Praga*, 40, 399-424.
- [26] Zaitsev, F.A. (1972). *Fauna of the USSR: Amphizoidae, Hygrobiidae, Haliplidae, Dytiscidae, Gyrinidae, Coleoptera, Vol. IV. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem*, 401-425.

## Black Scholes Denklemine Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Çözümü

Cihan ASAR<sup>1</sup> , Aytekin B. ÇIBIK\*<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>TPAO Genel Müdürlüğü, 06530, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Black Scholes denkleminin Avrupa tipi opsiyonu için sonlu elemanlar çözümleri incelendi.
- İki dayanak varlık üzerindeki opsiyon için hazırlanan kodla nümerik çözümler elde edildi.
- Adaptif ağ örgüsünün etkisi incelendi.

### Makale Bilgileri

Geliş: 08/04/2022

Kabul: 28/04/2022

### Anahtar Kelimeler

Black Scholes denklemi,  
Sonlu Elemanlar  
Yöntemi,  
Opsiyon Sözleşmeleri,  
Adaptif Ağ

### Öz

Bu çalışmada, opsiyon fiyatlama yöntemlerinden Black Scholes denkleminin sonlu eleman çözümleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde finansal bilgiler verilmiştir. Daha sonrasında Black Scholes kısmi diferansiyel denklemi incelenmiştir. Denklem iki dayanak varlık üzerindeki hâli verilerek sonlu elemanlar yöntemi ile çözümü incelenmiştir. Modelin çözümü için geliştirilen kod ile örnekte verilen opsiyon sözleşmesi için farklı volatiliteler kullanılarak opsiyon fiyatına ilişkin kontur grafikleri ve ağ örgüleri elde edilmiştir. Çıkarılan sonuçlardan opsiyon üzerine risk değerlemesi yapılmıştır.

## Finite Element Solutions of the Black Scholes Equations

### Highlights

- Finite element solutions for European type Black Scholes equations are analyzed.
- Numerical solutions are obtained with the code prepared for two-asset option.
- Adaptive meshes are examined.

### Article Info

Received: 08/04/2022

Accepted: 28/04/2022

### Keywords

Black Scholes Equation,  
Finite Element Method,  
Options,  
Adaptive Mesh

### Abstract

In this study, we examine the finite element solutions of the Black Scholes equation, which is one of the option pricing method. In the first part of the study, we mention about some financial information. Next, Black Scholes partial differential equation is examined. After obtaining the equation on two underlying assets, its solutions with finite element method is studied. Finally, with the code developed for the solution of the model, contour graphs and mesh patterns related to the option price are obtained by using different volatilities for the option contract given in the example. From the results obtained, risk management on the option is evaluated.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aytekin B. Çıbık, abayram@gazi.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Black Scholes denklemi; matematik, finans ve ekonominin kullanıldığı ve en iyi sonucu verdiği opsiyon fiyatlandırma modellerinden bir tanesidir. Bu denklem, gelecekte yapılması planlanan bir ticaretin bugün için hangi fiyat üzerinden yapılması gerektiği üzerine bir çalışmadır. Bu çalışma ile denklemin mucitleri Fischer Black ve Myron Scholes, 1997 yılında Nobel ödülünü kazanmışlardır [1].

Bu çalışmada Black Scholes modeline ait kısmi diferansiyel denklemin verilen değerler üzerinden sonlu elemanlar yöntemi ile çözümlenmesi incelenmiştir. Ayrıca, kullanılan FreeFem++ programı ile model görselleştirilmiştir. Çıkan çözümlerde, opsiyon sözleşmesi için oluşan fiyat elde edilmiştir ve buna bağlı olarak risk değerlemesi yapılmıştır.

Çalışmanın ilerleyiş planı şu şekildedir: 2. kısımda türev piyasalarında kullanılan bazı finansal terimlerin tanımlamaları ile birlikte opsiyon sözleşmelerindeki önemli kavramlar açıklanmıştır. Ayrıca opsiyon çeşitleri ve opsiyon fiyatını etkileyen faktörler verilmiştir. 3. kısımda tek dayanak ve iki dayanak varlık üzerindeki Black Scholes modelleri ile birlikte Black Scholes kısmi diferansiyel denkleminin sonlu elemanlar yöntemi ile çözümü için analiz yapılmıştır. 4.kısımda verilen değerler üzerinden Black Scholes modeli FreeFem++ programı ile çözümlenerek opsiyon fiyatına ilişkin adaptif ağ örgüleri elde edilmiştir. 5. ve son kısımda sonuç ve öneriler verilmiştir.

## 2. FİNANSAL ÖN HAZIRLIK

Bu bölümde, makalede kullanılacak finansal bilgiler veriyoruz. Türev araçları, değeri başka bir varlığın değerine bağlı olan finansal araçlardır. Bir finansal türev aracı olan opsiyon sözleşmeleri iki taraf arasında yapılan ve alıcıya bugünden belirlenen bir fiyat üzerinden, opsiyon fiyatı karşılığında, bir malı gelecekte satın alma ya da satma hakkı veren sözleşmelerdir [2]. Opsiyon sözleşmelerinde, alıcı taraf opsiyona dayanak oluşturan malı vade sonu geldiğinde alma ya da satma hakkına sahiptir, ancak bir zorunluluğu bulunmamaktadır. Alıcı taraf sözleşmenin vadesi geldiğinde malı almama ya da satmama hakkına sahiptir. Ancak, satıcının vadesi geldiğinde malı almakla ya da satmakla yükümlülüğü bulunmaktadır [3].

