



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXIII

SAYI / NUMBER: 6

ARALIK / DECEMBER 2023

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Ahmet Necdet Sezer Kampüsü
Fen Bilimleri Enstitüsü
AFYONKARAHİSAR
Tel: 444 03 03 / 1460-1470
Belgegeçer: 0 272 218 14 62
E-posta: fmbd@aku.edu.tr

Afyon Kocatepe Üniversitesi FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Afyon Kocatepe University
Journal of Science and
Engineering



<http://fmbd.aku.edu.tr>

<http://fmbd.aku.edu.tr>

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK
BİLİMLERİ
DERGİSİ**

*Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering*

Cilt / Volume 23
Sayı / Number 6

e – ISSN: 2149-3367

ARALIK 2023

DECEMBER 2023

Derginin Amacı ve İÇeriği

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi (AKÜ FEMÜBİD), fen ve mühendislik bilimleri alanlarındaki güncel gelişmeleri takip etmek, meslek kuruluşları ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda nitelikli bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, özgün bilimsel araştırmalar ile uygulama çalışmalarına yer veren bir dergidir. Dergide, fen ve mühendislik bilimlerinde yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri içeren bilimsel ve özgün araştırma makalesi türündeki çalışmalara yer verilir.

Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi; Afyon Kocatepe Üniversitesi tarafından 1999'dan bu yana yılda 2 sayı (Haziran ve Aralık) Türkçe veya İngilizce olarak hazırlanan çalışmaları yayınlanan, bilimsel ve hakemli bir dergidir.

Dergimizde makale değerlendirme sürecinin daha şeffaflaştırılması ve hızlandırılması için Şubat 2013 itibarıyla online makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır.

Ocak 2015 itibaren dergimiz; yayınlanma süreci ile yazarlara ve gerekse yapılan çalışmalara pratik ulaşma imkânları nedeniyle okuyuculara birçok avantajlar sağlayan; elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yılda 3 sayı (Nisan, Ağustos ve Aralık) Türkçe ve İngilizce makaleleri kabul edecek ve çift taraflı kör hakemlik esasına göre en az iki hakemli olarak değerlendirilmektedir. Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi sayfamızdan (<https://fenbildergi.aku.edu.tr/> ya da <https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Özellikle lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak yapılan özgün bilimsel çalışmalar teşvik edilmektedir.

Ocak 2020 yılından itibaren dergimiz; yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olmak üzere özgün araştırma makalelerini kabul etmektedir.

Dergimizde yayımlanan makaleler izin alınmaksızın başka bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Makalelerin bir kısmı veya tamamı dergimiz kaynak gösterilmeden kullanılamaz.

Dergimize hem hakem hem de yazar olarak katkılarınızı beklemekteyiz. Dergimize olan desteğiniz için şimdiden teşekkür eder, çalışmalarınızda başarılar dilerim.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN VE MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ
Afyon Kocatepe University
Journal of Science and Engineering

İMTİYAZ SAHİBİ/OWNER

Bekir YALÇIN, Mechanical Engineering Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
e-mail: bekiryalcin@aku.edu.tr

EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF

Ziya Özgür YAZICI, Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University,
(Türkiye)
e-mail: zyazici@aku.edu.tr

YARDIMCI EDİTÖRLER/ ASSOCIATE EDITORS

Şükrü TORTOP Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
stortop@aku.edu.tr

Ayça H. ATLI, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
aturkan@aku.edu.tr

Bekir ORUNCAK Physics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
boruncak@aku.edu.tr

Emre AKARSLAN Renewable Energy Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
akarслан@aku.edu.tr

Erhan ÜNAL, Internet and Info. Technol. Management, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
eunal@aku.edu.tr

Fatih ÖZDİNÇ Management Information Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
fozdinc@aku.edu.tr

Fatma KAYNARCA Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
fkaynarca@aku.edu.tr

Hakan TERZİ Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
hterzi@aku.edu.tr

İ. Sinan ATLI Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
sinanatli@aku.edu.tr

Mehmet KILINÇ Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
mkilinc@aku.edu.tr

Melih ÖZÇATAL Mechatronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
mozcatal@aku.edu.tr

Oğuzhan ALAGÖZ Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
oalagoz@aku.edu.tr

Oğuzhan DEMİREL Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
odemirel@aku.edu.tr

Ömer F. GÜLER Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
ofguler@aku.edu.tr

Ömer G. NARİN Geomatics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
gokberknarin@aku.edu.tr

Ramazan EROL Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
rerol@aku.edu.tr

Recep KURTULUŞ Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
rkurtulus@aku.edu.tr

Sami S. İŞOĞLU Geology Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
samiserkanisoğlu@aku.edu.tr

Şükrü A. BAYDIR Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
abaydir@aku.edu.tr

Uğur FİDAN Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
ufidan@aku.edu.tr

Veli BAŞARAN Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
vbasaran@aku.edu.tr

Z. Ebru SAYIN Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
zerkan@aku.edu.tr

ALAN EDİTÖRLERİ / EDITORIAL BOARD

Afife Binnaz HAZAR, Metallurgy and Materials Engineering, Yıldız Teknik University, (Turkey)
e-mail: afife.hazar@gmail.com

Ahmet ÇETKİN, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: acetkin@aku.edu.tr

Ahmet SERTESER, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: aserteser@aku.edu.tr

Ahmet YILDIZ, Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ayildiz@aku.edu.tr

Atilla EVCİN, Material Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: evcin@aku.edu.tr

Ahmet YÖNETKEN, Mechatronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yonetken@aku.edu.tr

Bojan Zlender, Civil Engineering, University of Maribor, (Slovenia)
e-mail: bojan.zlender@um.si

Cevat İNAL, Survey Engineering, Konya Teknik University, (Turkey)
e-mail: cinal@ktun.edu.tr

Engin TAŞ, Statistics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: engintas@aku.edu.tr

Ersin KIVRAK, Department of Science Education, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ekivrak@aku.edu.tr

Ertuğrul ERGÜN, Internet and Information Technologies Management, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ertugrulergun@gmail.com, ertue@aku.edu.tr

Fatih Onur HOCAOĞLU, Electrical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: fohocaoglu@gmail.com

Hüseyin Ali YALIM, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: hayalim@aku.edu.tr

İbrahim MUTLU, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ibrahimmutlu@aku.edu.tr

İbrahim Hakkı CİĞERCİ, Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: cigerci@aku.edu.tr

İsmail DEMİR, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: idemir@aku.edu.tr

İsmail Sedat BÜYÜKSAGIŞ, Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: sbsagis@aku.edu.tr

İsmail ZORLUER, Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: izorluer@aku.edu.tr

Levent ÖZCAN, Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: leventozcan@aku.edu.tr

Mehmet ÇAKMAKKAYA, Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: cakmakkaya@aku.edu.tr

Mehmet KAHRAMAN, Computer, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: kahraman@aku.edu.tr

Mehmet ÖZKAN, Physics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mozkan@aku.edu.tr

Meltem DİLEK, Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mdilek@aku.edu.tr

Abdurrahman KARABULUT, Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: akarabulut@aku.edu.tr

Mustafa Kemal YILDIZ, Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: myildiz@aku.edu.tr

Mustafa Serhat BAŞPINAR, Metallurgy and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: sbaspinar@aku.edu.tr

Mustafa YILMAZ, Survey Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: mustafayilmaz@aku.edu.tr

Mustaque Hossain, Civil Engineering, Kansas State University, (USA)
e-mail: mustak@k-state.edu

Ömer HAZMAN, Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: ohazman@aku.edu.tr

Harun DIRAMAN, Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: hdiraman@aku.edu.tr

Regita Bendikiene, Department of Production Technologies, Kaunas University of Technology, (Lithuania)
e-mail: regita.bendikiene@ktu.lt

Yüksel OĞUZ, Electrical Electronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Turkey)
e-mail: yukseloguz@aku.edu.tr

DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS

İ. Sinan ATLI Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)
sinanatli@aku.edu.tr

ADRES/ADDRESS:

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Ahmet Necdet Sezer Kampusu, 03200, AFYONKARAHİSAR
Telefon: 444 03 03 / 1472-1473
Belgegeçer: 0 272 218 14 62
e-posta: fmbd@aku.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>An Effective Parameter on the Biochemical and Physiological Properties of <i>Polysiphonia morrowii</i> Harvey: Salinity Stress Biyoloji/ Moleküler Biyoloji ve Genetik/ Biyoteknoloji</p> <p><i>Polysiphonia morrowii</i> Harvey'nin Biyokimyasal ve Fizyolojik Özellikleri Üzerinde Etkili Bir Parametre: Tuzluluk Stresi</p> <p>Mihriban ÖZEN, Gamze YILDIZ, Şükran DERE</p>	<p>061001 (1339-1355)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Analyzes of Immunomodulatory Activities of Cell-Free Supernatant of <i>Lactobacillus plantarum</i> LP299v Strain in RAW 264.7 Macrophage Cells Biyoloji/ Moleküler Biyoloji ve Genetik/ Biyoteknoloji</p> <p><i>Lactobacillus Plantarum</i> LP299v Suşu Hücre İçermeyen Süpernatantının RAW 264.7 Makrofaj Hücrelerinde İmmünmodülatör Aktivitelerinin Analizleri</p> <p>Tuğçe KARADUMAN YESİLDAL</p>	<p>061002 (1356-1362)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Optimization Studies and Results of Recombinase Polymerase Amplification Technique for Gene Mutation Detection Biyoloji/ Moleküler Biyoloji ve Genetik/ Biyoteknoloji</p> <p>Gen Mutasyonunun Belirlenmesinde Rekombinaz Polimeraz Çoğaltım Tekniği Optimizasyonu Çalışmaları ve Sonuçları</p> <p>Beste ÇAĞDAŞ, Sebastian KERSTING</p>	<p>061003 (1363-1372)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p><i>Sisymbrium officinale</i> (L.) Scop. Bitki Ekstraktlarının <i>Culex pipiens</i> L.'e karşı Larva Öldürücü Etkisi Biyoloji/ Moleküler Biyoloji ve Genetik/ Biyoteknoloji</p> <p>Larvicidal Effect of <i>Sisymbrium officinale</i> (L.) Scop. Plant Extracts against <i>Culex pipiens</i> L.</p> <p>Emre ÖZ</p>	<p>061004 (1373-1380)</p>

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Ara Yüzeyine Grafen/Grafit katkılamanın Au/n-6H SiC/Au Schottky Bariyer Diyotunun Elektriksel Özelliklerine Etkisinin Araştırılması Fizik</p> <p>Investigation of the Effect of Graphene/Graphite Doping at the Interface on the Electrical Properties of Au/n-6H SiC/Au Schottky Barrier Diode</p> <p>Ercan ERDOĞDU, M. Mahir BÜLBÜL, Murat ULUSOY</p>	<p>061101 (1381-1390)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>NUMEXO2 Dijital Elektronik ile NaI(Tl) Dedektörü İçin Enerji Çözünürlüğü Performans Araştırması Fizik</p> <p>Energy Resolution Performance Research for NaI(Tl) Detector with NUMEXO2 Digital Electronic</p> <p>Vakkas BOZKURT</p>	<p>061102 (1391-1394)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Metal-Polimer-Yarıiletken Yapılı Schottky Bariyer Diyotun PCPDTBT:PCBM Arayüz Katmanı Kullanılarak Üretimi ve Farklı Sıcaklık Değerlerinde Karakterizasyonu Fizik</p> <p>Production of Metal-Polymer-Semiconductor Schottky Barrier Diode Using PCPDTBT:PCBM Interface Layer and Characterization at Different Temperature Values</p> <p>Ömer Berkan ÇELİK, Burak TAŞ, Özgün UZ, Hüseyin Muzaffer ŞAĞBAN,Özge TÜZÜN ÖZMEN</p>	<p>061103 (1395-1401)</p>

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Niteliksel Ölçüler İçin Süreç Yeterlilik Analizi: Çağrı Merkezi Örneği MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Process Capability Analysis for Qualitative Measures: Call Center Example</p> <p>Müberra TERZİ KUMANDAŞ, Sermin ELEVİ</p>	<p>061301 (1402-1411)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Some Bounds for The Energies of The Power Graphs of Cyclic Groups MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Devirli Grupların Power Graflarının Enerjileri İçin Bazı Sınırlar</p> <p>Nurşah MUTLU VARLIOĞLU, Şerife BÜYÜKKÖSE</p>	<p>061302 (1412-1417)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Lie Çaprazlanmış Modüllerin Bazı Kategoriksel Özellikleri MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Some Categorical Aspects of Lie Crossed Modules</p> <p>Pınar KÜÇÜKER, Ali AYTEKİN</p>	<p>061303 (1418-1427)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>A Novel Numerical Approach for Solving the Newell-Whitehead Equation MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Newell-Whitehead Denkleminin Çözümü için Yeni Bir Sayısal Yaklaşım</p> <p>Derya YILDIRIM SUCU, Seydi Battal Gazi KARAKOÇ</p>	<p>061304 (1428-1433)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Lacunary I^*-Yakınsaklık ve Lacunary I^*-Cauchy Dizisi MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Lacunary I^*-Convergence and Lacunary I^*-Cauchy Sequence</p> <p>Nimet PANCAROĞLU AKIN, Şeyma YALVAÇ, Erdiç DÜNDAR</p>	<p>061305 (1434-1439)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Shifted Fibonacci Numbers MATEMATİK&İSTATİSTİK</p> <p>Kaymış Fibonacci Sayıları</p> <p>Adnan KARATAŞ</p>	<p>061306 (1440-1444)</p>

MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

BİLGİSAYAR & BİLİŞİM / COMPUTER & INFORMATICS (51)

Araştırma Makalesi / Research Article An Empirical Study on the Performance of the Distance Metrics BİLGİSAYAR & BİLİŞİM Uzaklık Metriklerinin Performansı Üzerine Ampirik Bir Çalışma Fatih AYDIN	065101 (1445-1457)
Araştırma Makalesi / Research Article Unsupervised Image Hashing Using a Deep Convolutional Encoder-Decoder Model for Fast Image Retrieval BİLGİSAYAR & BİLİŞİM Derin Konvolüsyonel Kodlayıcı-Kod Çözücü ile Görüntü Hash Kodlarının Çıkarılarak Hızlı Görüntü Erişiminin Gerçekleştirilmesi Enver AKBACAK	065102 (1458-1465)

GIDA, ÇEVRE & ORMAN / FOOD, ENVIRONMENTAL & FOREST (54)

Araştırma Makalesi / Research Article Karkas Et Üretiminin Çevresel Etkilerinin Yaşam Döngüsü Analizi ile Belirlenmesi GIDA&ÇEVRE&ORMAN Determination of Environmental Effects of Carcass Meat Production by Life Cycle Analysis Nur Seda ŞAHİN, Yasemin KAYA, İlda VERGİLİ	065401 (1466-1480)
Araştırma Makalesi / Research Article Ayva Kabuğunun Diyet Lifi İle Zenginleştirilmiş Kurabiye Üretiminde Kullanılması GIDA&ÇEVRE&ORMAN Use of Quince Peel for the Production of Cookie Enriched with Dietary Fibre Dilek DEMİRBÜKER KAVAK, Bilge AKDENİZ	065402 (1481-1487)

<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>İyon Katkılı β-Tri-kalsiyum Fosfat Tozlarının Mikrodalga Destekli Sentez Tekniği ile Üretimi ve Antibakteriyellik Özelliklerinin İncelenmesi KİMYA & METALURJİ VE MALZEME</p> <p>Investigation of Antibacterial Properties of Ion-Doped β-Tri-calcium Phosphate Powders Produced via Microwave-Assisted Synthesis Technique</p> <p>Azade YELTEN COŞKUN, Yağmur GÖÇTÜ, Batur ERCAN</p>	<p>065701 (1488-1496)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Silika Aerojelin Hidrofobik Polistiren Nanoliflerin Termal Özellikleri Üzerine Etkisi KİMYA & METALURJİ VE MALZEME</p> <p>Effect of Silica Aerogel on Thermal Properties of Hydrophobic Polystyrene Nanofibers</p> <p>Refik ARAT</p>	<p>065702 (1497-1506)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Isıl İşlem Parametrelerinin Lityum Disilikat-Wollastonit Esaslı Cam-Seramiklerin Kristallenme Davranışı ve Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi KİMYA & METALURJİ VE MALZEME</p> <p>Effect of Heat-treatment Parameters on Crystallization Behavior and Properties of Lithium Disilicate-Wollastonite Glass-Ceramics</p> <p>Bahadır AYDIN, Berk HASIRCI, Hüseyin Özkan TOPLAN, Nil TOPLAN</p>	<p>065703 (1507-1515)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Malva Neglecta Leaves Extract / Biodegradable Diblock Copolymer Blend Biocomposites: Physicochemical and Antioxidant Properties KİMYA & METALURJİ VE MALZEME</p> <p>Malva neglecta Yaprak Özü / Biyobozunur Diblock Kopolimer Karışım Biyokompozitleri: Fizikokimyasal ve Antioksidan Özellikler</p> <p>Sibel SELÇUK PEKDEMİR</p>	<p>065704 (1516-1524)</p>
<p>Araştırma Makalesi / Research Article</p> <p>Elektroçekim Yöntemiyle Üretilen Biyouyumlu Katkılar İçeren PLA Bazlı Nanolifli Yüzeylerde Mikroyapı İncelemeleri KİMYA & METALURJİ VE MALZEME</p> <p>Microstructure Investigations on PLA-Based Nanofiber Surfaces Containing Biocompatible Additives Produced by Electrospinning Method</p> <p>Nihat TOSUN, Dilan ŞEN ULUSAL, Gül TOSUN</p>	<p>065705 (1525-1532)</p>

MADEN & JEOLJİ / MINES, & GEOLOGICAL (58)

Araştırma Makalesi / Research Article Observations of Repeating Earthquakes at a Single Seismic Station Near Lake Sapanca Sapanca MADEN & JEOLJİ Sapanca Gölü Yakınında Tek Bir Sismik İstasyonda Tekrarlayan Deprem Gözlemleri Diğdem ACAREL	065801 (1533-1541)
---	---------------------------

MAKİNE , İMALAT & OTOMOTİV / MACHINERY, MANUFACTURING & AUTOMOTIVE (59)

Araştırma Makalesi / Research Article Katı Zerreler İçeren Bir Akışkan Hüzmesinin Plakaya Doğru Akışının Sayısal Yöntemlerle Modellenmesi MAKİNE, İMALAT & OTOMOTİV Numerical Modeling of the Flow of a Fluid Jet Containing Solid Particles towards the Plate Bahar ALANBEL ERSİN, Derya KARABULUT, Faruk ÖRTEŞ	065901 (1542-1550)
---	---------------------------

MÜHENDİSLİK DİĞER / OTHER ENGINEERING (72)

Araştırma Makalesi / Research Article Kekik (Thymus Vulgaris L.) Özütü Kullanarak Biyosentezlenmiş Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkisinin Araştırılması Biyomühendislik/Biyomedikal Mühendisliği Investigation of Antibacterial Effect of Biosynthesized Silver Nanoparticles Using Thyme (Thymus Vulgaris L.) Extract Cansu GÜNEŞ, Ahmet AVCI	067201 (1551-1560)
---	---------------------------

An Effective Parameter on the Biochemical and Physiological Properties of *Polysiphonia morrowii* Harvey: Salinity Stress

Mihriban ÖZEN^{1*}, Gamze YILDIZ², Şükran DERE²

¹ Department of Biology, Faculty of Science, Cankiri Karatekin University, Cankiri, 18100, Turkey

² Department of Biology, Faculty of Arts and Science, Bursa Uludag University, Bursa, 16059, Turkey

Sorumlu yazar e-posta ^{1*}: mihribanozen@karatekin.edu.tr

gamze@uludag.edu.tr

sdere@uludag.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2088-2314>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6461-0850>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6780-1270>

Geliş Tarihi: 10 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 30 Ekim 2023

Abstract

In recent years, rising temperatures due to global climate change can constitute a decrease in salinity in the oceans by causing the ice to melt early and freeze late in its annual cycle and increased precipitation. On the other hand, high temperatures can increase the salinity of seawater locally by enhancing evaporation. It is expected that the changes in salinity of sea water would affect communities of seaweeds. In this study, *Polysiphonia morrowii* Harvey samples were collected from Altıntaş station in the Gulf of Gemlik in April 2013, and cultured in mediums with four different salt concentrations (10‰, 23‰, 33‰, 42‰). The changes of this species in the amounts of total protein, total phenol, phycocyanin (PC), phycoerythrin (PE), chlorophyll-a (Chl a), water-soluble antioxidant, oil-soluble antioxidant, total solid organic matter and the activity of the carbonic anhydrase were determined. The study clearly showed that studied biochemical and physiological properties of the species were affected by salinity changes. It is also detected that *P. morrowii* is a tolerant species that can adapt to changing salinity conditions with various defense strategies.

Keywords

Antioxidant;

Phenolic Compounds;

Pigments;

Polysiphonia morrowii;

Salinity Stress

Polysiphonia morrowii Harvey'nin Biyokimyasal ve Fizyolojik Özellikleri Üzerinde Etkili Bir Parametre: Tuzluluk Stresi

Öz

Son yıllarda küresel iklim değişikliğine bağlı olarak artan sıcaklıklar, yıllık döngüsünde buzların erken eriyip geç donmasına ve yağışların artmasına neden olarak okyanuslarda tuzluluk azalmaları oluşturabilmektedir. Diğer yandan yüksek sıcaklıklar, buharlaşmayı artırarak deniz suyunun tuzluluğunu bölgesel olarak artırabilmektedir. Deniz suyunun tuzluluğundaki değişikliklerin deniz yosunu topluluklarını etkilemesi beklenmektedir. Bu çalışmada, *Polysiphonia morrowii* Harvey örnekleri Nisan 2013'te Gemlik Körfezi'ndeki Altıntaş istasyonundan toplanmış ve dört farklı tuz konsantrasyonuna (10‰, 23‰, 33‰, 42‰) sahip ortamda kültüre alınmıştır. Bu türün toplam protein, toplam fenol, fikosiyenin (PC), fikoeritrin (PE), klorofil-a (Chl a), suda çözünen antioksidan, yağda çözünen antioksidan, toplam katı organik madde ve karbonik anhidraz aktivitesi miktarlarındaki değişimler belirlenmiştir. Bu çalışma, türün incelenen biyokimyasal ve fizyolojik özelliklerinin tuzluluk değişimlerinden etkilendiğini açıkça göstermiştir. *P. morrowii* türünün çeşitli savunma stratejileri ile değişen tuzluluk koşullarına uyum sağlayabilen toleranslı bir tür olduğu da tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler

Antioksidan;

Fenolik Bileşikler;

Pigmentler;

Polysiphonia morrowii;

Tuzluluk Stresi

1. Introduction

Salinity is a parameter that shows a very stable state in ocean waters, but changes depending on climatic factors such as precipitation, tides, wind, drought periods in coastal waters (Dickson *et al.* 1982, Lartigue *et al.* 2003). Salinity, which is one of the environmental factors, affects the local and regional distribution of seaweeds by changing the ion concentration and osmoregulation (Ramlov *et al.* 2012). Seaweeds respond to the stress caused by salinity changes with various adaptation mechanisms such as changes in cell ion composition, adjustment of intracellular osmotic active solutes, changes in antioxidant molecule amount and activities (Bisson and Kirst 1995, Eggert *et al.* 2007, Karsten *et al.* 1991, Kim *et al.* 2005).

Global warming and climate change cause various changes in marine ecosystems. According to the important scenario of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) report (IPCC 2007), it is estimated that the surface temperatures of North Arctic waters will increase between 2.4-6.4°C until 2100 annually. On a global scale, it is estimated that the increasing temperature of the Arctic Ocean will cause ice to melt early and freeze late in its annual cycle, increased precipitation, and decreased ocean salinity in the first 500 meters downwards from the upper part (Symon 2005, IPCC 2007). On the other hand, the Marmara Sea is located in the Turkish Straits System (TSS) and is exposed to regional salinity and temperature changes (Oğuz and Öztürk 2011). The Sea of Marmara shows unique hydrological conditions with the stratification of Black Sea waters with low salinity in the upper layer and Mediterranean waters with high salinity at the bottom. In addition, the warming rate in the Marmara Sea is quite high due to its location in the Mediterranean basin (Turan *et al.* 2016). It is thought that the high warming rates in the Marmara Sea (Bengil and Mavruk 2018) as a result of its location in the Mediterranean basin will cause an increase in seawater salinity with evaporation. Due to the increasing water temperature, especially changes in salinity, oxygen level and water circulation are

expected to cause changes in the ecological cycle and food chain by affecting the seaweed, plankton, fish and zooplankton communities (Schermer *et al.* 2013). Resistant genotypes can tolerate salinity with adaptation mechanisms such as avoiding salt, increasing osmotic potential, etc., while sensitive genotypes might fail to adapt salinity and are affected by salt (Doğan *et al.* 2008). Depending on the increasing surface water temperatures in the Sea of Marmara, the spread of Mediterranean species in the Marmara and Black Seas emerges as "Mediterraneanization process" (Turan *et al.* 2016). Seaweeds are important organisms in marine ecosystems in terms of being in the first step of the food chain providing food and habitat for other living beings. They contain high amounts of protein, fatty acids, vitamins and minerals, as well as a wide range of primary and secondary metabolites, and contribute to national income in many different industrial sectors in various countries (e.g. China, Indonesia, Chile, Norway, France, Ireland) (Camarena-Gómez *et al.* 2022, Deepika *et al.* 2022). They are also bioindicator organisms that can respond quickly to environmental changes in coastal ecosystems (Tribollet and Vroom 2007).

Polysiphonia morrowii is a filamentous red algae with a wide distribution in rocky areas within water. It is located at the depth of 0.1 m more densely than in the deeper parts of the water. The algae with blackish or red thallus form dense clusters on rocks. The thallus, which is usually 3-25 cm in length, has a delicate structure (Erdüğan *et al.* 2009). It was determined in the carried out studies that *P. morrowii* Harvey (Harvey 1856), which was recorded among the specimens collected in Hakodate region of Japan for the first time, entered the Mediterranean from the Northwest Pacific Ocean (Kim *et al.* 2004). After being reported in the Mediterranean by Marzocchi *et al.* (2001) and Curiel *et al.* (2002), Erdüğan *et al.* (2009) reported this taxon on the Turkish coasts of the Mediterranean for the first time.

In this study, it was aimed to determine the possible effects of salinity changes that may occur depending on climate change on *P. morrowii*. It is thought that the results of this study, which are

unique in terms of the fact that no studies have been carried out with regard to salinity in the Marmara Region and on the *P. morrowii* before, will contribute to the literature. It will also provide a foresight about how the ever changing climate system can change living communities in the coming years.

2. Materials and Methods

2.1 Collection of samples and experimental setup

The Gulf of Gemlik is the southeast branch of the Sea of Marmara extending in the east-west direction. The gulf which has a length of 31 km and a width of 6 km, consists of two different water layers as the Black Sea waters (23-29‰) at the top and the Mediterranean waters (38.5‰) at the bottom (Ünlü and Alpar 2009). In this study, the algae samples were collected from the depth of 1-1.5 m of Altıntaş station (40° 19' N, 28° 55' E) in the Gulf of Gemlik, in April 2013. The algal samples were quickly brought to the laboratory in cold transport containers with ambient seawater. After the epiphytes on the samples brought to the laboratory were cleaned, individuals with healthy thallus were cultured. The algae samples were taken into a 4-days acclimation period with a salt concentration of 23‰ (which is the natural salinity for Sea of Marmara and the environment where the samples were collected), at 20°C, under 100 $\mu\text{mol photon m}^{-2}\text{s}^{-1}$ light intensity (provided fluorescence tubes Osram L36W/965, Biolux, Germany) and 12:12 h light:dark cycle. Lower light intensity was applied to the species in the culture media to prevent epiphyte growth, photoinhibition, and nutrient depletion (Gao *et al.* 2016, Rautenberger *et al.* 2015). After the acclimation period, the seaweed samples were cultured for 4 weeks in aquariums with a salinity of average 10‰ \pm 0.2 (hyposaline stress); 23‰ \pm 1 (control); 33‰ \pm 1 (hypersaline stress); 42‰ \pm 1 (hypersaline stress). The culture medium was refreshed every 3 days. Other variables except salinity in the culture medium were measured daily and kept constant. By applying low and high salt concentrations, the effects of salinity stress on *P. morrowii* were determined and the effects of

salinity were investigated. Salinity measurements were carried out by using a Hach Sension5 salinimeter. The culture media were prepared with artificial sea water and filtered (0.45 μ pore size, Whatman polycap GW), then enriched with ¼ strength Provasoli solution (Provasoli 1968). In addition, CaCl₂.2H₂O (Woelkerling *et al.* 1983) was added to the culture medium to provide sufficient calcium as well as vitamins. The pH was adjusted by adding bubbled CO₂ directly into the culture aquariums. Temperature and pH measurements were made with Hanna HI 8314 brand pH meter. Light measurements were carried out with the LICOR LI-250A light meter which has a LI-192 underwater quantum sensor. All measurements were made in three replicates and mean values and standard deviations were calculated. Species identification of the samples were done under a Zeiss Primo Star light microscope.

2.2 Measurement of chlorophyll-a and phycobiliproteins

The algae samples were extracted with N,N-Dimethylformamide (DMF) at 4°C for 12 hours in the dark for chlorophyll-a (Chl-a) analysis. After measuring the absorbance of the extract spectrophotometrically, Chl-a amounts were calculated according to the method of Inskeep and Bloom (1985). In order to determine the phycocyanin (PC) and phycoerythrin (PE) content of the samples, the algae samples were centrifuged after being extracted with 0.1 M phosphate buffer. PC and PE amounts were determined by measuring the absorbance of the supernatant at different wavelengths (455 nm, 564 nm, 592 nm, 618 nm, 645 nm) and using the formula (Beer and Eshel 1985).

2.3 Determination of total protein and total phenolic content

Total protein content was determined spectrophotometrically at 595 nm absorbance according to the (Bradford 1976). The amount of protein in the samples was calculated considering the bovine serum albumin calibration curve.

Total phenolic contents of crude methanol extracts of seaweed samples were determined according to Folin Ciocalteu's method defined by Taga *et al.* (1984). For each sample, 100 µl of methanol extract was mixed with 2 ml of 2% Na₂CO₃ and incubated for 2 minutes at room temperature. 100 µl of 50% Folin Ciocalteu reagent was added and mixed after incubation and left in the dark at room temperature for 30 minutes. The absorbance of the mixture at 720 nm wavelength was measured spectrophotometrically. Total phenolic content was calculated by gallic acid (GA) standard and expressed as milligram gallic acid equivalent (mg GAE)/g fresh weight (FW) of algae material.

2.4 Determination of total oil- and water-soluble antioxidant capacity

The extracts of algae samples frozen in liquid nitrogen were prepared with hexane in order to determine the oil-soluble antioxidant capacity. The homogenate was centrifuged at 6000 g for 10 minutes. After evaporation of hexane from the extract of the sample that was placed in an Eppendorf tube (200 µl supernatant), the pellet was re-dissolved in the same volume of ethanol. The appropriate amount of phosphomolybdenum reagent (32 mM sodium phosphate, 4 mM ammonium molybdate, 0.6 M sulfuric acid) was added to the mixture and then mixed. After incubation at 95°C for 90 minutes, the absorbance was measured at 695 nm. The oil-soluble antioxidant capacity is expressed as milligram α-tocopherol equivalent per gram fresh weight of algae material (Prieto *et al.* 1999).

Phosphomolybdenum reagent (1 ml) was added to the water-prepared extracts of algae samples frozen in liquid nitrogen (200 µl) for the determination of water-soluble antioxidant capacity. The absorbances of the samples incubated at 95°C for 90 minutes were measured at 695 nm. The water-soluble antioxidant capacity is expressed as milligram L-ascorbic acid equivalent per gram fresh weight of algae material (Prieto *et al.* 1999).

2.5 Carbonic anhydrase activity

In order to determine the carbonic anhydrase activity (CA) (EC 4.2.1.1), samples frozen in liquid nitrogen were ground in the extraction buffer (50 mM Tris, 25 mM Dithiothreitol, 25 mM isoascorbic acid ve 5 mM EDTA, pH 8.5) with the help of a cooled mortar and pestle. The enzymatic reaction was initiated by adding 3 ml of homogenate (algae extract) or buffer (blank) to 2 ml of cold distilled water saturated with CO₂ (substrate). During the measurements made at 0-2°C, the time taken for a pH decrease of 0.4 units within the pH range of 8.1-7.1 was recorded. Carbonic anhydrase enzyme activity was calculated with the help of the formula $(t_o/t_c-1)/FW$ in the Haglund *et al.* (1992) method. The CA activity in the samples is given in Unit (U)/g FW. In the formula, the time taken for a pH decrease of 0.4 units in non-enzymatic and enzymatic reactions is shown as t_o and t_c , respectively, and the fresh weight of algae sample is shown as FW.

2.6 Total solid organic matter

After cleaning the epiphytes of seaweed samples exposed to different salt concentrations, their wet weights were measured. Then, the aluminum foil wrapped samples were dried in an oven at 50°C for 24 hours. Dry weights (DW) of seaweed samples removed from the drying oven were weighed and total solid organic matter amount in g/g was calculated.

2.7 Statistics

The changes in total protein, Chl-a, PE, PC, total phenol, total oil- and water-soluble antioxidant values of algae samples cultured for four weeks at different salt concentrations were evaluated by a two-way ANOVA test. The CA activity and total solid organic matter amounts were statistically analyzed by a one-way ANOVA test. Tukey and Tamhane's T2 tests were used as multiple comparison tests. The homogeneity of normality and variance were determined by Kolmogorov

Smirnov and Levene tests, respectively. All statistical analyzes were tested at a significance level of 0.05 using the commercial SPSS 17.0 (IBM Corporation) software.

3. Results

3.1 Physical and chemical analyzes

The pH, salinity, temperature and light intensity values of culture medium and of the station where the algae samples were collected are shown in the Table 1. The other variables were kept constant in aquariums where the samples were treated with four different salt concentrations.

Table 1. Physical and chemical variables of the environment and medium in which *P. morrowii* was collected and cultured.

Variables	The Sample Collection Station	The Culture Medium of the Specimens
pH	8.32 ± 0.06	8.4 ± 0.15
Salinity (‰)	20.94 ± 0.46	10 ± 0.2, 23 ± 1, 33 ± 1, 42 ± 1
Temperature (°C)	14.23 ± 0.23	20 ± 1
Light intensity (μmol foton m ⁻² s ⁻¹)	1029.33 ± 61.65	100

3.2 Chlorophyll-a and phycobiliproteins

Chl-a content of *P. morrowii* varied depending on salinity (F=283.067, p<0.05), time (F=54.605, p<0.05), combined effect of salinity and time (F=13.679, p<0.05). When the Chl-a amounts of *P. morrowii* were examined in a four-week period depending on time and salinity, an increase in the Chl-a values of the samples with 10‰ and 23‰ salt concentrations compared to the Chl-a values with 33‰ salt concentration and a decrease in 42‰ salt concentration was observed in all weeks (Figure 1). In the first week, the highest Chl-a value (0.67 ± 0.24 mg/g FW) was determined in the samples with 10‰ salt concentration, and a decrease in Chl-a values was observed as the salinity concentration increased. The Chl-a values of the samples cultured at different salt concentrations showed a similar change to the 1st week in the 2nd and 3rd weeks. Compared to the

1st week, there was a 1.4-fold increase in the Chl-a values of the samples at 10‰ salt concentration in the 4th week and the highest Chl-a value was determined as 0.94 ± 0.13 mg/g FW among all samples examined during 4 weeks of culture (p<0.05). The Chl-a values of the samples at 23‰ salt concentration in the 4th week were found to be higher than the Chl-a values in the 1st week (0.80 ± 0.33 mg/g FW, p<0.05).

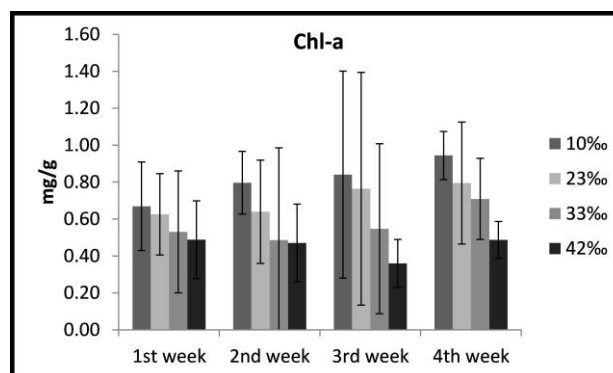


Figure 1. Chl-a amounts of *P. morrowii* depending on time and salinity.

The variation of the PC values of the samples depending on time and salinity is given in Figure 2. The PC values of the samples cultured at 10‰ salt concentration were higher than the values at other salt concentrations in all weeks and it reached the highest value observed throughout the culture period in the 2nd week (0.105 ± 0.01 mg/g FW). The lowest PC values were determined in the samples with 33‰ salt concentration and they decreased to 0.044 ± 0.01 mg/g FW at the 3rd week. On the other hand, while the PC values at 33‰ salt concentration were close to each other in all weeks, the PC values of the samples with 42‰ salt concentration increased by 1.4 times in the 3rd week, compared to the 1st week. The PC content of *P. morrowii* differed between salinity treatments and between 1st and 4th weeks, 1st and 2nd weeks (p<0.05). The PC content of *P. morrowii* varied depending on salinity (F=51.427, p<0.05), time (F=4.801, p<0.05), and the combined effect of salinity and time (F=2.415, p<0.05).

Except for the 4th week, PE values of *P. morrowii* were observed to be higher at low salt concentrations (10‰ and 23‰) than those at high salt concentrations (33‰ and 42‰) (p>0.05)

(Figure 3). In the 2nd week, PE values of the samples with 10‰ and 23‰ salt concentrations increased by 1.5 and 1.3 times, respectively, compared to the first week. The PE value of the samples with 42‰ salt concentration increased by 0.5 times compared to the PE values at 33‰ salt concentration. In all weeks, the values at 33‰ salt concentration detected were lower than those at 23‰ salt concentration.

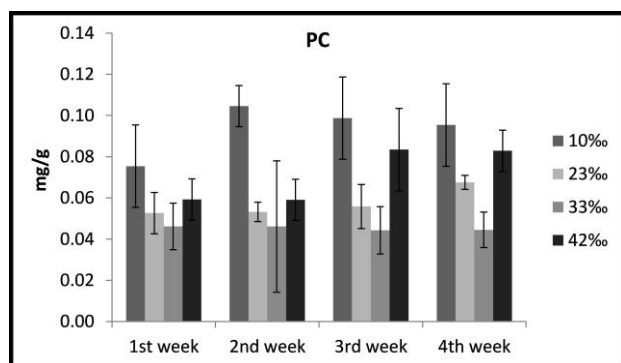


Figure 2. PC amounts of *P. morrowii* depending on time and salinity.