Opsiyon sözleşmelerinin tam olarak anlaşılabilmesi için kullanılan terimlerin ve sözleşmede adı geçen temel kavramların bilinmesi gerekmektedir. Dayanak varlık, kullanım fiyatı, opsiyon vadesi ve opsiyon fiyatı burada açıklayacağımız en temel unsurlardır. Opsiyonların ya da genel olarak türev araçların temsil ettiği varlıklar dayanak varlık olarak tanımlanmaktadır. Türev araçları dayanak varlıkları temsil eden finansal enstrümanlardır. Burada dayanak varlık; hisse senetleri, endeksler veya döviz birimleri olabilir. Örneğin; herhangi bir şirketin hisse senedi değerine bağlı bir sözleşme yapıldığında, hisse senedi değeri değiştikçe buna bağlı olan sözleşmeler de değişiklik gösterecektir. Burada yapılan sözleşme aslında finansal türev aracıdır, şirketin hissesi de dayanak varlıktır. Kullanım (uygulama) fiyatı (strike-exercise price), opsiyon sözleşmesine konu olan dayanak varlığın vadesi geldiğinde işlem göreceği fiyatı temsil eder. Opsiyon kullanım fiyatını, opsiyon alan ve satan taraf kendi arasında belirler. Örneğin; altın alış-satışına dair, kullanım fiyatı 500 TL olan bir opsiyon sözleşmesi düzenlendiğinde, opsiyonu alan kişi altını vadesi gelmeden 500 TL'den alma hakkına sahiptir. Satan kişi ise 500 TL'den satmakla yükümlüdür. Opsiyon vadesi, opsiyonun geçerli olacağı son günü ifade eder. Aynı şekilde türev araçlarının kullanılacağı son gündür. Vadesine göre iki tür opsiyon vardır. Bunlar Avrupa tipi ve Amerikan tipidir. Avrupa tipi opsiyonlar belirli bir tarihte kullanılır, ancak Amerikan tipi opsiyonlar vadesinden önce herhangi bir tarihte kullanılabilir [4]. Opsiyon fiyatı, opsiyonu alan yatırımcının opsiyonu satan tarafa ödediği ücrete denir. Yani, opsiyonu satan tarafın sözleşme için talep ettiği tutardır. Bu tutar tamamen opsiyonu satan kişiye ve opsiyon sözleşmesine bağlıdır, herhangi bir standart bulunmamaktadır. Amerikan tipi opsiyonların vade avantajı olduğu için opsiyon primleri daha yüksektir. Avrupa tipi opsiyonlar genellikle Black Scholes yöntemi ile değerlendirilir. Bu çalışmanın devamında Black Scholes denkleminin sonlu elemanlar yöntemi ile çözümünde yine Avrupa tipi opsiyonlar üzerinde durulacaktır. Alınan pozisyonun durumuna göre, alım ve satım opsiyonları olmak üzere iki çeşit opsiyon vardır. Alım opsiyonu alan tarafa (uzun pozisyon sahibi) belirli bir vadeye kadar, opsiyona konu olan dayanak varlığı belirli bir prim ödeyerek alma hakkı verir. Yatırımcı bu hakkı kullanmak zorunda değildir. Alım opsiyonunu satan yatırımcı (kısa pozisyon sahibi) ise

opsiyona konu olan dayanak varlığı belirli bir vadeye kadar belirli bir fiyat karşılığında satmakla yükümlüdür. Satım opsiyonunu (put option) alan yatırımcı (uzun pozisyon sahibi) belirli bir vadeye kadar, opsiyona konu olan dayanak varlığı belirli bir prim bedeli karşılığında satma hakkına sahiptir. Yatırımcı bu hakkını kullanmak zorunda değildir. Dayanak varlığı alacak yatırımcı (kısa pozisyon sahibi) ise opsiyona konu olan dayanak varlığı belirli bir prim karşılığında almakla yükümlüdür [5].

Değişiklik ve belirsizlik durumlarında, finansal türev araçları; riskleri önleme avantajı, yatırım yapma imkânı, geleceğe yönelik fiyat oluşumu ve arbitraj gibi özellikleri içermektedir [6]. Günümüzde 4 çeşit kullanılan türev araçlar vardır. Bunlar; futures, forward, swap ve opsiyonlardır.

Opsiyon sözleşmelerinin sağladığı temel faydalar opsiyonları daha cazip hâle getirmiştir ve böylelikle opsiyonlardaki işlem hacimleri artmaya başlamıştır. Opsiyon sözleşmelerinin artmasının en büyük sebepleri arasında opsiyonun sağladığı riski azaltma özelliği ve kâr getirisi vardır.

## 2.1. Opsiyon fiyatını etkileyen faktörler

Opsiyon primini (fiyatını) etkileyen temel faktörler; dayanak varlığın cari fiyatı, opsiyonun kullanım fiyatı, volatilité (dayanak varlığın standart sapması) ve vadeye kalan süredir (*Çizelge 1*). Kâr payı ve piyasa faiz oranının da yine temel unsurlar kadar olmasa da opsiyon primi üzerinde etkileri vardır.

Opsiyon primi, sözleşmeye konu olan dayanak varlığın ya da menkul kıymetin fiyatındaki değişmeye bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Dayanak varlığın fiyatına bakılarak ne zaman fiyatların yükseldiği, yükseliş ivmesi, yükseliş aralıkları analiz edilebilir. Ve fiyatındaki dalgalanmalara bakılarak da opsiyon sözleşmeleri imzalanabilir. Bu nedenlerden dolayı da dayanak varlığın fiyatı opsiyon fiyatlarını etkileyecektir. Alım opsiyonu için, opsiyon primi dayanak varlığın fiyatı ile doğru orantılıdır. Satım opsiyonu için opsiyonun fiyatı dayanak varlığın fiyatı ile ters orantılıdır [7].

Alım opsiyonu için, opsiyon fiyatı kullanım fiyatı ile ters orantılıdır. Satım opsiyonu kullanım fiyatı ise opsiyon primi ile doğru orantılıdır. Yani kullanım fiyatı arttıkça opsiyonun getirisi alım opsiyonu için düşer, satım opsiyonu için artar [8].

Genel olarak yatırımlar için vadenin uzun olması piyasa belirsizliklerinde artma ihtimalinin oluşabileceğini ve tahminlerin gerçekten daha uzak olabileceği anlamına gelir. Bu da riskin daha fazla olması demektir. Bu durumda getiri de yüksek olacaktır. Aynı şekilde opsiyonlar için de alım opsiyonu satım opsiyonu fark etmeksizin vade uzadıkça opsiyon için ödenecek opsiyon primi artacaktır. Vade azaldıkça da piyasa daha öngörülebilir olmakla birlikte opsiyonun cari değerini tahmin etmek kolaylaşacaktır, dolayısıyla opsiyon primi düşecektir [9].

Opsiyona konu olan dayanak varlığın üzerindeki volatilité arttıkça belirsizlikler artacaktır, fiyat dalgalanması artacaktır ve tahminlerde zorluk meydana gelecektir. Bu durumda opsiyon üzerindeki risk de artacaktır. Riskin artması demek getirinin de artması ya da zararın da artması demektir. Bu nedenlerden dolayı volatilitesi yüksek olan opsiyonların fiyatları da yüksektir [9].

Piyasadaki risksiz faiz oranındaki değişmelerin opsiyonların fiyatları üzerinde etkisi fazladır. Piyasa faiz oranının yüksek olması, yatırımcılar için borçlanmanın artması demektir. Bu da opsiyon piyasasını daha cazip hâle getirecektir. Bu durumda opsiyon alım primi artacak, satım opsiyon primi düşecektir [10].