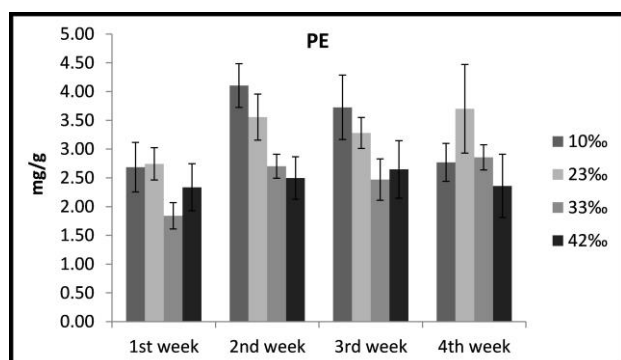


Figure 3. PE amounts of *P. morrowii* depending on time and salinity.

In the samples cultured with different salt concentrations for four weeks, the highest PE value was observed at 10‰ salt concentration in the 2nd week (4.10 ± 0.38 mg/g FW), and the lowest PE value was observed at 33‰ salt concentration in the 1st week (1.84 ± 0.23 mg/g FW). Salinity ($F=35.902$, $p<0.05$), time ($F=17.789$, $p<0.05$) and both factors together ($F=4.978$, $p<0.05$) affected the phycoerythrin values of the samples. The PE values of the samples with 10‰ and 23‰ salt concentrations differed from the PE values of the

samples with 33‰ and 42‰ salt concentrations ($p<0.05$).

3.3 Total protein and total phenolic content

The total protein content of *P. morrowii* changed depending on salinity ($F=15.690$, $p<0.05$), time ($F=51.180$, $p<0.05$), and the combined effect of salinity and time ($F=5.649$, $p<0.05$). Considering all weeks, the lowest total protein values were observed in applications with 33‰ salt concentration, and it was determined as 5.54 ± 0.74 mg/g FW in the 1st week. The highest total protein values were found in the samples with 10‰ salt concentration at the 4th week (10.88 ± 1.42 mg/g FW) (Figure 4). When the protein values determined in the samples in the 4th week at 10‰ salt concentration were compared with the 1st week, an increase of approximately 1.6 times was determined. A similar change was also observed in the total protein values of the samples with 23‰ salt concentration. The protein values of the samples with 42‰ salt concentration were observed at higher levels than the protein values at 33‰ salt concentration, and an increase was determined depending on time in the 3rd and 4th weeks (respectively, 9.38 ± 0.91 mg/g FW, 9.04 ± 1.20 mg/g FW). The difference between the protein values of the samples with both 33‰ and 23‰, and 33‰ and 10‰ salt concentrations was significant ($p<0.05$).

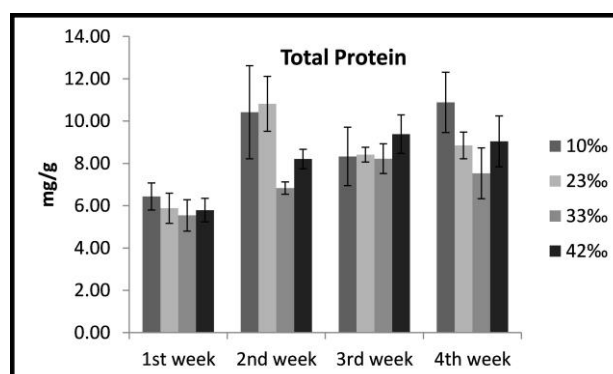


Figure 4. Total protein amounts of *P. morrowii* depending on time and salinity.

The change in the total phenol amount of *P. morrowii* was started to be measured from the 2nd week (Figure 5). Except for the 4th week, the

lowest total phenol values were reported in samples with 33‰, and the highest total phenol values were reported in samples with 42‰ salt concentration. The total phenol value reached the highest level in the samples with 10‰ salt concentration at the 4th week (2.18 ± 0.43 mg/g FW). The highest and the lowest total phenol values observed throughout the culture were observed in the samples with 42‰ salt concentration in the 2nd week and samples with 33‰ salt concentration in the 3rd week, respectively (2.28 ± 0.15 mg/g FW, 1.70 ± 0.15 mg/g FW). As a result, the total phenol values of the samples varied depending on salinity ($F=9.871$, $p<0.05$) and time ($F=4.148$, $p<0.05$). A significant difference was found between the total phenol values of the samples with 33‰ salt concentration and the total phenol values of the samples with 10‰ and 42‰ salt concentrations ($p<0.05$).

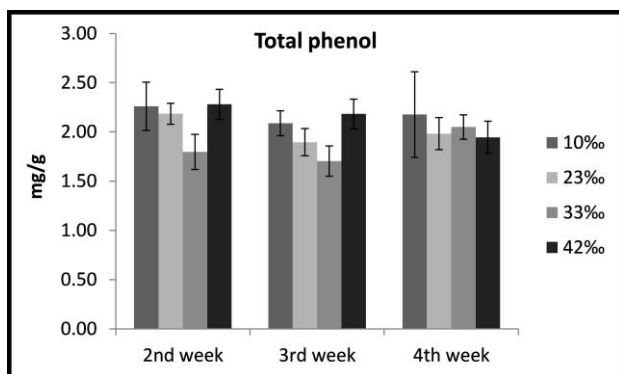


Figure 5. Total phenol amounts of *P. morrowii* depending on time and salinity.

3.4. Total oil-soluble and water-soluble antioxidant capacity

While the oil-soluble antioxidant contents of the samples cultured with 10‰ salt concentration in the 1st (0.84 ± 0.21 mg/g FW) and 2nd (0.92 ± 0.06 mg/g FW) weeks of the study showed close values to each other, these values increased in the 3rd (1.42 ± 0.21 mg/g FW) and 4th (1.27 ± 0.54 mg/g FW) weeks of the study. The low values observed in the samples with 23‰ salt concentration in the first week, approximately doubled in the 3rd week and reached 1.11 ± 0.58 mg/g FW. Except for the 4th week, the oil-soluble antioxidant contents of the samples exposed to 42‰ salt concentration

increased gradually in the first 3 weeks (0.51 ± 0.13 mg/g FW, 0.64 ± 0.19 mg/g FW, 0.77 ± 0.26 mg/g FW, respectively) (Figure 6). Time affected the oil-soluble antioxidant content of the *P. morrowii* ($F=5.910$, $p<0.05$). In the 2nd, 3rd and 4th weeks of the study, the highest oil-soluble antioxidant contents were observed in the samples with 10‰ salt concentration (0.92 ± 0.06 mg/g FW; 1.42 ± 0.21 mg/g FW; 1.27 ± 0.54 mg/g FW, respectively). The oil-soluble antioxidant content of *P. morrowii* was affected by salinity changes. The oil-soluble antioxidant contents of the samples cultured at 10‰ salt concentrations differed from those of the samples exposed to 23‰ and 42‰ salt concentrations ($p<0.05$).

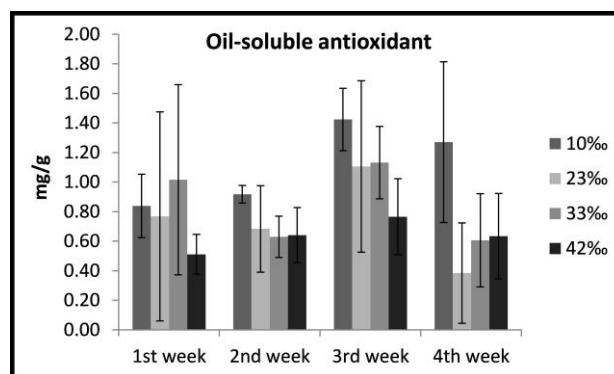


Figure 6. The amount of oil-soluble antioxidants of *P. morrowii* depending on time and salinity.

During the application period of 4 weeks, the highest water-soluble antioxidant contents were determined in the samples cultured at 10‰ salt concentration at each week of the study (Figure 7) and it reached the highest value in the 4th week (2.60 ± 0.17 mg/g FW). The lowest water-soluble antioxidant values were observed at 33‰ salt concentrations throughout the culture, and were determined to be 1.06 ± 0.12 mg/g FW in the 1st week. Although a similar situation was observed in all weeks, the amount of water-soluble antioxidants of the samples cultured at 10‰ salt concentration in the 4th week (2.60 ± 0.17 mg/g FW) reached approximately twice the amount of other applications. The effects of salinity ($F=148.017$, $p<0.05$), salinity and time together ($F=12.484$, $p<0.05$) were found to be significant on *P. morrowii*. On the other hand, the time factor alone was determined to be an ineffective variable

($F=2.588$, $p>0.05$). Multiple comparison tests showed that the water-soluble antioxidant contents of the samples cultured at 10‰ and 33‰ salt concentrations were different from other treatments ($p<0.05$). The water-soluble antioxidant contents of the samples exposed to 23‰ and 42‰ salt concentrations did not differ statistically ($p>0.05$).

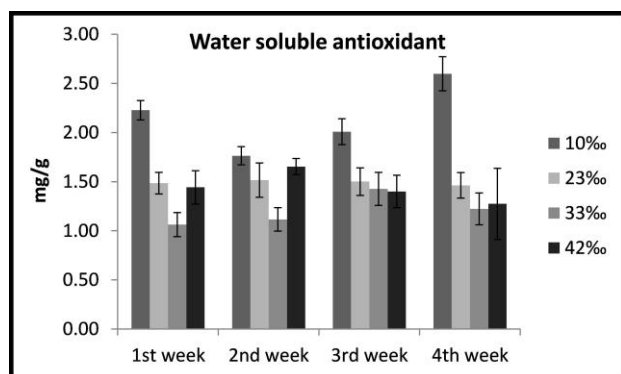


Figure 7. The amount of water-soluble antioxidants of *P. morrowii* depending on time and salinity.

3.5 Carbonic anhydrase activity

It was determined that the CA activity of *P. morrowii* samples was affected by salinity at the end of four weeks of culture ($F=16.369$, $p<0.05$). In the measurements made in the 4th week, the CA values of the samples cultured at 23‰ salt concentration were observed to be at the lowest level compared to other applications (1.35 ± 0.38 U/g FW, $p<0.05$). The CA values observed in the samples exposed to 10‰ salt concentration were found to be 3.4 times higher than the values of the samples exposed to 23‰ salt concentration. The highest CA value was detected in the samples cultured at 42‰ salt concentration (4.58 ± 0.96 U/g FW) (Figure 8). On the other hand, the difference between the CA values of the samples at 10‰, 33‰ and 42‰ salt concentrations was not significant ($p>0.05$).

3.6 Total solid organic matter

The total solid organic matter amount of *P. morrowii* was affected by salinity changes ($F=8.966$, $p<0.05$). Considering the total solid organic matter

content of the cultured samples in the last week (Figure 9), it was observed that the values at high salt concentrations (42‰, 33‰) were higher than the other treatments (50.52 ± 6.56 g/g DW, 46.44 ± 2.79 g/g DW, respectively). The lowest total solid organic matter amount was found to be at 23‰ salt concentration (38.30 ± 3.59 g/g DW), and it was close to the values with 10‰ salt concentration ($p>0.05$). On the other hand, it differed significantly from the values of the samples with both 33‰ and 42‰ salt concentrations ($p<0.05$).

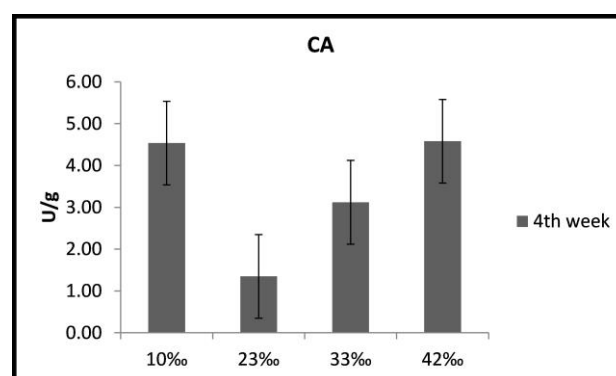


Figure 8. CA activity of *P. morrowii* depending on salinity.

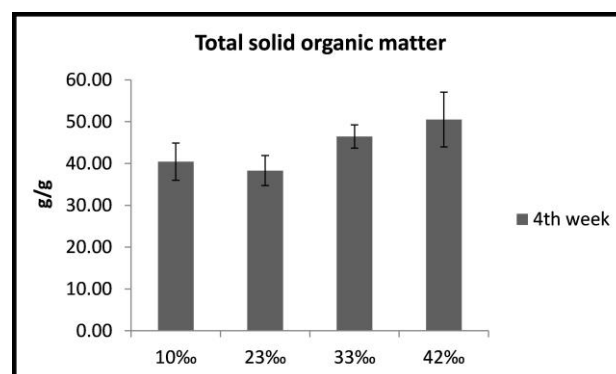


Figure 9. Total solid organic matter amount of *P. morrowii* depending on salinity.

In addition, some descriptive statistics of total protein, PE, PC, Chl-a, total oil- and water-soluble antioxidant, total phenol, CA, and total solid organic matter values of *P. morrowii* cultured in 4 different salt concentrations are given in Table 2.

Table 2. The measured mean values and standard deviation values of biochemical and physiological parameters depending on time in *P. morrowii* cultured in different salt concentrations.

Parameters	Week	Salinity Concentration			
		10‰	23‰	33‰	42‰
Total protein content (mg/g)	1	6.43±0.64	5.88±0.71	5.54±0.74	5.79±0.56
	2	10.42±2.20	10.82±1.30	6.83±0.29	8.21±0.46
	3	8.33±1.38	8.42±0.35	8.22±0.70	9.38±0.91
	4	10.88±1.42	8.85±0.63	7.53±1.20	9.04±1.20
Phycocyanin (mg/g)	1	0.08±0.02	0.05±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01
	2	0.10±0.01	0.05±0.005	0.05±0.03	0.06±0.01
	3	0.10±0.02	0.06±0.01	0.04±0.01	0.08±0.02
	4	0.10±0.02	0.07±0.003	0.04±0.01	0.08±0.01
Phycocerythrin (mg/g)	1	2.69±0.43	2.74±0.28	1.84±0.23	2.34±0.41
	2	4.10±0.38	3.56±0.40	2.70±0.21	2.49±0.37
	3	3.73±0.56	3.28±0.27	2.47±0.36	2.65±0.50
	4	2.77±0.33	3.70±0.77	2.86±0.22	2.36±0.55
Chlorophyll-a (mg/g)	1	0.67±0.24	0.63±0.22	0.53±0.33	0.49±0.21
	2	0.80±0.17	0.64±0.28	0.49±0.50	0.47±0.21
	3	0.84±0.56	0.76±0.63	0.55±0.46	0.36±0.13
	4	0.94±0.13	0.80±0.33	0.71±0.22	0.49±0.10
Oil-soluble antioxidant (mg/g)	1	0.84±0.21	0.77±0.71	1.02±0.64	0.51±0.13
	2	0.92±0.06	0.68±0.29	0.63±0.14	0.64±0.19
	3	1.42±0.21	1.11±0.58	1.13±0.25	0.77±0.26
	4	1.27±0.54	0.38±0.34	0.61±0.32	0.63±0.29
Water-soluble antioxidant (mg/g)	1	2.23±0.10	1.48±0.11	1.06±0.12	1.44±0.17
	2	1.76±0.09	1.52±0.17	1.12±0.12	1.65±0.08
	3	2.01±0.13	1.50±0.14	1.43±0.17	1.40±0.17
	4	2.60±0.17	1.46±0.13	1.22±0.16	1.27±0.36
Total phenolic content (mg/g)	2	2.26±0.25	2.18±0.11	1.80±0.18	2.28±0.15
	3	2.09±0.13	1.90±0.14	1.70±0.15	2.18±0.15
	4	2.18±0.43	1.98±0.16	2.05±0.12	1.95±0.16
Carbonic anhydrase activity (U/g)	4	4.54±0.49	1.35±0.37	3.12±0.63	4.58±0.96
Total solid organic matter(g/g)	4	40.44±4.45	38.30±3.59	46.44±2.79	50.52±6.56

4. Discussion and Conclusion

Seaweeds maintain their homeostasis by osmotic adaptation to their environment through the intake, accumulation, destruction and disposal of various osmotic active substances against salinity changes (Kirst 1989). In the study, the high total solid organic matter amounts observed at high salt concentrations suggested that *P. morrowii* might have accumulated organic compatible solutes in order to increase its osmotic potential. Seaweeds and higher plants create low water potential in their cytoplasm by biosynthesis and accumulation of various organic osmolytes (e.g. in protein and/or carbohydrate structure) known as "Compatible

solutes" in response to salinity (Brown and Simpson 1972, Karsten *et al.* 1996, Kirst 1989). In most cases, these substances are photosynthetic products as in red algae (Kremer 1978). In this study, the total amount of protein and the amounts of Chl-a, PE, and PC, which are protein-structured compounds, were generally lower at high salt concentrations suggested that the increase in total solid organic matter observed in *P. morrowii* may have been caused by the biosynthesis or accumulation of low molecular weight carbohydrate compounds rather than protein compounds. On the other hand, it was observed that the amount of total solid organic matter was not affected by the low salt

concentration. Similar to our findings, Reed et al. (1980) stated that fluoroidose carbohydrate increased as a compatible solute in *Porphyra purpurea* with increasing salinity. On the other hand, they found a decrease in low molecular weight carbohydrate levels with decreasing salinity as in the study of Munda and Kremer (1977). Karsten et al. (1996) and Eggert et al. (2007) showed that red seaweeds make sorbitol biosynthesis and accumulation in response to osmotic stress in high salinity conditions. Reed (1983) reported that *Polysiphonia lanosa* (L.) Tandy benefited from organic (DMSP) and inorganic solutes to maintain homeostasis against salinity conditions between 2% and 200%.

In this study, an increase was observed in the CA activity of the samples of *P. morrowii* cultured at other salt concentrations compared to the samples cultured at 23‰ salt concentration, as in the total solid organic matter content. The thought that the increase in the total solid organic matter amount to ensure osmotic adaptation may be mostly due to carbohydrates is in harmony with the increased CA activity. CA may have allowed the seaweed to use inorganic carbon source by converting bicarbonate (HCO_3^-) to carbon dioxide (CO_2). In addition, the obtained results suggest that this seaweed uses HCO_3^- as an inorganic carbon source, converts more HCO_3^- to CO_2 with increased CA activity, so that it can absorb more CO_2 and synthesize more organic molecules such as carbohydrates. On the other hand, due to H_2O_2 formed under stress, changing in the functioning of the genes responsible for the operation of CA activity or removal of Reactive Oxygen Species (ROS) which negatively affects CA activity in the environment with increased antioxidant substance levels might be among the possible causes of high CA activity observed in samples with low and high salt concentrations. Similar to our findings, Booth and Beardall (1991) found in their study with *Dunaliella salina* that CA activity on the cell surface increased depending on increased salinity. They stated that increases in CA activity were closely related to increased affinity for CO_2 and HCO_3^- in photosynthesis. On the other hand, Liu et al. (2012) expressed that CA activity decreased as a result of

H_2O_2 formed under low osmotic stress in *Dunaliella salina*.

In the study, Chl-a values of *P. morrowii* showed an increase depending on time in the medium with low salt concentration, but decreased as the salt concentration of the medium increased. The increase in Chl-a value of the samples at 23‰ salt concentration was higher than the values of samples cultured at 33‰ salt concentration suggested that the natural habitat of this species may be an environment with a salt concentration of 33‰; this species may have come from the Mediterranean to the Sea of Marmara in various ways and other salt concentrations cause stress. *P. morrowii* (Harvey 1856), which was first recorded in Japan, was later reported frequently in Japan and nearby waters (Kang 1966, Yamada and Tanaka 1944, Yoon 1986). This species, which entered the Mediterranean from the Northwest Pacific Ocean (Kim et al. 2004), has subsequently been reported in the Mediterranean and Çanakkale waters (Curiel et al. 2002, Erduğan et al. 2009, Marzocchi et al. 2001).

This species, which entered the Mediterranean from the Northwest Pacific Ocean (Kim et al. 2004), has subsequently been reported in the Mediterranean and Çanakkale waters (Curiel et al. 2002, Erduğan et al. 2009, Marzocchi et al. 2001). Until the thesis study on which this article data is based, no record of *P. morrowii* was found for the Sea of Marmara (Çetin 2014). *P. morrowii* was also detected in different studies in Marmara waters in the following years (Taşkın 2016, Taşkın et al. 2018, Taşkın et al. 2019, Taşkın 2022). It is stated that it was transported to this region by ship and ballast waters, and it is also an invasive/alien red algae species (Taşkın 2022). The fact that the first records of *P. morrowii* were mostly in regions with high salinity supports the view that the natural habitat of this species is environments with a salt concentration of 33‰. In addition, the salinity increases in the Sea of Marmara due to temperature rises suggest that this species has spread to these regions within the Mediterraneanization process of the Sea of Marmara. The data obtained from PE, PC, total protein, total phenol and water-soluble antioxidant

analyses also seem to be compatible with these views.

In general, photosynthetic activity is suppressed in environments which has low and high salt concentrations (Seemann and Critchley 1985). The environment which has low salt concentration affect photosynthetic activity more negatively in marine species living in areas with high salt concentrations. Considering that the natural environment of the *P. morrowii* has 33‰ salt concentration in this study, *P. morrowii* may have increased the amounts of Chl-a, PE and PC (photosynthetic pigments) in order to counteract the effects of damage in photosynthetic activity as a response to stress at low salt concentration. The change in pigments was substantially similar. On the other hand, the decrease in Chl content detected under high salinity conditions (42‰) may be originated from changes in the lipid-protein ratio of the pigment-protein complex or increased chlorophyllase activity. Similarly, Parida et al. (2004) found a decrease in the Chl and carotenoid contents of *Aegiceras corniculatum* depending on the increase in salinity. Also, Kakinuma et al. (2004) determined that the Chl and total pigment content of *Ulva pertusa* increased in low and high salinity treatments. They detected that this increase was especially more in the environment where the salt concentration was low. On the other hand, Israel et al. (1999) reported an increase in Chl-a, phycobiliprotein and total protein values in the sample when the *Gracilaria tenuistipitata* species was exposed to salt stress, especially in sample at high salinity environment. Consistent with our results, Kumar et al. (2010) reported in their study with *Gracilaria corticata* that in the environment which has low and high salt concentration Chl-a content decreased, PE and allophycocyanin content increased, and PC content increased only in environments with high salt concentration compared to the control. Contrary to Chl-a, a significant increase in PC values was determined also in the environment with high salt concentration (42‰). The fact that the PE and PC values of the samples cultured at low salt concentrations were higher showed that the species was more stressed in these environments

than in environments with high salt concentrations. It was thought that *P. morrowii* tried to remove ROS, which were formed as a result of stress due to decreasing and increasing salinity, by increasing the amount of PE and PC pigments with antioxidant properties. Phycobiliproteins are antioxidant substances that prevent oxidative stress by neutralizing ROS through their nucleophilic abilities (Cano-Europa et al. 2010). On the other hand, we thought that there is an increase of the amount of phycobiliproteins during adaptation to unfavorable conditions because they play a role as protein stores in biosynthesis reactions, supply high energy needs, provide cell reorganization, maintain membrane fluidity under salt stress, and serve as nitrogen sources especially in low salt concentration conditions (Kumar et al. 2010). The total protein values of the samples were also similar to the phycobiliproteins and the lowest values were detected at 33‰ salt concentrations in all weeks. We can attribute the significant increase in protein at low salt concentrations to the increase in phycobiliproteins depending on time. As for the increase in high salt concentrations may resulted from the increase in phycobiliproteins as well as the increased cytoplasm:vacuole ratio in the cell and the accumulation of various proteins as organic solutes in the organism. In environments where salt concentration is high, while the cell begins to shrink by losing water rapidly, the vacuole becomes smaller. While inorganic ions accumulate in the vacuole, organic solutes mostly settle and accumulate in the cytoplasm, and they maintain the ion balance during osmotic stress and ensure the adaptation of the living thing to the environment. Similar to our findings, several researchers reported that *Ulva pertusa* increased the amount of proline (Kakinuma et al. 2006) and *Ulva prolifera* increased the amount of total soluble protein (Luo and Liu 2011) in their thalli under osmotic stress. On the other hand, contrary to our findings, Macler (1988) detected decrease in the Chl and phycobiliprotein amounts of the samples in both low and high salinity environments in *Gelidium coulteri*. The decrease in protein values at low salinity was attributed to the loss of phycobiliproteins and Chl pigment.

The fact that the total phenol content was generally the lowest in 33‰ salt concentration in this study suggested that *P. morrowii* was not stressed in this environment. The high total phenol values observed at 42‰ and 10‰ salt concentrations may be due to the fact that the organism increases the amount of antioxidant compounds to cope with oxidative stress as a response to ROS, which formed as a result of ionic effects in hyposaline and hypersaline environments. Phenolic compounds may have enabled *P. morrowii* to adapt to changing environmental conditions by removing ROS from the environment. Antioxidant activity in seaweeds is mainly due to phenolic compounds in most cases, and the amounts of these compounds vary depending on environmental conditions and species (Kumar *et al.* 2008). Polyphenolic compounds are antioxidant substances that exhibit effects to scavenge ROS, chelate metals and prevent lipid peroxidation (Rodrigo and Bosco 2006). On the other hand, the increased phenol values observed in high salt concentration in this study may indicate an adaptation mechanism for *P. morrowii* to maintain ionic balance during osmotic stress. Similar to our findings, Kumar *et al.* (2010) found that low and high salt concentrations cause oxidative stress in *Gracilaria corticata* and cause an increase in polyphenol content. The researchers stated that polyphenols may play an essential role in eliminating ROS, as well as an adaptive property in maintaining turgor pressure during salinity-induced osmotic stress. Parida *et al.* (2004) reported that increased polyphenol content is an adaptation mechanism to eliminate the negative ionic effects that occur in environments with low and high salt concentrations. Also, Matanjun *et al.* (2008) found relationship between phenolic content and antioxidant activity in eight seaweed species they examined.

Plants have enzymatic and non-enzymatic defense systems to cope with the negative effects of ROS formed under adverse conditions (Noctor and Foyer 1998). Water-soluble antioxidants (ascorbate and glutathione) and fat-soluble antioxidants (α -tocopherol and carotenoids) are essential non-enzymatic compounds that remove ROS from the

environment (Munné-Bosch and Alegre 2002, Noctor and Foyer 1998). Ascorbate and glutathione play a fundamental role in detoxifying and removing H_2O_2 in the cell, thus protecting the living thing against oxidative stress (Noctor and Foyer 1998). As for α -tocopherol is an antioxidant found in the thylakoid membranes of chloroplasts and protects the fatty acids of the cell membrane against lipid peroxidation (Fryer 1992). In this study, the increase in water- and oil-soluble antioxidant values at 10‰ salt concentration showed that *P. morrowii* was more adversely affected by low salt concentration. While it is also supported by the water-soluble antioxidant values that the 23‰ salt concentration causes more stress on this species compared to the 33‰ salt concentration, the difference between the other salt concentrations in terms of fat-soluble antioxidants is insignificant. Consequently, it is thought that *P. morrowii* increases the amount of water-soluble antioxidant in response to H_2O_2 formed under stress and oil-soluble (α -tocopherol) antioxidant against lipid peroxidation. In addition, the increase in the α -tocopherol content of the samples in medium with low salt concentration may have protected the thylakoid membranes from oxidative stress and contributed to the increase in the chlorophyll (Chl) content. Supporting our findings, Lu *et al.* (2006) found that H_2O_2 accumulated in environments with lower and higher salt concentrations compared to the control in *Ulva fasciata* Delile exposed to salinity stress caused a stress in the organism, and while the total ascorbate content increased at low salinity concentrations, it decreased with increasing salinity concentration. They showed that the increase of ascorbate and glutathione content in low salinity conditions (15‰) is responsible for the removal of H_2O_2 accumulated in the environment thanks to antioxidant enzyme activities. Jahnke and White (2003) found in their study that, at low salinity concentrations, an increase in glutathione and α -tocopherol content of *Dunaliella tertiolecta* ensued and a decrease in total and reduced ascorbate content occurred. On the other hand, they reported that increasing salinity concentrations decreased the glutathione and α -

tocopherol levels while increasing the total ascorbate content. As a result, they suggested that the ascorbate content of the species is the compound that plays a key role in providing salt tolerance under NaCl stress. During salinity changes, the antioxidant content of salt-tolerant species increases, while antioxidant content of sensitive species decreases or does not change (Gossett *et al.* 1994, Hernández *et al.* 2000). In this context, due to the increase in antioxidant capacity of *P. morrowii*, it is thought that it tries to adapt to environments with low and high salt concentrations and is tolerant to salinity changes.

As a result, in this study, it was determined that *P. morrowii* was affected by salinity and that salinity caused some changes in the physiology of the species. In particular, the decrease of salinity in the environment was more effective on this species. In general, *P. morrowii* increased the amount of total protein, Chl-a (except 42‰), PC, PE, total phenol, and water-soluble antioxidants in media with low (10‰, 23‰) and high (42‰) salt concentrations. Similarly, it was detected that CA activity increased in both low (10‰) and high (33‰, 42‰) salt concentrations. However, while the amount of oil-soluble antioxidants increased in samples cultured at low salt concentration (10‰), the amount of total solid organic matter increased in samples cultured at high salt concentrations (33‰, 42‰). Therefore, this species has shown tolerance to salinity changes by adapting to changing environmental conditions with the various defense strategies mentioned. In this context, this study is important in terms of supporting that *P. morrowii* is a tolerant species that can easily spread in different ecosystems with physiological parameters. On the other hand, the fact that this species came from the Pacific and distributed to the Marmara Region supports the idea that it has a high salt tolerance. It is thought that the results obtained will contribute to the literature since there has not been any study on this species in the Marmara Region before. In the following years, it is expected that some species will disappear from the environment during salinity changes that may occur due to climate change, and *P. morrowii* will reach high populations in its environment thanks to

its different adaptation characteristics. On the other hand, it is necessary to examine and investigate how salinity changes will affect this species in the long term and how other populations of species in the ecosystem will be affected by this change.

5. References

- Beer, S. and Eshel, A., 1985. Determining phycoerythrin and phycocyanin concentrations in aqueous crude extracts of red algae. *Australian Journal of Marine Freshwater Research*, **36**, 785-92.
- Bengil, F. and Mavruk, S., 2018. Warming in Turkish seas: comparative multidecadal assessment. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **19**(1), 51-57.
- Bisson, M.A. and Kirst, G.O., 1995. Osmotic Acclimation and Turgor Pressure Regulation in Algae. *Naturwissenschaften*, **82**, 461-471.
- Booth, W.A. and Beardall, J., 1991. Effects of salinity on inorganic carbon utilization and carbonic anhydrase activity in the halotolerant alga *Dunaliella salina* (Chlorophyta). *Phycologia*, **30**, 220-225.
- Bradford, M.M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, **72**, 248-254.
- Brown, A.D. and Simpson, J.R., 1972. Water relations of sugar-tolerant yeasts: the role of intracellular polyols. *Journal of General Microbiology*, **72**, 589-591.
- Camarena-Gómez, M. T., Lähteenmäki-Uutela, A. and Spilling, K., 2022. Macroalgae production in Northern Europe: Business and government perspectives on how to regulate a novel blue bioeconomy. *Aquaculture*, **560**, 738434.
- Cano-Europa, E., Ortiz-Butrón, R., Gallardo-Casas, C.A., Blas-Valdivia, V., Pineda-Reynoso, M., Olvera-Ramírez, R. and Franco-Colin, M., 2010. Phycobiliproteins from *Pseudanabaena tenuis* rich in c-phycoerythrin protect against HgCl₂-caused oxidative stress and cellular damage in the kidney. *Journal of Applied Phycology*, **22**, 495-501.

- Curiel, D., Bellemo, G., Rocca, B. L., Scattolin, M. and Marzocchi, M., 2002. First Report of *Polysiphonia morrowii* Harvey (Ceramiales, Rhodophyta) in the Mediterranean Sea. *Botanica Marina*, **45**, 66-70.
- Çetin, M., 2014. *Polysiphonia morrowii* Harvey Türü Üzerine Tuzluluğun Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Bursa, 81.
- Deepika, C., Ravishankar, G. A. and Rao, A. R., 2022. Potential products from macroalgae: An overview. *Sustainable Global Resources Of Seaweeds Volume 1: Bioresources, cultivation, trade and multifarious applications*, 17-44.
- Dickson, D.M.J., Wyn Jones, R.G. and Davenport, J., 1982. Osmotic adaptation in *Ulva lactuca* under fluctuating salinity regimes. *Planta*, **155**, 409-415.
- Doğan, M., Avu, A., Can, E.N. and Aktan, A., 2008. Farklı domates tohumlarının çimlenmesi üzerine tuz stresinin etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi*, **3**, 174-182.
- Eggert, A., Nitschke, U., West, J.A., Michalik, D. and Karsten, U., 2007. Acclimation of the intertidal red alga *Bangiopsis subsimplex* (Stylonematophyceae) to salinity changes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **343**, 176-186.
- Erdüğan, H., Aki, C., Acar, O., Dural, B. and Aysel, V., 2009. New record for the East Mediterranean, Dardanelles (Turkey) and its distribution: *Polysiphonia morrowii* Harvey (Ceramiales, Rhodophyta). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **9**, 231-232.
- Fryer, M.J., 1992. The antioxidant effects of thylakoid vitamin E (α-tocopherol). *Plant Cell Environment*, **15**, 381-392.
- Gao, G., Liu, Y., Li, X., Feng, Z. and Xu, J., 2016. An ocean acidification acclimated green tide alga is robust to changes of seawater carbon chemistry but vulnerable to light stress. *PLoS One*, **11**(12), e0169040.
- Gossett, D.R., Millhollon, E.P. and Lucas, M.C., 1994. Antioxidant responses to NaCl stress in salt-tolerant and salt-sensitive cultivars of cotton. *Crop Science*, **34**, 706-714.
- Haglund, K., Björk, M., Ramazanov, Z., García-Reina, G. and Pedersén, M., 1992. Role of carbonic anhydrase in photosynthesis and inorganic-carbon assimilation in the red alga *Gracilaria tenuistipitata*. *Planta*, **187**, 275-281.
- Harvey, W.H., 1856. Algae, in Asa Gray, list of dried plants collected in Japan by S W Williams, Esq., and Dr. J Morrow. *Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences*, **2**, 331-332.
- Hernández, J.A., Jiménez, A., Mullineaux, P. and Sevilla, F., 2000. Tolerance of pea (*Pisum sativum* L.) to long-term salt stress is associated with induction of antioxidant defences. *Plant Cell and Environment*, **23**, 853-862.
- Inskeep, W.P. and Bloom, P.R., 1985. Extinction coefficients of chlorophyll a and b in N,N-Dimethylformamide and 80% acetone. *Plant Physiology*, **77**, 483-485.
- IPCC, Climate Change, 2007. The physical science basis. Contribution of Working Group I to the fourth assessment. Cambridge. *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*, **996**, 113-119.
- Israel, A., Martinez-Goss, M. and Friedlander, M. 1999. Effect of salinity and pH on growth and agar yield of *Gracilaria tenuistipitata* var. *liui* in laboratory and outdoor cultivation. *Journal of Applied Phycology*, **11**, 543-549.
- Jahnke, L.S. and White, A.L., 2003. Long-term hyposaline and hypersaline stresses produce distinct antioxidant responses in the marine alga *Dunaliella tertiolecta*. *Journal of Plant Physiology*, **160**, 1193-1202.
- Kakinuma, M., Coury, D.A., Kuno, Y., Itoh, S., Kozawa, Y., Inagaki, E. and Yoshiura, Y., 2006. Physiological and biochemical responses to thermal and salinity stresses in a sterile mutant of *Ulva pertusa* (Ulvales, Chlorophyta). *Marine Biology*, **149**, 97-106.
- Kakinuma, M., Kuno, Y. and Amano, H., 2004. Salinity stress responses of a sterile mutant of *Ulva pertusa* (Ulvales, Chlorophyta). *Fisheries Science*, **70**, 1177-1179.

- Kang, J.W., 1966. On the geographical distribution of marine algae in Korea.
- Karsten, U., Barrow, K.D., Nixdorf, O. and King, R.J., 1996. The compability with enzyme activity of unusual organic osmolytes from mangrove red algae. *Australian Journal of Plant Physiology*, **23**, 577-582.
- Karsten, U., Wiencke, C. and Kirst, G.O., 1991. The effect of salinity changes upon the physiology of eu littoral green macroalgae from Antarctica and Southern Chile: II Intracellular inorganic ions and organic compounds. *Journal of Experimental Botany*, **42**, 1533-1539.
- Kim, M.S., Yang, E.C., Mansilla, A. and Boo, S.M., 2004. Recent introduction of *Polysiphonia morrowii* (Ceramiales, Rhodophyta) to Punta Arenas, Chile. *Botanica Marina*, **47**, 389-394.
- Kim, S.Y., Lim, J.H., Park, M.R., Kim, Y.J., Park, T.I., Seo, Y.W., Choi, K.G. and Yun, S.J., 2005. Enhanced antioxidant enzymes are associated with reduced hydrogen peroxide in barley roots under saline stress. *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, **38**, 218-224.
- Kirst, G.O., 1989. Salinity tolerance of eukaryotic marine algae. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **40**, 21-53.
- Kremer, B.P., 1978. Patterns of photoassimilatory products in Pacific Rhodophyceae. *Canadian Journal of Botany*, **56**, 1655-1659.
- Kumar, K.S., Ganesan, K. and Rao, P.V.S., 2008. Antioxidant potential of solvent extracts of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty-an edible seaweed. *Food Chemistry*, **107**, 289-295.
- Kumar, M., Kumari, P., Gupta, V., Reddy, C.R.K. and Jha, B., 2010. Biochemical responses of red alga *Gracilaria corticata* (Gracilariales, Rhodophyta) to salinity induced oxidative stress. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **391**, 27-34.
- Lartigue, J., Neill, A., Hayden, B.L, Pulfer, J. and Cebrian, J., 2003. The impact of salinity fluctuations on net oxygen production and inorganic nitrogen uptake by *Ulva lactuca* (Chlorophyceae). *Aquatic Botany*, **75**, 339-350.
- Liu, W., Ming, Y., Li, P. and Huang, Z., 2012. Inhibitory effects of hypo-osmotic stress on extracellular carbonic anhydrase and photosynthetic efficiency of green alga *Dunaliella salina* possibly through reactive oxygen species formation. *Plant Physiology and Biochemistry*, **54**, 43-48.
- Lu, I.F., Sung, M.S. and Lee, T.M., 2006. Salinity stress and hydrogen peroxide regulation of antioxidant defense system in *Ulva fasciata*. *Marine Biology*, **150**, 1-15.
- Luo, M.B. and Liu, F., 2011. Salinity-induced oxidative stress and regulation of antioxidant defense system in the marine macroalga *Ulva prolifera*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **409**, 223-228.
- Macler, B.A., 1988. Salinity effects on photosynthesis, carbon allocation and nitrogen assimilation in the red alga *Gelidium coulteri*. *Plant Physiology*, **88**, 690-694.
- Marzocchi, M., Bellemo, G., Miotti, C., Curiel, D. and Scattolin, M., 2001. Le Macroalghe Dei Substrati Duri Del Canal Grande (Centro Storico Di Venezia): Prime Considerazioni. *BolL Mus. civ. St. Nat. Venezia*, **52**, 25-39.
- Matanjan, P., Mohamed, S., Mustapha, N.M., Muhammad, K. and Ming, CH., 2008. Antioxidant activities and phenolics content of eight species of seaweeds from north Borneo. *Journal of Applied Phycology*, **20**, 367-373.
- Munda, I.M. and Kremer, B.P., 1977. Chemical composition and physiological properties of fucoids under conditions of reduced salinity. *Marine Biology*, **42**, 9-15.
- Munné-Bosch, S. and Alegre, L., 2002. The function of tocopherols and tocotrienols in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **21**, 31-57.
- Noctor, G. and Foyer, C.H., 1998. Ascorbate and glutathione: keeping active oxygen under control. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, **49**, 249-279.
- Oğuz, T. and Öztürk, B., 2011. Mechanisms impeding natural Mediterraneanization process of Black Sea

- fauna. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, **17**(3), 234-253.
- Parida, A.K., Das, A.B., Sanada, Y. and Mohanty, P., 2004. Effects of salinity on biochemical components of the mangrove, *Aegiceras corniculatum*. *Aquatic Botany*, **80**, 77-87.
- Prieto, P., Pineda, M. and Aguilar, M., 1999. Spectrophotometric quantition of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E. *Analytical Biochemistry*, **269**, 337-341.
- Provasoli, L., 1968. Media and prospects for the cultivation of marine algae: Cultures and collections of algae. *Japan Society of Plant Physiology*, 63-75.
- Ramlov, F., de Souza, J.M.C., Farias, A., Maraschin, M., Horta, P.A. and Yokoya, N.S., 2012. Effects of temperature, salinity, irradiance, and nutrients on the development of carposporelings and tetrasporophytes in *Gracilaria domingensis* (Kütz.) Sonder ex Dickie (Rhodophyta, Gracilariales). *Botanica Marina*, **55**, 253-259.
- Rautenberger, R., Fernandez, P. A., Strittmatter, M., Heesch, S., Cornwall, C. E., Hurd, C. L. and Roleda, M. Y., 2015. Saturating light and not increased carbon dioxide under ocean acidification drives photosynthesis and growth in *Ulva rigida* (Chlorophyta). *Ecology and evolution*, **5**(4), 874-888.
- Reed, R.H., 1983. The osmotic responses of *Polysiphonia lanosa* (L.) Tandy from marine and estuarine sites: Evidence for incomplete recovery of turgor. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **68**, 169-193.
- Reed, R.H., Collins, J.C. and Russell, G., 1980. The Effects of Salinity upon Galactosyl-Glycerol Content and Concentration of the Marine Red alga *Porphyra purpurea* (Roth) C. Ag. *Journal of Experimental Botany*, **31**, 1539-1554.
- Rodrigo, R. and Bosco, C., 2006. Oxidative stress and protective effects of polyphenols: Comparative studies in human and rodent kidney. A review. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, **142**, 317-327.
- Scherner, F., Ventura, R., Barufi, J.B. and Horta, P.A., 2013. Salinity critical threshold values for photosynthesis of two cosmopolitan seaweed species: Providing baselines for potential shifts on seaweed assemblages. *Marine Environmental Research*, **91**, 14-25.
- Seemann, J.R. and Critchley, C., 1985. Effects of salt stress on the growth, ion content, stomatal behavior and photosynthetic capacity of a salt-sensitive species, *Phaseolus vulgaris* L. *Planta*, **164**, 151-162.
- Symon, C. (Ed.), 2005. Arctic Climate Impact Assessment-Scientific Report. Cambridge University Press.
- Taga, M.S., Miller, E.E. and Pratt, D.E., 1984. Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *Journal of American Oil Chemistry Society*, **61**, 928-931.
- Taşkın, E., 2016. Biodiversity of Macroflora of The Sea of Marmara, Turkey. *The Sea of*, 344-365.
- Taşkın, E., Tsiamis, K. and Orfanidis, S., 2018. Ecological quality of the Sea of Marmara (Turkey) assessed by the Marine Floristic Ecological Index (MARFEI). *Journal of the Black Sea/Mediterranean Environment*, **24**(2), 97-114.
- Taşkın, E., Çakır, M., Akçalı, B. and Sungur, Ö., 2019. Benthic marine flora of the Marmara Sea (TURKEY). *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, **25**(1), 1-28.
- Taşkın, E., 2022. The change of the macroflora of the Sea of Marmara from the past to today. In: Proceedings of the Marmara Sea 2022 Symposium, (eds., Öztürk, B., Ergül, H.A., Yalçiner, A.C., Öztürk, H., Salihoğlu, B.), Turkish Marine Research Foundation, Publication no: 63, İstanbul, Türkiye, 425-428.
- Tribollet, A.D. and Vroom, P.S., 2007. Temporal and spatial comparison of the relative abundance of macroalgae across the Mariana Archipelago between 2003 and 2005. *Phycologia*, **46**, 187-197.
- Turan, C., Erguden, D. and Gürlek, M., 2016. Climate change and biodiversity effects in Turkish Seas. *Natural and Engineering Sciences*, **1**(2), 15-24.
- Ünlü, S. and Alpar, B., 2009. Evolution of potential ecological impacts of the bottom sediment from the gulf of Gemlik; Marmara Sea, Turkey. *Bulletin of*

- Environmental Contamination and Toxicology*, **83**, 903-906.
- Woelkerling, W.J., Spencer, K.G. and West, J.A., 1983. Studies on selected Corallinaceae (Rhodophyta) and other algae in a defined marine culture medium. *Journal of Experimental of Marine Biology and Ecology*, **67**, 61-77.
- Yamada, Y. and Tanaka, T., 1944. Marine algae in the vicinity of the Akkeshi Marine Biological Station. *Scientific Papers of the Institute of Algological Research, Faculty of Science, Hokkaido University*, **3**, 47-77.
- Yoon, H.Y., 1986. A Taxonomic study of genus *Polysiphonia* (Rhodophyta) from Korea. *The Korean Journal of Phycology*, **1**, 3-86.

Immunomodulatory Activity Analyses of Cell-Free Supernatant of *Lactobacillus plantarum* LP299v Strain in RAW 264.7 Macrophage Cells

Tugce KARADUMAN YESILDAL^{1*}

¹Aksaray University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Molecular Biology and Genetics, Aksaray, Turkey
Sorumlu yazar* e-posta: tugcekaraduman@aksaray.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0728-0968>

Geliş Tarihi: 24 Mayıs 2023 ; Kabul Tarihi: 3 Aralık 2023

Abstract

The human immune system is essential for defending the body against harmful internal and external elements; immunity includes innate and acquired immunity. Macrophages, the innate immune system's key components, are crucial for the clearance of dead cells and tumor cells, as well as foreign substances by triggering phagocytosis. They also play a role in the adaptive response with the cytokines and mediator molecules they secrete. Lactic acid bacteria (LAB), an important probiotics class, have a strong potential to improve host health and can be used as a functional food. There have been reports of certain LAB strains having immunostimulating effects. However, the effects of cell-free supernatants (CFS) gathered from some LAB strains on macrophage activation have become an important research area in recent years. This study's main objective was to characterize the immunostimulatory activities of *Lactobacillus plantarum* LP299v in the RAW 264.7 macrophage cell line. For this purpose, the immunomodulatory activity of CFS of the related strain was evaluated by MTT, neutral red assay, and Griess reaction respectively, in terms of proliferation, phagocytosis ability, and nitric oxide (NO) production parameters using the macrophage cell line. Studies have shown that this strain significantly increased proliferation, phagocytosis, and NO levels in RAW264.7 macrophage cells. When considered, these results suggest that the cell-free supernatant, obtained from *Lactobacillus plantarum* LP299v selected in this study, may be helpful for candidate compounds with immunostimulatory activity.

Keywords

Lactobacillus;
Cell-free supernatant;
RAW 264.7;
Immunomodulatory
activity

Lactobacillus Plantarum LP299v Suşu Hücre İçermeyen Süpernatantının RAW 264.7 Makrofaj Hücrelerinde İmmünomodülatör Aktivitelerinin Analizleri

Öz

İnsan bağışıklık sistemi, vücudu, zararlı iç ve dış unsurlara karşı savunmak için gereklidir; bağışıklık, doğuştan gelen ve edinilmiş bağışıklığı içerir. Doğuştan gelen bağışıklık sisteminin temel bileşeni olan makrofajlar, ölü hücrelerin ve tümör hücrelerinin yanı sıra fagositozu tetikleyerek yabancı maddelerin temizlenmesi için çok önemlidir. Ayrıca salgıladıkları sitokinler ve aracı moleküller ile adaptif yanıtta da rol oynarlar. Probiyotiklerin önemli bir sınıfı olan laktik asit bakterileri (LAB), konakçı sağlığını iyileştirmek ve fonksiyonel bir gıda olarak kullanılmak için güçlü bir potansiyele sahiptir. Bazı LAB suşlarının bağışıklık sistemini uyarıcı etkileri olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, bazı LAB suşlarından elde edilen hücresiz süpernatantların (CFS) makrofaj aktivasyonu üzerindeki etkileri son yıllarda önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, *Lactobacillus plantarum* LP299v'nin RAW 264.7 makrofaj hücre hattındaki immünomodülatör aktivitelerini karakterize etmektir. Bu amaçla, ilgili suşun CFS'sinin immünomodülatör aktivitesi, makrofaj hücre hattı kullanılarak proliferasyon, fagositoz yeteneği ve nitrik oksit (NO) üretimi parametreleri açısından sırasıyla MTT, nötral kırmızı testi ve Griess reaksiyonu ile değerlendirilmiştir. Çalışmalar, bu suşun RAW264.7 makrofaj hücrelerinde proliferasyon, fagositoz ve NO seviyelerini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bu sonuçlar birlikte ele alındığında, bu çalışmada seçilen *Lactobacillus plantarum* LP299v'den elde edilen hücresiz süpernatantın immünomodülatör aktiviteye sahip aday bileşikler için yararlı olabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler

Lactobacillus;
Hücresiz süpernatant;
RAW 264.7;
İmmünomodülatör
aktivite.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The human immune system is essential for defending the body against viruses, bacteria, and

harmful substances; and consists of innate and acquired immune components (Zheng et al., 2020; Mazziotta et al., 2023). Innate immunity stands for

immune cells' non-specific response to exogenous factors. Acquired immunity is involved in the induction of a particular antigen-specific response. A range of immune cells, including macrophages, are involved in innate immunity (dendritic cells, natural killer cells, neutrophils, and eosinophils). Macrophages play a central role in the response to endogenous factors, taking part in removing tumor cells, dead cells, and exogenous factors via phagocytic activity (Hirayama et al., 2017). Additionally, macrophages have been implicated in adaptive immunity through secreting a variety of mediator molecules, including inducible nitric oxide synthase, cyclooxygenase-2, prostaglandin E2, and nitric oxide (NO), as well as pro-inflammatory cytokines like tumor necrosis factor, interferon, and different interleukins (Geum et al., 2020; Kang et al., 2021; Wu et al., 2022). NO is a soluble endogenous gas that functions in pathways such as immune regulation, inflammation, and destruction of tumor cells, functioning as an effector molecule or metabolic regulator (Palmieri et al., 2020; Vidanapathirana et al., 2022).

Probiotics are microbial food additives (live microorganisms) that cause positive effects on host health when consumed in appropriate amounts and under the right conditions (Mazziotta et al., 2023). The microorganism group in which the effects of probiotics on consumer health have been investigated in the most detailed way is lactic acid bacteria (LAB). LAB and some metabolites of this group of microorganisms have been shown to improve immunity, promote intestinal health, lower serum cholesterol levels, and function in anticancer and antioxidant mechanisms (Das et al., 2022; Mazziotta et al., 2023).

Recently, interest in the use of probiotics to support immunity has increased and in this context, research on the immunomodulatory effects of cell-free supernatants of probiotics has emerged as a new research area. Studies have reported that some LAB strains, such as *Lactobacilli*, *Lactococcus*, and *Bifidobacterium*, have immunostimulatory effects on macrophage cells of CFS (Lee et al., 2022; Lee et al., 2023). In

this study, we evaluated the immunostimulatory activity of *Lactobacillus plantarum* LP299v on RAW 264.7 macrophage cells and related mechanisms, proliferation (MTT assay), phagocytic capacity (neutral red), and NO production (Griess reaction) parameters.

2. Materials and Methods

2.1 Bacterial Strain and Cultivation Condition

In this study, we used *Lactobacillus plantarum* LP299v, kindly provided by Probest Digestive (Abdi İbrahim, Turkey). The strain was grown in De Man-Rogosa-Sharpe (MRS) broth (Merck, Darmstadt, Germany) and on MRS agar. LP299v strain was cultured under aerobic conditions (5% CO₂ and 21% oxygen) at 37°C (Tranberg et al., 2021).

2.2 Cell-Free Supernatant (CFS) Preparation

To examine the immunomodulatory effects of the selected strain of this study, CFS was prepared following the method used in a previously published study (Lee et al., 2022). Briefly, *Lactobacillus plantarum* strain LP299v was cultured in MRS medium at 37 °C for 18 hours. Next, centrifugation was done at 4000 x g for 20 min. to extract CFS from bacterial cultures, which were then filtered via a 0.2 µm filter, followed by freeze-drying. The CFS was then redissolved in the DMEM medium in which the cells were grown and used for cell culture-based immunomodulatory effect analyses

2.3 Cell Culture

Macrophages are versatile immune cells associated with a variety of diseases; their phenotypes and functions vary depending on the surrounding environments. RAW 264.7 cells are widely used in immunostimulatory studies as a macrophage cell line that can reflect normal macrophage functions (Taciak et al., 2018). In our study, we investigated the effects of cell-free supernatant, obtained from *Lactobacillus plantarum* strain LP299v, on proliferation and phagocytosis ability, in addition to nitric oxide production in RAW 264.7 cells.

RAW 264.7 cells were kindly provided by Dokuz Eylül University Oncology Institute (Passage 10). Cells were seeded in DMEM medium containing high glucose concentration (4.5 g/L), accompanied by 10% (v/v) heat-inactivated fetal bovine serum (FBS), and 1% (v/v) penicillin/streptomycin. Then, the cells were harvested using a scraper (GeneDirex, Inc) after trypsin treatment (0.25%)/EDTA (0.05%) (Biological Industries, Cromwell, USA) for 5 min at 37°C when their confluency reached 70% and passaged at a 1:4 dilution every 2-3 days (Xu et al., 2019). Cell viability was checked with trypan blue and experiments were continued if the viability level was above 90%; all experiments were carried out between passages 10-14.

2.4. Macrophage Proliferation Analysis

RAW 264.7 cells were seeded in 96 well plates with 1.10^4 cells per well concentration. Following the overnight incubation (cells were in a 70% confluent state), the cell culture medium was replaced with fresh medium, containing the determined concentration range of CFS (1, 2, and 5 mg/mL) for the administration groups. We also changed and refreshed the media of control wells. At the end of the 24-hour incubation process, MTT (Serva, Germany) solution, with the final concentration of 0.5 mg/ml (10 μ L), was added to wells. Three hours after the incubation, the formation of formazan crystals was controlled and the crystals were dissolved using 100 μ L of DMSO. The color obtained was measured spectrophotometrically with a Chromate® ELISA microplate reader, adjusted at a wavelength of 492 nm. Each experiment was performed in triplicate. The wells containing only the medium, in which CFS was not applied, acted as the control, and the cell viability percentage was determined using the following formulation by comparing it with the control group.

$$\% \text{ Cell Viability} = [(A_{\text{sample}}) / (A_{\text{control}})] \times 100 \quad (1)$$

A_{control} stands for control well's absorbance and A_{sample} stands for the CFS application well absorbance.

2.5. Neutral Red Uptake Assay for Macrophage Phagocytosis

RAW 264.7 cells were seeded in 96 well plates at a concentration of 1.10^4 cells per well. Following the overnight incubation, the cells were incubated using the determined concentrations of CFS for 24 hours. We performed analyzes according to the kit protocol of the EZcount™ Neutral Red Cell Assay (HiMedia Laboratories, Maharashtra, India). Using a microplate reader, we measured the absorbance at 490 nm (Xu et al., 2019). We evaluated these absorbances according to the untreated control wells and determined the phagocytic activity.

2.6. Production of Nitric Oxide (NO)

After the overnight incubation, we treated the RAW 264.7 cells, seeded in 96 well plates with a concentration of 1.10^4 cells per well, with CFS at the determined concentrations for 24 hours. Then the we collected the conditioned medium and analyzed it with the Promega Griess Reagent System (Wisconsin, USA) following the manufacturer's protocol (Xu et al., 2019). The results were evaluated according to the untreated control wells.

2.7. Data Analysis

All experiments were carried out in triplicates and values were reported as means \pm standard error of the mean (SEM). Data analyses of all groups were carried out using Prism v 8.0 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA). Statistical difference was assessed with one-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey post-hoc test.

3. Results

3.1. Macrophage Proliferation Analysis

Three different concentrations of CFS were added to RAW 264.7 cells for a 24-hour incubation to assess whether the LAB strain CFS could increase proliferation in cells.. Cell viability was found to be 100 ± 0.063 for the control group, 100.84 ± 0.085 , 107.073 ± 0.083 , and 111.632 ± 0.079 for 1, 2, and

5 mg/mL administrations, respectively. Therefore, it was determined that CFS obtained from the LAB strain did not show any cytotoxic effect on RAW 264.7 cells. However, it increased cell proliferation depending on the application dose (Figure 1). The results are similar to the studies carried out in the literature on this subject and it is seen that the application of 5 mg/mL of the relevant CFS significantly supports macrophage proliferation ($p < 0.05$).

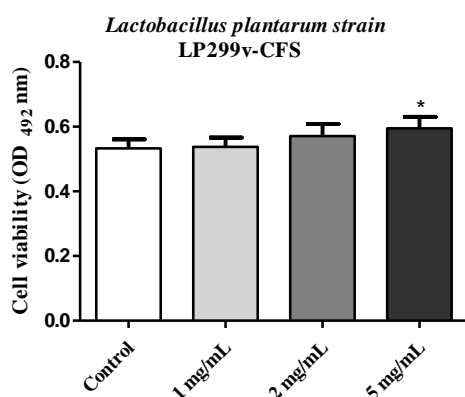


Figure 1. The effect of CFS applications on the viability of RAW 264.7 cells, at different concentrations (Bar represents the mean of cell viability (OD 492) \pm SEM; $n = 3$ statistical difference is represented as *; $p < 0.05$.)

3.2. Neutral Red Uptake Assay for Macrophage Phagocytosis

The phagocytic activity of LAB strain CFS was assessed via a neutral red uptake assay. The activity was significantly increased for 2 and 5 mg/mL in CFS-treated RAW 264.7 cells in comparison to untreated control cells (Figure 2). The result was parallel with phagocytic activity results obtained in studies with LAB strain CFS (Lee et al., 2022).

3.3. Production of Nitric Oxide (NO)

To show whether the corresponding LAB strain CFS increases the production of NO in cells, we added the obtained CFS fraction to RAW 264.7 cells. Then, the cells were incubated for 24 hours. Since NO is associated with macrophage functions like the elimination of certain tumor cells, pathogens, and cell debris, it is clear that increased NO production is involved in the activation of the immune response in macrophages (Huang et al., 2014). It

was determined that especially 2 and 5 mg/mL CFS applications caused a significant increase in NO production, compared to the blank and control groups. Similar to our study, applications with CFSs obtained from LAB strains dramatically boosted the production of NO by 2.84–25.73 μ M (Lee et al., 2022).

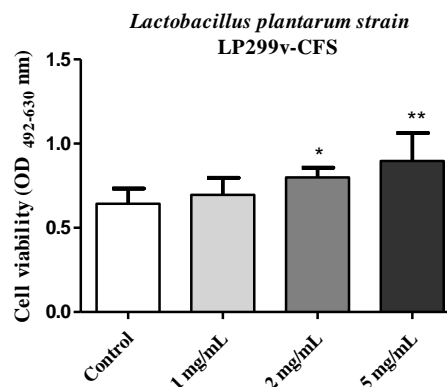


Figure 2. Effect of CFS applications on phagocytic activity in RAW 264.7 cells, at different concentrations (Bar represents mean cell viability (OD 492-630) \pm SEM; $n = 3$ statistical difference is represented as *, ** respectively ; $p < 0.05$, $p < 0.01$).

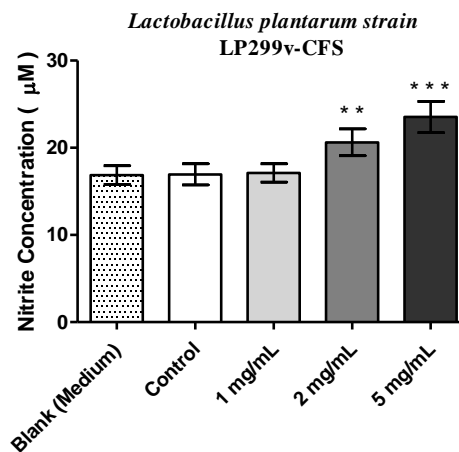


Figure 3. The effect of CFS applications on NO production in RAW 264.7 cells, at various concentrations, (Bar represents the mean of nitrite concentration (μ M) \pm SEM; $n = 3$ statistical difference is shown as **, *** respectively; $p < 0.01$, $p < 0.001$).

4. Discussion

The innate immune system serves as the body's initial line of defense and it is crucial in defending it from foreign substances and pathogens. The innate immune response includes cells like dendritic cells, natural killer cells, and macrophages. Macrophages

have been reported to be an important barrier to the immune response in the host defense system via phagocytic activation and play a critical role in this process (Yeşilyurt et al., 2021).

Recently, there has been great interest in CFS involving bioactive soluble factors secreted by probiotics (De Marco et al., 2018; Maghsood et al., 2018). Cell lines have been used as in vitro models for evaluating the physiological benefits of CFS of probiotic strains (De Marco et al., 2018). The focus of this study was the effect of one of the LAB strains, *Lactobacillus plantarum* strain LP299v CFS, on macrophages' immunostimulatory activity. Macrophage phagocytosis is a crucial step in the removal of dead cells and pathogens (Jeong et al., 2020).

In earlier studies, CFS of *Lactocaseibacillus rhamnosus* (*L. rhamnosus*) GG was observed to increase phagocytic activity significantly in the J774 murine cell line (Vincenti, 2010). In another study, Xiu et al. observed that phagocytic activity in RAW 264.7 macrophage cells was induced by exopolysaccharides obtained from *Lactocaseibacillus casei* (*L. casei*) WXD030 (Xiu et al., 2018). The evaluation in our study followed a methodology similar to the one in the study of Lee et al., 2022, which is comprehensive research performed in this field. In this study, the immunostimulatory activity and associated molecular mechanisms of LABs, such as *Limosilactobacillus reuteri* (*L. reuteri*), *Limosilactobacillus fermentum* (*L. fermentum*), and *Lactococcus lactis* (*Lc. lactis*), isolated from humans, fermented and normal foods, were evaluated. The study showed the cell viability values obtained for 5 mg/mL CFS were between 98.92-103.88%; meanwhile in our study, cell proliferation was found to be quite high at 5 mg/mL CFS application, at 111.632 ± 0.08 . In another study, specifically *L. reuteri* MG5462 ($21.73 \pm 0.95 \mu\text{M}$), *L. fermentum* MG4263 ($21.47 \pm 1.14 \mu\text{M}$), MG4268 ($20.87 \pm 2.02 \mu\text{M}$) and MG4282 ($25.73 \pm 0.12 \mu\text{M}$) isolates showed high NO induction ($19.27 \pm 2.80 \mu\text{M}$) (Lee et al., 2022). Since NO is associated with macrophage function, such

as the elimination of cellular debris, pathogens, and tumor cells, increased NO production is known to activate the immune response in macrophages (Huang et al., 2014). Therefore, strains with high NO production, such as *L. reuteri* MG5462, *L. fermentum* MG4263, MG4268, MG4282, and *Lc. lactis* MG4668, MG5278, and MG5474 were selected and further studies were conducted (Lee et al., 2022). In our study, NO production was found to be $17.12 \pm 0.98 \mu\text{M}$ for 1 mg/mL CFS application, and 20.62 ± 1.43 and $23.53 \pm 1.58 \mu\text{M}$ for 2 and 5 mg/mL, respectively. It was determined that 2 and 5 mg/mL CFS application significantly induced NO production in macrophage cells.

Limitations of our study include the fact that it was restricted to macrophage cell lines, and the molecular mechanisms underlying the immunostimulatory activity were not observed. However, with the data provided, our study serves as a platform for further research that focuses on the evaluation of molecular mechanisms involved in the immunomodulatory activity of cell-free supernatant from *Lactobacillus plantarum* LP299v strain in RAW 264.7 macrophage cells.

Acknowledgements

Thanks to ASUBTAM (Aksaray University) for providing laboratory facilities and access to equipment.

5. References

- Das, T. K., Pradhan, S., Chakrabarti, S., Mondal, K. C., & Ghosh, K., 2022. Current status of probiotic and related health benefits. *Applied Food Research*, **3**, 100185.
<https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100185>
- De Marco, S., Sichetti, M., Muradyan, D., Piccioni, M., Traina, G., Pagiotti, R., & Pietrella, D., 2018. Probiotic cell-free supernatants exhibited anti-inflammatory and antioxidant activity on human gut epithelial cells and macrophages stimulated with LPS. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 201.
<https://doi.org/10.1155/2018/1756308>
- Geum, N. G., Eo, H. J., Kim, H. J., Park, G. H., Son, H. J., & Jeong, J. B., 2020. Immune-enhancing activity of

- Hydrangea macrophylla subsp. serrata leaves through TLR4/ROS-dependent activation of JNK and NF- κ B in RAW264.7 cells and immunosuppressed mice. *Journal of Functional Foods*, **73**,104139. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.104139>
- Hirayama, D., Iida, T., & Nakase, H., 2017. The phagocytic function of macrophage-enforcing innate immunity and tissue homeostasis. *International journal of molecular sciences*, **19**(1), 92. <https://doi.org/10.3390/ijms19010092>
- Huang, D., ang, L., Wang, C., Ma, S., Cui, L., Huang, S., ... & Xu, M., 2014. Immunostimulatory activity of protein hydrolysate from oviductus ranae on macrophage in vitro. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. <https://doi.org/10.1155/2014/180234>
- Jeong, M., Kim, J. H., Lee, J. S., Dal Kang, S., Shim, S., Jung, M. Y., ... & Lee, K. W., 2020. Heat-killed *Lactobacillus brevis* enhances phagocytic activity and generates immune-stimulatory effects through activating the TAK1 pathway. *Journal of microbiology and biotechnology*, **30**(9),1395. <https://doi.org/10.4014/jmb.2002.02004>
- Kang, C. H., Kim, J. S., Kim, H., Park, H. M., & Paek, N. S., 2021. Heat-killed lactic acid bacteria inhibit nitric oxide production via inducible nitric oxide synthase and cyclooxygenase-2 in RAW 264.7 cells. *Probiotics and Antimicrobial Proteins*, **13**(6), 1530-1538. <https://doi.org/10.1007/s12602-021-09781-9>
- Lee, J., Kim, S., & Kang, C. H., 2022. Immunostimulatory Activity of Lactic Acid Bacteria Cell-Free Supernatants through the Activation of NF- κ B and MAPK Signaling Pathways in RAW 264.7 Cells. *Microorganisms*, **10**(11), 2247. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10112247>
- Lee, J. Y., Kang, J. H., Jung, Y. R., & Kang, C. H., 2023. *Lactobacillus gasseri* MG4247 and *Lactocaseibacillus paracasei* MG4272 and MG4577 modulate allergic inflammatory response in RAW 264.7 and RBL-2H3 cells. *Probiotics and Antimicrobial Proteins*, **15**(5), 1092-1101. <https://doi.org/10.1007/s12602-022-09950-4>
- Maghsood, F., Mirshafiey, A., Farahani, M. M., Modarressi, M. H., Jafari, P., & Motevaseli, E., 2018. Dual effects of cell free supernatants from *Lactobacillus acidophilus* and *Lactobacillus rhamnosus* GG in regulation of MMP-9 by up-regulating TIMP-1 and down-regulating CD147 in PMA-differentiated THP-1 cells. *Cell Journal (Yakhteh)*, **19**(4),559. <https://doi.org/10.22074/cellj.2018.4447>
- Palmieri, E. M., McGinity, C., Wink, D. A., & McVicar, D. W., 2020. Nitric oxide in macrophage immunometabolism: hiding in plain sight. *Metabolites*, **10**(11),429. <https://doi.org/10.3390/metabo10110429>
- Taciak, B., Białasek, M., Braniewska, A., Sas, Z., Sawicka, P., Kiraga, Ł., Król, M., 2018. Evaluation of phenotypic and functional stability of RAW 264.7 cell line through serial passages. *Plos one*, **13**(6), e0198943. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198943>
- Tranberg, A., Klarin, B., Johansson, J., & Pålman, L. I. , 2021. Efficacy of *Lactiplantibacillus plantarum* 299 and 299v against nosocomial oropharyngeal pathogens in vitro and as an oral prophylactic treatment in a randomized, controlled clinical trial. *Microbiology Open*, **10**(1), e1151. <https://doi.org/10.1002/mbo3.1151>
- Vidanapathirana, A. K., Goyne, J. M., Williamson, A. E., Pullen, B. J., Chhay, P., Sandeman, L., ... & Bursill, C. A., 2022. Biological Sensing of Nitric Oxide in Macrophages and Atherosclerosis Using a Ruthenium-Based Sensor. *Biomedicines*, **10**(8), 1807. <https://doi.org/10.3390/biomedicines10081807>
- Vincenti, J. E., 2010. The influence of cell-free *Lactobacillus rhamnosus* GG supernatant on the phagocytic activity of macrophages. *Bioscience Horizons*, **3**(2), 105-112. <https://doi.org/10.1093/biohorizons/hzq014>
- Wu, C., Xu, Y., & Zhao, Y., 2022. Two kinds of macrophage memory: innate and adaptive immune-like macrophage memory. *Cellular & Molecular Immunology*, **19**(7), 852-854. <https://doi.org/10.1038/s41423-022-00885-y>
- Xiu, L., Zhang, H., Hu, Z., Liang, Y., Guo, S., Yang, M., ... & Wang, X., 2018. Immunostimulatory activity of exopolysaccharides from probiotic *Lactobacillus casei* WXD030 strain as a novel adjuvant in vitro and in vivo. *Food and agricultural immunology*, **29**(1), 1086-1105. <https://doi.org/10.1080/09540105.2018.1513994>
- Xu, Y., Cui, Y., Wang, X., Yue, F., Shan, Y., Liu, B., ... & Lü, X., 2019. Purification, characterization and

bioactivity of exopolysaccharides produced by *Lactobacillus plantarum* KX041. *International journal of biological macromolecules*, **128**, 480-492.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.117>

Yeşilyurt, N., Yılmaz, B., Ağagündüz, D., & Capasso, R., 2021. Involvement of probiotics and postbiotics in

the immune system modulation. *Biologics*, **1**(2), 89-110.
<https://doi.org/10.3390/biologics1020006>

Zheng, D., Liwinski, T., & Elinav, E., 2020. Interaction between microbiota and immunity in health and disease. *Cell research*, **30**(6), 492-506.
<https://doi.org/10.1038/s41422-020-0332-7>

Optimization Studies and Results of Recombinase Polymerase Amplification Technique for Gene Mutation Detection

Beste ÇAĞDAŞ^{1*}, Sebastian KERSTING²

¹Kırıkkale University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bioengineering Department, Kırıkkale, Türkiye.

²Fraunhofer Institute for Cell Therapy and Immunology, Branch Bioanalytics and Bioprocesses IZI-BB, Potsdam, Germany

Corresponding author e-mail: beste7540@yahoo.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-382X>

sebastian.kersting@izi-bb.fraunhofer.de

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0474-7825>

Geliş Tarihi: 4 Temmuz 2023

; Kabul Tarihi: 30 Kasım 2023

Keywords

Single Nucleotide Polymorphism; Isothermal Amplification; Polymerase Chain Reaction; Recombinase Polymerase Amplification; Gene Mutation; PIK3CA

Abstract

Single nucleotide polymorphisms (SNPs) in human genes are very significant genetic changes and PCR (polymerase chain reaction) or NGS (next-generation sequencing) are extensively employed in SNP analysis. Thanks to the studies on the progress of new technologies, interest in the isothermal nucleic acid amplification approach has increased. As one of these methods, recombinase polymerase amplification (RPA) represents an attractive option for point-of-care nucleic acid quantification. The target SNPs selected within the scope of the study are mutations identified in the PIK3CA gene region (E542K, E545K), and DNA samples which were evaluated about PIK3CA mutations were isolated from the cancer cells MCF7, BT474, and also SKBr3. The optimization studies for the RPA reaction conditions were carried out for parameters such as assay time, temperature, primer, and also magnesium acetate concentration. According to the results of the reaction optimization studies, in which the RPA products can be obtained in the most efficient way, the assay time was determined as 20 min; the temperature as 40°C; the primer concentration as 10 µM and the MgOAc concentration as 140 mM.

Gen Mutasyonunun Belirlenmesinde Rekombinaz Polimeraz Çoğaltım Tekniği Optimizasyonu Çalışmaları ve Sonuçları

Öz

İnsan genlerindeki tek nükleotid polimorfizmleri (SNP'ler) çok önemli genetik değişikliklerdir ve PCR (polimeraz zincir reaksiyonu) veya NGS (yeni nesil dizileme), SNP analizinde yaygın olarak kullanılır. Yeni teknolojilerin ilerlemesi üzerine yapılan çalışmalar sayesinde izotermal nükleik asit amplifikasyon yaklaşımına ilgi artmıştır. Bu yöntemlerden biri olarak, rekombinaz polimeraz amplifikasyonu (RPA), hasta başı nükleik asit ölçümünde çekici bir alternatif oluşturmaktadır. Çalışma kapsamında seçilen hedef SNP'ler, PIK3CA gen bölgesinde (E542K, E545K) tanımlanan mutasyonlardır ve PIK3CA mutasyonlarının değerlendirildiği DNA örnekleri, MCF7, BT474 ve ayrıca SKBr3 kanser hücre hatlarından izole edilmiştir. RPA reaksiyon koşulları için optimizasyon çalışmalarında analiz süresi, sıcaklık, primer ve ayrıca magnezyum asetat konsantrasyonu parametreleri değerlendirilmiştir. RPA ürünlerinin en verimli şekilde elde edilebildiği reaksiyon optimizasyon çalışmaları sonuçlarına göre reaksiyon süresi 20 dk, sıcaklık 40°C, primer konsantrasyonu 10 µM ve MgOAc konsantrasyonu ise 140 mM olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler

Tek Nükleotid Polimorfizmi; İzotermal Çoğaltım; Polimeraz Zincir Reaksiyonu; Rekombinaz Polimeraz Çoğaltım; Gen Mutasyonu; PIK3CA

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Cancer is a leading cause of death globally and was reported to be responsible for nearly 10 million deaths in 2020, or in other words approximately 1 in 6 deaths. Mortality in cancer is quite high due to delayed diagnosis and inadequate treatment.

According to 2020 data, the highest death rate (1.8 million deaths) was seen in lung cancer, followed by colon and rectum (916 thousand deaths), stomach (769 thousand deaths), liver (830 thousand deaths), and breast (685 thousand deaths) cancers (WHO 2020). Therefore, early diagnosis, which decreases the treatment costs and

increases the patient's life expectancy, although it varies according to the cancer type, has become a very important issue (Coley et al. 1997). Although physical examinations are used today for early diagnosis, the biopsy is accepted as the gold standard for definitive diagnosis. However, recently, it has come to the fore that single nucleotide polymorphisms (SNP) can also be used in the diagnosis of cancer. Single nucleotide polymorphisms (SNPs) are seen in several genes linked to different cancer types and clinically, SNPs have the potential to be both therapeutic and diagnostic biomarkers for a variety of cancer types (Deng et al. 2017). The target SNPs selected within the scope of the project are mutations identified in the PIK3CA gene region (E542K, E545K) and have been chosen as the target region (180 bp) because they are widely detected in a wide variety of cancer types such as brain, breast, stomach, colon, lung, and liver, (Bader et al. 2006, Banerji et al. 2012, Dawson et al. 2013, Wang et al. 2013). For the purpose of amplifying the nucleic acid target sequence, PCR requires many cycles of three or two temperature-dependent steps and is used by the great majority of systems created for nucleic acid analysis (Zanoli and Spoto 2013). However, due to inhibition or degradation of priming sites, which causes allelic dropout, trace DNA such as short tandem repeats (STRs) markers and SNPs frequently fails to amplify in PCR-based approaches. Although several PCR optimization procedures have been created, it is still difficult to analyze DNA samples. The issues with PCR amplification have been solved by universal adapter ligation-based massively parallel sequencing (MPS) techniques. Cost-effective MPS analysis necessitates the enrichment of target DNA regions. Although hybridization capture techniques have been created to enrich SNPs, their widespread use is hampered by the high cost of the baits. Therefore, it is suggested that create techniques to provide affordable non-PCR-based target enrichment baits for MPS analysis (Gorden et al. 2021). Because of these mentioned drawbacks and also some challenges to implement for on-site testing or in environments with limited resources, it is an important requirement to try to

develop alternative techniques to PCR and DNA sequencing. On the other hand, thermal cycling is not necessary for low-temperature isothermal amplification techniques, so implementing these methods is cheaper, faster, and more practical than traditional PCR-based methods (Zanoli and Spoto 2013). Over the past 20 years, numerous isothermal amplification techniques have been created. The most common ones are recombinase polymerase amplification (RPA), rolling circle amplification (RCA), helicase-dependent amplification (HDA), loop-mediated amplification (LAMP), and multiple displacement amplification (MDA) (Asiello and Baeumner 2011) and all of these techniques differ from PCR in that they don't need the same quick heating and cooling mechanisms or temperature cycling that PCR systems do. Nucleic acid sequence-based isothermal amplification methods such as rolling circle amplification (RCA), helicase-dependent amplification (HDA), and loop-mediated isothermal amplification (LAMP) are frequently used today although such problems like complex primer design (Kersting et al. 2018), pretreatment of the target DNA (Zanoli and Spoto 2013), the success of the process due to the synchronization between the amplification components (Zanoli and Spoto 2013), or the increased cost due to the enzymes used (Zaghloul and El-shahat 2014) are encountered (Liu et al. 2016). In recombinase polymerase amplification (RPA), which is an alternative isothermal amplification method, high yield product can be obtained with a low temperature (37°C), easy primer design, and high amplification rate. Therefore, although they are still new, their use in the determination of human gene mutations has come to the fore (Liu et al. 2016). Considering the advantages and disadvantages of all these methods, it was decided to use the RPA method for the enrichment of target mutant sequences selected within the scope of the study. RPA is a low-temperature (approximately 37°C) isothermal amplification method that combines isothermal recombinase-driven primer targeting of the template sequence with strand displacement DNA synthesis. In the method developed by Piepenburg et al. (Piepenburg et al. 2006), DNA sequences are

amplified using recombinase, DNA polymerase, and DNA binding proteins with a new probe-based detection approach. In the RPA method, primer binding to the template DNA is facilitated by nucleoprotein complexes formed by

oligonucleotide primers and recombinase proteins. Recombinase primer complexes screen double-stranded DNA by promoting primer binding to the target dsDNA sequence and displacement of the non-pattern strand.