Dayanak varlığın ait olduğu şirket kâr payı ödediği takdirde dayanak varlığın fiyatını düşürecek. Dayanak varlığın fiyatındaki düşme alım opsiyonu fiyatını düşürecek, satım opsiyon primini artıracaktır. Yani alım opsiyonu ile kâr payı arasında negatif, satım opsiyonu ile kâr payı arasında pozitif bir ilişki vardır.

Çizelge 1. Opsiyon primini etkileyen faktörler

Opsiyon Primini Etkileyen Faktörlere Ait Tablo		
Değişken	Alım Opsiyonu	Satım Opsiyonu
Dayanak Varlığın Fiyatı	↑	↓
Kullanım Fiyatı	↑	↑
Vade	↑	↑
Oynaklık(Volatilite)	↑	↑
Faiz Oranı	↑	↓
Kar Payı(Temettü)	↑	↑

## 2.2. Black Scholes Opsiyon Fiyatlama Modeli

En önemli opsiyon değerlendirme yöntemi olan Black Scholes denklemi 1973 yılında Fischer Black ve Myron Scholes tarafından Avrupa tipi opsiyonların değerini bulmak için geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde temel amaç, opsiyona konu olan dayanak varlığın fiyatının vade sonunda hangi fiyata sahip olacağını belirlemektir. Black Scholes denklemi bazı varsayımlar üzerinden opsiyon fiyatını elde etmektedir. Bu varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Opsiyonun vadesi bittiğinde kullanılması gerekir. Avrupa tipi opsiyonlar zaten vade sonunda kullanılır, ancak Amerikan tipi opsiyonlar için vade sabit bir gün olarak belirlenmelidir.
- Opsiyona konu olan dayanak varlık Geometrik Brownian hareketi izlemektedir.
- Opsiyona konu olan dayanak varlık faiz ya da kâr payı ödemesi yapmamaktadır.
- Etkin piyasa koşulları geçerlidir. Yani piyasadaki bilgiler açık ve herkes her bilgiye ulaşabilmektedir.
- Piyasada işlem maliyetleri ve vergiler yoktur.
- Dayanak varlık üzerindeki volatilité sabittir.

Piyasa faiz oranı herkes tarafından bilinir ve bu değer sabittir. Alıcıların ve satıcıların bu oran üzerinden borç verdiği ya da borçlandığı kabul edilir [1].

## 3. BLACK SCHOLES KISMİ DİFERANSİYEL DENKLEMİ

Bir dayanak varlığın  $t$  anındaki fiyatı  $S$  olarak verilsin. Küçük bir zaman aralığındaki değişim ve dayanak varlığın değerindeki değişimleri sırasıyla  $dt$  ve  $dS$  ile gösterelim. Değişim sonrası dayanak varlığın yeni fiyatı  $S + dS$  olur. Fiyattaki net değişim olan  $dS$  i ölçmek yerine varlıktaki getiri oranını kullanabiliriz. O da  $\frac{dS}{S}$  ile tanımlanır. Getiri ile ilişkilenen bir matematik modeli iki tane temel bileşene sahiptir. Bunlardan bir tanesi öngörülebilir, belirleyici bileşen (risksiz yatırımdaki getiri ile benzerdir)  $\mu dt$  dir. Burada  $\mu$  sapmayı veren parametredir. Varlığın fiyatındaki ortalama büyüme hızını ölçmeye yarayan parametredir [11].  $\frac{dS}{S}$  getirisine katkı yapan diğer bileşen ise  $\sigma dX$  dir.  $\sigma$  fiyatlarda görülen dalgalanma olarak tanımlanır. Getirinin standart sapmasını ölçen parametredir.  $dX$  ise ortalaması 0 ve varyansı  $dt$  olan normal dağılıma sahip olan rasgele değişkendir. Yani  $dX \sim N(0, (\sqrt{dt})^2)$ .  $\mu$  ve  $\sigma$  değerleri geçmiş değerlere bakılarak tahmin edilebilir. Sonuç olarak verilen değerlerden aşağıda verilen stokastik diferansiyel denklem elde edilir.

$$\frac{dS}{S} = \mu dt + \sigma dX \quad (3.1)$$

(3.1) denklemini rassal yürüyüş (random walk) örneğidir. Rassal yürüyüş varlığının net değişimi hakkında bilgi vermez, ancak S değerinin davranışı hakkında yol gösterir. Aslında (3.1) denklemini hisse değeri ile oluşturulan bir zaman serileri modelinin şeması olarak da düşünülebilir.

f fonksiyonu için, S dayanak varlık fiyatının fonksiyonu f(S) olarak alırsa, (3.1) denklemini kullanılarak Taylor serisi ile aşağıdaki denklem elde edilir.

$$df = \sigma S \frac{\partial f}{\partial S} dX + \left( \mu S \frac{\partial f}{\partial S} + \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 f}{\partial S^2} + \frac{\partial f}{\partial t} \right) dt \quad (3.2)$$

V(S,t) opsiyonun değeri, S dayanak varlığın fiyatı, r risksiz faiz oranı ve  $\mu$  ile  $\sigma$  yukarıda belirtildiği gibi tanımlansın. Bu durumda *Ito Lemması* da kullanılarak denklem aşağıdaki gibi olur.

$$dV = \sigma S \frac{\partial V}{\partial S} dX + \left( \mu S \frac{\partial V}{\partial S} + \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + \frac{\partial V}{\partial t} \right) dt \quad (3.3)$$

Bir tane opsiyon ve bu opsiyonda  $-\Delta$  miktarında hisse senedi içeren bir portföy düşünelim.

Bu portföyün değeri:  $\Pi = V - \Delta S$  olur. Yani,  $d\Pi = dV - \Delta dS$  'dir.

$$d\Pi = \sigma S \left( S \frac{\partial V}{\partial S} - \Delta \right) dX + \left( \mu S \frac{\partial V}{\partial S} + \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + \frac{\partial V}{\partial t} - \mu \Delta S \right) dt$$

$\Delta = \frac{\partial V}{\partial S}$  seçilirse,  $d\Pi = \left( \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + \frac{\partial V}{\partial t} \right) dt$  elde edilir.

$\Pi$ , risksiz bir varlığa yatırım yapıldığı durumda dt aralığındaki büyüme artışı  $r \Pi dt$  olur. Bu durumda opsiyon için kabul edilebilir fiyat aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$r \Pi dt = \left( \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + \frac{\partial V}{\partial t} \right) dt$$

$\Rightarrow r \left( V - \frac{\partial V}{\partial S} S \right) = \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + \frac{\partial V}{\partial t}$  ve buradan da Black Scholes denklemi elde edilir:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + rS \frac{\partial V}{\partial S} - rV = 0. \quad (3.4)$$

(3.4) Black Scholes kısmi diferansiyel denklemi opsiyon sözleşmelerinde dayanak varlık üzerindeki opsiyon fiyatı V'yi vermektedir. Bu denklem Avrupa tipi opsiyon üzerinde vade sonundaki opsiyonun fiyatını hesaplamaktadır. Avrupa tipi opsiyonlar için sadece vade sonundaki opsiyonun fiyatı bilinmektedir. Bu da başlangıç opsiyon fiyatını belirlemek için Black Scholes denkleminin geriye doğru çözülmesini gerektirir. Bunu yapmak için t zamanının yerine  $\tau = T - t$  olacak şekilde, geriye dönük zaman noktasını veren " $\tau$ " ifadesini kullanmamız gerekecektir.

Bu kısımda aslında sonlu elemanlar yönteminin daha kesin sonuç verdiği iki boyutlu diferansiyel denklem örneği olan iki dayanak varlık üzerindeki Black Scholes kısmi diferansiyel denklemini göstereyim:

$S_1$  ve  $S_2$  Avrupa tipi opsiyonu üzerinde kullanılacak iki dayanak varlık olmak üzere, bu opsiyonun fiyatını bulmak için kullanılacak Black Scholes denkleminin kısmi diferansiyel denklem gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} - r \sum_{k=1}^2 S_k \frac{\partial V}{\partial S_k} = \sum_{kl=1}^2 D_{kl}(t, S_1, S_2) \frac{S_k S_l}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial S_k \partial S_l} - \lambda I_{\mathbb{R}^2 \setminus \Omega_b} V - rV. \quad (3.5)$$

Burada  $V$  opsiyonun fiyatını,  $r$  risksiz faiz oranını ve  $\lambda$  olumsuz bir durum olduğunda opsiyon fiyatını sıfır yapan sabit bir değerdir. (3.5) kısmi diferansiyel denklemi (3.4) kısmi diferansiyel denkleminin iki boyutlu halidir. Bu denklem aynı zamanda mühendislikte kullanılan taşınım-yayılm denklemi olarak bilinmektedir.

Bu modelde oynaklık matrisi  $D$  aşağıdaki biçimde gösterilir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11}^2(t, S_1, S_2) & \rho \sigma_{11}(t, S_1, S_2) \sigma_{22}(t, S_1, S_2) \\ \rho \sigma_{11}(t, S_1, S_2) \sigma_{22}(t, S_1, S_2) & \sigma_{22}^2(t, S_1, S_2) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Bu matrisin değeri, opsiyon üzerindeki iki varlığın volatilitelerine yani standart sapma değerlerine ve bunlar arasındaki ilişkiyi veren  $\rho$  korelasyon değerine bağlıdır.

(3.5) denkleminde verilen  $\lambda I_{\mathbb{R}^2 \setminus \Omega_b} V$  değeri bazı keskin zaman aralıklarındaki opsiyonun sınırlarını temsil eder. Sınırların içerisinde  $\lambda$  değeri 0, dışında ise bu değer 1'dir.

(3.5) denklemi kullanılarak iki dayanak varlık üzerindeki Avrupa tipi opsiyonun fiyatı hesaplanır. (3.5) denklemi zamanla geriye yönelik çözüldüğü için eşitliğin başlangıç koşulları opsiyonun ödeme fonksiyonu tarafından belirlenir.  $S_1$  ve  $S_2$  dayanak varlıklı opsiyon üzerindeki  $C$  alım opsiyon fiyatı ve  $P$  satım opsiyon fiyatı aşağıdaki şekilde tanımlanır:

Alım Opsiyonu:

- Max Alım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(\max(S_1, S_2) - K, 0)$
- Min Alım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(\min(S_1, S_2) - K, 0)$
- Basket Alım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(\alpha S_1 + (1 - \alpha) S_2 - K, 0)$

Burada  $\alpha$ , 0 ile 1 arasında tanımlanan basketin sabitidir ve  $S_1$  ile  $S_2$  hesaplanan alanın sınırı üzerindedir.

Satım Opsiyonu:

- Max Satım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(K - \max(S_1, S_2), 0)$
- Min Satım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(K - \min(S_1, S_2), 0)$
- Basket Satım :  $V(\tau = 0, S_1, S_2) = 1_{\Omega} \max(K - \alpha S_1 - (1 - \alpha) S_2, 0)$

Her bir başlangıç koşuluna uygulanacak sınır koşulları,  $\nabla V.n = 0$  biçiminde sınır üzerinde hesaplanan homojen Neumann sınır koşulları kullanılarak araştırılır.

Dirichlet sınır koşulları her bir opsiyon çeşidi kullanılarak çıkarılan opsiyon ödemeleri ile karar verilir. Dirichlet sınır koşulları, alım opsiyonu için (3.7) ve satım opsiyonu için (3.8) de verilen eşitliklerdir [11]. Verilen bir alım ve satım opsiyonları için sınır değerler aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\text{Alım opsiyonu, } C_{E,T} = \max(0, S_T - X)$$

$$\text{Satım opsiyonu, } P_{E,T} = \max(0, X - S_T)$$

Black ve Scholes (1973) yukarıda verilen sınır koşulları ile (3.4) kısmi diferansiyel denkleminin analitik çözümünü verecek olan formülü aşağıdaki şekilde tanımlamıştır:

$$\text{Alım opsiyonu için opsiyon fiyatı} \quad C_E(S, T) = N(d_1)S - N(d_2)Xe^{-rT}$$

$$\text{Satım opsiyonu için opsiyon fiyatı} \quad P_E(S, T) = N(-d_2)Xe^{-r(T-t)} - N(-d_1)$$

Burada S dayanak varlığın fiyatını, T opsiyonun vadesini, t o anı, X kullanım fiyatını, r risksiz faiz oranını,  $\sigma$  dayanak varlığın standart sapmasını ve N standart normal dağılım fonksiyonunu temsil eder.  $d_1$  ve  $d_2$  fonksiyonları ise:

$$d_1 = \frac{\ln\left(\frac{S}{X}\right) + \left(r + \frac{\sigma^2}{2}\right)(T-t)}{\sigma\sqrt{T-t}} \quad \text{ve} \quad d_2 = \frac{\ln\left(\frac{S}{X}\right) + \left(r - \frac{\sigma^2}{2}\right)(T-t)}{\sigma\sqrt{T-t}} \quad \text{olarak verilir.}$$