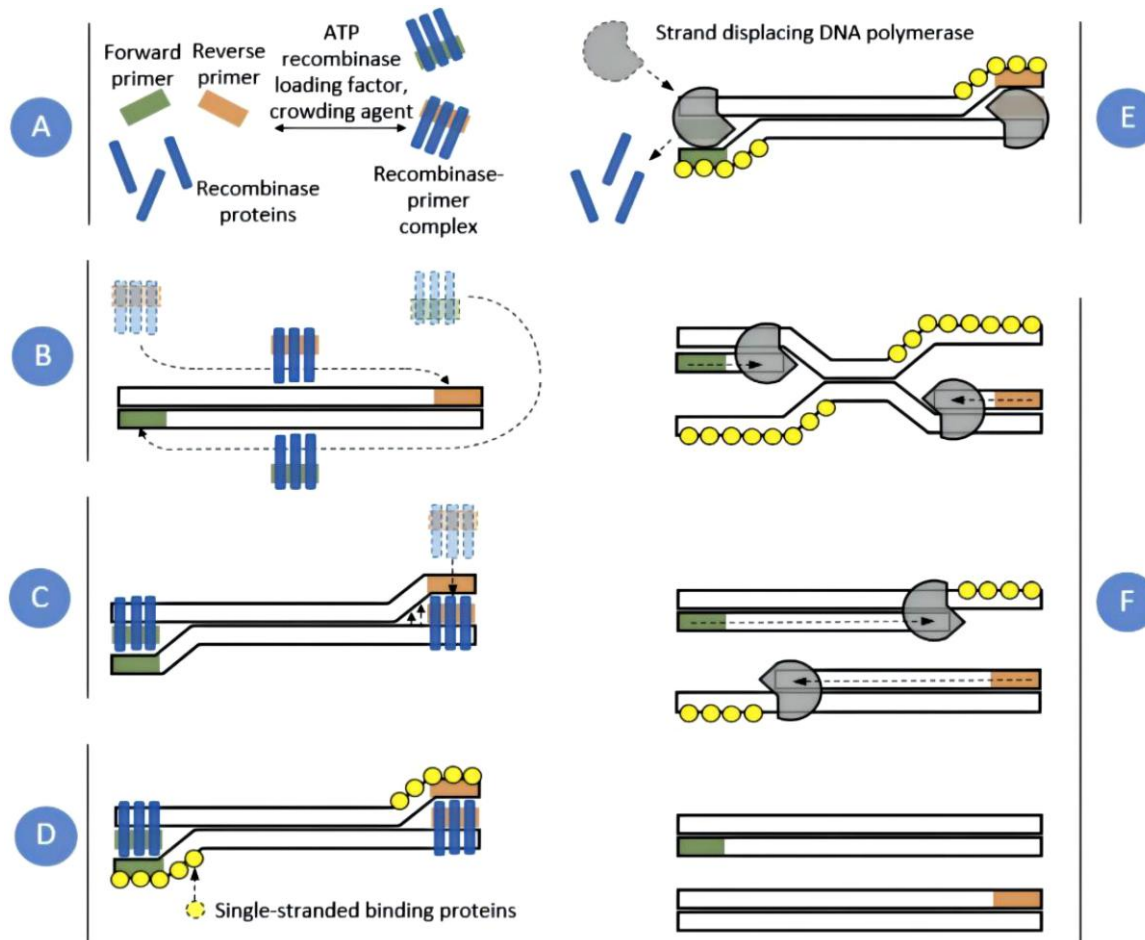


Figure 1. RPA amplification scheme. Recombinase proteins formed complexes with each primer (A), which scanned DNA for homologous sequences (B). The primers were then inserted at the cognate site by the strand-displacement activity of the recombinase (C) and single-stranded binding proteins stabilized the displaced DNA chain (D). The recombinase then disassembled leaving the 3' end of the primers accessible to a strand displacing DNA polymerase (E), which elongated the primer (F). Exponential amplification was achieved by cyclic repetition of this process (Lobato and O'Sullivan 2018).

The displaced strand is stabilized by ssDNA binding proteins, while deconstruction of the recombinase makes the 3'-end of the primer accessible to the DNA polymerase (Figure 1). As a result, the target sequence is exponentially amplified by the cyclic replication of the process (Zanoli and Spoto 2013). Here in this study, the optimization studies of the RPA reaction were carried out for parameters such as assay time, temperature, primer, and also medium (magnesium acetate) concentrations, then

the RPA products obtained were purified and confirmed by the electrophoretic method.

2. Material and Methods

2.1. Designing of the Primers

The oligonucleotide sets were designed by an online software of Basic Local Alignment Search Tool (Int.Res-1) and supplied (©Biomers.net GmbH) for the analysis of two important hotspots in the PIK3CA gene (Table 1). The two codons with the highest mutation rates in exon 9's helicase

domain are codon 542 (E542K) and codon 545 (E545K).

Table 1. List of tested DNA sequences of primers for the PCR and RPA Assay

Strands	Sequence (5' - 3')
FP-1	TCA AAG CAA TTT CTA CAC GAG ATC CT
RP-1	CTG TGA CTC CAT AGA AAA TCT TTC TC
FP-2	ACA ATG AAT TAA GGG AAA ATG ACA AAG AAC
RP-2	TTA CCT GTG ACT CCA TAG AAA ATC TTT CTC

FP: upstream or forward primer; RP: downstream or reverse primer

2.2. DNA Extraction

PIK3CA E542K and E545K mutations including human breast cancer cell lines SKBr3, BT474, and MCF7 were obtained from the American Type Culture Collection (Manassas, VA, USA) and maintained in DMEM medium supplemented with 4.5 g/L glucose, %10 fetal bovine serum, 1.5 mM L-glutamine, 100 U/mL streptomycin, and 100 U/mL penicillin at 37°C in a humidified incubator containing 5% CO₂ and 95% air. Genomic DNA (gDNA) was extracted from BT474, MCF7, and SKBr3 cells using a DNA purification kit (Thermoscientific GeneJet, Lot no: 01001401) according to the manufacturer's instructions. The DNA concentrations (ng/μL) were measured using the 260/280 ratio obtained with a NanoDrop. The samples were stored at -20°C until use.

2.3. Amplification of target DNA using PCR

Detection of target DNA in three breast cancer cell lines was performed by PCR amplification with a PCR amplification kit (Jena Biosciences, Taq Core Kit; 214S.1). The primers and tested PCR programs for amplification of PIK3CA mutations were as described in Table 2. The general PCR mixture contains 1 μL of gDNA A, 1 μL of each primer (10 μM), 1 μL of dNTPs, 0.25 μL of 2x EasyTaq®PCR Supermix, 5 μL of hybridization buffer, 41.75 μL of ddH₂O; the thermal cycling conditions were given in Table 2 (PCR Programme takes approximately 2 hours). After rapid purification of DNA from PCR (GeneJet PCR purification kit (ThermoScientific, Lot no: 00463783) the purified DNA was then

measured by NanoDrop-Spectrophotometer (NanoDrop ND-1000 Spectrophotometer).

2.4. Amplification of target DNA using RPA

Detection of PIK3CA mutations in three breast cancer cell lines was also performed by RPA amplification with a TWISTamp/Liquid Basic Kit (TWISTDX, Lot no: 111112, England) and after rapid purification of DNA from RPA (GeneJet PCR purification kit (ThermoScientific, Lot no: 00463783)), the bands were seen on the agarose gel. The primers for the amplification of PIK3CA mutations were as described in Table 1. The general RPA mixture for samples contains 25 μL of 2x reaction buffer, 2.4 μL of each primer (10 μM), 9 μL of dNTPs (10 mM), 5 μL of 10x Basic E-Mix, 2.5 μL of 20x Core reaction mixture, 0.2 μL of ddH₂O, 1 μL of gDNA and 2.5 μL of Magnesium Acetate (MgOAc, 280 mM); the conditions of RPA was generally set to 39°C for 30 min, and 4°C for forever (To terminate the RPA reaction by rapidly lowering the temperature, the samples were taken to the freezer and kept in the freezer until the time of purification.).

Table 2. PCR Protocol for Optimization Studies

PCR Code	Primer Set	Template Amount	PCR-Program
A	FP1-RP1	1 μL	Initial denaturation (95°C, 5 min)
			Denaturation (95°C (30 sec)) -Annealing (53°C (40 sec)) -Extension (72°C (40 sec))/Cycle Number 35
			Final extension (72°C, 5 min)
B	FP2-RP2	5 μL	Initial denaturation (95°C, 2 min)
			Denaturation (95°C (15 sec)) -Annealing (55°C (15 sec)) -Extension (72°C (30 sec))/Cycle Number 45
			Final extension (72°C, 5 min)

2.5. Optimization of Recombinase Amplification Reaction Conditions

2.5.1. Optimization of RPA Reaction Assay Time

RPA was carried out in accordance with the manufacturer's recommendations (TwistAmp Liquid Basic kit, TwistDx, Cambridge, UK). Briefly, 1

μL of dsDNA (RPA product (which is firstly amplified by PCR) of SKBR3) was added to 50 μL of RPA reagents (2x Rehydration buffer (25 μL), 10x Basic E-mix (5 μL), 20x Core Reaction mix (2.5 μL), 10 μM of primers (16F and 125R; 2.4 μL), 10 mM dNTPs (9 μL), H₂O (0.2 μL) 280 mM MgAcetate (2.5 μL) and were incubated for 10, 20, 30, 40, 50 and 60 min at 39 °C in the shaker incubator. The samples were put at -20 °C for 5 min to stop the RPA reaction.

8 μL of RPA amplified products were mixed with 2 μL of 5x Loading dye and run in 3% (w/v) AGE prepared in 1x TAE buffer (Tris-Acetate-EDTA, pH 8) at 100 mV for 40 min. The gel was pre-stained with 5 μL of RotiSafe nucleic acid stain and HyperLadder V (500 bp) was loaded to the gel as a nucleic acid standard then the gel was imaged with a UV lamp (λ = 254 nm).

2.5.2. Optimisation of RPA Reaction Temperature

RPA was carried out following the manufacturer's recommendations (TwistAmp Liquid Basic kit, TwistDx, Cambridge, UK). Briefly, 1 μL of dsDNA (RPA product (which is firstly amplified by PCR) of SKBR3) was added to 50 μL of RPA reagents (2x Rehydration buffer (25 μL), 10x Basic E-mix (5 μL), 20x Core Reaction mix (2.5 μL), 10 μM of primers (16F and 125R; 2.4 μL), 10 mM dNTPs (9 μL), H₂O (0.2 μL) 280 mM MgAcetate (2.5 μL) and were incubated for 20 min at 25 °C-30 °C-35 °C-40 °C-45 °C in the shaker incubator. The samples were put at -20 °C for 5 min to stop the RPA reaction. 8 μL of RPA amplified products were mixed with 2 μL of 5x Loading dye and run in 3% (w/v) AGE prepared in 1x TAE buffer (Tris-Acetate-EDTA, pH 8) at 100 mV for 40 min. The gel was pre-stained with 5 μL of RotiSafe nucleic acid stain and HyperLadder V (500 bp) was loaded to the gel as a nucleic acid standard then the gel was imaged with a UV lamp (λ = 254 nm).

2.5.3. Effect of primer concentration on RPA reaction yield

Primers that interact with the target sequence (dsDNA) during the RPA reaction (in the same molar ratio) should be in a concentration in the

range of 0.1-10 μM in the reaction final volume of 50 μL was added to the reaction medium (in the range of 5 nM-0.5 μM as final concentration) to determine the optimum primer concentration for the RPA reaction (Liu et al. 2016, Martorell et al. 2018).

2.5.4. Effect of medium composition on RPA reaction yield

After the RPA reaction mixture is prepared, the magnesium acetate buffer required to start the reaction was added to the reaction medium at concentrations ranging from 17 mM to 280 mM in molarity (in the range of 0.85 mM - 14 mM as final concentration in reaction medium), and the optimum concentration of the buffer was determined.

3. Results and Discussion

3.1. Genomic DNA extraction

To evaluate the amount of extracted genomic DNA from MCF7, BT474, and SKBr3 cell cultures, the DNA concentrations were measured using the 260/280 ratio with a NanoDrop spectrophotometer (Table 3, Figure S1). According to the ratio of absorbance (~1.8) at 260 nm and 280 nm, DNA samples accepted as "pure". And as a secondary measure of nucleic acid purity, the 260/230 values were also higher than the respective 260/280 values that were common in the range of 2.0-2.2 indicating the purity of nucleic acids in the samples.

Table 3. Concentrations of gDNA from cancer cells

Cell Line	A _{260/280}	Concentration (ng/μL) Mean (± std. dev.)
BT474	1.89	57.9 ± 1.4
MCF7	1.82	54.6 ± 4.1
SKBR3	1.82	44.0 ± 6.3

3.2. Amplification of target DNA using PCR

Target DNA of BT474, MCF7, and SKBR3 cell lines were amplified with the specified primer sets (FP1-RP1/ FP2-RP2) under various PCR program settings (Table 2), followed by agarose gel electrophoresis detection. Primer set with the best amplification efficiency was chosen for PCR assay according to

the detected products by agarose gel electrophoresis. Then purified amplicons' (B coded PCR run) DNA concentrations were measured (Table 4). Among the two candidate pairs of primers, the amplification effect of the FP2-RP2 primer set was significantly higher than that of the FP1-RP1 set because they had brighter bands. The reaction conditions of PCR were also optimized.

Table 4. Concentrations of cleaned-up gDNA from PCR

Sample Name	Concentration of DNA (ng/ μ L)
BT474	51.1 \pm 4.3
MCF7	37.3 \pm 2.6
SKBR3	39.6 \pm 2.4
Positive control (+) (Human DNA)	32.7 \pm 3.1
Negative Control (-)	26.6 \pm 2.2

The results revealed that optimal PCR program was as Initial Denaturation (95°C, 2 min), Denaturation-Annealing-Extension ((95°C (15 sec)-55°C (15 sec)-72°C (30 sec)/Cycle Number 45) and Final Extension (72°C, 5 min).

Gel electrophoresis results showed that the assay produced clearly visible bands at approximately 150 base pairs (bp) which are close to the expected size (Figure 2). In the PCR reactions, the genomic DNA template was used in two different amounts as 1 and 5 μ L in the reaction mixture, and according to the gel electrophoresis analysis, the expected bands could obviously be detected when the template was used as 5 μ L. In addition, according to the analysis of the products amplified by the PCR method by gel electrophoresis, no unwanted products were detected in the other samples, except for the PCR amplicon obtained from the DNA sample purified from the MCF7 cell line (Figure 2B, Lane 3). Although it was imperceptible, the presence of a band in the expected region in the negative control group indicated that a small amount of contamination occurred between the samples during the sample preparation or DNA purification stages, but this contamination could not be prevented in repeated trials (Figure 2B, Lane 6).

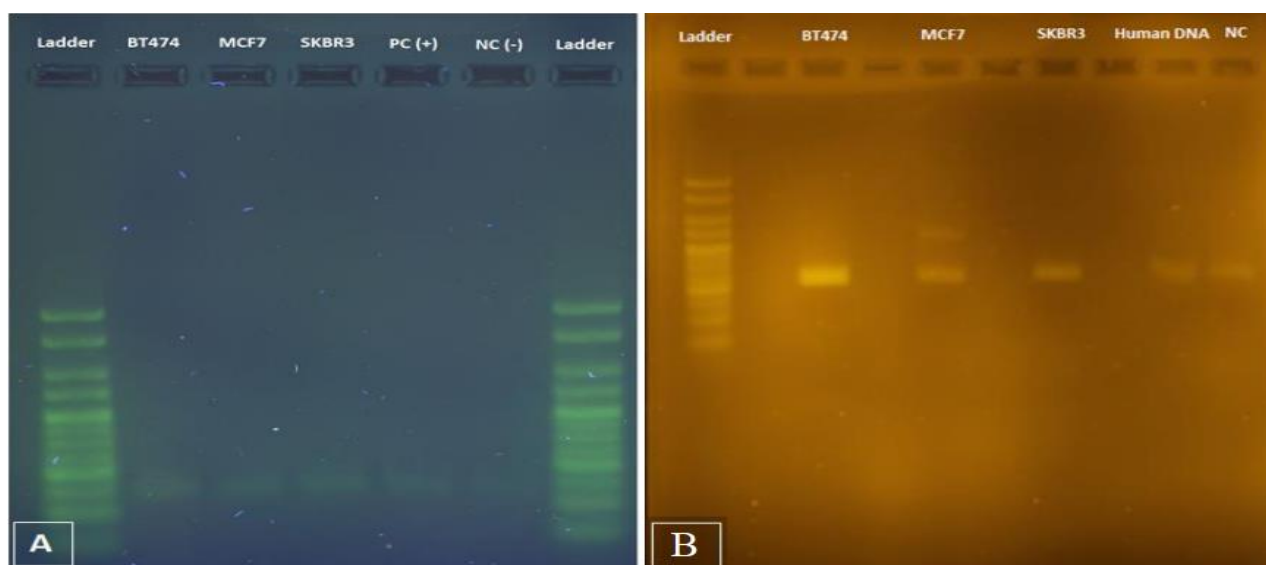


Figure 2. Optimization of PCR for amplification of gDNA from cancer cell lines. A) A coded PCR run-Amount of the template is 1 μ L and PCR cycle number is 35 - non cleaned-up; B) B coded PCR run- Amount of template is 5 μ L, PCR cycle number is 45 – cleaned-up. (Data of products obtained from PCR reactions using the FP2-RP2 primer set)

3.3. Amplification of target DNA using RPA

The RPA reactions were performed using 1 μ L of the genomic DNA of three breast cancer cell lines as a template and cleaned-up amplicons' DNA concentrations were measured (Table 5). When

employing the same primer set as PCR, the size of the amplified product acquired by RPA was comparable to the amplicon generated by PCR. (FP2-RP2) (Figure 3). Since RPA operates at low temperatures, it is known that it does not force the system to regenerate base pairs in accordance with

Watson-Crick guidelines. As a result, significant amounts of undesirable products known as primer-dimers are formed, which impedes the amplification of the intended product and is a common issue in isothermal amplification techniques (Piepenburg et al. 2006).

Table 5. Concentrations of cleaned-up gDNA from RPA

Sample Name	Concentration of DNA (ng/ μ L)
BT474	99.1 \pm 2.8
MCF7	120.2 \pm 10.7
SKBR3	104.8 \pm 8.3
Positive control (+) (PC 1/ Human DNA)	175.5 \pm 0.0
Positive control (+) (PC 2/ Human DNA)	72.6 \pm 3.1
Negative Control (-)	84.5 \pm 10.0

Therefore, we think that this band formation in the negative control group (NC) may be caused by this characteristic of RPA. We also noticed that band formation was not good for the positive control group (PC2) provided by the company, and unfortunately, we saw that this result did not change in our repeated trials.



Figure 3. Target DNA amplification by RPA (PC1 refers to the Human DNA as the positive control group; PC2 refers to the Positive control DNA as the other positive control group which was supplied by the company; NC refers to the negative control group)

3.4. Optimization of RPA reaction

The optimal incubation time, temperature, primer concentration, and medium composition of the

RPA reaction for the detection of the target gene were determined. According to the findings, the RPA amplicon was visible after only 10 minutes and reached saturation after 20 minutes of incubation (Figure 4A) and the highest amount of amplified product was observed at 40 °C (Figure 4B). These RPA-based assays achieve sensitivities that are comparable to those obtained with PCR, but with a markedly shorter reaction time between 10 and 20 min for the complete reaction (Kunze et al. 2016). Similar product formation was obtained when the RPA reaction was produced within the 30–40°C range, showing high tolerance to temperature fluctuations. It has also been shown by other studies that RPA exhibits similar amplification ability over a wide temperature range (Martorell et al. 2018, Guo et al. 2021). Subsequently, a range of concentrations of the primers for the target fragments (0.1-10 μ M) were tested. As shown in Figure 4C, there were no obvious differences between the primer concentrations from 0.1 to 1 μ M, for 5 μ M the band density was slightly increased and for 10 μ M the band density got saturation. Thus, 10 μ M primer concentration was found to provide optimal performance for the RPA. In this study, when the primer was used at 0.25 μ M in the final reaction medium (5 μ M as stock concentration), a band could be seen in the gel, and the amount of primer used was similar to the amount (0.24 μ M) used in the study of Rathore et al. (Rathore et al. 2019). Finally, five magnesium ion concentration gradients of 17.5, 35, 70, 140 and 280 mM were tested and the magnesium ion concentration that resulted in a clearly visible band was selected as 140 mM (Figure 4D). The amount employed in this study, 140 mM stock MgOAc concentration, was less than the amount often used in other experiments (280 mM) (Zhang et al. 2020, Daddy Gaoh et al. 2023), yet it was shown to be adequate for the production of visible bands. At a low temperature of 40°C, the assay could successfully amplify the target sequence in just 20 minutes. However, we encountered a problem that is frequently mentioned in the literature regarding this assay. RPA never compels the system to recreate base pairs in accordance with Watson-Crick guidelines because it operates at low

temperatures and as a result, it inevitably creates significant amounts of undesirable products, known as primer-dimers, which prevent the intended product from being amplified (Piepenburg et al. 2006). Additionally, uncharacterized artifacts are created to add to the background signal (TwistDx 2013). Because the system is not required (at any time in the cycle) to rebuild the Watson-Crick base pairs by gently annealing from high to low temperatures, this is a common issue with isothermal amplification techniques (Sharma et al. 2014).

According to the literature research, it has been seen that a number of solutions have been developed to overcome this problem. In one of these studies, it has been shown that if the primers incorporate elements of a self-avoiding molecular recognition system (SAMRS), the majority of these undesirable side products can be avoided (Sharma et al. 2014). Another suggestion on the subject is the application of the “RPA-PCR couple” approach. DNA extraction procedures that take a lot of time and provide difficulties can be avoided by combining PCR and slower reaction kinetics RPA.

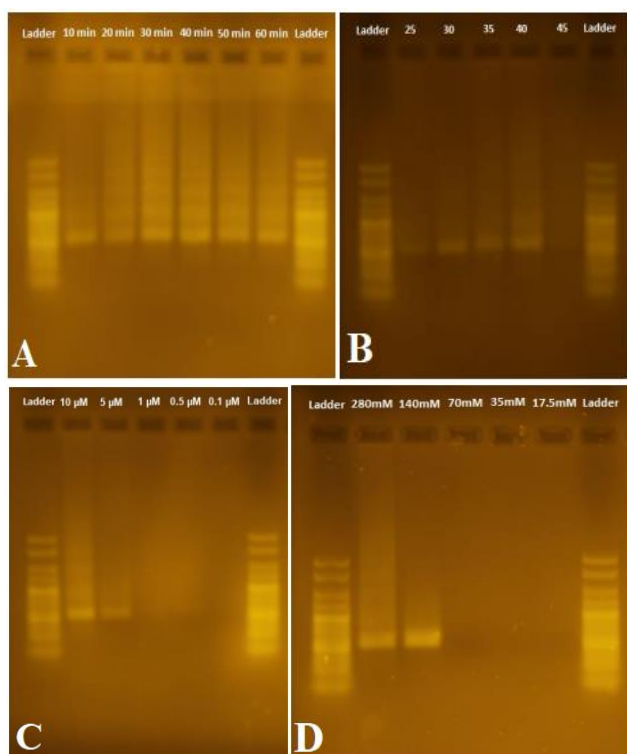


Figure 4. Optimization of RPA assay components. (A) Optimization of the RPA reaction time. (B) Temperature gradient for the RPA assay. (C) Optimization of the

primer concentration. (D) Optimization of the magnesium ion concentration.

The technique is also anticipated to address RPA's disadvantages of nonspecificity (background amplification), small amplicon size (optimal range: 100–200 bp), and subpar quantification resolution. In the linked amplification, RPA amplifies the source directly in the first round while also gradually amplifying the target and some flanking regions. The target region is then immediately amplified by PCR in the second round of amplification from the RPA reaction. Longer amplicons are generated more frequently when RPA reaction kinetics are slower. Similar to this, the slower pace of RPA amplification produces less background noise and target amplicons that can be used straight for PCR (without dilution). While background amplification issues plague RPA and other isothermal nucleic acid amplification techniques frequently, its use for initial and limited target nucleic acid amplification to replace the DNA extraction phase offers new insight (Munawar et al. 2020) In practical applications, the quick testing period and low incubation temperature are advantageous for the early identification of the target gene. The fact that a specific thermocycler is not necessary for this assay makes it favorable as well. The tests could be carried out in a heating block or water bath. According to numerous studies, the RPA reaction can be carried out at any temperature, including body temperature (Lillis et al. 2014, Wang et al. 2017, Ma et al. 2020). With these benefits, the RPA assay is time and money efficient in remote locations with limited resources.

4. Conclusion

Here, we reported the optimization studies and results of RPA reaction as a quick and simple way for the amplification of the target gene from the breast cancer cell line. In conclusion, it was clear that the RPA used in this investigation could quickly and accurately detect the target gene. The test also permits independence from the exacting laboratory environmental standards and equipment.

Acknowledgments

We acknowledge the Scientific and Technological Research Council of Turkey (Tubitak 2219 Award # 1059B192001062) for Dr. Beste ÇAĞDAŞ. We are also grateful to the Fraunhofer Institute For Cell Therapy and Immunology for supporting this study at Dr. Markus von Nickisch-Rosenegk's laboratory.

5. References

- Asiello, P.J. and Baeumner, A.J., 2011. Miniaturized isothermal nucleic acid amplification, a review. *Lab on a Chip*, **11**(8), 1420-1430. <https://doi.org/10.1039/C0LC00666A>
- Bader, A.G., Kang, S. and Vogt, P.K., 2006. Cancer-specific mutations in PIK3CA are oncogenic in vivo. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(5), 1475-1479. <https://doi.org/10.1073/pnas.0510857103>
- Banerji, S., Cibulskis, K., Rangel-Escareno, C., Brown, K.K., Carter, S.L., Frederick, A.M. and Meyerson, M., 2012. Sequence analysis of mutations and translocations across breast cancer subtypes. *Nature*, **486**(7403), 405-409. <https://doi.org/10.1038/nature11154>
- Coley, C.M., Barry, M.J., Fleming, C., Fahs, M.C. and Mulley, A.G., 1997. Early detection of prostate cancer. Part II: Estimating the risks, benefits, and costs. American College of Physicians. *Annals of internal medicine*, **126**(6), 468-479. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-126-6-199703150-00010>
- Daddy Gaoh, S., Kweon, O., & Ahn, Y. 2023. Propidium Monoazide (PMAxx)-Recombinase Polymerase Amplification Exo (RPA Exo) Assay for Rapid Detection of Burkholderia cepacia Complex in Chlorhexidine Gluconate (CHX) and Benzalkonium Chloride (BZK) Solutions. *Microorganisms*, **11**(6), 1401. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11061401>
- Dawson, S.J., Tsui, D.W.Y., Murtaza, M., Biggs, H., Rueda, O. M., Chin, S.-F., Dunning M. J., Gale D., Forshew T., Mahler-Araujo B., Rajan S., Humphray S., Becq J., Hallsal D., Wallis M., Bentley D., Caldas C., Rosenfeld, N., 2013. Analysis of Circulating Tumor DNA to Monitor Metastatic Breast Cancer. *New England Journal of Medicine*, **368**(13), 1199-1209. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1213261>
- Deng, N., Zhou, H., Fan, H. and Yuan, Y., 2017. Single nucleotide polymorphisms and cancer susceptibility. *Oncotarget*, **8**(66), 110635–110649. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.22372>
- Gorden, E. M., Sturk-Andreaggi, K. and Marshall, C. 2021. Capture enrichment and massively parallel sequencing for human identification. *Forensic Science International: Genetics*, **53**, 102496. <https://doi.org/10.1016/j.fsigen.2021.102496>
- Guo, Q., Zhou, K., Chen, C., Yue, Y., Shang, Z., Zhou, K., Fu Z., Liu, J., Lin, J., Xia, C., Tang, W., Cong, X., Sun X., and Hong, Y. 2021. Development of a recombinase polymerase amplification assay for Schistosomiasis Japonica diagnosis in the experimental mice and domestic goats. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 1136. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2021.791997>
- Kersting, S., Rausch, V., Bier, F.F. and von Nickisch-Rosenegk, M., 2018. A recombinase polymerase amplification assay for the diagnosis of atypical pneumonia. *Analytical biochemistry*, **550**, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.04.014>
- Kunze, A., Dilcher, M., Abd El Wahed, A., Hufert, F., Niessner, R., and Seidel, M., 2016. On-Chip Isothermal Nucleic Acid Amplification on Flow-Based Chemiluminescence Microarray Analysis Platform for the Detection of Viruses and Bacteria. *Analytical Chemistry* **88** (1), 898–905. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03540>
- Lillis, L., Lehman, D., Singhal, M.C., Cantera, J., Singleton, J., Labarre, P., Toyama, A., Piepenburg, O., Parker, M., Wood, R., Overbaugh, J. and Boyle, D.S., 2014. Non-instrumented incubation of a recombinase polymerase amplification assay for the rapid and sensitive detection of proviral HIV-1 DNA. *PLoS one*, **9**(9), e108189. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108189>
- Liu, Y., Lei, T., Liu, Z., Kuang, Y., Lyu, J. and Wang, Q., 2016. A novel technique to detect EGFR

- mutations in lung cancer. *International journal of molecular sciences*, **17**(5), 792. <https://doi.org/10.3390/ijms17050792>
- Lobato, I.M., O'Sullivan, C.K., 2018. Recombinase polymerase amplification: Basics, applications and recent advances. *Trends Analytical Chemistry* **98**, 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.015>
- Ma, B., Li, J., Chen, K., Yu, X., Sun, C. and Zhang, M., 2020. Multiplex recombinase polymerase amplification assay for the simultaneous detection of three foodborne pathogens in seafood. *Foods*, **9**(3), 278. <https://doi.org/10.3390/foods9030278>
- Martorell, S., Palanca, S., Maquieira, Á., and Tortajada-Genaro, L.A., 2018. Blocked recombinase polymerase amplification for mutation analysis of PIK3CA gene. *Analytical biochemistry*, **544**, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.12.013>
- Munawar M., Martin F., Toljamo A., Kokko H. and Oksanen E., 2020. RPA-PCR couple: an approach to expedite plant diagnostics and overcome PCR inhibitors, *BioTechniques*, doi: 10.2144/btn-2020-0065. <https://doi.org/10.2144/btn-2020-0065>
- Piepenburg, O., Williams, C.H., Stemple, D.L. and Armes, N.A., 2006. DNA detection using recombination proteins. *PLoS biology*, **4**(7), e204. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0040204>
- Rathore, H., Biyani, R., Kato, H., Takamura, Y., & Biyani, M. 2019. Palm-size and one-inch gel electrophoretic device for reliable and field-applicable analysis of recombinase polymerase amplification. *Analytical Methods*, **11**(39), 4969-4976. <https://doi.org/10.1039/C9AY01476D>
- Sharma, N., Hoshika, S., Hutter, D., Bradley, K.M. and Benner, S.A., 2014. Recombinase-Based Isothermal Amplification of Nucleic Acids with Self-Avoiding Molecular Recognition Systems (SAMRS). *ChemBioChem*, **15**, 2268 – 2274. <https://doi.org/10.1002/cbic.201402250>
- Wang, R., Zhang, F., Wang, L., Qian, W., Qian, C., Wu, J. and Ying, Y., 2017. Instant, visual, and instrument-free method for on-site screening of GTS 40-3-2 soybean based on body-heat triggered recombinase polymerase amplification. *Analytical chemistry*, **89**(8), 4413-4418. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00964>
- Wang, W., Xie, Y., Zhou, Z., Qin, Z., Wu, J. and He, J., 2013. PIK3CA hypomethylation plays a key role in activation of the PI3K/AKT pathway in esophageal cancer in Chinese patients. *Acta Pharmacologica Sinica*, **34**(12), 1560-1567. <https://doi.org/10.1038/aps.2013.163>
- Zhang, S., Sun, A., Wan, B., Du, Y., Wu, Y., Zhang, A., Jiang, D., Ji, P., Wei Z., Zhuang G. and Zhang, G., 2020. Development of a directly visualized recombinase polymerase amplification–sybr green i method for the rapid detection of African swine fever virus. *Frontiers in microbiology*, **11**, 602709. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.602709>
- Zaghloul, H. and El-Shahat, M., 2014. Recombinase polymerase amplification as a promising tool in hepatitis C virus diagnosis. *World Journal of Hepatology*, **6**(12), 916. <https://doi.org/10.4254/wjh.v6.i12.916>
- Zanoli, L.M. and Spoto, G., 2013. Isothermal amplification methods for the detection of nucleic acids in microfluidic devices. *Biosensors*, **3**(1), 18-43. <https://doi.org/10.3390/bios3010018>

Internet References

- 1-<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov> (Basic Local Alignment Search Tool) (01.03.2022)
- 2-<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer> (World Health Organisation, 2020. (10.06.2023)
- 3-<http://www.twistdx.co.uk/images/uploads/docs/Appendix.pdf>, TwistDx, Babraham, Cambridge. (30.03.2023).

Sisymbrium officinale (L.) Scop. Bitki Ekstraktlarının *Culex pipiens* L.'e karşı Larva Öldürücü Etkisi

Emre ÖZ*

Antalya Bilim Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Döşemealtı, Antalya

Sorumlu yazar e-posta: emre.oz@antalya.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5513-4960>

Geliş Tarihi: 23 Mart 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Aralık 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Bitkisel ekstrakt;
Culex pipiens;
Larva öldürücü etki;
Sisymbrium officinale;
Toksisite

Sivrisinekler, insanlarda önemli sağlık sorunlarına neden olabilen sıtma, Batı Nil ateşi, sarı humma ve Zika virüsü gibi çeşitli hastalıkların vektörleridir. Sivrisinek istilalarını kontrol etmek için kimyasal insektisitler kullanılır. Son yıllarda, insektisitlerin yanlış kullanımı nedeniyle sivrisinekler bu kimyasallara karşı direnç geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, Antalya'nın Döşemealtı ilçesinden çiçeklenme döneminde toplanan *Sisymbrium officinale* (L.) Scop. (Brassicales: Brassicaceae) bitki türünün çiçek kısmına ait etil alkol ve aseton ekstraktlarının *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae) sivrisinek türüne karşı larva öldürücü etkisi laboratuvar koşullarında test edilmiştir. İkinci ve üçüncü evre larvalar altı farklı konsantrasyona (10, 25, 50, 100, 250 ve 500 ppm) 120 saat maruz bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre etil alkol ekstraktı, aseton ekstraktına göre *Cx. pipiens* üzerinde daha toksik olup LC₅₀ değerleri sırasıyla 98,024 ve 104,19 ppm olarak bulunmuştur. Yüz yirmi saatin sonunda en yüksek konsantrasyon olan 500 ppm'de etil alkol ekstraktında %96,67 ölüm, aseton ekstraktında ise %90 ölüm görülmüştür. *S. officinale* bitkisinden elde edilecek bitkisel bazlı ticari insektisitlerin sivrisinek mücadelesinde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Larvicidal Effect of *Sisymbrium officinale* (L.) Scop. Plant Extracts against *Culex pipiens* L.

Abstract

Keywords

Plant-based extract;
Culex pipiens;
Larvicidal effect;
Sisymbrium officinale;
Toxicity

Mosquitoes are vectors of various illnesses like malaria, West Nile fever, yellow fever, and Zika virus, all of which can cause significant health issues in people. Chemical insecticides are used with to control mosquito infestations. In recent years, due to the improper use of insecticides, mosquitoes have developed resistance to these chemicals. In this study, the larvicidal effects of ethyl alcohol and acetone extracts of the flower part of the *Sisymbrium officinale* (L.) Scop. (Brassicales: Brassicaceae) plant species collected in the flowering period from the Döşemealtı district of Antalya against *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae) mosquito species were tested under laboratory conditions. Second and third instar larvae were exposed to six different doses (10, 25, 50, 100, 250, and 500 ppm) for 120 hours. According to the results, the ethyl alcohol extract was more toxic on *Cx. pipiens* than the acetone extract, and the LC₅₀ values were found to be 98.024 and 104.19 ppm, respectively. At the end of 120 hours, 96.67% mortality was observed in the ethyl alcohol extract at a dose of 500 ppm (the highest dose), while 90% mortality was observed in the acetone extract. It is thought that the plant-based commercial insecticides obtained from the *S. officinale* plant may be effective in mosquito control.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

İnsanlar tarih boyunca, gıda temini, yaraların iyileştirilmesi, hastalıkların tedavisi ve böcek mücadelesi dâhil olmak üzere çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için bitkilerden yararlanmışlardır. Doğal olarak yetişen güzel kokulu tıbbi ve aromatik bitkiler koku üretiminde, baharat yapımında

kullanılmasının yanı sıra öksürük, soğuk algınlığı, boğaz ağrısı vb. hastalıklara karşı geleneksel tıpta tedavi edici olarak da kullanılmaktadır.

Türkiye, Asya ve Avrupa kıtaları arasında doğal bir köprü olması ve üç fitocoğrafik bölgenin kesiştiği noktada bulunması nedeni ile Dünya'da çok önemli bir konuma sahiptir. Ülkemiz, üçte biri endemik

olmak üzere yaklaşık 12000 bitki türüne ev sahipliği yapmaktadır (Acıbuca ve Budak 2018). Bu bitki çeşitliliği içinde yaklaşık 3000 bitki türü farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Örneğin; çay ve yemeklerin lezzetini arttırmak için veya bazı hastalıkları tedavi etmek amacıyla kullanılmaktadır (Davis *et al.* 1998, Guner *et al.* 2001).