### 3.1. Black Scholes Denkleminin Sonlu Eleman Çözümleri

Vadesi T, kullanım fiyatı K olan Avrupa tipi satım opsiyonu için Black Scholes modeli göz önünde bulundurulursa, dayanak varlığın fiyatı Geometrik Brownian hareketini izler:

$$dS_t = S_t(\mu dt + \sigma dW_t), \text{ ve burada } \sigma; S_t \text{ ve } t \text{ ye bağlıdır.}$$

Eğer oynaklık fonksiyonu normal şartları sağlarsa,  $t < T$  vadesi için opsiyonun fiyatı Black Scholes formülünden

$$P_t = E^*(e^{-r(T-t)}(K - S_t)^+ | F_t) \text{ elde edilir. Burada } E^*(IF_t) \text{ koşullu beklenti değeridir.}$$

$\sigma = \sigma(S_t, T-t)$  ve  $P_{T-t} = u(S_{T-t}, T-t)$  için, u fonksiyonu aşağıdaki denklemin çözümüdür:

$$\begin{cases} \partial_t u - \frac{\sigma^2 x^2}{2} \partial_{xx} u - rx \partial_x u + ru = 0, & x > 0, 0 < t \leq T, \\ u(x, 0) = (K - x)^+ \end{cases} \quad (3.9)$$

(3.5) denkleminin varyasyonel formüllü aşağıda verilen V Hilbert Uzayında tanımlanan u fonksiyonunun  $[0, T]$  aralığında bulunmasını içermektedir. Varyasyonel formülü elde etmek için (3.5) denklemi V uzayından alınan bir w test fonksiyonu ile taraf tarafa iç çarpılır. Böylelikle

$$\frac{d}{dt}(u, w) + a_t(u, w) = 0 \quad t \in (0, T), \quad \forall w \in V \text{ için } u(x, 0) = (K - x)^+ \quad (3.10)$$

elde edilir. Öyle ki,

$$V = \left\{ v \in L^2(\square_+) : x \frac{dv}{dx} \in L^2(\square_+) \right\},$$

$$a_t(u, w) = \left( \frac{\sigma^2 x^2}{2} \partial_x u, \partial_x w \right) + (x \partial_x u, (\sigma^2 + x \sigma \partial_x \sigma - r)w) + (ru, w), \quad (3.11)$$

$$(u, w) = \int_0^\infty u(x)w(x)dx.$$

Sonlu elemanlar yöntemi gereği problemi  $\Omega := (0, L_x) \times (-L_y, L_y)$  ile sınırlamak gerekmektedir.  $x=0$  ekseninde sınırlama yapmaya gerek yoktur.  $x \rightarrow \infty$  iken  $u \rightarrow 0$  'dır. Sonlu eleman çözümleri için Neumann sınır şartları kullanılarak problem aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{d}{dt}(u, w) + a(u, w) = 0, \quad \forall w \in V_0. \quad (3.12)$$

Verilen  $u(x, y, 0)$  için.

$$a(u, w) = \int_\Omega \frac{y^2 x^2}{2} \partial_x u \partial_x w + \frac{\beta^2}{2} \partial_y u \partial_y w + (y^2 - r)x \partial_x u + (e + \beta \partial_y \beta) \partial_y u + fu)w \quad (3.13)$$

olur. Bir boyutlu durum için:

$u_m^h(x, y) = \sum_1^N u_i^m w^j(x, y)$  ifadesi  $u(t_m)$  'nin yaklaşık hâlidir ancak ve ancak  $u_i^{m+1}$  'ler aşağıdaki denklemin çözümü olduğunda:

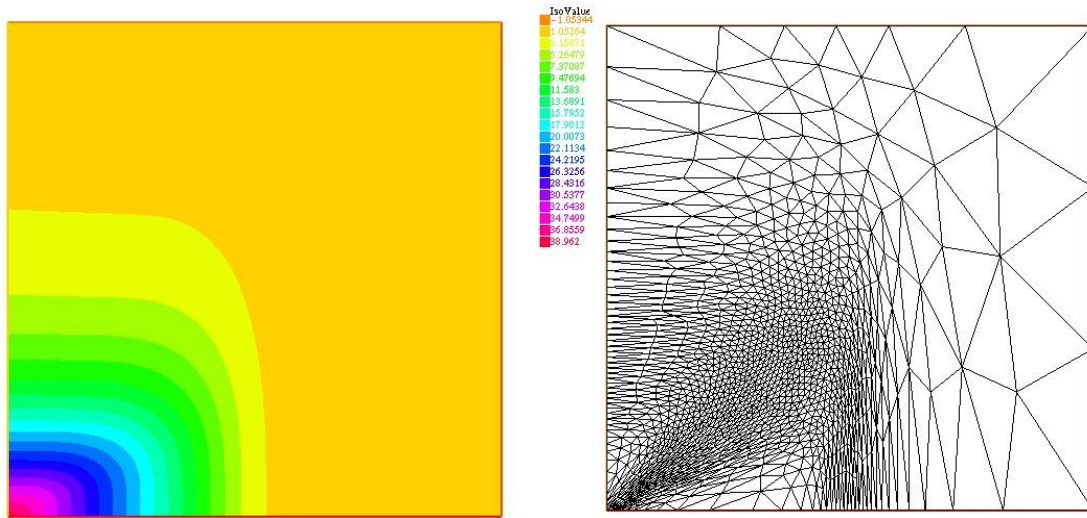
$$B \frac{U^{m+1} - U^m}{\delta t_m} + AU^{m+1} = 0, \quad B_{ij} = (w^j, w^i) \text{ ve } A_{ij} = a(w^j, w^i) \text{ dir.} \quad (3.14)$$

Burada  $u_m^h(x, y)$  yaklaşımı V Hilbert Uzayının sonlu bir alt kümesi olan  $V^h$  üzerinde tanımlanmıştır.