Sisymbrium officinale (L.) Scop. Brassicaceae familyasına ait tek gövdeli, dallı, sarı yaprakları olan tek yıllık otsu bir bitkidir. Bu bitki çorak arazilerde, yol kenarlarında ekili ve tahrip edilmiş habitatlarda yaygın olarak görülen bir yabancı ottur. Avrupa ve Kuzey Afrika'nın yerlisi olan bu bitki tüm dünyaya yayılmıştır. *S. officinale* farenjit, larenjit, öksürük, afoni, soğuk algınlığı, boğaz ağrısı ve astım gibi solunum yolu hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca bu bitkinin 2000 yıldan daha uzun bir süre önce Yunan ve Roma dönemlerinde mastitis, orşit ve bazı tümörler de dahil olmak üzere birçok hastalığı tıbbi destek olmadan tedavi etmek içinde kullanılmıştır (Zorzan *et al.* 2020). *S. officinale* bitkisinin antioksidan, antimikrobiyal ve antitümör etkileri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Blazevic *et al.* 2010, Di Sotto *et al.* 2016, Guarise *et al.* 2019). Son zamanlarda bilim insanları bitkilerden elde edilen uçucu yağ ve ekstraktların tarım, orman ve halk sağlığı zararlılarına karşı toksik etkilerini araştırmaya yönelmişlerdir. Halk sağlığı zararlılarının en önemli grubunu ise sivrisinekler oluşturmaktadır.

Sivrisinekler insan hastalıklarının önemli vektörleri arasında yer alan oldukça gelişmiş kan emici böceklerdir. Dünyada her yıl milyonlarca insanı etkileyen ve ölümüne neden olan bu canlılar sıtma, sarıhumma, dang humması, chikungunya humması, filariasis, ensefalit, batı nil virüsü enfeksiyonu vb. hayatı tehdit eden hastalıkların çoğu için bir vektör görevi görürler (Inci *et al.* 2013, Duzlu *et al.* 2016). Sivrisineklerle mücadele kapsamında erginlerde daha çok residüel insektisitler, larva evresinde ise böcek gelişim düzenleyiciler ve toksin içeren bakteri preparatları kullanılmaktadır (Inci *et al.* 2014, Cetin *et al.* 2015, Azizoğlu *et al.* 2017, Rhyne and Richards 2020). Ergin sivrisinekler uçuş davranışları gösterdikleri için mücadelesi daha zor

olmaktadır. Sivrisinek larvaları ise sulak ortamlarda yetiştiği için kontrol edilebilmesi erginlere göre daha kolaydır. Bu nedenle üreme kaynaklarında larva mücadelesinin eksiksiz ve doğru yapılması sivrisineklerin kontrolünde başarıyı getirecek en önemli unsurdur.

Sentetik insektisitlerin sürekli olarak uygulanması, vektör türlerinde direncin gelişmesine, besin zinciri yoluyla toksik maddelerin biyolojik olarak çoğalmasına ve insan sağlığı dahil olmak üzere çevre kalitesi ve hedef olmayan organizmalar üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır (Ghosh *et al.* 2012). Bu nedenle son yıllarda entegre mücadele kapsamında alternatif stratejilerin uygulanmasına ağırlık verilmiştir. Biyolojik kontrol programı kapsamındaki en etkili alternatif yaklaşımlardan birisi de botanik kökenli böcek öldürücülerinin kullanılmasıdır. Tek bir aktif bileşene dayanan geleneksel insektisitlerin aksine, bitkiden türetilen insektisitler birden fazla ikincil bileşen içerdiği için konukçunun direnç geliştirme ihtimalini azaltmaktadır. Bu faydalarından dolayı son yıllarda bilim insanları sentetik kimyasallara karşı alternatif böcek öldürücü ürünler üretmek için bitkilerden elde edilen uçucu yağ ve ekstraktların böcek öldürücü etkisini araştırmaya yönelmişlerdir. Bu çalışmada ise *S. officinale* bitkisinin etanol ve aseton ekstraktlarının *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae) larvaları üzerinde toksik etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Ekstrakt hazırlama

S. officinale bitkisi 2022 yılının Mart ayında çiçeklenme dönemindeyken Antalya'nın Döşemealtı ilçesinden toplanmıştır. Bitkinin çiçek kısımları budama makası yardımı ile kesilmiş ve güneş ışığına doğrudan maruz bırakılmayacak şekilde kurutma kâğıdına serilerek 7 gün süre ile kurumaları beklenmiştir. Daha sonra bitki parçaları mutfak robotunda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilmiş bitki örnekleri 100'er gram olacak şekilde tartılarak bir litrelik cam kavanozlara konulmuştur. Daha sonra örneklerin üzerini kaplayacak şekilde 200 ml etil alkol (%99,9)

ve 200 ml aseton (%99) ayrı ayrı eklenerek 72 saat karanlık ortamda, 25±2°C sıcaklıktaki laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Bekleme işlemi tamamlandıktan sonra örnekler filtre kâğıdından geçirilerek süzme işlemi yapılmıştır. Sıvı ekstraktlar cam şişelere konulmuş ve ekstraktların içerisindeki etil alkol ve asetonun uçması için yaklaşık 10-15 gün ağzı açık olacak şekilde bekletilmiştir. Elde edilen ekstraktlar cam şişelere konularak kapakları kapatılmış ve testlerde kullanılmaya kadar +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

2.2. Sivrisinek popülasyonu

Çalışmada, 2015 yılından itibaren Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Vektör Ekolojisi Laboratuvarında yetiştirilen *Cx. pipiens* larvaları kullanılmıştır. Toksikite testleri için her bir ekstrakt ve kontrol grubu için 210 adet olmak üzere toplamda 420 adet 2. ve 3. dönemdeki larvalar seçilmiştir.

2.3. Biyolojik etkinlik testleri

Larva öldürücü etkinlik testleri Gün vd. (2011)'nin metoduna göre yapılmıştır. Ekstraktlar saf suda çözülmediği için öncelikle ekstraktı çözebilecek miktarda kendi çözgeni (etil alkol veya aseton) eklenerek ekstrakt homojen olarak çözülmüş, daha sonra bu karışım saf su ile seyreltilerek 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 12 saat bekletilerek çözgenlerin uçması sağlanmıştır. Stok çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak 10, 25, 50, 100, 250 ve 500 ppm'lik konsantrasyonları hazırlanmıştır. 10'ar adet 2. ve 3. evre larva, hazırlanan solüsyonlara pastör pipet yardımı ile serbest bırakılmıştır. Kontrol grubu solüsyonlarının içine testlerde kullanılan miktar kadar çözgenler eklenmiştir. Larvalara gün aşırı olmak üzere beslenmeleri için uygun miktarda balık yemi verilmiştir. Testlerdeki larva ölümleri 24 saatte bir sayılarak 120. saate kadar not edilmiştir. Larvalara bir pipet ile dokunulduğunda doğal yüzme davranışlarını gösteremiyorsa veya dipte hareketsiz kalıyorsa ölü olarak kabul edilmiştir. Testler her bir konsantrasyon için 3'er kez tekrar edilmiştir.

2.4. Verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi

Testlerden elde edilen verilere göre zamanlar ve konsantrasyonlar arasında istatistiksel açıdan fark olup olmadığı SPSS programı kullanılarak Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile analiz edilmiştir. Lethal konsantrasyon 50 (LC₅₀) değerleri SPSS'de Probit analiz programı kullanılarak hesaplanmıştır.

3. Bulgular

S. officinale bitki türünün farklı konsantrasyonlardaki etil alkol ve aseton ile ayrı ayrı muamele edilmiş ekstraktlarının 2. ve 3. evre *Cx. pipiens* larvaları üzerindeki öldürücü etkisi ile ilgili sonuçlar Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir.

Yirmi dört saat maruziyet sonunda etil alkol ekstraktının 10-100 ppm konsantrasyonları arasında akut toksisitesinin (24 saat) olmadığı, 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarında ise düşük akut toksisiteye (≤%50) sahip olduğu görülmüştür. Yüz yirmi saatin sonunda istatistiksel bir farklılık bulunmayan 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarında sırası ile %80 ve %96,67 ölüm görülmüştür. Genel olarak 10, 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarında etil alkol ekstraktının toksik etkisi oldukça düşük olup, konsantrasyonlara ve zamana bağlı olarak istatistiksel bir farklılık görülmemiştir. Konsantrasyonlar kendi içinde zamana bağlı olarak incelendiğinde 100, 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarında 72. saatten itibaren kontrol grubu ile istatistiksel bir farklılık vardır (Çizelge 1). Test edilen elde edilen ölümler SPSS'de Probit analiz programı kullanılarak LC₅₀ değerleri belirlendi ve etil alkol ekstraktının LC₅₀ değeri 98,024 ppm (min:63,556 ppm; max:160,064 ppm) olarak bulunmuştur.

Aseton ekstraktında yüz yirmi saatin sonunda 10, 25, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarının larva öldürücü etkisi oldukça düşük olup, ölüm oranı %16,67 ile %33,33 arasında değişmektedir. Yüksek toksisiteye sahip olan 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarında ise sırası ile %83,33 ve %90 ölüm görülmüştür ve ayrıca bu konsantrasyonlar arasında istatistiksel bir farklılık bulunmamıştır (P≤0.05). Test edilen tüm konsantrasyonlarda

aseton ekstraktı yirmi dört saatte düşük akut toksisiteye sahiptir ve ölüm oranı %26,67'yi geçmemiştir (Çizelge 2). Etil alkol ekstraktına göre larva öldürücü etkisi daha düşük olan aseton ekstraktının LC₅₀ değeri 104,19 ppm (min:63,557 ppm; max:187,486 ppm) olarak bulunmuştur. Testlerden elde edilen verilere göre zamanlar ve

konsantrasyonlar arasında istatistiksel açıdan fark olup olmadığı SPSS programı kullanılarak varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir. Önemli bulunan farklılığın hangi konsantrasyon (ppm) ve temas süresi (saat) arasında olduğunu tespit etmek için Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi kullanılmıştır.

Çizelge 1. *Sisymbrium officinale* bitki türü etil alkol ekstraktının *Culex pipiens* 2. ve 3. evre larva öldürücü etkisi(%Ortalama ölüm±Standart hata).

Konsantrasyon (ppm)	Temas Süresi (saat)				
	24	48	72	96	120
Kontrol	0,0±0,0 ax, Ay	7,5±4,79 a, A	12,5±4,79 a, A	12,5±4,79 a, A	15,0±6,46 a, A
10	0,0±0,0 a, A	3,33±3,33 a, A	10,0±5,77 a, A	13,33±6,67 a, A	13,33±6,67 a, A
25	0,0±0,0 a, A	3,33±3,33 a, A	3,33±3,33 a, A	10,0±5,77 a, A	10,0±5,77 a, A
50	0,0±0,0 a, A	0,0±0,0 a, A	10,0±5,77 a, A	10,0±5,77 a, A	10,0±5,77 a, A
100	0,0±0,0 a, A	6,67±6,67 a, A	40,0±5,77 b, B	50,0±10,0 b, B	50,0±10,0 b, B
250	23,3±8,82 b, A	53,33±6,67 b, B	70,0±10,0 c, B	73,3±8,82 c, B	80,0±5,77 c, B
500	50,0±5,77 c, A	76,67±6,67 c, B	80,0±5,77 c, BC	86,77±3,33 c, BC	96,67±3,33 c, C

x: Bir satırda bulunan küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur (DMRT P≤0.05).

y: Bir sütunda bulunan büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur (DMRT P≤0.05).

Çizelge 2. *Sisymbrium officinale* bitki türü aseton ekstraktının *Culex pipiens* 2. ve 3. evre larva öldürücü etkisi (%Ortalama ölüm±Standart hata).

Konsantrasyon (ppm)	Temas Süresi (saat)				
	24	48	72	96	120
Kontrol	0,0±0,0 ax, Ay	0,0±0,0 a, A	5,0±5,0 a, A	5,0±5,0 a, A	7,5±7,5 a, A
10	0,0±0,0 a, A	13,33±8,82 a, A	13,33±8,82 a, A	16,67±8,82 a, A	16,67±8,82 ab, A
25	0,0±0,0 a, A	10,0±5,77 a, AB	13,33±3,33 a, AB	13,33±3,33 a, AB	16,67±6,67 ab, B
50	0,0±0,0 a, A	3,3±3,3 a, A	10,0±5,77 a, A	10,0±5,77 a, A	16,67±12,02 ab, A
100	3,3±3,3 a, A	6,67±3,3 a, A	20,0±5,77 a, B	23,33±3,33 a, BC	33,33±3,33 b, C
250	10,0±5,77 a, A	70,0±5,77 b, B	83,33±6,67 b, B	83,33±6,67 b, B	83,33±6,67 c, B
500	26,67±8,82 b, A	83,33±3,33 b, B	86,67±3,33 b, B	90,0±5,77 b, B	90,0±5,77 c, B

x: Bir satırda bulunan küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur (DMRT P≤0.05).

y: Bir sütunda bulunan büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur (DMRT P≤0.05).

4. Tartışma ve Sonuç

Yaklaşık yarım asırdır bilim insanları bitkilerden elde edilen ekstrakt, uçucu yağ ve ikincil bileşenlerin böcek ve akarlar üzerinde öldürücü özelliğini araştırmaya yönelmişlerdir. Bitkilerden elde edilen bu maddeler zararlılarda çeşitli yolları (buhar yoluyla veya temas ile öldürücü, uzaklaştırıcı, yumurta veriminde azalma veya beslenmeyi engelleyici vb.) etkileyerek toksik etki gösterirler (Isman 2000, Oz *et al.* 2012, Koc *et al.* 2013).

İstilacı olarak bilinen *Sisymbrium* cinsi 90 türden oluşmaktadır ve bu cinsin en iyi bilinen dört istilacı türü *S. officinale*, *S. irio* L., *S. orientale* L. ve *S. altissimum* L.'dir (Tiwari and Bhargava 2021). Şarkıcı bitki diye anılan *S. officinale* Avustralya ve Yeni Zelanda'da tohum ve bitki özleri, bal veya şeker ile şurup haline getirilerek genellikle boğaz ağrısı, soğuk algınlığı ve astımı tedavi etmek için balgam söktürücü olarak kullanılmaktadır (Rahman *et al.* 2018). Yapılan literatür araştırmasına göre *Sisymbrium* cinsinin zararlı mücadelesinde toksik etkisi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Al-

Massarani vd. (2019), *S. officinale* bitkisinin yaprakları ve köklerinden elde edilen metanol ekstraktının *Aedes aegypti* (L., 1762) (Diptera: Culicidae) sivrisinek türünün erginlerine karşı toksik etkisini araştırmışlar ve 5 µg/sivrisinek dozunda düşük ölüme (%10) neden olduğunu bulmuşlardır. Bunun yanısıra, *S. irio* bitkisinin etanolik ekstraktının *Callosobruchus analis* Fabricius (Coleoptera: Chrysomelidae)'e karşı yüksek, *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae) ve *Trogoderma granarium* Everts'e (Coleoptera: Dermestidae) karşı orta ve *Tribolium castaneum* Herbst. (Coleoptera: Tenebrionidae) ve *Rhyzopertha dominica* Fabricius'ya (Coleoptera: Bostrichidae) karşı düşük insektisit etki gösterdiği rapor edilmiştir (Shah et al. 2013).

Dünya'da farklı bitkilerden elde edilen ekstraktların sivrisinek larva öldürücü etkisi ile ilgili çok sayıda araştırma vardır. Bu çalışmalara bakıldığında, Çetin vd. (2006), Lamiaceae familyasından beş bitki türünün (*Teucrium divaricatum* Sieber, *Mentha longifolia* (L.) Huds., *Melissa officinalis* L., *Salvia sclarea* L. ve *Mentha pulegium* L.) etanol ekstraktlarını *Cx. pipiens* larvaları (3. ve 4. evre) üzerinde toksisitesini araştırmışlar ve LC₅₀ değerlerini sırası ile 18,6; 26,8; 39,1; 62,7 ve 81,0 ppm bulmuşlardır. Martins vd. (2023) *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae: Gratiolaeae) Scatigna&Colletta bitkisinin, etil asetat ve metil alkol ekstraktlarının *Ae. aegypti* larvaları üzerinde toksisitesini incelemişler ve etil asetat ekstraktının en iyi performans (LC₅₀ 542,2±11,5 ppm) gösterdiği rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada, *Cymbopogon citratus* (Poales: Poaceae) (DC) Stapf., *Ricinus communis* (Malpighiales: Euphorbiaceae) L. ve *Allium sativum* (Asparagales: Amaryllidaceae) L. bitkilerinin yapraklarından elde edilen etanol ekstraktlarının sıtma parazitin vektörü olan *Anopheles* larvalarına karşı toksik etkileri incelenmiş ve LC₅₀ değerleri sırası ile 54,08; 141,25 ve 81,96 ppm olarak bulunmuştur (Ani et al. 2022). Assemie ve Gameda (2023), *A. sativum* ve *Zingiber officinale* (Zingiberales: Zingiberaceae) bitkilerinin su, metanol ve etil alkol ekstraktlarını *Anopheles funestus* (Diptera: Culicidae), *Anopheles gambiae* s.l., *Anopheles pharoensis*, *Cx. antennatus* ve *Cx.*

quinquefasciatus üzerinde toksisitesini incelemişler ve sonuç olarak tüm çözücülerde *A. sativum*, *Z. officinale* ekstraktlarından daha yüksek toksik etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada *Jatropha curcas* (Malpighiales: Euphorbiaceae), *Citrus grandis* (Sapindales: Rutaceae) ve *Tinospora rumphii* (Ranunculales: Menispermaceae) bitkilerinin yaprak ve gövde/kabuklarından elde edilen özütlerinin, deng ateşi taşıyıcısı olan *Ae. aegypti*'nin larvaları üzerinde kuvvetli öldürücü etkilere sahip olduğu bulunmuştur (Gutierrez et al. 2014).

Son yıllarda yapılan araştırmalar sivrisineklerin kimyasal insektisitlere karşı yüksek oranlarda direnç geliştirdiğini göstermektedir. Sued vd. (2023)'nin yaptıkları bir araştırmada *Anopheles gambiae* s. l. sivrisinek türünün permethrin, lambda-cyhalothrin ve deltametrin aktif maddelerine karşı direnç geliştirdiğini rapor edilmiştir. Yavaşoğlu vd. (2022), Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nden dokuz farklı noktadan toplanan *Ae. caspius* (Pallas, 1771) popülasyonları üzerinde yedi aktif maddeye karşı direnç durumunu araştırmışlar, sonuç olarak dichloro- diphenyltrichloroethane, malathion, fenitrothion, bendiocarb, propoxur aktif maddelerine dirençli, permethrin ve deltametrin ise muhtemel dirençli olduğunu bulmuşlardır. Ser ve Cetin (2019), Antalya'nın sekiz farklı bölgesinden topladıkları *Cx. pipiens* popülasyonları üzerinde permethrin, etofenprox, deltametrin ve lambda-cyhalothrin aktif maddelerinin toksik etkilerini araştırmışlar ve permethrin aktif maddesi tüm popülasyonlarda %100 ölüme neden olurken, deltametrin aktif maddesine ise dirençli veya muhtemel dirençli olduğu bulunmuştur. Ayrıca iki popülasyonun etofenprox ve lambda-cyhalothrin aktif maddelerine karşı muhtemel dirence sahipken, diğer popülasyonların ise dirençli olduğu rapor etmişlerdir. Guntay vd. (2018), İzmir'in kuzey bölgesinden üç farklı noktadan topladıkları *Cx. pipiens* popülasyonunun üzerinde sentetik piretroit aktif maddelerinin (deltametrin, permethrin, α-cypermethrin ve cyfluthrin) toksisitesini araştırmışlar ve tüm popülasyonların test edilen aktif maddelerin tamamına yüksek direnç geliştirdiğini bulmuşlardır. Diğer bir araştırmada,

Akiner vd. (2009), 4 larvisit (temephos, fenthion, *Bacillus thuringiensis israelensis* (Bti) ve *Bacillus sphaericus* (Bs)) ve 4 ergin öldürücü (DDT, malathion, deltamethrin, permethrin) insektisit Cx. pipiens türü üzerinde toksik etkisini incelemişler ve birçok popülasyonun temephos ve fenthiona dirençli olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca bakteri kökenli preparatlara (Bti ve Bs) karşı direncin 10 kattan az olduğu ve bu preparatların larva mücadelesinde kontrol ajanı olarak kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.

Geleneksel pestisitlere karşı sivrisineklerde oluşan direncin kırılabilmesi ve buna bağlı olarak da zararlılarla mücadelede başarı şansını arttırmak için alternatif yöntemler tercih edilmelidir. Bu bakımdan bitkisel insektisitler gelecekte biyokontrol yöntem olarak hizmet edebilir. Çünkü bitkilerden elde edilen ekstrakt veya uçucu yağların çok sayıda bileşene sahip olması ve bu bileşenlerin her birinin farklı etki mekanizmasına sahip olması zararlı böceklerin bunlara karşı geliştirecekleri direnci minimuma indirecektir.

Bu çalışmanın bulguları *S. officinale* bitkisi etanol ve etil alkol ekstraktlarının önemli derecede larva öldürücü etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ülkemizde doğal olarak yetişen bitkilerden elde edilecek ekstrakt ve uçucu yağların zararlı böcek ve akar popülasyonları üzerinde toksik etkileri araştırılıp yeni bitkisel-bazlı formülasyonların geliştirilmesi yönünde çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada kullanılan sivrisinek larvalarının temini ve laboratuvar kullanımı için Prof. Dr. Hüseyin ÇETİN ile laboratuvar çalışanlarına ve ayrıca bitki türünün teşhisi için Doç. Dr. İlker ÇİNBİLGEL'e teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Acıbuca, V., ve Budak, D.B., 2018. Dünya'da ve Türkiye'de Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Yeri ve Önemi. *Çukurova Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, **33 (1)**, 37-44.

Akiner, M.M., Simsek, F.M. and Caglar, S.S., 2009. Insecticide resistance of *Culex pipiens* (Diptera:

Culicidae) in Turkey. *Journal of Pesticide Science*, **34(4)**, 259-264.

Al-Massarani, S., El-Shaibany, A., Tabanca, N., Ali, A., Estep, A.S., Becnel, J.J., Goger, F., Demirci, B., El-Gamal, A. and Baser, K.H.C., 2019. Assessment of selected Saudi and Yemeni plants for mosquitocidal activities against the yellow fever mosquito *Aedes aegypti*. *Saudi Pharmaceutical Journal*, **27(7)**, 930-938.

Ani, O.C., Ama, E. and Nnamonu, E.I., 2022. Comparative study on larvicidal potentials of *Cymbopogon citratus* stapf, *Ricinus communis* L. and *Allium sativum* L. on fourth instar larvae of Anopheles mosquitoes. *The Journal of Basic and Applied Zoology*, **83(1)**, 1-8.

Assemie, A. and Gameda, T., 2023. Larvicidal Activities of *Allium sativum* L. and *Zingiber officinale* Rosc. Extracts against Filariasis Vectors in Hadiya Zone, Ethiopia. *BioMed Research International*, **(2023)**, 1-9.

Azizoğlu, U., Yılmaz, S., Ayvaz, A., Karabörklü, S. and Atciyurt, Z.B., 2017. Mosquitocidal potential of native *Bacillus thuringiensis* strain SY49-1 against disease vector, *Culex pipiens* (Diptera:Culicidae). *Tropical Biomedicine*, **34(2)**, 256-262.

Blazevic, I., Radonic, A., Mastelic, J., Zekic, M., Skocibusic, M. and Maravic, A., 2010. Hedge mustard (*Sisymbrium officinale*): chemical diversity of volatiles and their antimicrobial activity. *Chemistry & Biodiversity*, **7(8)**, 2023-2034.

Cetin, H., Cinbilgel, I., Yanikoglu, A. and Gokceoglu, M., 2006. Larvicidal activity of some Labiatae (Lamiaceae) plant extracts from Turkey. *Phytotherapy Research*, **20(12)**, 1088-1090.

Cetin, H., Oz, E., Yanikoglu, A. and Cilek, J.E., 2015. Operational evaluation of Vectomax® WSP (*Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* *Bacillus sphaericus*) against larval *Culex pipiens* in septic tanks 1. *Journal of the American Mosquito Control Association*, **31(2)**, 193-195.

Davis, P.H., Mill, R.R., Tan, K. (eds), 1998. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. *Edinburgh University Press, Edinburgh*, **7**: 947.

Di Sotto, A., Di Giacomo, S., Toniolo, C., Nicoletti, M. and Mazzanti, G., 2016. *Sisymbrium officinale* (L.) Scop. and its polyphenolic fractions inhibit the mutagenicity of tert-butylhydroperoxide in *Escherichia coli* WP2uvrAR strain. *Phytotherapy Research*, **30(5)**, 829-834.

- Duzlu, O., Yildirim, A., Inci, A., Gumussoy, K.S., Ciloglu, A. and Onder, Z., 2016. Molecular investigation of Francisella-like endosymbiont in ticks and *Francisella tularensis* in ixodid ticks and mosquitoes in Turkey. *Vector-Borne and Zoonotic Diseases*, **16(1)**, 26-32.
- Ghosh, A., Chowdhury, N. and Chandra, G., 2012. Plant extracts as potential mosquito larvicides. *The Indian Journal of Medical Research*, **135(5)**, 581-598.
- Guarise, M.B., Borgonovo, G., Bassoli, A. and Ferrante, A., 2019. Evaluation of two wild populations of hedge mustard (*Sisymbrium officinale* (L.) Scop.) as a potential leafy vegetable. *Horticulturae*, **5(1)**, 13.
- Guner, A., Ozhatay, T., Ekim, T., Baser, K.H.C. (eds). 2001. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. *Edinburgh University Press, Edinburgh*, **11**: 656.
- Guntay, O., Yikilmaz, M.S., Ozaydin, H., Izzetoglu, S. and Suner, A., 2018. Evaluation of pyrethroid susceptibility in *Culex pipiens* of Northern Izmir Province, Turkey. *Journal of Arthropod-Borne Diseases*, **12(4)**, 370.
- Gutierrez, P.M., Antepuesto, A.N., Eugenio, B.A.L., Santos, M.F.L., 2014. Larvicidal activity of selected plant extracts against the dengue vector *Aedes aegypti* mosquito. *International Research Journal of Biological Sciences*, **3(4)**, 23-32.
- Gün, S.Ş., Çinbilgel, İ., Öz, E. and Çetin, H., 2011. Bazı *Salvia* L.(Labiatae) bitki ekstraktlarının, sivrisinek *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae)'e karşı larva öldürücü aktivitesi. *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, **17**, 61-65.
- Isman, M.B., 2000. Plant essential oils for pest and disease management. *Crop protection*, **19(8-10)**, 603-608.
- İnci, A., Kılıç, E. and Canhilal, R., 2014. Entomopathogens in control of urban pests. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, **61(2)**, 155-160.
- İnci, A., Yazar, S., Tuncbilek, A. S., Canhilal, R., Doganay, M., Aydın, L., Aktas, M., Vatansever, Z., Ozdarendeli, A., Ozbel, Y., Yildirim, A. and Duzlu, O., 2013. Vectors and Vector-Borne Diseases in Turkey. *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, **60(4)**, 281-296.
- Koc, S., Oz, E., Cinbilgel, I., Aydın, L. and Cetin, H., 2013. Acaricidal activity of *Origanum bilgeri* PH Davis (Lamiaceae) essential oil and its major component, carvacrol against adults *Rhipicephalus turanicus* (Acari: Ixodidae). *Veterinary Parasitology*, **193(1-3)**, 316-319.
- Martins, S.M.A., Cavalcante, K.S.B., de Mesquita Teles, R., Brandão, C.M., Godinho, A.S., Silva, L.K., Holanda, C.A. and da Rocha, C.Q., 2023. Chemical profiling of *Dizygostemon riparius* (Plantaginaceae) plant extracts and its application against larvae of *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae). *Acta Tropica*, **237**, 106706.
- Oz, E., Çetin, H. and Yanıkoğlu, A., 2012. Chemical composition and fumigant activity of essential oils of three Lamiaceae species against German Cockroach (*Blattella germanica* L.). *Fresenius Environmental Bulletin*, **21(6A)**, 1571-1577.
- Rahman, M., Khatun, A., Liu, L. and Barkla, B.J., 2018. Brassicaceae mustards: Traditional and agronomic uses in Australia and New Zealand. *Molecules*, **23(1)**:231.
- Rhyne, M.N. and Richards, S.L., 2020. Impact of the insect growth regulator pyriproxyfen on immature development, fecundity, and fertility of *Aedes albopictus*. *Journal of the American Mosquito Control Association*, **36(1)**, 11-15.
- Ser, O. and Cetin, H., 2019. Investigation of susceptibility levels of *Culex pipiens* L.(Diptera: Culicidae) populations to synthetic pyrethroids in Antalya province of Turkey. *Journal of Arthropod-Borne Diseases*, **13(3)**, 243.
- Shah, S., Rehmanullah, S. and Muhammad, Z., 2013. Pharmacognostic standardization and pharmacological study of *Sisymbrium irio* L. *American Journal of Research Communication*, **1**, 241-253.
- Sued, R.M., Ng'habi, K., Kidima, W. and Philbert, A., 2023. Resistance to pyrethroids in *Anopheles gambiae* sl. from the Kilombero Valley, Tanzania: synergists, oxidases and susceptibility to malaria parasites (*Plasmodium falciparum*). *Austral Entomology*, 1-10.
- Tiwari, M. and Bhargava, P., 2021. Current updates on *Sisymbrium irio* linn: a traditional medicinal plant. *Plant Archives*, **21(1)**, 411-419.
- Yavaşoğlu, S.İ., Alkhaibari, A.M. and Şimşek, F.M., 2022. Investigation of the insecticide resistance levels and mechanisms of the Mediterranean and Aegean *Aedes caspius* populations of Turkey. *International Journal of Pest Management*, 1-11.

Zorzan, M., Zucca, P., Collazuol, D., Peddio, S., Rescigno, A. and Pezzani, R., 2020. *Sisymbrium officinale*, the plant of singers: A review of its properties and uses. *Planta Medica*, **86(05)**, 307-311.

Ara Yüzeyine Grafen/Grafit katkılamanın Au/n-6H SiC/Au Schottky Bariyer Diyotunun Elektriksel Özelliklerine Etkisinin Araştırılması

Ercan ERDOĞDU¹, Mehmet Mahir BÜLBÜL², Murat ULUSOY³

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Ankara.

^{2,3}Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Ankara.

Sorumlu yazar e-posta: erdogdu.ercan@gmail.com

e-posta: mahir@gazi.edu.tr

e-posta: ulusoymurat@gazi.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0926-0821>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0555-0637>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-9842-0318>

Geliş Tarihi: 30 Mayıs 2023 ; Kabul Tarihi: 13 Kasım 2023

Özet

Anahtar kelimeler

Schottky Bariyer Diyot;
Grafen;
Grafit;
n-6H-SiC;
İdealite Faktörü

Au/n-6H SiC/Au yapısı ve ara yüzeyine grafit ve grafen katkılı durumları 300 K sıcaklıkta incelendi. Her üç numune için Raman, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yapı analizleri yapıldı. Hem karanlıkta hem de ışık altında (100 mW/cm², 300-1800 nm, AM 1,5G standardı) akım-voltaj (I-V) ölçümleri ve değişik frekanslarda karanlıkta kapasitans-voltaj (C-V) ölçümleri kullanılarak temel bazı elektriksel parametreleri hesaplandı. Yapılan çalışma sonucunda Au/n-6H SiC/Au yarıiletken yapısının dielektrik özelliklerini iyileştirme noktasında grafen'in, elektriksel özelliklerini iyileştirme noktasında grafitin olumlu etki yaptığı gözlemlenmiştir.

Investigation of the Effect of Graphene/Graphite Doping at the Interface on the Electrical Properties of Au/n-6H SiC/Au Schottky Barrier Diode

Abstract

Keywords

Schottky Barrier Diode;
Graphene;
Graphite;
n-6H-SiC;
Ideality factor

The Au/n-6H SiC/Au structure and the graphite and graphene doped states at the interface of this sample were examined at 300 K temperature. Raman, Scanning electron microscopy (SEM) and Energy distribution spectroscopy (EDS) structure analyzes were performed for all three samples. Some basic electrical parameters were calculated using current-voltage (I-V) measurements both in the dark and under light (100 mW/cm², 300-1800 nm, AM 1.5G standard) and capacitance-voltage (C-V) measurements in the dark at different frequencies. As a result of the study, it was observed that graphene had a positive effect at the point of improving the dielectric properties of the Au/n-6H SiC/Au semiconductor structure, and graphite had a positive effect at the point of improving the electrical properties.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Metal ve yarıiletkenin sıkı kontak edilmesi ile oluşturulan yapıların yarıiletken teknolojisinde önemli bir yeri vardır. Bu kontakın omik mi yoksa doğrultucu mu özellik göstereceğini belirleyen ise metal ve yarı iletkenin iş fonksiyonudur. Metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonunun uygun seçimi ara yüzde bir potansiyel engel yüksekliğinin oluşmasına yol açacaktır. ϕ_s , yarıiletkenin iş fonksiyonu, ϕ_m metalin iş fonksiyonu olmak üzere, N-tipi yarıiletkende doğrultucu kontak oluşumu için $\phi_m >$

ϕ_s , omik kontak oluşumu için ise $\phi_s > \phi_m$ olması gerekmektedir(Aydoğan 2015).

Metal-Yarıiletken kontakların arasına kaplanan ya da büyütülen ince ara yüzey tabakalar (yalıtkan, polimer, oksit vb.) hem bu iki yapıyı birbirinden ayırmakta hem de yük geçişlerinin düzenleyerek yapının elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada grafit ile grafenin Au/n-6H SiC/Au yapısının elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Fabrikasyon süreci tarafımızdan yapılmamış olup, numuneler EZGİN vd. (2022) tarafından hazırlanmıştır. Kimyasal Temizleme, Omik Kontak Oluşturma, Arayüz Malzemenin Hazırlanması ve Yarıiletken Yüzeyine Kaplanması, Schottky Kontaktların Oluşturulması başlıklarıyla özetleyebileceğimiz fabrikasyon sürecinin ayrıntıları konuyla ilgili yapılan çalışmadan takip edilebilir (Ezgin 2022).

Fabrikasyon süreci şu şekilde özetlenebilir (EZGİN vd. 2022);

Kimyasal temizleme sürecinde, alttaş olarak kullanılan n-6H SiC yarıiletken kristal 5 er dakika izopropanol, aseton ve metonal ile ultasonik banyoda temizlendi, her temizleme işlemi sonrasında deiyonize su ile yıkandı ve yüzeyden oksit tabakanın uzaklaştırılması için 1/10 oranında seyreltilmiş ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinde 15 saniye tutularak azot gazı ile kurutuldu.

Omik kontak oluşturmak için yarıiletkenin mat yüzeyi termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak saf Au (99,995%) metali ile kaplandı ve 400 °C de 3 dakika tavlandı.

Toz halinde temin edilen ara yüzey malzemeler çözelti haline getirilerek damlat kurut yöntemi ile yarıiletken malzemenin parlak yüzeyine kaplandı.

Daha sonra aynı yüzey üzerinde 1 mm çapında deliklere sahip maske yardımıyla termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak Schottky kontaktlar oluşturularak fabrikasyon süreci tamamlandı.

2.1 I-V / C-V Ölçümleri

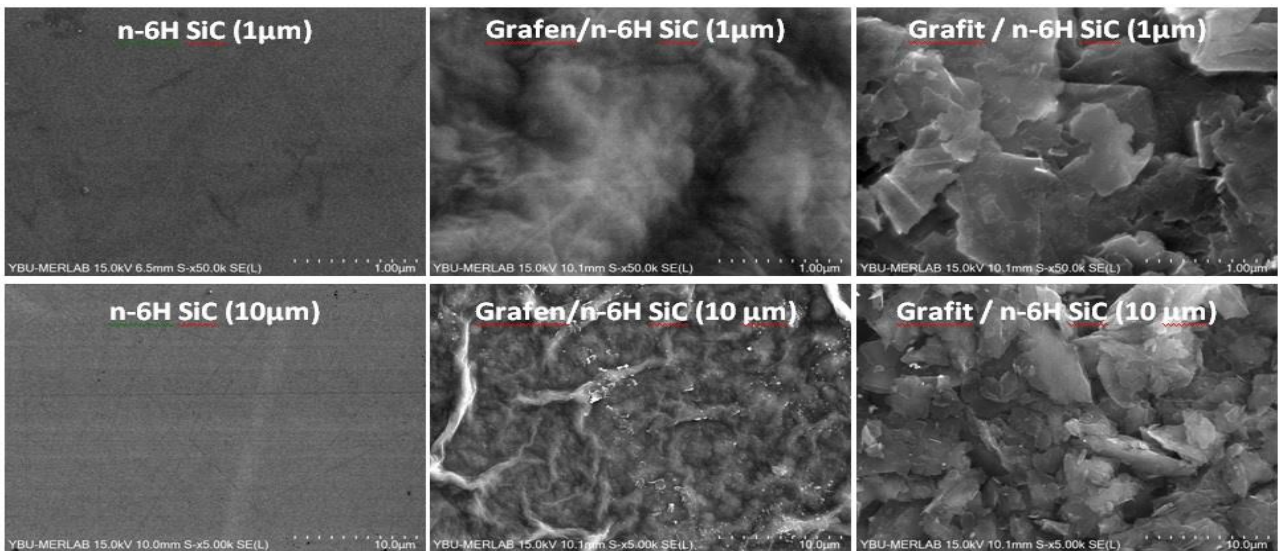
I-V ölçümleri 300 Kelvin sıcaklıkta hem karanlıkta hem de ışık altında (Abet Solar Similatör, 100mW/cm², 300-1800 nm, AM 1,5G standardı) KEITHLEY Keysight cihazı kullanılarak alındı. Karanlıkta alınan ölçüm sonuçları kısaca (k) ile ışık altında alınan ölçüm sonuçları ise kısaca (ı) ile ifade edilmiştir.

C-V ölçümleri ($1/C^2$ -V ölçümü) 300 Kelvin sıcaklıkta karanlıkta 25 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz, 400 kHz, 800 kHz frekanslarında Gamry Interface cihazı kullanılarak alındı.

2.2 Yapı Analizi

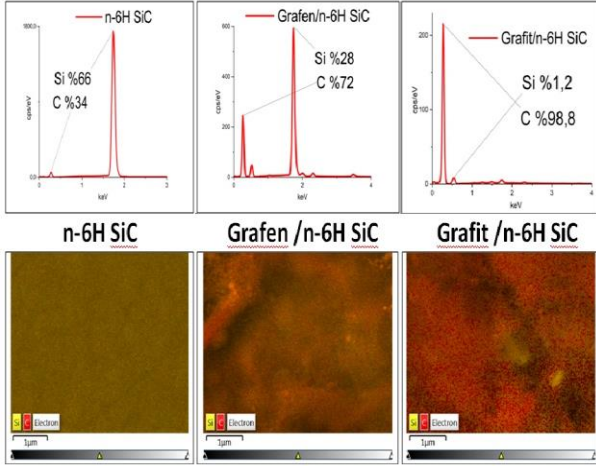
Au/n-6H-SiC/Au yapısının ve ara yüzeyine grafit ve grafen katkılı hallerinin yapısal karakterizasyonu SEM, EDS ve Raman Spektroskopisi cihazları kullanılarak belirlendi.

Şekil 1 de n-6H SiC yapısı ile grafit/grafit katkılı ara yüzeylerinin 1µm ve 10µm çözünürlüklü karakteristik SEM görüntüleri görülmektedir.



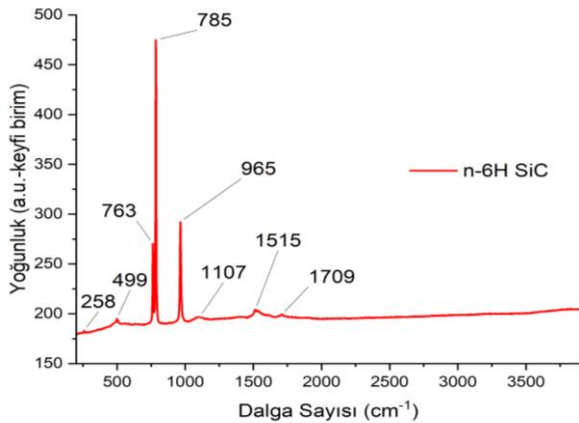
Şekil 1 n-6H SiC yapısı ve katkılı arayüzleri

SEM Analizine ek olarak EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) kullanılarak numunelerin kimyasal bileşimleri araştırıldı. Şekil 2 de numunelerin EDS spektrumları ve EDS görüntüleri görülmektedir. Numunelerdeki silisyum ve karbonun ağırlık yüzdeleri sırasıyla n-6H SiC yapısı için %66, %34, grafen/n-6H SiC yapısı için %28, %72 ve grafit/n-6H SiC için %1,2, %98,8 dir. Bu sıra ile ara yüzeydeki karbon miktarının arttığı için bu beklenen bir ölçümdür.



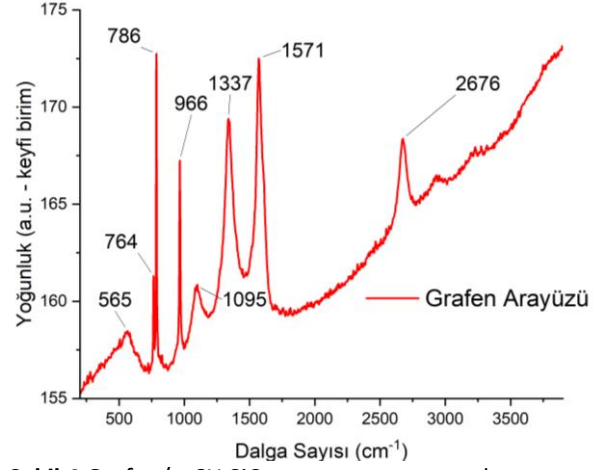
Şekil 2 n-6H SiC yapısı ve katkı arayüzleri

Numuneler aynı zamanda Raman spektrumu ile de incelendi. Raman spektrumu EDS spektrumunun aksine nitel bir analiz yöntemidir. Bir nevi sınıflandırmadır diyebiliriz. Bilinmeyen numune ile ilgili olarak elde edilen spektrum bilinen mevcut spektrumlarla karşılaştırılarak bir sonuca varılır. Şekil 3 de n-6H SiC yapısına ait Raman spektrumu görülmektedir. Bacherikov vd. (2020) nin yapmış olduğu çalışmaya benzer olarak spektrumda 258, 499, 763, 785 ve 965 cm^{-1} dalga sayılarında 6H-SiC için karakteristik pikler mevcuttur.

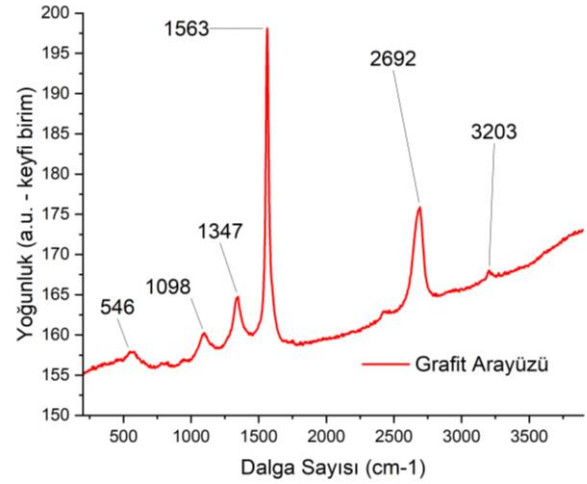


Şekil 3 n-6H SiC yapısının raman spektrumu

Şekil 4 de ara yüzeyine grafen katkılanmış n-6H SiC yapısına ait Raman spektrumu, şekil 5 de ise ara yüzeyine grafit katkılanmış n-6H SiC yapısına ait Raman spektrumu görülmektedir.



Şekil 4 Grafen/n-6H SiC yapısının raman spektrumu



Şekil 5 Grafit/n-6H SiC yapısının raman spektrumu

1300(D-piki), 1580(G-piki) ve 2700 (2D-piki) cm^{-1} dalga sayılarında görülen piklerin mevcudiyeti sentezlenen karbon filmlerde grafen ve benzeri malzemelerin oluşumunu göstermektedir. G ve 2D piklerinin şiddetlerinin oranı ise grafenin tabaka sayısı ile orantılıdır(Ayhan ve Gür 2020).

Grafen ve grafitin Raman özellikleri arasındaki fark 2D bandında görülebilir. Keskin ve simetrik bir 2D bandının varlığı, grafeni tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır(Bunch et al. 2009). Ayrıca söz konusu banda grafit için iki tepe noktasının da takılabileceğini Zhenhua vd. (2008) ve G bandının

yoğunluğunun grafenin kalınlığı arttıkça artacağını Wang vd. (2008) belirtmiştir.

3. Bulgular

Termiyonik emisyon teorisine göre akım voltaj arasındaki ilişki

$$I = I_0(e^{\frac{qV}{nKT}} - 1) \quad (1)$$

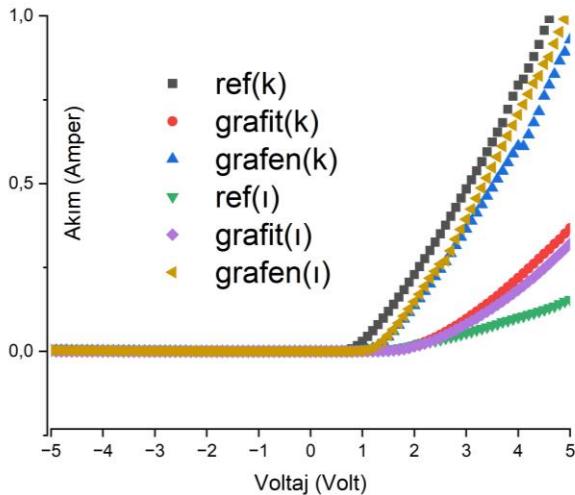
eşitliği ile verilir(Sze ve Kwok, 2007). Burada I diyot akımı (amper), V diyot uçlarına uygulanan gerilim (volt), I_0 doyma akımı-ters polarmada sızıntı akımı (amper), q elektronun yükü (coulomb), T ortam sıcaklığı (kelvin), k boltzman sabiti (joule/kevin), n idealite faktörü (biri msiz) dür.

Sızıntı akımı ise

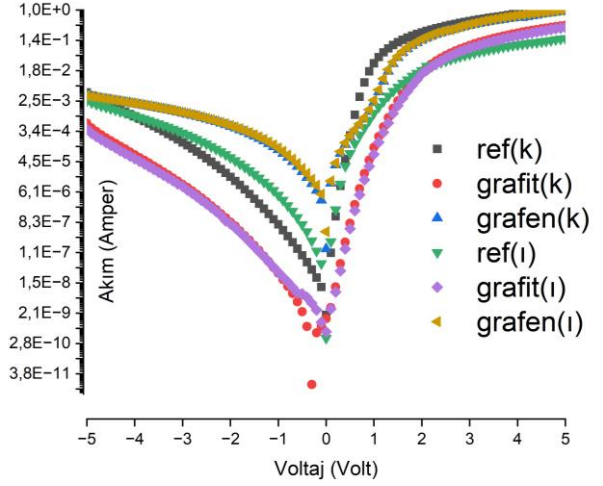
$$I_0 = AA^*T^2e^{\frac{-q\phi_{Bo}}{kT}} \quad (2)$$

eşitliği ile verilir(Sze ve Kwok, 2007). Burada ϕ_{Bo} sıfır beslemedeki schottky engel yüksekliği (eV), A yarıiletkenin alanı, A* richardson sabitidir.

Au/n-6H SiC/Au referans(ref) numunesi ve ara yüzeyde grafen ve grafit katkılı hallerinin 300 K sıcaklıkta akım/voltaj ölçümleri Keithley 2400 cihazı kullanılarak alındı. Söz konusu üç numunenin akım voltaj grafiği şekil 6'da ve sonuçları daha anlamlı görebilmek için logaritmik gösterimi şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 6 Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katkılı hallerinin akım voltaj grafiği



Şekil 7 Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katkılı hallerinin ln(I)-V grafiği

Referans numunenin karanlıkta ve ışık altında göstermiş olduğu karakteristik davranış ile katkı hallerinin göstermiş olduğu davranışa dikkat edelim. Grafit ve grafen katkılanan numuneyi ışık altında ve karanlıkta daha kararlı/değişmez/stabil hale getirmiştir.

3.1. Akım – Voltaj Ölçümlerinden Hesaplanan Parametreler

Numunelerin ölçülen akım-voltaj (I-V) değerleri kullanılarak her bir numune için sızıntı akımı (I_0), engel yüksekliği (ϕ_{Bo}), idealite sabiti (n) ve doğrultma oranı(DO) temel parametreleri hesaplanmıştır.

Bu parametreleri hesaplamak için eşitlik 1'in her iki tarafının ln'ini alınır;

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{qV}{nKT} \quad (3)$$

elde edilir. Bu eşitliğin V ye göre türevi alınır;

$$\frac{d \ln I}{dV} = \frac{q}{n * k * T} = \tan \theta \quad (4)$$

elde edilir. Bunu 3 numaralı eşitlikte yerine konulursa;

$$\ln I = \ln I_0 + \tan \theta * V \quad (5)$$

elde edilir. Bu eşitliğin ($Y = Y_0 + mX$) gibi bir doğru denklemine benzediğine dikkat ediniz. lnI-V

grafitin eğiminden $\tan\theta$ hesaplanır. Eşitlik 4 den idealite faktörü şu şekilde elde edilebilir;

$$n = \frac{q}{k*T*\tan\theta} \quad (6)$$

3 numaralı eşitlikte $V=0$ değeri için şekil 7 de doğrunun akım eksenini kestiği noktadan I_0 elde edilebilir.

$$I_0 = e^{(lnI)} \quad (7)$$

Artık sızıntı akımı bilindiğine göre eşitlik 2'den engel yüksekliği hesaplanabilir. Buradan ϕ_{Bo} çekilecek olursa;

$$\phi_{Bo} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA*T^2}{I_0}\right) \quad (8)$$

olarak hesaplanır.

Sabit gerilim altında düz beslem akımı I_d , ters beslem akımı I_t olmak üzere, doğrultma oranı (DO) düz ve ters belsem için aynı voltaj değerlerinde;

$$DO = \frac{I_d}{I_t} \quad (9)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır.

Yukarıda özetlenen matematiksel işlemler sonucu hesaplanan temel parametreler aşağıda özetlenmiştir.

Çizelge 1. Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katlılı hallerinin 300K sıcaklıkta karanlıkta ve ışık altındaki I-V ölçümlerinden hesaplanan elektriksel parametreleri

YAPI	I_0 Sızıntı Akımı (Amper)	n İdealite Sabiti (birimsiz)	ϕ_{Bo} engel yüksekliği (eV)	DO Doğrultma Oranı (birimsiz)
Ref(k)	2,86E-08	2,14	0,75	240
Grafit(k)	7,99E-10	2,82	0,84	642
Grafen(k)	8,13E-06	5,80	0,60	266
Ref(i)	1,26E-07	3,03	0,71	61
Grafit(i)	5,93E-10	2,87	0,85	822
Grafen(i)	9,47E-06	5,89	0,60	289

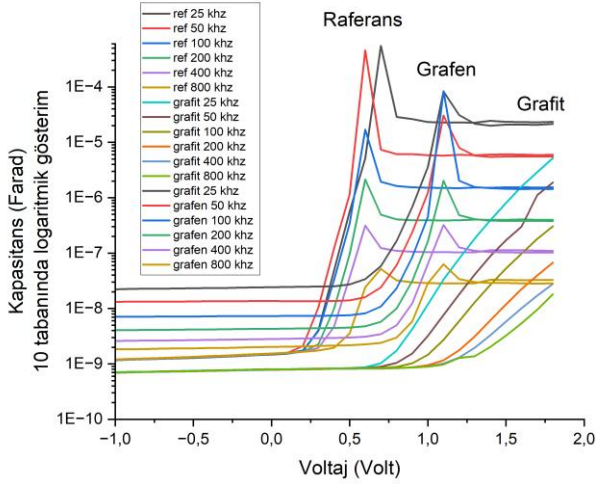
Grafit katlılı Au/n-6H SiC/Au yapısının diğer yapılar göre sızıntı akımının daha az olduğu, doğrultma oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ara yüzeye grafit katkılamanın bu açıdan elektriksel parametreler üzerinde olumlu etki yaptığı söylenebilir.

Doğrultma oranı üzerinde grafitin grafenden daha iyi sonuç vermesi daha az sızıntı akımı dolayısıyla olabilir. Bunun nedeni, grafitin, grafenden daha az arayüzey durum yoğunluğuna sahip olması olabilir. Grafen, tek bir karbon atomunun bir tabaka halinde diziliminden oluşur. Grafen tabakalarının yüzeyi, kirleticiler ve kusurlar bakımından grafitte oranla daha zengin olabilir. Bu kirleticiler ve kusurlar, arayüzey durumlarının oluşumuna neden olabilir. Arayüzey durumları, elektronların yarıiletken metale veya metalden yarıiletkenine geçişine izin verir. Bu nedenle, grafen Schottky diyotlarda, sızıntı akımının artmasına dolayısıyla grafitin daha iyi bir doğrultma göstermesine neden olmuş olabilir. Numunenin fabrikasyon sürecinde daha saf ve kirlilikten uzak bir grafen kullanmanın grafitten daha iyi sonuç vermesi beklenebilir.

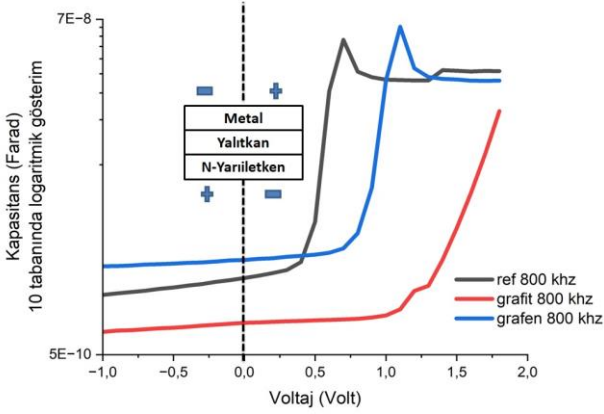
3.2. Kapasitans – Voltaj Ölçümlerinden Hesaplanan Parametreler

Söz konusu üç yapının $1/C^2 - V$ ölçümleri 300K sıcaklıkta, karanlık ortamda, 25 kHz, 50 kHz, 100kHz, 200 kHz, 400kHz ve 800kHz frekanslarında yapılmıştır. Alınan ölçümlerden her bir voltaj değeri için kapasitans değerleri hesaplandı ve C-V grafikleri elde edildi. Ölçüm sonuçlarından her üç yapının da kapasitansının frekansın azalması ile arttığı görülmüştür. Kapasitansın düşük frekanslarda artması, arayüzey durumları ile ilişkilendirilebilir. Düşük frekanslarda arayüz durumları alternatif akım sinyalini takip edebilir(Kumar *et al.* 2009).

Au/n-6H SiC/Au yapısını referans malzeme olarak adlandıracak olursak, referans malzemenin ve ara yüzeyine grafit ve grafen katlılı hallerinin 25 kHz, 50 kHz, 100kHz, 200 kHz, 400kHz ve 800kHz frekansları için C-V grafiği Şekil 8 de, sonucu daha sade görebilmek için 800 khz frekansı için C-V grafiği Şekil 9 da gösterilmiştir. 800 kHz frekansını seçme amacımız ara yüzey durumlarından kaynaklanan etkilenmeleri en aza indirilmektir.



Şekil 8 Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katkılı hallerinin değişen frekanslarda C-V grafiği



Şekil 9 Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katkılı hallerinin 800 kHz frekansında C-V grafiği

C-V ölçümlerinden temel parametreler hesaplanırken seçilen potansiyel aralığı önemlidir. C-V ölçümlerinden bir bakıma DC uygulama gerilimi altında arayüzey faz kayması ölçülür. Bu yüzden kapasite ölçümü yarıiletkenin tüketim bölgesindeki yük dağılımları ile ilgilidir (Aydoğan 2015).

Tüketim (Depletion) bölgesi, yarıiletkenin metalle temas ettiği bölgedeki iletkenlik tabakasının yok olduğu bölgedir. Terslenim (İnversiyon) bölgesinde ise yarıiletkenin metalle temas ettiği bölgedeki iletkenlik tabakası varlığını sürdürür. Tüketim (Depletion) bölgesinde Schottky diyotunun kapasitesinin, metal ve yarı iletken arasındaki potansiyel engele bağlı olarak doğru bir şekilde hesaplanabilmesi açısından daha sağlıklı olduğu düşünölmektedir. Terslenim (İnversiyon) ve yığılma (accumulation) bölgelerinde ise metal ve yarı iletken arasındaki potansiyel engele ek olarak,

serbest yük taşıyıcılarının yoğunluğu da söz konusudur. Bu nedenle, Schottky diyotların kapasitesini doğru bir şekilde hesaplamak için depletion bölgesindeki hesaplamalar tercih edilmiştir.

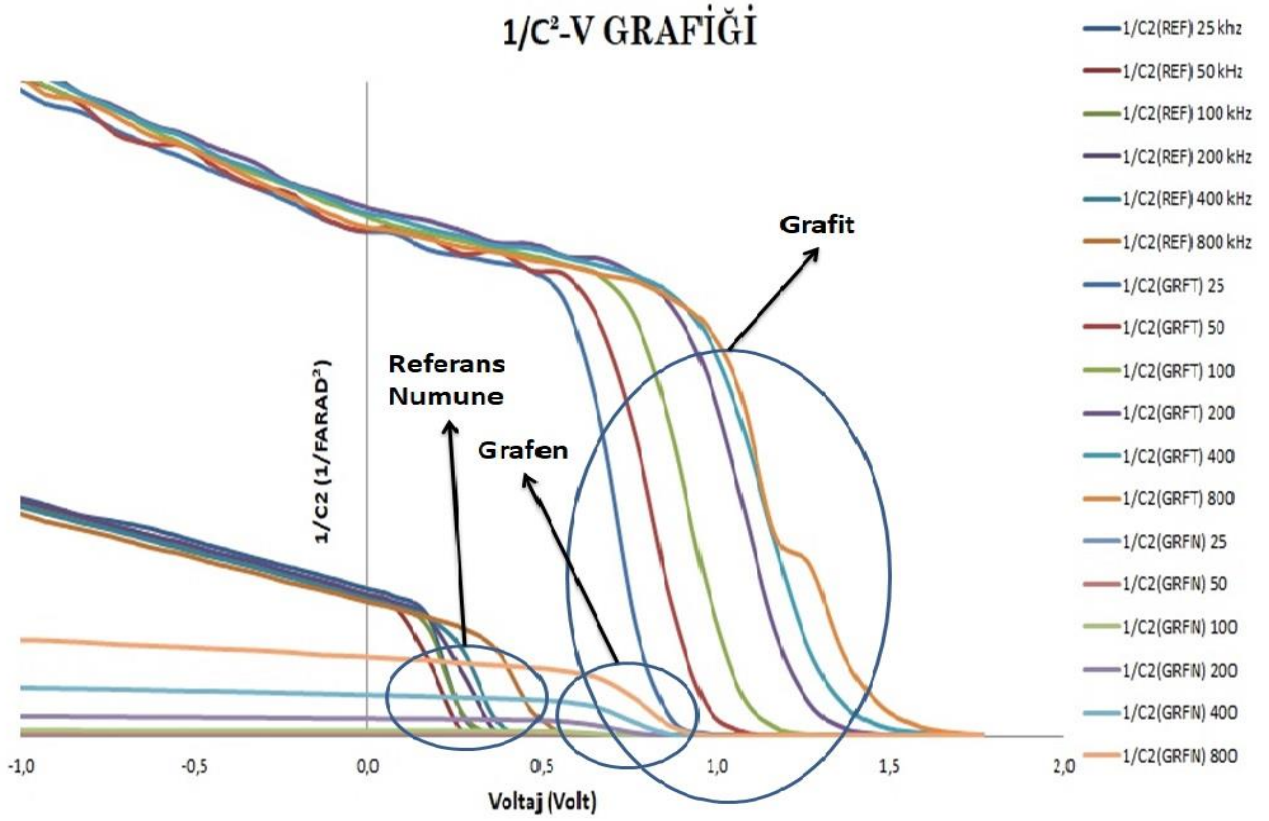
Konuyla ilgili olarak yapılan çalışmalara bakıldığında tüketim (depletion) bölgesinin bazen ters belsem, bazen düz belsem, bazen ise her iki bölgeyi de kapsayabildiği görölmüştür. Düz belsem bölgesinde yapılan hesaplamalar olduğu gibi (Sönmezoğlu ve Akın, 2011), tüketim (depletion) bölgesinin düz belsem bölgesinde olmasına rağmen hesaplamaların ters belsem bölgesinde yapıldığı çalışmalarda mevcuttur.

Yapılan hesaplamalarda ters ve düz belsem bölgelerinden ziyade (Aydoğan 2015)'ın da belirttiği gibi tüketim bölgesi dikkate alınmış ve Şekil-8 deki C-V grafiğinde tüketim (depletion) bölgesinin bulunduğu voltaj aralığında hesaplamalar yapılmıştır.

Metal, yalıtkan, yarıiletken yapısında kullanmış olduğumuz yarıiletken yapmış olduğumuz çalışmada olduğu gibi n tipi ise metale uyguladığımız voltaja göre terslenim (inversion) bölgesi şekil 8 ve 9 da göröldüğu gibi solda, biriktirme (accumulation) bölgesi sağda, yarıiletken p tipi ise bunun tam tersi olacaktır. Her iki durumda da tüketim (depletion) bölgesi ortadadır.

$1/C_2 - V$ grafiğindeki linear bölgenin eğim ve kesme noktasından aşığıda hesaplaması yapılan bazı temel parametreler hesaplandı.

Şekil 9 daki CV grafiğinin $1/C_2 - V$ grafiği şekil 10 da gösterilmiştir. Şekil 10 daki grafikte gösterilen linear bölgelerin eğim ve kesme noktasından yarıiletkenin kesme gerilimi (V_0 -Volt), difüzyon potansiyeli (V_d -volt), verici/serbest taşıyıcı konsantrasyonu (N_d -1/cm³), doğrultucu kontağın engel/bariyer yüksekliği (ϕ_B -volt), fermi enerjisi (E_f -eV), Tüketim Tabakasının Genişliği (W_d -cm) gibi parametreleri hesaplandı.



Şekil 10 Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen katkılı hallerinin değişik frekanslarda $1/C^2 - V$ grafiği

C kapasitans(farad), ϵ dielektrik sabiti (birimsiz), ϵ_0 dielektrik sabiti (farad/m), A yüzey alanı (m^2), d yüzeyler arası mesafe (m) olmak üzere $C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d}$ eşitliğinde A ve d sabit olduğu için kapasitanstaki değişimin dielektrik sabitinden kaynaklandığı açıktır. Arayüzeye yapılan katkılama dielektrik sabitini etkilemektedir.

A yüzey alanı, ϵ_s n-6H-SiC yarıiletken kristalinin geçirgenliği, N_d verici/serbest taşıyıcı konsantrasyonu, V_R geri beslem gerilimi, V_0 kesme gerilimi olmak üzere $1/C^2 - V$ eğrisinin potansiyel eksenini kestiği noktadan V_0 kesme gerilimi bulunur.

$$V_d = V_0 + \frac{k^*T}{q} \quad (10)$$

eşitliliğinden faydalanılarak V_d (difüzyon potansiyeli) bulunur.

Schottky diyotlarında tüketim tabakası kapasitansı aşağıdaki gibidir (Rhoderick and Williams, 1988):

$$C^{-2} = \frac{2(V_0 + V_R)}{q\epsilon_s A^2 N_d} \quad (11)$$

Eşitlik 11 den faydalanılarak her iki tarafın potansiyele göre türevi alınacak olursa;

$$N_d = \frac{2}{q\epsilon_s A^2 \left(\frac{\partial C^{-2}}{\partial V}\right)} \quad (12)$$

verici konsantrasyonu hesaplanabilir. Eşitlik 12 de parantez içerisindeki ifade $1/C^2 - V$ eğrisinin eğimidir. (eğim = $\frac{\partial C^{-2}}{\partial V}$)

Fermi seviyesi ve iletkenlik bandının minimumu arasındaki potansiyel farkı;

$$V_n = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (13)$$

Bariyer yüksekliği;

$$\Phi_{B_0}(C - V) = V_0 + V_n \quad (14)$$

Tüketim tabakasının genişliği ise,

$$W_d = \sqrt{\frac{2e_s(V_0 + V_R)}{qN_d}} \quad (15)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilir(Ezgin 2022).

N_c ifadesi iletkenlik bandındaki etkin durum yoğunluğudur. V_n ifadesinin q yükü ile çarpımından fermi enerji seviyesi bulunur.

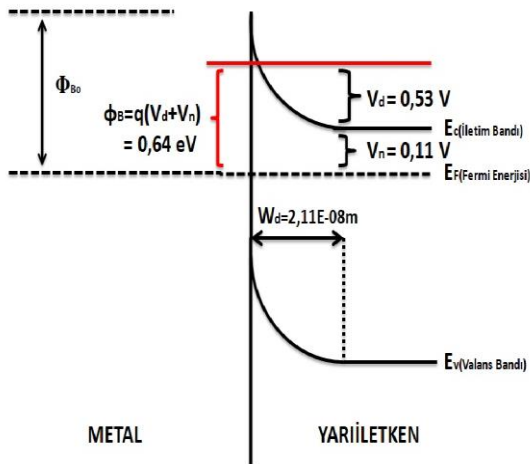
Her üç yapının C-V ölçümleri kullanılarak hesaplanan temel parametreler Çizelge 2’de

gösterilmiştir. Çizelgede Au/n-6H SiC/Au yapısı için referans, Grafit katkılı Au/n-6H SiC/Au yapısı için Grafit, Grafit katkılı Au/n-6H SiC/Au yapısı için grafit ifadesi kullanılmıştır.

Çizelge2. Au/n-6H SiC/Au yapısının ve grafit/grafen arayüzlü durumlarının 300 K sıcaklıkta C-V ölçümlerinden hesaplanan parametreleri

	Yapı	25 kHz	50 kHz	100 kHz	200 kHz	400 kHz	800 kHz
V_0 (V)	Referans	0,30	0,25	0,27	0,35	0,45	0,45
	Grafen	0,80	0,50	0,71	0,50	1,00	1,00
	Grafit	1,00	1,00	1,25	1,33	1,33	1,50
V_d (V)	Referans	0,33	0,28	0,29	0,38	0,48	0,48
	Grafen	0,83	0,53	0,74	0,53	1,03	1,03
	Grafit	1,03	1,03	1,28	1,36	1,36	1,53
N_d (cm^{-3})	Referans	7,94E+16	1,19E+17	7,94E+16	1,19E+17	1,19E+17	1,19E+17
	Grafen	4,77E+19	1,19E+19	3,40E+18	1,19E+18	5,96E+17	3,40E+17
	Grafit	5,96E+16	5,96E+16	5,96E+16	7,94E+16	7,94E+16	1,19E+17
Φ_B (eV)	Referans	0,51	0,45	0,47	0,55	0,65	0,65
	Grafen	0,84	0,58	0,82	0,64	1,16	1,17
	Grafit	1,22	1,22	1,47	1,54	1,54	1,70
W_d (cm)	Referans	6,33E-06	4,72E-06	5,97E-06	5,58E-06	6,33E-06	6,33E-06
	Grafen	4,22E-07	6,67E-07	1,49E-06	2,11E-06	4,22E-06	5,58E-06
	Grafit	1,33E-05	1,33E-05	1,49E-05	1,33E-05	1,33E-05	1,16E-05
E_f (eV)	Referans	0,18	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
	Grafen	0,02	0,05	0,08	0,11	0,13	0,14
	Grafit	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17

CV ölçümlerden hesapladığımız değerleri daha anlamlı görebilmek için arayüzüne grafit katkılanmış Au/n-6H SiC/Au yapısının 200 kHz frekansı için potansiyel enerji diyagramı şekil-11 de gösterilmiştir.



Şekil 11 Arayüzüne grafit katkılanmış Au/n-6H SiC/Au yapısının 200 kHz frekansı için potansiyel enerji diyagramı

4. Tartışma ve Sonuç

Referans numune için 300 K’de I-V ölçümlerinden hesaplanan sonuçlar daha önce yapılan çalışmalara (Kaya vd. 2015) (Güzel vd. 2018) yakındır. İhmal edilebilir fark fabrikasyon sürecinden, temizlik aşamasından ve ölçüm hassaslığından kaynaklanıyor olabilir. Ara yüzey durumları bariyer yüksekliğinde homojensizliğe neden olmaktadır. Elektronlar düşük bariyer yüksekliğinin olduğu bölgeleri tercih ederler.

Çizelge 3. Au/n-6H SiC/Au yapısının 300K sıcaklıkta karanlıkta I-V ölçümlerinden hesaplanan elektriksel parametreleri

	I_0 Sızıntı Akımı (Amper)	n İdealite Sabiti (birimsiz)	Φ_{B0} engel yüksekliği (eV)
Yaptığımız Çalışma	2,86E-08	2,14	0,75
Kaya vd. 2015	1,95E-08	1,91	0,76
Güzel vd. 2018	3,66E-07	2,1	0,68

Her üç numune için C-V ölçümlerinden elde edilen bariyer yüksekliklerinin frekansa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Çoğunlukla, hesaplanan bariyer yüksekliği değerleri frekans ile doğru orantılı olup, I-V ölçümlerinden elde edilen değerden büyük olduğu görülmüştür.

Yaptığımız çalışmada referans numuneye grafen katkılamanın dielektrik özelliklerine katkı sağlamakla birlikte idealite sabitini ve kaçak akımı arttırdığı gözlenmiştir. Benzer bir çalışmada (Tataroğlu et al. 2021) Au/n-Si referans yapısı için grafen katkılamanın idealite sabitini 3,32 den 6,04'e çıkarttığı hesaplanmıştır. Bu çalışmada Au/n-6H SiC referans yapısı ve ara yüzeyine grafen katkılı durumu için idealite sabitini sırasıyla 2,14 ve 5,80 olarak hesaplanmıştır.

Au/n-6H SiC referans yapısına grafit katkılamanın ise yapının elektriksel özelliklerini ciddi miktarda iyileştirdiği Çizelge 1 den görülmektedir. Benzer bir çalışmada (Demirezen et al. 2022) Au/n-Si referans yapısı için grafit katkılamanın yüksek performans özelliklerine sahip arayüz katmanı olarak başarıyla kullanılabileceğini belirtilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda yarıiletken cihazların dielektrik özelliklerini iyileştirme noktasında grafenin, elektriksel özelliklerini iyileştirme noktasında grafitin dikkate alınabileceği / değerlendirilebileceği / üzerinde çalışılabileceği sonucuna varılmıştır.

Numunelerin I-V ölçümlerinden grafit ve grafen katkılamanın yapıyı karanlık ve ışık altında daha kararlı/benzer/stabil hale getirdiği görülmektedir. Referans numuneye yapılan katkılama I-V ölçümlerinden görüleceği üzere tetikleme voltajını bir miktar arttırsa da numuneleri sızıntı akımı ve doğrultma oranları üzerinden değerlendirildiğinde grafit katkılamanın hem ışık altında hem de karanlıkta sızıntı akımını azalttığı, doğrultma oranını arttırdığı görülmüştür. Aslında bir numunenin/yapının hangisinin daha iyi olduğu onun kullanış amacına bağlıdır. Bu nedenle referans yapının ara yüzeyine katkılanan grafen ve grafitin temel parametrelerine olan etkisi ihtiyaç duyulan malzemenin kullanış amacına uygun olarak değerlendirilmelidir.

Teşekkür

I-V / C-V ölçümleri-hesaplamaları konusunda tecrübesinden faydalandığımız Prof Dr. Abdullah YILDIZ'a, Prof Dr. Muharrem GÖKÇEN'e ve Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÖZEL'e, SEM/EDS ve Raman ölçümlerinde yardımını esirgemeyen Öğretim Görevlisi Dr. Abdullah ATILGAN 'a teşekkür ederim.

Numunelerin fabrikasyonu için (benzer bir doktora çalışmasını MWCNT'ler ile yapan) Dr. Hüseyin EZGİN, Prof. Dr. Metin ÖZER ve diğer emeği geçenlere teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Aydoğan Ş., 2015. Katıhal Elektronik, Ankara. 105-114, 50.
- Ayhan M.E., Gür B., 2020. Yüzeyi kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle grafen kaplanmış gümüş yüzeyin yansıtma ve ıslatabilme özelliklerinin incelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **10(1)**, 141-148. <https://doi.org/10.21597/jist.665111>
- Bacherikov Y.Y., Goroneskul v.Y., Gudymenko O.Y., Kladko V.P., Kolomys O.F., Krishchenko I.M., Okhrimenko O.B., Strelchuk V.V., 2020. Influence of microwave radiation on relaxation processes in silicon carbide. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. **23(2)**, 175-179. <https://doi.org/10.15407/spqeo23.02.175>
- Bunch J.S., Zande A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L., 2007. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, **315**, 490-493. <https://doi.org/10.1126/science.1136836>
- Demirezen S., Altındal Ş., Kalandaragh Y.A., Akbaş A.M., 2022. A comparison of Au/n-Si Schottky diodes (SDs) with/without a nanographite (NG) interfacial layer by considering interlayer, surface states (Nss) and series resistance (Rs) effects. *Physica Scripta*, **97**, 5. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac645f>
- Ezgin H., Demir E., Acar S., Özer M., 2022. Investigation of temperature-dependent electrical parameters in a Schottky barrier diode with multi-walled carbon nanotube (MWCNT) interface. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **147**, 2-3. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106672>

Ezgin H., 2022. n-6H-SiC Yarıiletken tabanlı çok duvarlı karbon nanotüp arayüzlü schottky diyot üretimi ve karakteristiklerinin belirlenmesi (Doktora), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Haziran, 77.

Güzel T., Bilgili A.K. and Özer M., 2018. Investigation of inhomogeneous barrier height for Au/n-type 6H-SiC Schottky diodes in a wide temperature range. *Superlattices and Microstructures*, **124**, 30-40. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.10.004>

Kaya A., Sevgili Ö., Altındal S. and Öztürk M.K., 2015. Current-conduction mechanism in Au/n-4H-SiC Schottky barrier diodes. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **15**, 56-65.

Kumar A.A., Rao L.D., Reddy V.R., Choi C.J., 2013. Analysis of electrical characteristics of Er/p-InP Schottky diode at high temperature range. *Current Applied Physics*, **13(6)**, 975-980. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.01.046>

Rhoderick E. H. and Williams, R. H., 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford: Clarendon Press.

Sönmezoğlu S., Akın S. 2011. Kapasitans-Voltaj (C-V) Yöntemiyle Sb Katkılı TiO₂ / n-Si MIS Yapının Seri Direnç Parametresinin Hesaplanması, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, **011101** (1-8)

Sze S.M., Kwok K.N., 2007. Physics of Semiconductor Devices, 3rd, ed John Wiley & Sons, New Jersey. 154-158.

Tataroğlu A., Altındal Ş. and Kalandaragh Y.A., 2021. Electrical characterization of Au/n-Si (MS) diode with and without graphene-polyvinylpyrrolidone (Gr-PVP) interface layer. *J Mater Sci: Mater Electron*, **32**, 3451–3459.

Torğut G., Gürler N., 2021. Grafen Katkılı Nişasta Filmlerinin Dielektrik Özelliklerinin Geniş Frekans Aralığında İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **11(2)**, 1393-1401. <https://doi.org/10.21597/jist.830255>

Wang Y.Y., Ni Z.H., Shen Z.X., Wang H.M., Wu Y.H., 2008. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 043121. <https://doi.org/10.1063/1.2838745>

Zhenhua N., Yingying W., Ting Y., Zexiang S., 2008. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene. *Nano Res.* **1**, 273-291 <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>

NUMEXO2 Dijital Elektronik ile NaI(Tl) Dedektörü İçin Enerji Çözünürlüğü Performans Araştırması

Vakkas BOZKURT¹

¹Niğde Ömerhalisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Niğde, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: vakkasbozkurt@ohu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4651-0447>

Geliş Tarihi: 20 Haziran 2023 Kabul Tarihi: 15 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Enerji Çözünürlüğü;
NaI(Tl); Dijital
Elektronik; Gama
Spektroskopisi

Dedektör sistemleri ile birlikte kullanılan elektronik sistemler, dedektör yapısı ve kullanılan dedektör malzemeleri enerji çözünürlüğü üzerinde etki eden parametrelerdir. Bu çalışmada, deneysel ve uygulamalı nükleer çalışmalarda en çok tercih edilen dedektör sistemi olan Talyum katkılı NaI(Tl) sintilasyon dedektör sisteminin enerji çözünürlüğü performans incelemesi yapılmıştır. Bu çalışmada, yeni geliştirilen 50kHz sayım sayısı limitine sahip olan NUMEXO2 dijital elektronik sistem ile birleştirilen geleneksel NaI(Tl) dedektör sistemi kullanılarak veri alımı yapıldı. Bu çalışmadaki veriler Fransa'daki GANIL araştırma merkezinde gerçekleştirilen deney sonucundan alınıp analizi yapılmıştır. Deneyde kullanılan ⁶⁰Co radyoaktif kaynağın 1173.2 keV ve 1332.5 keV gama enerji pikleri için NaI(Tl) fosfor sandviç dedektörün her bir kristalinden elde edilen spektrum, her bir referans enerji pikinin tam genişlik yarı yükseklik-FWHM (Full Width Half Maximum) değerlerini elde etmek için uygun hale getirildi ve her bir NaI(Tl) fosfor sandviç dedektörün enerji çözünürlüğü performans incelemesi yapılmıştır.