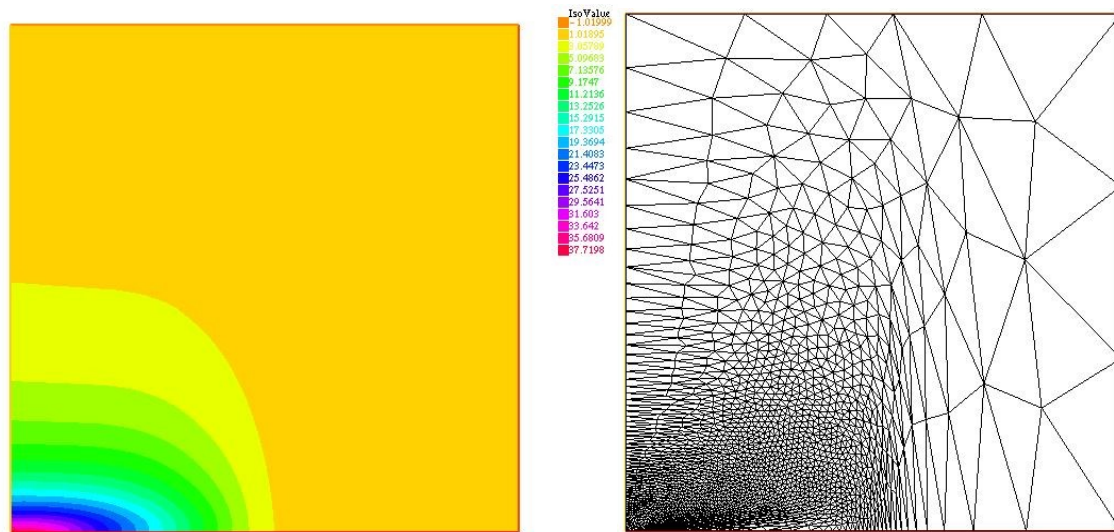
#### 4. NÜMERİK ÇÖZÜMLER

Sonlu Elemanlar yönteminin çözümünde kullanılan FreeFem++[12] programı 2 boyutlu kısmi diferansiyel denklemlerin çözümleri için daha kullanışlı olduğundan nümerik uygulamalar için opsiyon üzerindeki dayanak varlığı bir tane değil de iki tane olarak alacağız ve sonuçları bu şekilde elde edeceğiz.

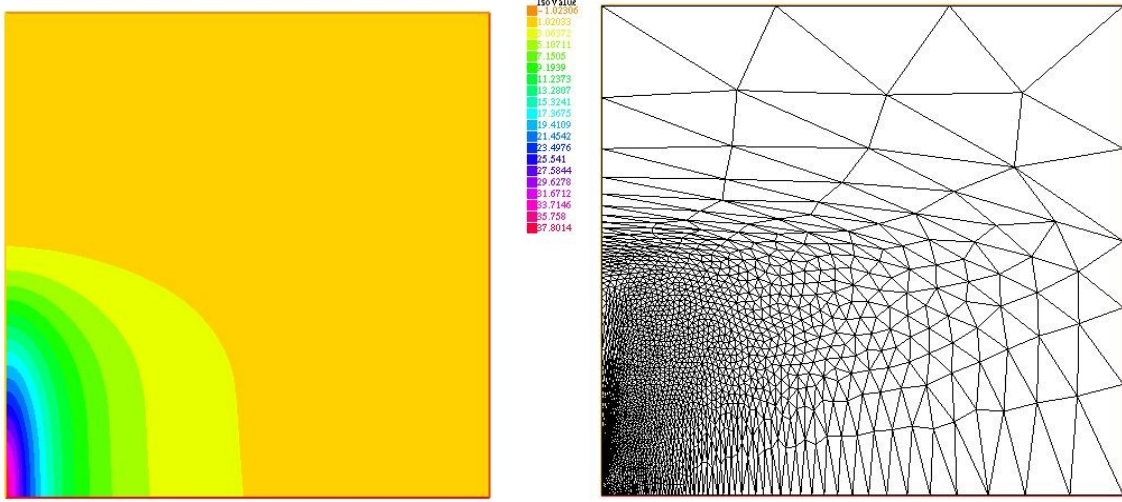
(3.14) ile verilen denklemi çözmek için, FreeFem++ programı kullanılarak bir kod hazırlanmıştır. Değişen volatiliteler için model tekrarlanarak elde edilen sonuçlar kontur grafikleri hâlinde verilmiştir. Her bir çözüm sunulurken normal ağ örgüsü ve adaptif ağ örgüsü sonuçları ayrı ayrı verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere birçok durumda problemin çözümünü normal ağ örgüsü üzerinde tam olarak elde etmek mümkün değilken ağ adaptasyonu ile çözümler çok daha kaliteli bir şekilde elde edilmiştir. Tüm hesaplamalar için dayanak varlıklar arasındaki korelasyon değeri  $\rho = 0.3$ , risksiz faiz oranı  $r = 0.05$ , kullanım fiyatı  $K=40$  ve vade  $T=0.5$  olarak alınmıştır. Çeşitli volatiliteler için opsiyon fiyatını veren sonuçlar aşağıda ayrıntısı ile sunulmuştur.



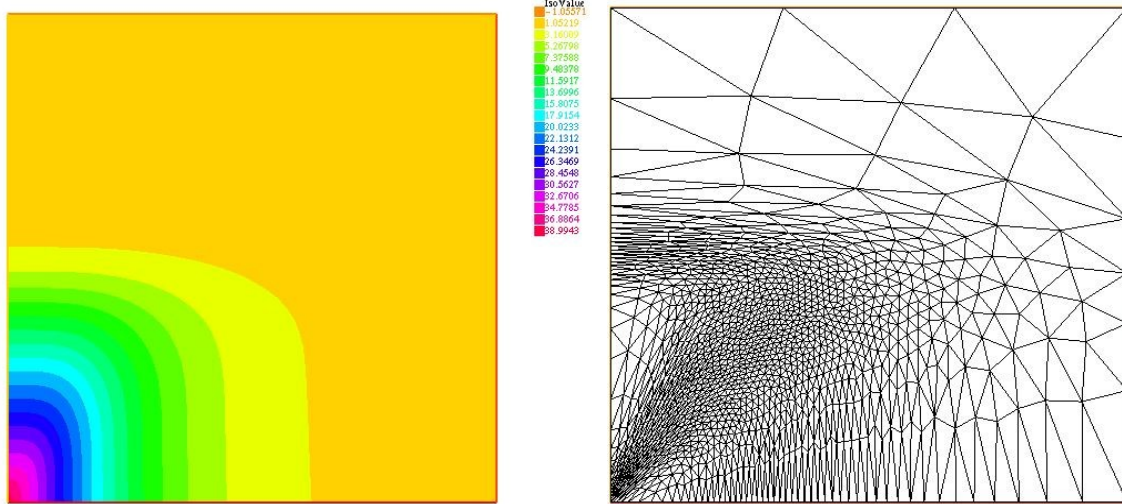
Şekil 1.  $\sigma_1 = 0.1$  ve  $\sigma_2 = 0.5$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