Energy Resolution Performance Research for NaI(Tl) Detector with NUMEXO2 Digital Electronic

Abstract

Keywords

Energy Resolution;
NaI(Tl); Digital
Electronics; Gamma
Spectroscopy

The electronic systems used with the detector systems, the detector structure and the detector materials used are the parameters that affect the energy resolution. In this study, the energy resolution performance analysis of the Thallium doped NaI(Tl) scintillation detector system which has been the most preferable detectors system in experimental and applied nuclear studies. In this study, data acquisition was performed using the traditional NaI(Tl) detector system combined with the newly developed digital electronics NUMEXO2, which has a counting rate limit of 50kHz. The data in this study were taken from the experiment conducted at the GANIL research center in France and analyzed. 1173.2 keV and 1332.5 keV gamma energy peaks of the ⁶⁰Co radioactive source used for the experiment and spectrum obtained for each crystal of NaI(Tl) phoswich detector. Each spectrum of these reference energy peaks were fitted in order to obtain the full width of half-heights-FWHM (Full Width Half Maximum) to find out the energy resolution performance of each NaI(Tl) phoswich detector.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Gama ışınları ve radyasyon elektro-manyetik spektrumun yüksek enerjili ve kısa dalga boyuna sahip bölgesinde yer alan gözle görülemeyen, yüksüz elektromanyetik enerji olarak tanımlanır (Krane, 1988). Gama ışınları nükleer fizik araştırmalarında önemli bir yere sahiptir. Bunun en

önemli nedeni çekirdeğin yapısının araştırılmasında büyük rol oynamasıdır. Radyoaktivite, kararsız olan nükleer çekirdeklerin parçacık yayınlamaya başlama çabaları ya da ışın yayarak daha kararlı durumlara dönüşmesi olayıdır. Yayımlanan bu enerji radyasyon olarak nitelendirilir (Jenkins et al. 2006). Radyasyon ölçümünde kullanılan dedektörün (algılayıcı) önemi, disiplinler arası yapılan

çalışmalarda ve özellikle nükleer deneysel fizik çalışmalarında gerçekleştirilen spektroskopik ölçümlerde oldukça fazla görülmektedir. Yapılan bir deney sonucunda elde edilen veriler için spektroskopik (parçacıkların takip edilmesi–iz yöntemi, saçılma açılarının belirlenmesi, parçacık enerji ölçümü, uçuş zamanı gibi) ölçümler yapılırken, dedektör sistemlerinden birçok parametrenin incelenmesi önem arz etmektedir. Özellikle dedektör sistemlerinin enerji çözünürlüğü, zaman çözünürlüğü ve dedektör veriminin en önemli parametreleri olduğu bilinmektedir (Arıcı, 2012).

Radyasyon ölçümü ve nükleer yapı fiziği çalışmalarında gaz dolu dedektörler, yarı-iletken dedektörler, nötron dedektörleri ve sintilasyon dedektörleri gibi farklı malzeme kullanımı ile dedektör sistemleri oluşturulmaktadır. Gama ışınlarının ve X-ışınlarının algılanması çalışmalarında en çok tercih edilen yöntemlerden birisi sintilasyon dedektör sistemleridir. Fotoçoğaltıcı tüpün (PMT) geliştirilmesi ile beraber dedektör sistemlerinde kullanılan NaI(Tl) sintilasyon dedektörü önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Weber, 2002; Hofstadter 1948). Talyum katkılı NaI(Tl) en çok tercih edilen sintilasyon malzemesi sınıfında yer almakta ve birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Diğer sintilatör malzemeler ile kıyaslandığında, özellikle farklı boyutta kristal üretimi potansiyeli ve diğer sintilasyon malzemelerine göre daha uygun maliyette olması NaI(Tl) kristalinin tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu sistem temel olarak sintilatör olarak kullanılan bir malzeme ve bu sintilatörün bir foto çoğaltıcı tüp (sintilatörde üretilen ışık miktarının yükseltilmesi için) ile birleştirilmesi ve elektrik sinyallerine dönüştürülmesi ve kullanılan elektronik yükselteçler yardımıyla çıkış sinyallerinin görünebilir ve analiz edilebilir hale getirilmesine göre dizayn edilmiştir.

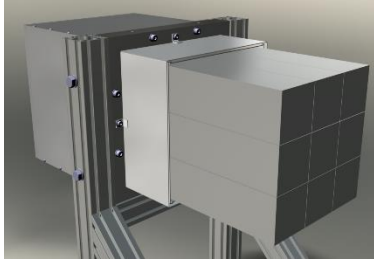
2. Materyal ve Metot

Radyasyon dedektörlerinin kullanımında ve geliştirilmesinde temel amaçlardan birisi radyasyon enerji seviyelerini ve dağılımlarını ölçmektir.

Radyasyon spektroskopisinde kullanılan dedektörlerin en önemli özelliklerinden biri enerji çözünürlükleridir ve özellikle tek enerjili gama ışınlarının incelenebilmesi ve bu enerjiye yakın enerji değerine sahip olan diğer gama ışınlarının ayırımının iyi olmasıdır. Buna dedektörün enerji çözünürlüğü denir. Gama ışınları, sintilatör içerisinde talyum katkılı NaI kristali ile etkileştiğinde üç farklı işlem meydana gelebilmektedir. Gama ışını, Compton saçılmasına uğrayabilir veya elektron-pozitron çifti üretebilir veya gama ışını kristal etkileşiminin bir fotoelektron yayılımı meydana getirebilir. Enerji çözünürlüğünü ifade etmek için deney süresince alınan verinin ROOT ve C++ programları kullanarak spektrum haline dönüştürülerek dedektörün enerji çözünürlük oranı elde edilmektedir. Bir dedektör sisteminin enerji çözünürlüğü iyi olursa, birbirine yakın enerji değerine sahip diğer gama ışınlarının da gözlenebilmesi sağlanır ve böylece yapılan analizlerin hassasiyeti de artar.

Yaptığımız bu çalışmada, nükleer fizik deneysel çalışmalarında (X-ışını ve gama-ışını spektroskopisi analizi) ve diğer uygulamalı alanlarda özellikle medikal görüntüleme sistemleri olarak bilinen (PET-Positron Emission Tomography, CT-Computed Tomography ve Güvenlik-Kargo, bagaj taramaları) kullanılan NaI(Tl) sintilatör dedektörünün dijital elektronik NUMEXO2 ile birlikte kalibrasyon işlemlerinde sıklıkla kullanılan yarı ömrü 1925.5 gün olan ⁶⁰Co radyoaktif kaynak kullanılarak elde edilen verilerden bu radyoaktif kaynağa ait iki referans enerjiyi temsil eden sinyallere bakarak, dedektör sisteminin enerji çözünürlüğü performansı incelenmiştir. Bilindiği üzere kobalt, nikel elementine bozunduğu zaman iki farklı enerjide gama ışını yaymaktadır (1173.2 keV ve 1332.5 keV).

Bu çalışmada, yeni geliştirilen NUMEXO2 dijital elektroniği fosfor sandviç şeklinde ve dokuz kristalin kombinasyonu (Şekil-1) şeklinde oluşturulan NaI(Tl) dedektörleriyle birlikte ilk kez kullanıldı. Bu çalışma ile NaI(Tl) sintilasyon dedektörlerinin NUMEXO2 dijital elektronik kullanılarak enerji çözünürlüğü değerleri ilk kez elde edildi.



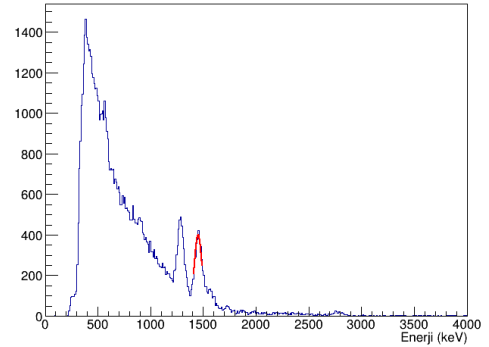
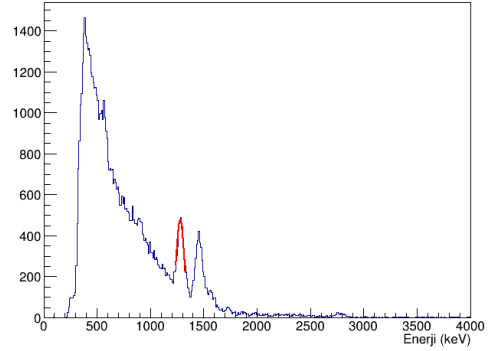
Şekil 1. Dokuz fosfor sandviç detektörden oluşan dedektör kümesi.

NaI(Tl) dedektörünün dijital elektronik NUMEXO2 ile birlikte kullanımı Fransa, GANIL'de kullanılan deney düzeneği ile birlikte kullanılmıştır. NUMEXO2 dijital elektronik ünitesi ^{60}Co radyoaktif kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen veriler Niğde'ye getirilerek Nükleer Veri Analiz Laboratuvarında analiz edildi. Aynı zaman da NUMEXO2 dijital elektroniğin 16 kanal giriş/çıkışlı ve 14 bitlik veriyi 200 Msps alabilme yeteneğine sahip olup EXOGAM2, DIAMANT ve NEDA dedektörleri içinde kullanılmaktadır (Egea *et al.* 2015; De France, 2014).

3. Bulgular

NUMEXO2 dijital elektronik üniteyle ^{60}Co radyoaktif kaynağının 1173 keV ve 1332 keV enerjili piklerinin enerji çözünürlükleri NaI(Tl) dedektörü için elde edildi. Gama ışınlarının dedektör üzerinde oluşturduğu tepkiyi, üretilen diferansiyel sinyal yüksekliği dağılımı incelenerek analizleri yapıldı. Enerji çözünürlüklerini elde etmek için oluşturulan enerji piklerine Gauss fonksiyonu uygulanarak fit işlemi yapıldı. ^{60}Co radyoaktif kaynağının 1173 keV ve 1332 keV enerjili pikleri için gerçekleştirilen fit etme işlemi ile ilgili örnek spektrumlar sırasıyla aşağıda Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekillerin sol tarafındaki büyük arka fon (Background) Compton ve diğer saçılma kaynaklıdır.

Dokuz kristalden oluşan fosfor sandviç dedektör sisteminin her bir kristali için aynı işlemler yapıldı ve elde edilen enerji çözünürlükleri Tablo 1'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 2. ^{60}Co kaynağından elde edilen ve fit edilmiş ~ 1173.2 keV enerji dağılımını, alt şekil ise ~ 1332.5 keV enerji için fit edilmiş dağılımı ifade etmektedir.

Çizelge 1. NaI(Tl) dedektörü kullanılarak her bir kristal için ^{60}Co kaynağından elde edilen ~ 1173.2 keV ve ~ 1332.5 keV enerji pikleri için elde edilen çözünürlük değerleri.

NaI Dedektörü	~ 1173.2 keV için enerji çözünürlüğü(% FWHM)	~ 1332.5 keV için enerji çözünürlüğü (% FWHM)
Kristal-0	8.67	7.85
Kristal-1	7.13	6.21
Kristal-2	7.62	6.22
Kristal-3	7.93	5.94
Kristal-4	6.93	6.16
Kristal-5	8.41	6.85
Kristal-6	7.58	5.76
Kristal-7	7.66	7.54
Kristal-8	7.36	6.05

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada NUMEXO2 dijital elektronik üniteyle ^{60}Co radyoaktif kaynağının 1173 keV ve 1332 keV enerji pikleri ile enerji çözünürlükleri NaI(Tl)

dedektörü için elde edilmiştir. Dedektör sistemlerinin önemli bir özelliğini ifade eden enerji çözünürlüğü parametresi için kullanılan elektronik sistemler, dedektör yapısı ve kullanılan dedektör malzemesine bağlıdır. Dedektörlerin enerji çözünürlüğü dedektör sistemleri için önemlidir çünkü birçok uygulama, nükleer fizik ve nükleer tıp gibi alanlarda farklı enerjilerdeki radyasyonun ölçülmesini gerektirir. Daha iyi enerji çözünürlüğü, daha net bir enerji spektrumu sağlayarak daha doğru ölçümler yapılmasına olanak tanır. Bu çalışmada yeni geliştirilen ve 50kHz sayım sayısı limitine sahip olan NUMEXO2 dijital elektronik sistem kullanılarak enerji çözünürlüğü için veri analizi yapılmıştır. Kullanılan ^{60}Co radyoaktif kaynak için elde edilen enerji çözünürlük değerleri her bir kristal için Tablo 1'da verilmiştir. NaI(Tl) dedektörü kullanılarak ^{60}Co radyoaktif kaynak ile yapılan enerji çözünürlüğü çalışmaları ile kıyaslandığında birbirine yakın enerji çözünürlük değeri elde edilmiştir (De France, 2012; Hossain et al. 2012; Celiktas vd. 2014; Akkurt vd. 2014; Qadr, 2020).

Teşekkür

Deneyisel çalışmanın gerçekleştirildiği GANIL'de bizlere yardımlarını esirgemeyen Dr. Gilles de FRANCE ve laboratuvar ekibine teşekkür ederim.

5. Kaynaklar

- Akkurt, I., Gunoglu, K. & Arda, S.S. (2014). Detection Efficiency of NaI(Tl) Detector in 511–1332 keV Energy Range. *Hindawi Publishing Corporation Science and Technology of Nuclear Installations*, **2014**, 1-5.
- Arıcı, T., (2012). Gama ışını spektroskopisi için bir hibrid dedektör sisteminin kurulumu ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 110.
- Celiktas, C., Ermis, E.E., Pilicer, E. (2014). Note on the comparison of experimental and simulated gamma energy spectra for NaI with ^{137}Cs , ^{60}Co , and ^{241}Am . *Annals of Nuclear Energy* **73**, 355-360.
- De France, G. (2014). High resolution gamma-ray spectroscopy at GANIL, in *Proc. 36th Brazilian Workshop on Nuclear Physics*, Sao Paulo, **1625(1)**, 10-16.
- Egea, F. J., et al. (2015). A new front-end high-resolution sampling board for the new-generation electronics

of EXOGAM2 and NEDA detectors. *IEEE Transactions On Nuclear Science*, **62(3)**, 1056-1062.

- Hossain, I., Sharip, N. & Viswanathan, K.K. (2012). Efficiency and resolution of HPGe and NaI(Tl) detectors using gamma-ray spectroscopy. *Scientific Research and Essays*, **7(1)**, 86-89.
- Hofstadter, R. (1948). Alkali Halide Scintillation Counters, *Phys. Rev.* **74**, 100-101.
- Krane, K.S. (1988). Introductory Nuclear Physics, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 327-361.
- Martin A., Harbison S., Beach K., Cole P. (2018). An Introduction to Radiation Protection, 7th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 6-67.
- Yalcinkaya, M., Isgor, S., (2017). NaI(Tl) dedektörü için enerji kalibrasyonunun ve enerji çözünürlüğünün elde edilmesi. *J. BAUN Inst. Sci. Technol.*, **19(3)**, 117-120.
- Qadr, H.M. (2020). Comparison of Energy Resolution and Efficiency of NaI(Tl) and HPGe Detector using Gamma-ray Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, **3(1)**, 24-27.

Metal-Polimer-Yarıiletken Yapılı Schottky Bariyer Diyotun PCPDTBT:PCBM Arayüz Katmanı Kullanılarak Üretimi ve Farklı Sıcaklık Değerlerinde Karakterizasyonu

Ömer Berkan ÇELİK¹, Burak TAŞ¹, Özgün UZ^{1*}, Hüseyin Muzaffer ŞAĞBAN², Özge TÜZÜN ÖZMEN³

¹İzmir Bakırçay Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

²İstanbul Beykent Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, İstanbul, Türkiye

³İzmir Bakırçay Üniversitesi, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Temel Bilimler, İzmir, Türkiye

Sorumlu yazar; e-posta: ozgunuz@hotmail.com
6017015@bakircay.edu.tr
burak.tas@bakircay.edu.tr
huseyinsagban@beykent.edu.tr
ozge.ozmen@bakircay.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6752-2861>
ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0004-0116-766X>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9928-5004>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8820-5622>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5204-3737>

Geliş Tarihi: 7 Ağustos 2023 ; Kabul Tarihi: 30 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Schottky; Organik;
Metal-polimer; Sıcaklık;
Karakterizasyon;

Bu çalışmada PCPDTBT{Poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilheksil)-4H-siklopenta[2,1-b;3,4-b']ditiyofen)-alt-4,7 (2,1,3-benzotiadiazol)]:PCBM{[6,6]-fenil C61 bütirik asit metil ester} konsantrasyonu 2:1 katkı oranı ile hazırlanarak Schottky bariyer diyot (SBD) ara katmanı olarak kullanılmıştır. Üretilen SBD'in farklı sıcaklıklarda ve vakum altında akım-gerilim değerleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucu elde edilen elektriksel parametreler analiz edilerek idealite faktörü, engel yüksekliği ve doyma akımı değerleri hesaplanarak farklı sıcaklık değerlerindeki karakteristik değişimleri izlenmiştir. 1,927 idealite değerine ulaşan SBD'de PCPDTBT:PCBM 2:1 oranındaki karışımın ara katman olarak kullanımının başarılı bir sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

Production of Metal-Polymer-Semiconductor Schottky Barrier Diode Using PCPDTBT:PCBM Interface Layer and Characterization at Different Temperature Values

Abstract

Keywords

Schottky; Organik;
Metal-polymer;
Temperature;
Characterization;

In this study, PCPDTBT{Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7 (2,1,3-benzothiadiazoole)]:PCBM{[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester} concentration was prepared with a 2:1 additive ratio and used as a Schottky barrier diode (SBD) interlayer. The current-voltage values of the produced SBD were measured at different temperatures and under vacuum. By analyzing the electrical parameters obtained as a result of the measurements, the ideality factor, barrier height and saturation current values were calculated and the characteristic changes at different temperature values were monitored. It was observed that the use of a mixture of PCPDTBT:PCBM 2:1 as an interlayer in SBD, which reached an ideality value of 1,927, gave a successful result.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

İnsanlığın teknolojik gelişimine büyük bir ivme kazandıran modern elektronik ve bilgisayar teknolojisinin temelleri yarıiletkenlerin keşfine dayanmaktadır. Sofistike ve çeşitli fiziksel özellikleriyle yeni bir araştırma dalı haline gelen

yarıiletken malzemeler, elektrik akımının kontrol edilmesinde neredeyse tüm elektronik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Örneğin SiGe, GeSn, Ge/Si ve SiGe:C gibi Grup IV yarı iletken alaşımları ve heteroyapıları, büyük mikroelektronik ve fotonik cihazlardaki uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Xia, 2019). Yarıiletken

malzemelerin durmaksızın genişleyen kullanım ve uygulama alanlarının yanı sıra günden güne yeni yarıiletken malzemelerin keşfedilmesi, yarıiletken malzeme yapılarının anlaşılmasını da önemli hale getirmiştir. Öneminin fark edilmesiyle birlikte geliştirme çalışmaları ivme kazanan yarıiletken teknolojisi 20.yy. ortalarından itibaren büyük bir gelişim sürecine girmiştir. Gelişim sürecinde atılan adımlar yarıiletkenlerin farklı malzemelerle çeşitlendirilmesini ve yeni yarıiletken malzeme sınıflarının ortaya çıkarılmasını sağlamıştır (Tromer et al. 2021, Tuktarov et al. 2021, Bronovets et al. 2020).

Yarıiletken teknolojisinin ilerleyişi; karbon temelli organik malzemelerin, yarıiletkenlerin geliştirilmesinde kullanılmaya başlamasıyla birlikte yeni bir boyut kazanmıştır. Organik yarıiletken malzemeler, organik malzemelerin sunduğu avantajlar sayesinde daha düşük maliyet, daha geniş malzeme çeşitliliği, daha esnek uygulamalar gibi çeşitli avantajlara sahip olmaktadır.

Organik yarıiletken malzemeleri oluşturan temel yapıtaşları arasında polimerler ve organik-inorganik benzeri yapılar yer almaktadır. Çeşitli organik yapıların ardışık bileşenler oluşturmasıyla uzun moleküler zincir yapısına sahip olan polimerler, moleküler düzeyde tekrar eden birimlere sahiptir. Bu moleküler yapı organik yarıiletken malzemelerin farklı polimerik zincirler oluşturulmasına ve bu sayede sınırsız çeşitlilikte organik yarıiletken malzeme üretimine imkan sağlamaktadır. Bu yüksek çeşitlilik oranı sayesinde organik yarıiletkenler, esnek ince film, fotovoltaik (FV) hücreler, biyosensörler, ekran teknolojileri gibi çeşitli uygulamalarda yer bulabilmiştir (Ta et al. 2022, Pu and Bai 2023, Mustafa and Abid 2022).

Organik malzemelerin yer bulduğu alanlardan biri de yüksek çalışma verimliliği ve yüksek anahtarlama frekansları, 0,25 V gibi düşük gerilim değerlerinde bile gürültüsüz çalışabilmesi gibi avantajları sayesinde dikkat çeken metal-yarıiletken yapıları Schottky Bariyer Diyot (SBD) uygulamalarıdır. SBD'lere adını veren bariyer özelliği, metal-polimer-yarıiletken (MPY) yapısı içindeki, metal ve yarıiletken arasına uygulanan polimer tabakanın, elektronların polimer tabakasından metal anoda geçişini kısıtlayan bir engel oluşturmasından dolayı

ortaya çıkmaktadır. Organik malzemelerin SBD'lerde kullanılması, organik malzemelerin düşük taşıyıcı hareketliliği, enerji bariyerlerinin yüksek olması, yüzey etkilerinin ortaya çıkardığı dezavantajlar gibi bazı zorlukları beraberinde getirmiştir. Bu zorlukların üstesinden gelerek daha verimli ve daha istenilen karakteristik özelliklere sahip MPY SBD'lerin üretilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir (Lim et al 2016, Demir 2021, Gökçen et al. 2012).

Geliştirilen MPY SBD'lerin üretim aşamasında kullanılan teknikler, malzemelerin çeşitliliği, malzemelerin karışım oranları ve cihazların ayarlandığı parametreler gibi çeşitli faktörler malzemelerin karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Aynı zamanda malzemelerin karakteristik özellikleri, organik yapıların çeşitli çalışma sıcaklıklarında farklı özellikler göstermesinden ötürü de değişebilmektedir.

Literatürdeki mevcut çalışmalar göz önüne alındığında PCBM {[6,6]-fenil C61 bütirik asit metil ester} konsantrasyonlarının organik katkılı FV hücrelerde kullanılmış olmasının yanı sıra {Poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilheksil)-4H-siklopenta[2,1-b;3,4-b'] ditiyofen)-alt-4,7 (2,1,3-benzotiadiazol)]} ile konstantrasyonlarıyla da başarılı sonuçlar elde edildiği çalışmalar görülmektedir (Boland et al. 2010, Ameri et al. 2013). Literatürdeki veriler PCPDTBT:PCBM konsantrasyonlarının MPY SBD yapısında arayüz olarak kullanılabileceği fikrinin ortaya çıkmasını sağlamıştır.

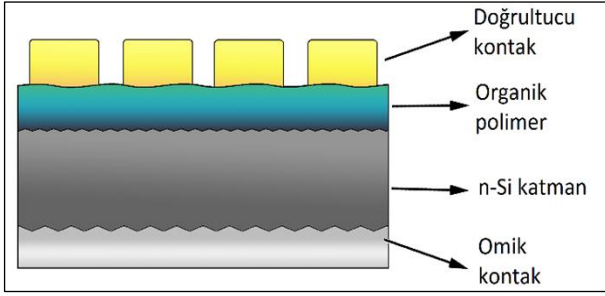
Bu çalışmada, fotovoltaik hücrelerde başarılı sonuçlar veren PCPDTBT:PCBM konsantrasyonu 2:1 katkı oranı ile hazırlanarak MPY SBD'da ara katman olarak kullanılmıştır. Au/PCPDTBT:PCBM/n-Si (MPY) SBD kirojenik ortamdaki farklı sıcaklıklarda ölçülen IV ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametreler karşılaştırılarak çalışma sıcaklığının SBD karakterizasyonuna etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. MPY SBD lerin yapısı

Çeşitli organik malzemeler katkılı olarak üretilen MPY SBD'ler organik bir polimer tabakasının bir

yariletken ile metal kontak tabakanın arasına yerleştirilerek üretilmektedirler (Tecimer et al. 2014, Özmen 2014). Şekil 1'de MPY-SBD'lerin basit yapısı yer almaktadır.



Şekil 1. MPY SBD yapısı.

Organik katkı MPY SBD'lerin karakteristik özelliklerini veren en büyük etken organik polimer tabakasıdır. Polimer tabakasının üzerinde bulunan metal anot katman elektronların polimer tabakasına aktarılmasını sağlayarak elektronların yönlendirilmesine katkıda bulunmaktadır. Metal anot tabaka için malzeme seçiminde genellikle altın (Au), gümüş (Ag) gibi yüksek iletkenliklere sahip metaller tercih edilmektedir.

Organik katkı MPY SBD'ler kullanılan organik malzemelerin ulaşılabilirliği ve kolay üretim teknikleriyle işlenebilmesi gibi avantajları sayesinde daha düşük maliyetle üretilmelerinin yanı sıra, yüksek hızda çalışabilmeleri ve esnek uygulamalarda kullanılabilmeleri avantajları sayesinde birçok teknolojinin temelini oluşturmuştur.

2.2. Organik karışımının hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan SBD'lerin polimer tabakasını oluşturan organik karışımın hazırlanması için kullanılan PCPDTBT ve PCBM organik bileşikleri Sigma-Aldrich Company Ltd'den satın alınmıştır. PCPDTBT ve PCBM tozları, 30°C'de 25mg/ml konsantrasyonda ortak çözücüler olan kloroform içinde ayrı ayrı çözdürülerek kapalı bir kap içerisinde 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu işlemin sonunda organik karışımlar 2:1 oranında karıştırılarak organik PCPDTBT:PCBM çözeltisi oluşturulmuş ve karışımın homojenliğinin artması için bir gece boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya bırakılmıştır.

2.3. Silisyum pulların Ag kontak kaplaması

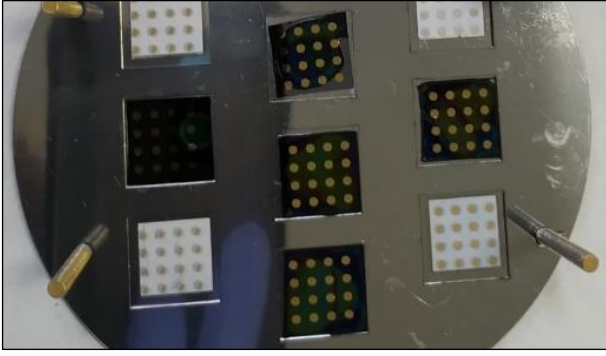
Au/PCPDTBT:PCBM/n-Si üretmek için substrat olarak <100> dizilime sahip, 200±25µm kalınlığa ve 4.8Ω.cm dirençli N-tipi (fosfor katkılı) ve tek yüzeyi parlatılmış mono-kristal silisyum (Si) tabaka kullanılmıştır. Silisyum tabaka, elmas kesici yardımı ile 15mm kenar uzunluğuna sahip kare pullar halinde kesildikten sonra üretimde kirliliğe neden olmaması ve omik kontakın daha iyi kontak oluşturulması için hidroflorik (HF) asit kullanılarak 15 saniye boyunca Radio Corporation of America (RCA) yöntemi ile temizlenmiştir. Saf su ile durulanan silisyum pullar hotplate üzerinde kurutularak Ag kaplama yapılmak üzere kapalı ortama alınmıştır.

2.4. Organik kaplaması

Ag kaplama işleminden sonra ısıtılarak tavlanan silisyum pulların parlatılmış yüzeylerinde oksitlenmeler olması ihtimaline karşı, parlatılmış yüzey 50% çözünürlüğündeki HF asit ile temizlenmiştir. Silisyum pullar HF asit çözünürlüğünün yüksek olmasından kaynaklı yüzey aşınmasından kaçınmak için 10'ar saniyelik kısa sürelerle temizlendikten sonra hızlıca saf su ile durulanmıştır. Hotplate üzerinde yüzeyleri kurutulan silisyum pullar PCPDTBT:PCBM karışımları ile kaplanmak üzere spin-coater cihazına yerleştirilmiştir. Silisyum pulların parlatılmış yüzeylerine spin-coater cihazında 6000rpm dönüş hızıyla 30 saniye boyunca kaplama yapılmıştır.

2.5. Au kontak kaplaması

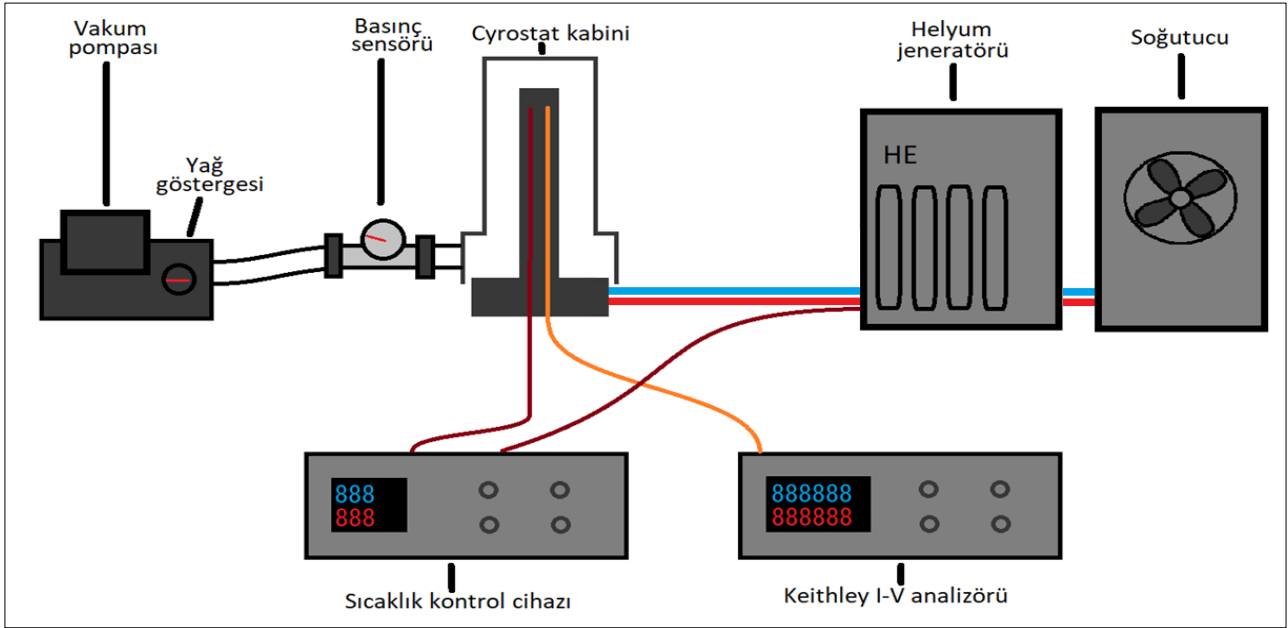
Organik yüzeylerin hazırlanmasından sonra, elektronları yönlendirecek olan anot katmanının oluşturulması için iletkenliği ve korozyon direnci yüksek olan Au kaplama işlemi gerçekleştirilmek üzere, silisyum pullar Şekil 3'te gösterildiği gibi 1'er mm çapında dairesel boşluklara sahip maske kalıplara yerleştirilmiştir. Organik yüzeye yapılacak olan Au kaplama işleminde de termal evaporasyon sistemi kullanılmış ve buharlaştırma işlemi 1x10⁻⁶ Torr basınçta gerçekleştirilmiştir. Au kaplama işlemi sonrası hazırlanan SBD'ler Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Termal evaporatörden çıkarılan maske içerisinde SBD'ler.

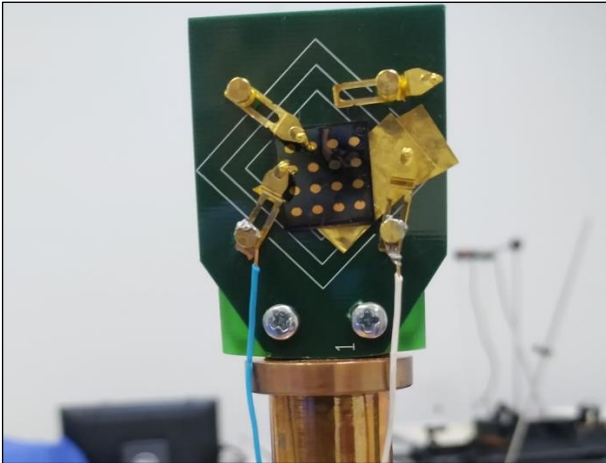
3. Bulgular

Hazırlanan SBD'lerin akım-gerilim (I-V) analizlerinin yapılması karakteristik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Farklı sıcaklıklarda I-V analizinin yapılabilmesi için vakumlu ortamda kirojenik sıcaklıklara da ulaşılması gerekmektedir. Düşük sıcaklıklara ve vakum ortamına ulaşmak için kurulan kirostatlı ölçüm sistemi Şekil 3'te şematize edilerek gösterilmiştir.



Şekil 3. I-V analizi için kullanılan kirostat sistemi.

Şekil 3'te görüldüğü üzere ölçümü yapılacak olan SBD, Şekil 4'te gösterildiği üzere kontaklar sağlanarak şekilde kirostat kabine yerleştirilmiştir.

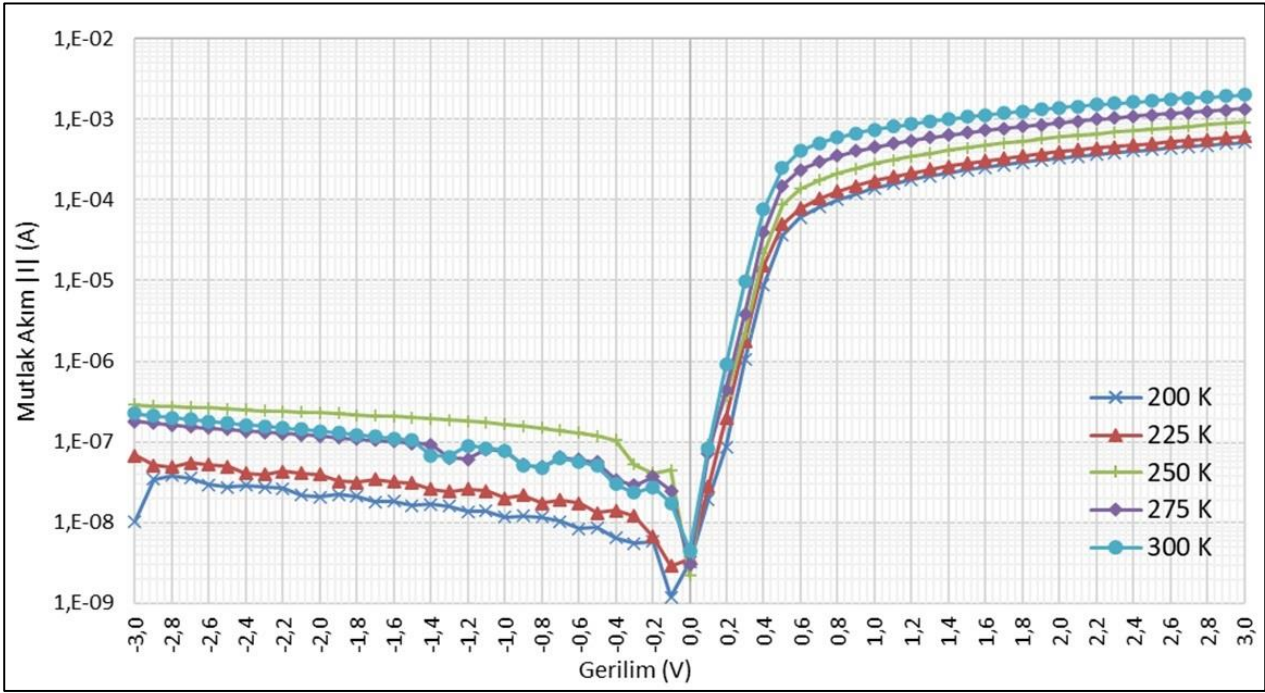


Şekil 4. SBD 'in kirostata analiz edilmek üzere yerleştirilmesi.

Kirostat yerleşimi yapıldıktan sonra kirostat kabini kapatılmıştır ve ardından vakum pompası çalıştırılarak istenilen basınç seviyesine ulaşılan kadar kabin basıncı düşürülmüştür. Basınç göstergesinde hedeflenen değere ulaşıldığında vakum pompası durdurulmuş ve basınç vanaları kapatılarak vakum pompası ile kirostatın bağlantısı kesilmiştir.

Uygun basınç seviyesine ulaşılmakla birlikte, kirostat kabininin hedeflenen sıcaklığa ulaşması için helyum jeneratörü çalıştırılarak kirostatın soğuması sağlanmıştır. Helyum jeneratörünün evaporatör sisteminin de soğutulması için harici sıvı soğutucusu çalıştırılmıştır.

Bu çalışmada SBD'in 200-300 K sıcaklık değerleri arasında I-V ölçümleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerine ait I-V ölçümlerinin grafikleri Şekil 5'te yer almaktadır.



Şekil 5.200-300 K sıcaklık değerleri arasında yapılan I-V analizi grafikleri.

Üretilen SBD'in sıcaklığa bağlı I-V analizleri sonucu elde edilen sonuçlar Termo iyonik emisyon teorisine göre incelenmiştir. Termo iyonik emisyon, bir malzemenin sıcaklığından dolayı elektronların yüzeyinden çıkması süreci olarak tanımlanabilmektedir (Rhoderick and Williams 1988). Diyotun idealite faktörü ise termo iyonik emisyon işleminin ideal bir diyotta ne kadar iyi çalıştığını ifade etmektedir. Doyma akımı ise diyotun termo iyonik emisyon olayında ulaştığı maksimum akım miktarıdır. Engel yükseklikleri ise diyotun çıkışını engelleyen potansiyel bariyerler olarak tanımlanır.

Bir diyotun idealite faktörü ve doyma akımı temelinde Richardson denklemine dayanan hesaplamalarla elde edilmektedir (Crowell 1965, Rhoderick and Williams 1988). Richardson denklemine göre termo iyonik emisyon olayının temelini oluşturan denklem Eşitlik 1'de verilmiştir.

$$I_0 = A_R A_S * T^2 \exp\left(-\frac{q \varphi_{B_0}}{kT}\right) \quad (1)$$

Burada I_0 , akım yoğunluğu (A/cm²); A_R , Richardson sabiti; A_S , SBD kontak alanı; T , diyotun sıcaklığı (K); φ , diyotun engel yüksekliği (eV); k , Boltzmann sabitini temsil etmektedir.