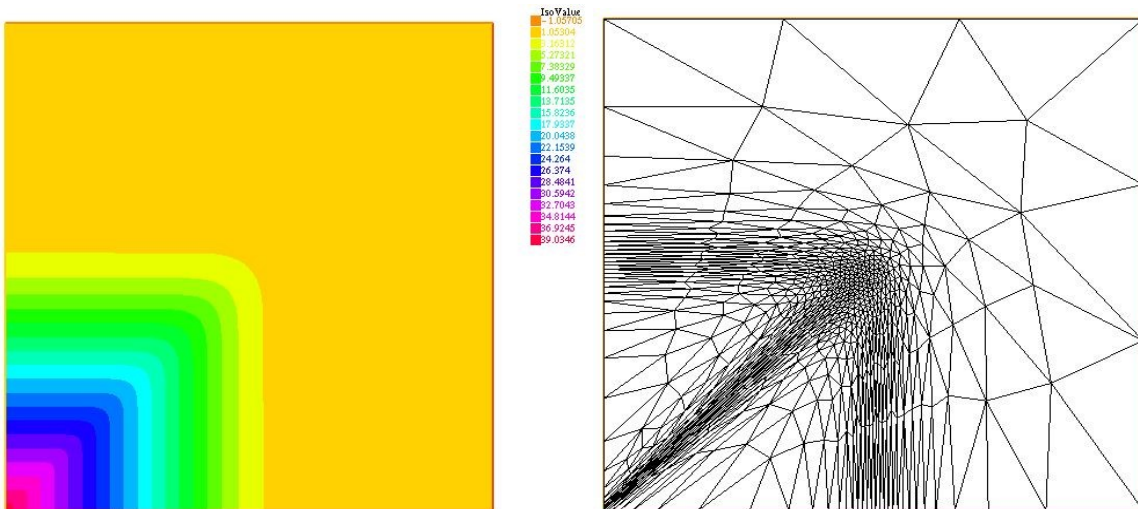
Şekil 2.  $\sigma_1 = 0.1$  ve  $\sigma_2 = 0.9$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



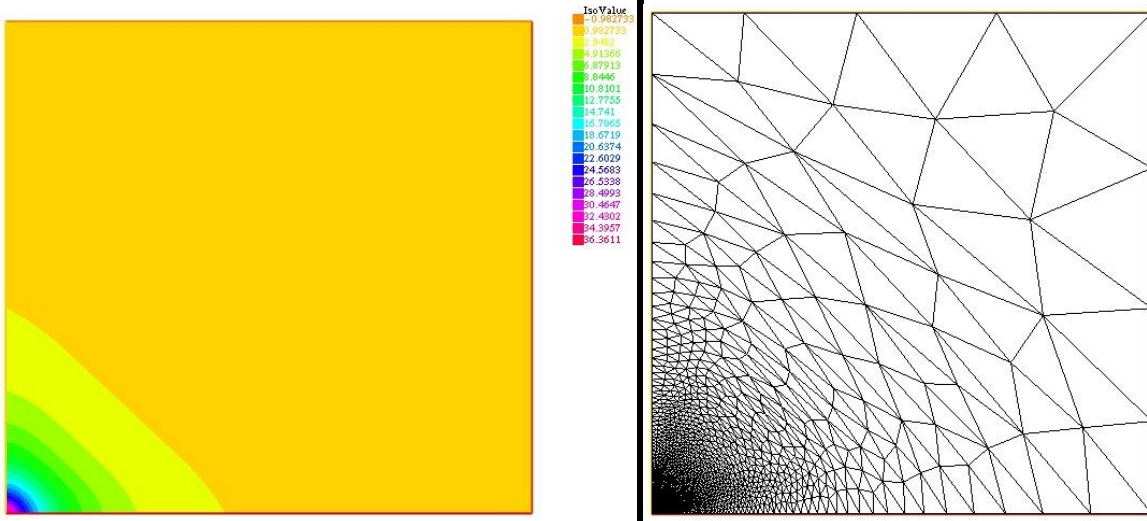
Şekil 3.  $\sigma_1 = 0.9$  ve  $\sigma_2 = 0.1$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



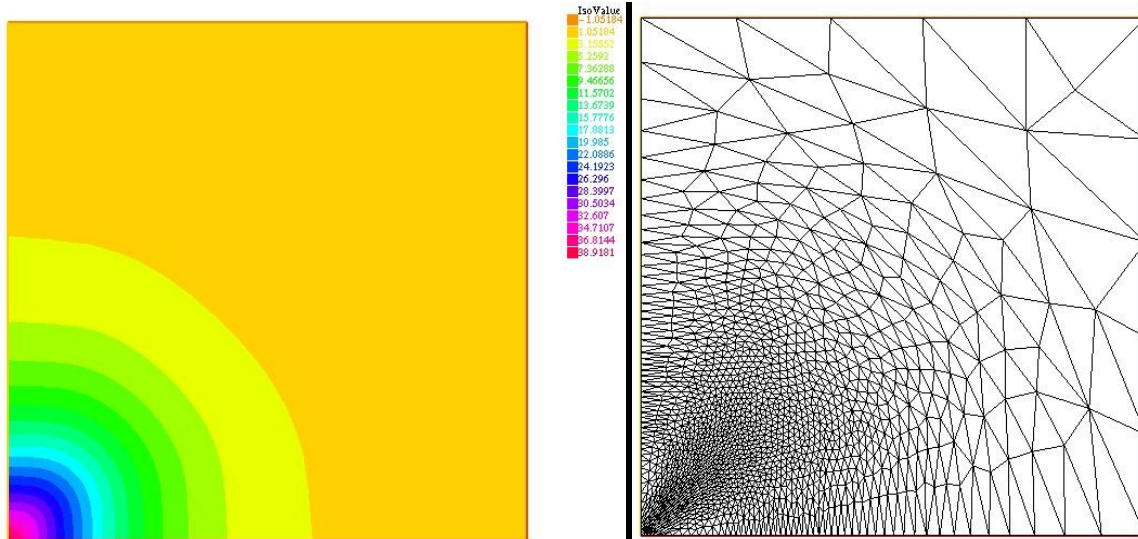
Şekil 4.  $\sigma_1 = 0.5$  ve  $\sigma_2 = 0.1$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



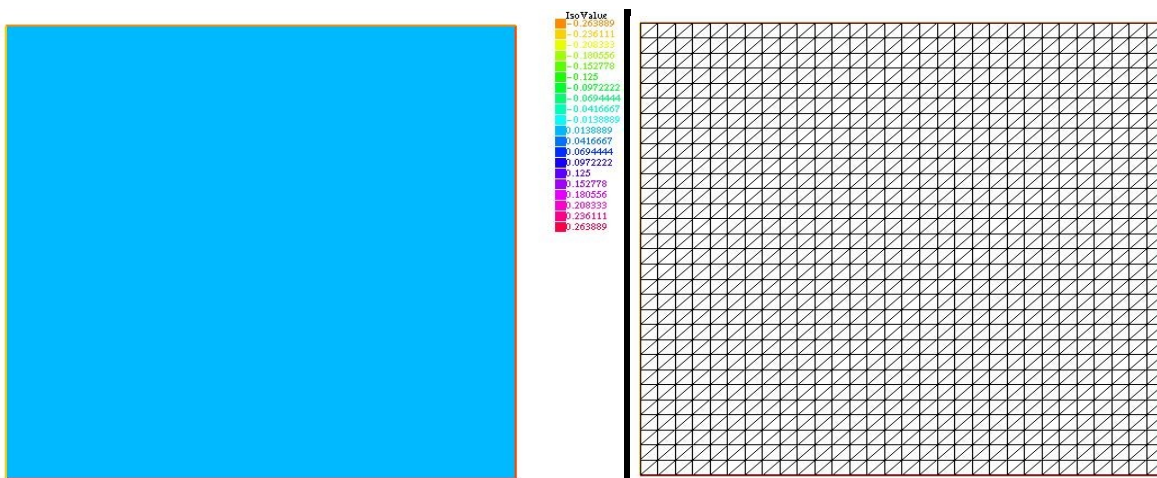
Şekil 5.  $\sigma_1 = 0.1$  ve  $\sigma_2 = 0.1$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



Şekil 6.  $\sigma_1 = 0.9$  ve  $\sigma_2 = 0.9$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



Şekil 7.  $\sigma_1 = 0.5$  ve  $\sigma_2 = 0.5$  için opsiyon fiyatı kontur grafiği ve kullanılan adaptif ağ örgüsü



Şekil 8. Normal ağ örgüsü ile tüm değerler için elde edilen opsiyon fiyatı kontur grafiği ve ağ örgüsü

Yukarıda verilen Black Scholes denkleminin sonlu eleman çözümlerinden çıkarılan yorum ve analizler şu şekildedir:

Volatilité değeri arttıkça opsiyonun fiyatına ilişkin çözümü bulmak zorlaşacaktır ve bunun için kullanılan kod adaptif ağ örgüsünü sıklaştıracaktır. Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4 de normal oynaklık değerleri için elde edilen sonuçlar görülmektedir. Oynaklığın sıklaştığı Şekil 6 ve Şekil 7’de ağ örgüsünün sıklaştığı görülmektedir. Her iki volatilitenin yüksek olduğu Şekil 6’da adaptif ağ örgüsü en sıkı hâdedir. Oynaklık arttıkça opsiyon primleri daha pahalı hâle gelir. Ayrıca fiyatın yüksek olması da yatırımın riskli olduğunu göstermektedir. Volatilitenin küçük olduğu durumda opsiyon için ödenecek fiyat en düşüktür. Şekil 5’te de oynaklıkların küçük olması oluşan adaptif ağ örgüsünün sık olmamasının temel nedenidir.

Riske atılacak opsiyon değeri volatilitenin en küçük olduğu Şekil 5’te görülmektedir. Şekil 8’de elde edilen sonuç aslında tüm 3 durumda uygulanan adaptifliğin kaldırılması sonucu elde edilen çözümdür ve bu her değişen volatiliteler için aynı grafiği vermektedir. Yani ağ örgüsünün adaptifliği kaldırıldığında beklenen çözüm elde edilememiştir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada opsiyonların fiyatlandırılması için kullanılan Black Scholes denkleminin Avrupa tipi opsiyonu için sonlu elemanlar yöntemi ile çözümü incelenmiştir. İki dayanak varlık üzerindeki opsiyon için çıkarılan diferensiyel denklem varsayılan değerler üzerinden FreeFem++ programı ile kod hazırlanarak çözülmüştür. Değişik oynaklıklar üzerinde opsiyon fiyatı için kontur grafikleri ve adaptif ağ örgüleri incelenmiştir. Kontur grafikleri ve adaptif örgüleri ile opsiyonun risk değerlemesi yapılmıştır. Black Scholes denkleminin kararsızlaştığı durumlarda nümerik kararlaştırma kullanılarak denklem için güvenilir çözümlerin elde edilmesi ileriki çalışma konuları olarak düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma kısmen ilk yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Black, F., Scholes, M. (1973). The Pricing of Options and Corporate Liabilities. *The Journal of Political Economy*, 81(3), 637-654.
- [2] Apak, S., Uyar, M. (2011). *Türev Ürünler ve Finansal Teknikler (Birinci Baskı)*. Türkiye: Beta Yayınevi, 3-14, 48, 73, 108, 114-115.
- [3] Saunders, A., Cornett, M.M. (2012). *Financial Markets and Institutions (Fifth Edition)*. New York: McGraw-Hill Higher Education, 1-754.
- [4] Şeker, K., Çemberlitaş, İ., Altundağ, S. (2018). Opsiyon Sözleşmeleri ve Opsiyon Sözleşmelerinden Doğan Kar/Zararın Hesaplanması. *Sosyal Bilimler Akademi Dergisi*, 120-140.
- [5] Clarke, R.G. (1996). *Options and Futures: A Tutorial. The Research Foundation of The Institute of Chartered Financial Analysts*. New York, 1-124.
- [6] Saltoğlu, B. (2014). *Türev Araçlar, Piyasalar ve Risk Yönetimi. Lisanslama Sınavları Çalışma Kitapları. İstanbul: Boğaziçi Üniversitesi ve Risktürk*. İstanbul, 1-179.
- [7] Damodaran, A. (1995). *Investment Valuation. Tools and Techniques for Determining the Value of any Asset (Third edition)*. New York: John Wiley & Sons, 1-17.
- [8] Australian Security Exchange. (2000). *Understanding Options Trading*. Sydney, 1-40.
- [9] Cox, J.C., Rubinstein M. (1985). *Options Market. University of California, Berkley*. New Jersey, 215-236.
- [10] Seth, S. (2018). *How and Why Interest Rates Affect Options*. Investopedia.
- [11] Pham, K. (2007). *Finite Element Modeling of Multi-Asset Barrier Options*. Reading, 1-57.
- [12] Hecht, F. (2012). *New development in FreeFem++*. New York, 1-65.