Diyotun engel yüksekliği Eşitlik 2'de verilen denklem ile hesaplanabilir.

$$\varphi_{B_0} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A_R A_S * T^2}{I_0}\right) \quad (2)$$

Diyotun idealite faktörü ise Eşitlik 3'te verilen denklem ile hesaplanabilmektedir.

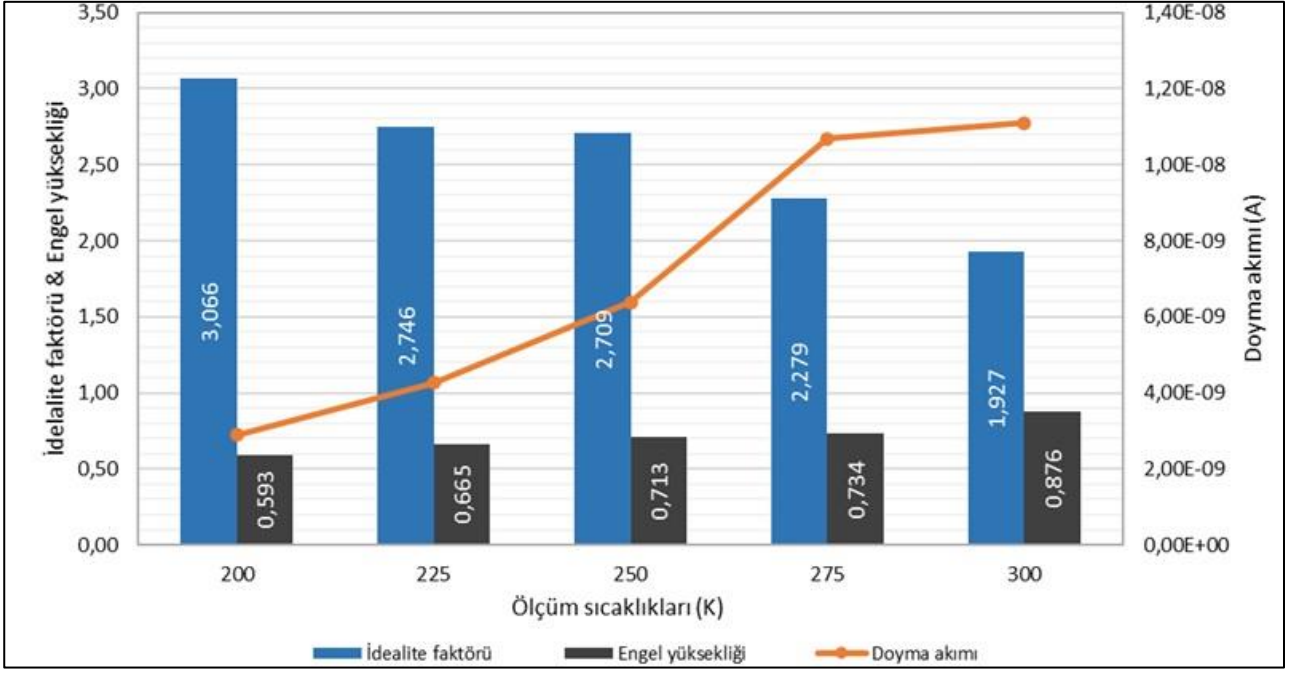
$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3)$$

Bu denklemde n ifadesi diyotun ideal özelliklerden ne kadar sapmış olduğunu ifade eden parametreyi temsil etmektedir. Diyotun idealite faktörü ideal diyot için 1 kabul edilir. Doyma akımı ise sıcaklık ve engel yüksekliği gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

SBD'in sıcaklığa bağlı olarak idealite faktörü, doyma akımı ve engel yükseklikleri yukarıda verilen denklemlerin ve I-V analizi grafiklerinin kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1 ve Şekil 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 1. Sıcaklığa bağlı parametreler.

Ölçüm Sıcaklığı (K)	İdealite faktörü (n)	Doyma akımı I_0 (A)	Engel yüksekliği (φ)
200	3,066	2,897 E-09	0,593
225	2,746	4,259 E-09	0,665
250	2,709	1,670 E-08	0,713
275	2,206	1,068 E-08	0,800
300	1,927	1,110 E-08	0,876



Şekil 6. 200-300 K sıcaklık değerleri arasında yapılan I-V analizi grafikleri.

Çizelge 1 ve Şekil 6'da yer alan veriler incelendiğinde, sıcaklık değeri arttıkça idealite faktörünün 1'e yaklaştığı, doyma akımının düştüğü ve engel yüksekliğinin arttığı gözlemlenmektedir. SBD'lerin idealite faktörleri, engel yükseklikleri ve doyma akımları kullanıldığı devrelere göre önem göstermektedir. Karakteristik özelliklerin belirlenmesi devre elemanlarının kullanım alanlarını belirleyen önemli bir aşamadır.

MPY yapılarında Metal-yarıiletken arasındaki elektron akışı sıcaklığa bağlı bir işlemdir. Bu çalışma durumunu açıklayan çok sayıda teori ortaya atılmıştır. Bu teorilerden en uygunu kabul edilen Schottky engel modeline göre uygulanan gerilimdeki artış idealite faktöründeki artışı da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle idealite faktörü hesaplanırken düşük ileri besleme bölgesi kullanılmaktadır. Düşük engel yüksekliğine sahip Schottky tipi heteroeklem yapılarında ise düşük sıcaklık değerlerinde kontak akımı düşük enerji seviyesine bağlı engeller tarafından kontrol edileceğinden ötürü idealite faktörünün de artması beklenmektedir. Düşük sıcaklıklarda elektronlar daha düşük seviyelerdeki engelleri aşmayı başarırlar. Diğer bir deyişle sıcaklık değeri yükseldiğinde daha fazla elektron enerji alır ve taşıyıcılarda artış gerçekleşir. Bu durumda daha büyük engel yükseklikleri aşılarak daha fazla

elektron akışı gerçekleşmesi beklenir. Sıcaklık artışına bağlı olarak idealite faktörünün 1'e yaklaşmasının nedeni sıcaklığa bağlı elektron hareketinin yükselmesidir. Sıcaklığa bağlı karakteristik özelliklerindeki bu değişimler, akım iletim mekanizmasının yalnızca termoemiyon ile kontrol edilmediğini göstermektedir. Sıcaklık değeri düştüğünde elektronların yeterli enerjiye sahip olamamaları rekombinasyon mekanizmasının azalmasına ve akım değerlerinin düşmesine sebep olurken, sıcaklık değerleri yükseldiğinde daha yüksek enerjiye sahip olmaları sayesinde bariyer yüksekliğinin de arttığı görülmüştür (Tung 2000, Hudait et al. 2001).

4. Tartışma ve Sonuç

MPY yapılı SBD'lerin çeşitli organik malzemelerle zenginleştirilebilir olması yeni karakteristik özelliklere sahip SBD'lerin kazandırılmasına olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada 2:1 oranında PCPDTBT:PCBM organik karışımı ile hazırlanan MPY SBD'in 200 K ve 300 K değerleri arasında sıcaklığa bağlı karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Sıcaklığa bağlı yapılan I-V analizleri sonucunda SBD'lerin idealite faktörünün beklendiği gibi sıcaklık artışıyla birlikte 1'e yaklaştığı görülmektedir. Engel

yüksekliği ise sıcaklık artışı ile aynı yönde artmakta ve doyma akımı yükselmektedir. Analizler sonucu elde edilen değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu ve değişim yönlerinin literatürdeki diğer çalışmalarla da benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Sıcaklık değerindeki artışla birlikte MPY içindeki yük taşıyıcılar daha yüksek enerjili hale geçtiklerinden dolayı aşılabilen bariyer engeli de yükselmektedir. Sıcaklık değerleri düştüğünde ise bariyer engelinde de düşüş gözlemlenmektedir. Elde edilen akım, bariyer yüksekliklerinin lokal bölgelerinde baskın olmakla birlikte idealite faktöründe artış gözlemlenmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, İzmir Bakırçay Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası BBAP.2022.012

5. Kaynaklar

- Ameri, T., Li, N., and Brabec, C. J., 2013. Highly efficient organic tandem solar cells: a follow up review. *Energy & Environmental Science*, 6,8, 2390-2413.
- Boland, P., Lee, K., and Namkoong, G., 2010. Device optimization in PCPDTBT:PCBM plastic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94,5, 915-920.
- Bronovets, M. A., Volodin, N. M., and Mishin, Y. N., 2020. New materials in semiconductor tensometry. *Materials Letters*, 267, 127467.
- Crowell, C. R., 1965. The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes. *Solid-State Electronics*, 8, 4, 395-399.
- Demir, G. E., 2021. Investigation on UV photoresponsivity of main electrical properties of Au/CuO-PVA/n-Si MPS type Schottky barrier diodes (SBDs). *Physica B: Condensed Matter*, 604, 412723.
- Gökçen, M., Tunç, T., Altındal, Ş., and Uslu, I., 2012. The effect of PVA (Bi₂O₃-doped) interfacial layer and series resistance on electrical characteristics of Au/n-Si (110) Schottky barrier diodes (SBDs). *Current Applied Physics*, 12, 2, 525-530.
- Hudait M. K., Vankatesvarlu, P., and Krupanidhi, S.B., 2001. Electrical transport characteristics of Au/n-GaAs Schottky diodes on n-Ge at low temperatures", *Solid-State Electron*. 45, 1, 133-141.

- Lim, L. W., Aziz, F., Muhammad, F. F., Supangat, A., and Sulaiman, K., 2016. Electrical properties of Al/PTB7-Th/n-Si metal-polymer-semiconductor Schottky barrier diode. *Synthetic Metals*, 221, 169-175.
- Mustafa, A., and Abid, M. A. 2022. A review: methodologies for the synthesis of anthra [2,3-b] thiophene and naphtho [2,3-b:6,7-b'] dithiophene fragments for organic semiconductor materials. *Tetrahedron Letters*, 154258.
- Özmen, Ö. T., 2014. Effects of PCBM concentration on the electrical properties of the Au/P3HT: PCBM/n-Si (MPS) Schottky barrier diodes. *Microelectronics Reliability*, 54, 12, 2766-2774.
- Pu, X., and Bai, F. Q., 2023. Novel organic semiconductor materials combined by sumanene and corannulene: rational functionalization based on the electronic structures of highly curved bucky bowl. *Journal of Molecular Structure*, 136127.
- Rhoderick, E. H., and Williams, R. H., 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*. Oxford: Clarendon press.
- Ta, J., Sun, W., and Lu, L., 2022. Organic small molecule semiconductor materials for OFET-based biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 114667.
- Tecimer, H., Uslu, H., Alahmed, Z. A., Yakuphanoglu, F., and Altındal, Ş., 2014. On the frequency and voltage dependence of admittance characteristics of Al/PTCDA/P-Si (MPS) type Schottky barrier diodes (SBDs). *Composites Part B: Engineering*, 57, 25-30.
- Tromer, R. M., Machado, L. D., Woellner, C. F., and Galvao, D. S., 2021. Thiophene-Tetrathia-Annulene monolayer (TTA-2D): A new 2D semiconductor material with indirect bandgap. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 129, 114586.
- Tuktarov, A. R., Chobanov, N. M., Sadretdinova, Z. R., Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., Salikhov, T. R., and Dzhemilev, U. M., 2021. New n-type semiconductor material based on styryl fullerene for organic field-effect transistors. *Mendeleev Communications*, 31, 5, 641-643.
- Tung R.T., 2000. Comment on numerical study of electrical transport in homogeneous Schottky diodes. *Journal of Applied Physics*, 88, 3, 7366-7368.
- Xia, G. M. 2019. Interdiffusion in group IV semiconductor material systems: applications, research methods and discoveries. *Science Bulletin*, 64, 19, 1436-1455.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 061301 (1402-1411)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 061301 (1402-1411)

DOI: 10.35414/akufemubid.1174083

Araştırma Makalesi / Research Article

Niteliksel Ölçüler için Süreç Yeterlilik Analizi: Çağrı Merkezi Örneği

Müberra TERZİ KUMANDAŞ^{1*}, Sermin ELEVLI¹¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Samsun, TürkiyeSorumlu yazar e-posta*: muberra.terzi@omu.edu.tr
sermin.elevli@omu.edu.trORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3939-4268>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7712-5536>

Geliş Tarihi: 12 Eylül 2022 ; Kabul Tarihi: 4 Aralık 2023

Öz

Üretilen ürün veya sunulan hizmetle ilgili kalite parametrelerinin önceden tahmin edilebilir ve kararlı bir yapıda olup olmadığını belirlemek üzere kontrol grafiklerinden yararlanılırken, tüketicilerin beklentilerini yansıtan spesifikasyonları karşılama düzeyini tespit etmek üzere süreç yeterlilik analizinden yararlanılmaktadır. “Uygun” ya da “Uygunsuz” gibi nitel ifadelerle ifade edilen nitel ölçümler için yapılan süreç yeterlilik analizi (SYA) çalışmalarının, sürekli rassal değişken olarak modellenen nicel ölçümler için yapılan çalışmalara kıyasla oldukça sınırlı düzeyde kaldığı görülmektedir. Oysaki çoğu üretim veya hizmet sürecinden, kaliteyle ilgili olumsuz gözlemlerin sayısına dayanan nitel ölçümler elde edilmektedir. Bu çalışmada bir özel hastanenin çağrı merkezinde kaçan (cevaplanmayan) çağrılara yönelik SYA yapılmıştır. Verilerin “kaçan” ve “cevaplanan” çağrı şeklinde iki kategoriden oluşan nitel ölçümlere dayanması nedeniyle Binom SYA’ndan yararlanılmıştır. Dönemsel bazlı sigma seviyeleri üzerinden yapılan değerlendirme çağrı merkezi sürecinin yetersiz olduğunu göstermiştir. Son olarak ağaç diyagramı kullanılarak, sürecin iyileştirilmesine yönelik öneriler geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler

Çağrı merkezi;
Binom yeterlilik analizi;
Süreç yeterlilik analizi;
Ağaç diyagramı

Process Capability Analysis for Qualitative Measures: Call Center Example

Abstract

Control graphs are used to determine whether the quality parameters related to the product or the service provided are predictable and stable, while process capability analysis is used to determine the level of meeting the specifications that reflect the expectations of the consumers. Process capability analysis (PCA) studies for qualitative measurements such as “Appropriate” or “Inappropriate” seem to be at a very limited level compared to studies for quantitative measurements modelled as continuous random variables. However, in most production or service processes, qualitative measures are obtained based on the number of negative observations of quality. In this study, PCA has been made for abandoned (unanswered) calls in a call center of a private hospital. Binomial process capability analysis was used since the data is based on qualitative measurements consisting of two categories: “abandoned” and “answered” calls. Binomial PCA evaluated over the periodical-based sigma levels showed that the call center process was not capable. Finally, suggestions for improving the process were developed using a tree diagram.

Keywords

Call center;
Binomial capability analysis;
Process capability analysis;
Tree diagram

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

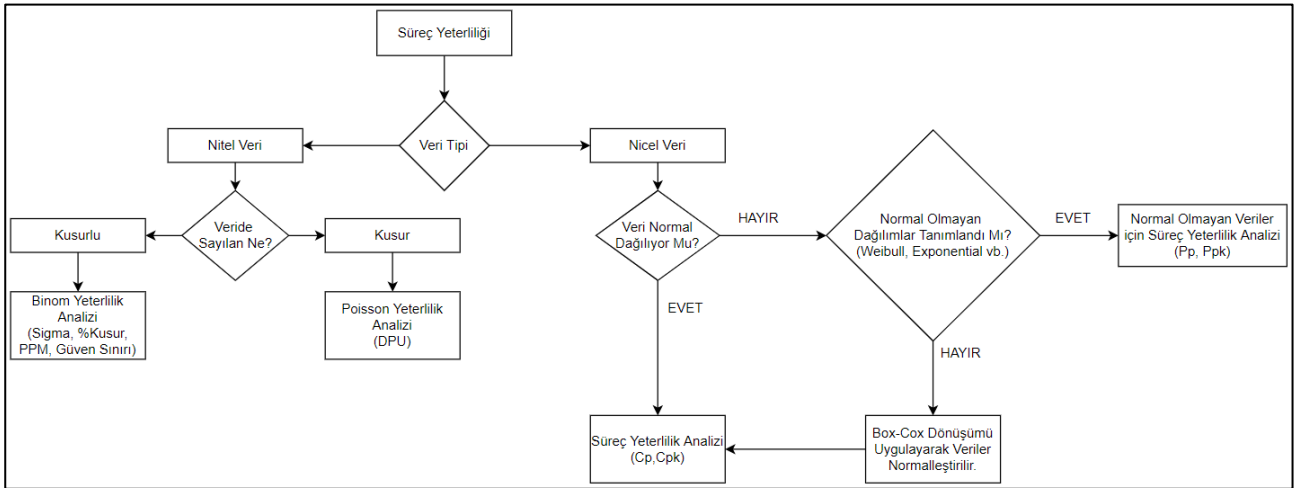
1. Giriş

Süreç; bir grup girdiyi bir dizi faydalı çıktıya dönüştüren, sınırları belli, tekrarlanabilen, ölçülebilir, kontrol edilebilir, fonksiyonlar arasında birbiriyle ilişkili, değer yaratan bir faaliyet zinciridir (Gökşen ve Kılıç 2011). Bir mal veya hizmetin müşteri beklentilerini karşılması veya bu beklentileri aşması için müşteri tarafından tanımlanan spesifikasyon sınırları içerisinde ve hedef değer etrafında çok az değişkenlik gösteren bir süreçte üretilmesi gerekmektedir.

Bir sürecin müşteri tarafından belirlenen gereksinimlere göre çıktı üretme yeteneği süreç yeterliliği olarak tanımlanmaktadır (Abdolshah vd. 2009; Maravelakis 2016; Pal ve Gauri 2020; Rodriguez 1992). Süreç Yeterlilik Analizi (SYA) sürecin gerçek performansının müşteri isteklerine uygun mal ve hizmet oluşturmadaki yeteneğini değerlendirmek amacıyla kullanılmaktadır. SYA süreç ortalaması ve standart sapmasını spesifikasyonlar ile ilişkilendirmektedir. Bu ilişkide “müşterinin sesi” ile “sürecin sesi” kullanılmaktadır.

SYA, süreçten alınan örneklem verileri kullanılarak Şekil 1'de verilen sınıflandırmaya göre grafiksel veya sayısal olarak gerçekleştirilebilmektedir (Int Kyn. 1'den revize edilmiştir). Grafiksel yaklaşımda veriler için oluşturulan histogramın üzerine spesifikasyon limitleri işlenerek, tüm gözlem değerlerinin spesifikasyon limitleri içerisine düşme durumu değerlendirilmektedir (Arcidiacono ve Nuzzi 2017; Kane 1986). Sayısal yaklaşımda ise veri tipine (nicel/nitel) ve buna bağlı olarak kullanılan olasılık dağılımlarına göre Cp, Cpk, Süreç Sigma Seviyesi (Z Skoru), PPM, DPU ve Güven Sınırı metrikleri kullanılmaktadır (Costa vd. 2019; Dobránský vd. 2019). Cp, süreç spesifikasyonlarını gözlenen süreç değişkenliğine oranlayarak sürecin potansiyel yeterliliğini ölçmektedir. Cpk, sürecin fiili

yeterliliğini göstermek üzere süreç ortalamasının alt ve üst spesifikasyon limitlerine uzaklığını ölçmektedir. Süreç Sigma Seviyesi (Z skoru), sürecin istikrarını ölçmek için kullanılan istatistiksel bir ölçüttür. Bir sürecin ortalaması ile belirli bir spesifikasyon sınırı arasında kaç adet standart sapma fark olduğunu göstermektedir. Bu metrik farklı veri tipleri (nicel ve nitel ölçümler) için kullanılabilme avantajına sahiptir. PPM, milyon başına kusur sayısını ifade etmektedir. DPU, birim başına kusur sayısını göstermektedir. Güven Sınırı, verilerin ortalama değer etrafındaki dağılımının olası sınırlarını %5 anlamlılık düzeyinde ölçmektedir. Nitel ölçümler için üst güven sınırının üst spesifikasyon sınırından küçük olduğu süreçler yeterli olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 1. Süreç Yeterlilik Analizinin Sınıflandırması

Bir mal ya da hizmetin kalitesinin ölçüm, sayım ya da hesaplama sonucu elde edilen sayısal (nicel) verilerle değerlendirilemediği durumda, gözlemlerin kategorilere (kusurlu/kusursuz) ayrılarak açıklandığı nitel verilerin kullanılması gerekmektedir. Bu tip verilerin olması durumunda SYA için kesikli olasılık dağılımlarından binom veya poisson dağılımları kullanılmaktadır (Gauri ve Pal 2020; Maravelakis 2016; Runje vd. 2019). Binom/Poisson süreç yeterliliği analizinde süreç yeterliliğini değerlendirmek üzere genellikle sigma seviyesi kullanılmaktadır. Sigma seviyesi arttıkça sürecin değişkenliği ile milyonda hata sayısı azalmakta, dolayısıyla yeterliliği artmaktadır (Runje vd. 2019).

Literatürde SYA ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen nitel kalite verilerine yönelik yeterlilik çalışmaları sayıca sınırlıdır (Deste ve Berber 2018). Sunder M ve Kunnath (2020) sağlık hizmeti veren

bir firmada “planlar ve talepler” arasındaki hataların tespiti için altı sigma metodolojisinden yararlanmıştı. Çalışmada iyileştirme öncesi ve sonrası süreç yeterliliği için binom yeterlilik analizi yapılmıştır. Runje vd (2019) rulman halkalarının yarıçapları üzerine yaptıkları çalışmada binom yeterlilik analizini kullanmıştır. Hesaplanan sigma seviyesine göre sürecin iyileştirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Sunder M (2016) bankada hesap açma işlemlerinde verilen ret sebeplerini altı sigma metodolojisi ile inceleyerek süreç yeterliliğinin tespitinde binom yeterlilik analizinden yararlanmıştı. Vassilakis ve Besseris (2010) tarafından yapılan çalışmada uçak motoru bakım süreçleri üzerine süreç yeterlilik analizi yapılmıştır. Yapılan çalışma, pareto diyagramı ile tespit edilen öncelikli verilerin kontrol grafiği ile değerlendirilmesi ve uygunsuz olduğu tespit edilen motorların binom yeterlilik analizi ile analiz edilmesi üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

Süreç Z değeri 1,28 olarak elde edilmiş olup çalışma sonunda bakım süreçlerinin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Sucu (2009) bir otobüs firmasında delik ve boya hatası gibi sorunlara altı sigma metodolojisi ile çözüm üretmeyi amaçlamıştır. Otobüslere ait veriler sahadan tamir edilen-edilmeyen şeklinde toplanmış olup, mevcut durum için binom yeterlilik analizi yapılmıştır. Sürecin yetersiz olması nedeniyle süreç iyileştirme çalışmaları yapılmış ve iyileştirme sonrası binom yeterlilik analizi tekrarlanmıştır. Mevcut duruma göre iyileştirme sonrası durumun sigma seviyesinde artış tespit edilmiştir.

Çağrı merkezleri, ulusal ve uluslararası çapta binlerce operatör çalıştıran ve sektördeki farklı firmaların müşteri ile iletişimde merkez nokta olan kuruluşlardır. Şikâyet, satın alma, randevu oluşturma gibi pek çok konuda firma ile iletişim kurmak isteyen müşterilerin çağrıları, IVR (Interactive Voice Response – İnteraktif Sesli Yanıt) sistemi üzerinden veya manuel olarak yanıtlanmaktadır. Çağrı merkezleri; erişebilirlik, performans ve kalite kriterleri kapsamında değerlendirilmektedir. Bu kriterlerden erişebilirliği belirleyen temel etken kaçan (cevaplanmayan) çağrı oranıdır (Öztürk vd. 2019). Kaçan çağrı kaçan müşteri anlamına geldiğinden dolayı çağrı merkezi yöneticileri gelen çağrıların tamamının yanıtlanmasını istemektedir. Ancak çalışanların aynı tutum ve becerilere sahip olmaması nedeniyle müşteri ile etkileşimlerinin farklılık göstermesi çağrı sürelerinin uzamasına neden olabilmektedir. Bir müşteri ile telefonda konuşma süresi arttıkça sırada bekleyen müşteri sayısı artmakta ve bekleme süresinin uzamasından dolayı kayıp çağrılar oluşmaktadır. Ayrıca çağrı merkezinin kapasitesinin yeterli olmaması veya belirli dönemlerde gelen çağrı sayısının artması kaçan çağrı oranını artırmaktadır. Bu sebeple çok iyi yönetilen çağrı merkezlerinde bile kaçan çağrılardan kaynaklı değişiklikler olması doğaldır. Kaçan çağrı sayısının gelen tüm çağrı sayısına oranını ifade eden kaçan çağrı oranı için küresel ölçekte kabul edilebilir üst sınır %5-8 olarak bilinmektedir (Öztürk vd. 2019). Süreçte oluşan ve üst sınırı aşan değişkenlik, çağrı merkezlerinin ana kriterlerinden biri olan erişebilirliği azaltmaktadır (Aksin vd. 2007; Öztürk vd. 2019; Sawyerr vd. 2009). Erişebilirlik azaldıkça çağrı merkezlerinde müşteri beklentisi karşılanamadığından süreç

yeterliliği de azalmaktadır. Literatürde çağrı merkezi hizmet kalitesinin artırılmasına yönelik Shu-guang vd. (2007); Arpasat vd. (2015); Abdul ve Purwatmini (2018); Öztürk vd. (2019); Mehrbod vd. (2021) tarafından sağlanan sınırlı sayıda çalışma olmasına rağmen, karşılanmayan çağrı oranı gibi niteliksel süreç verileri üzerinden yapılan süreç yeterlilik çalışmasına rastlanılmamıştır. Nitel verilere yönelik daha önce çalışma yapılmayan bir hizmet sektörü örneği ile katkı sağlanmaya çalışmak bu çalışmanın motivasyonunu oluşturmaktadır. Çalışmada özel bir hastanenin çağrı merkezinin dokuz aylık süreçteki toplam ve kaçan çağrı sayıları üzerinden binom yeterlilik analizi (BYA) yapılmıştır. Kaçan çağrılara yönelik kök nedenin bulunması için ağaç diyagramından yararlanılmış ve sürecin iyileştirilmesine yönelik önerilerde bulunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1 Binom Yeterlilik Analizi

Süreç yeterlilik analizinde nitel kalite verilerinin analizi için binom veya poisson yeterlilik analizleri kullanılmaktadır (Hsieh ve Tong 2005). Üretilen her bir birimde birden fazla kusur sayısı olması durumunda poisson yeterlilik analizinden yararlanılmaktadır. Başarılı/başarısız, kusurlu/sağlam, tamir edilen/tamir edilemeyen gibi iki olası sonuç bulunan süreç verisi için kusurlu oranının müşteri gereksinimlerini karşılayıp karşılamadığını kontrol ederken ise binom yeterlilik analizi kullanılmaktadır. Eşitlik (1)'de ifade edilen binom olasılık yoğunluk fonksiyonunda n veri sayısını, x kusurlu veri sayısını ve p kusurlu olma olasılığını göstermektedir (Short 2023).

$$P(X = x) = \binom{n}{x} p^x (1 - p)^{n-x} \quad (1)$$

İstenilen ya da istenilmeyen sonuç olasılığının her bir unsur için sabit ve sonuçların birbirinden bağımsız olduğu varsayımı altında Binom Yeterlilik Analizi beş adımda gerçekleştirilmektedir (Maravelakis 2016).

Adım 1- Süreç Kararlılığının Tespiti: Süreç kararlılığını bir başka ifade ile sürecin istatistiksel olarak kontrol altında olup olmadığını tespit etmek amacıyla "P Kontrol Grafiği" kullanılır. Adım 2- Verilerin Binom Dağılımına Uygunluğunun Tespiti: Bu aşamada alt grup

büyükliğünün eşit olması durumunda binom olasılık grafiği, eşit olmaması durumunda ise kusurlu oranı grafiği (rate of defectives) kullanılır. Kusurlu oranı grafiğinde kusurlu yüzdesinin merkez çizgi etrafında bir model takip etmeden rassal dağılması binom dağılımına uygunluğa işaret etmektedir. Alt grup büyüklüğünün eşit olduğu durumlarda ise verilerin düz bir çizgiyi takip edip etmediği kontrol edilir. Düz çizginin takip edilmesi durumu verilerin binom dağılımına uygunluğunu göstermektedir (Int Kyn. 2).

Adım 3- Örneklem Büyüklüğünün Yeterliliğinin Değerlendirilmesi: Kümülatif yüzde kusurlu grafiği, kümülatif kusur yüzdesinin zaman sıralı örneklere göre çizilerek tahmin değişimlerinin daha fazla veri topladıkça nasıl değiştiğini gösterir. Bu şekilde analiz için yeterli veriye sahip olunup olunmadığı belirlenir. Kusurlu yüzdesinin birkaç örnekten sonra kararlı hale gelmesi örneklem sayısının yeterli olduğunu ifade eder.

Adım 4- Süreç Yeterliliğinin Sayısal Olarak Değerlendirilmesi: Süreç yeterliliği sayısal olarak güven sınırı ve Z skoru ile değerlendirilebilmektedir. Güven sınırı süreçteki kusurlu yüzdesinin fiili değerleri için muhtemel değerler aralığını vermektedir. Maksimum müsaade edilen kusur yüzdesi verisi bulunduğu durumlarda (hedef değer) bu veri üst güven sınırı ile karşılaştırılır. Üst güven sınırının bu değerden küçük olması sürecin spesifikasyonları karşıladığı yani yeterli olduğu anlamına gelmektedir. Z skoru, standart normal dağılım N (0,1) üzerinde bir değer olarak hesaplanmakta ve bu değer üstündeki alan ortalama kusurlu yüzdesine karşılık gelmektedir. Z skorunun artması, sürecin daha iyi performans gösterdiği anlamına gelmekte olup bu değer minimum 2 değerini alması gerekmektedir (Derleme 2005).

Adım 5- Süreç Yeterliliğinin Grafikselleştirilmesi: Örneklem kusurlu yüzdesinin pik değerini ve dağılımını değerlendirmek ile kabul edilebilir maksimum kusur yüzdesini ifade eden hedef değer için çizilen referans çizgisine göre veri sınırlarını karşılaştırarak yeterliliği tespit etmek amacıyla histogramdan yararlanılır.

3. Uygulama

3.1. Veri Seti

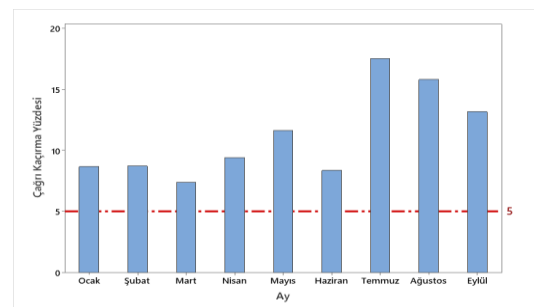
Bu çalışmada kullanılan veri seti, Samsun ilinde faaliyet gösteren bir özel hastanenin 2021 yılı

Ocak-Eylül ayları arasında çağrı merkezine gelen ve kaçan çağrılarında oluşmaktadır. Toplanan veriler üç dönemde incelenmiş olup, Çizelge 1'de dönem bazlı gelen toplam çağrı sayısı, kaçan çağrı sayısı ve kaçan çağrı yüzdesi verilmiştir.

Çağrı merkezlerinde çağrılar, hazır mesajların bulunduğu ve arayan hastanın operatörle herhangi bir iletişim kurmadan işlemini yaptırabildiği IVR sistemi üzerinden veya hasta – operatör etkileşiminin olduğu manuel sistem üzerinden alınmaktadır. Çalışma yapılan hastanenin çağrı merkezinde gelen çağrılar otomatik bilgilendirme mesajının ardından manuel sistem için sırası ile operatörlere atanmaktadır. Tüm operatörlerin dolu olduğu durumlarda gelen çağrı beklemeye alınmakta ve ilk boşa düşen operatöre atama yapılmaktadır. Operatör-hasta telefon konuşmasının uzun olması durumunda sırada beklemek istemeyen hastaların telefonu kapatması ile kaçan çağrılar oluşmaktadır. Söz konusu hastane, kaçan çağrılar için kaçan çağrı üst limitini %5 olarak belirlemiştir. Şekil 2'de verilen sütun diyagramında aylar bazında kaçan çağrı yüzdesinin referans değere göre durumu gösterilmektedir.

Çizelge 1. Dönemlere göre çağrı sayıları

Dönem	Ay	Toplam Çağrı	Toplam Kaçan Çağrı	Kaçan Çağrı Yüzdesi
Birinci Dönem	Ocak	23058	2001	8,68
	Şubat	22086	1931	8,74
	Mart	27096	2008	7,41
İkinci Dönem	Nisan	24171	2283	9,45
	Mayıs	23175	2704	11,67
	Haziran	25889	2169	8,38
Üçüncü Dönem	Temmuz	26126	4580	17,53
	Ağustos	30378	4805	15,82
	Eylül	27255	3595	13,19

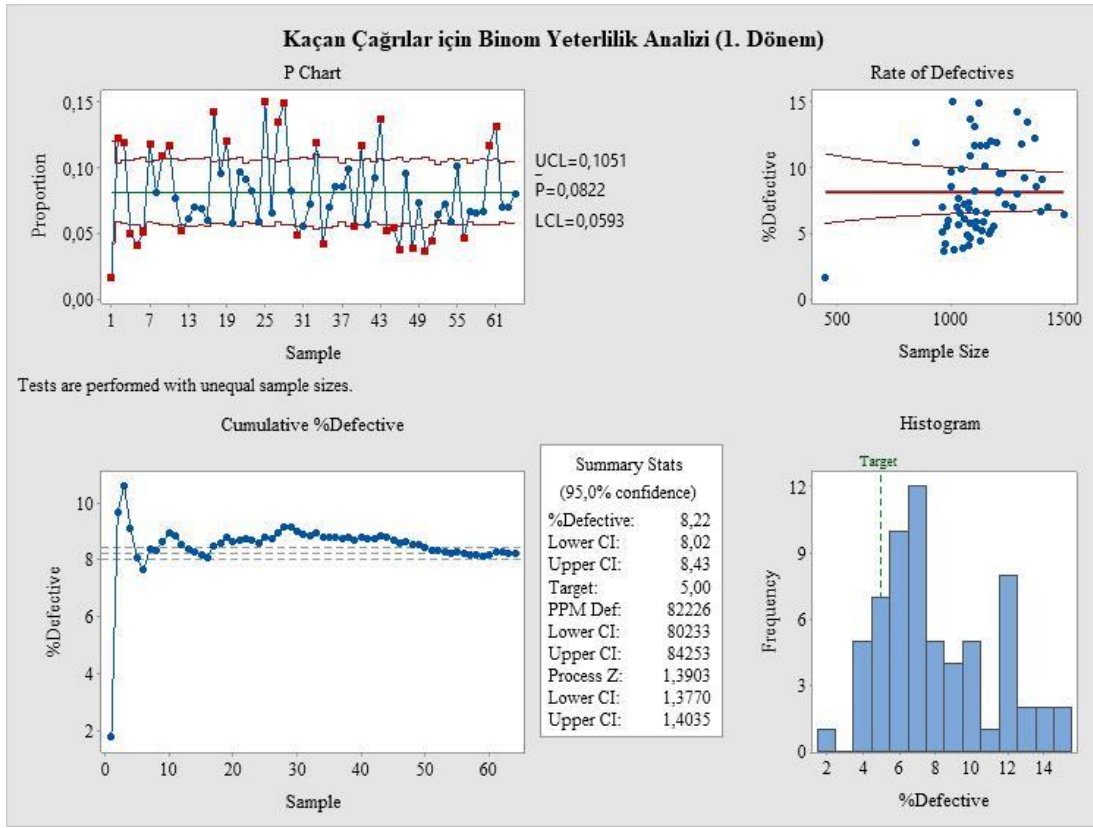


Şekil 2. Aylara göre çağrı kaçırma yüzdesi

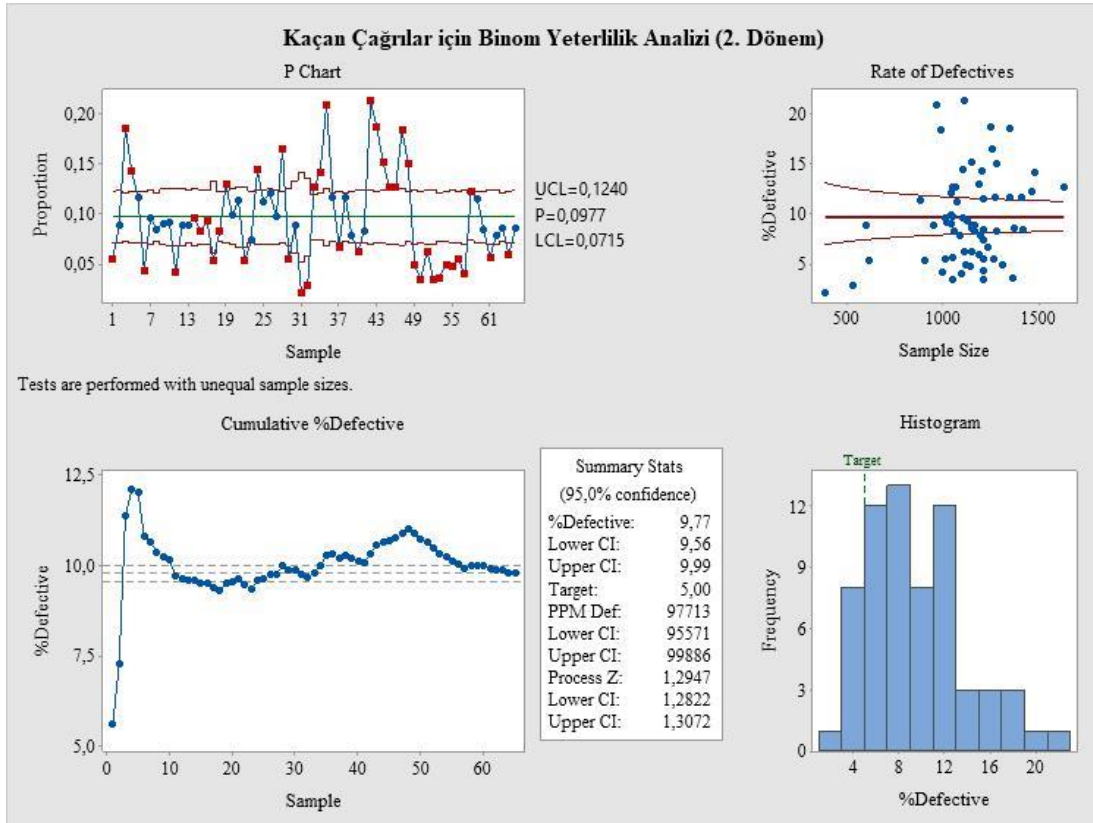
3.2. Binom Yeterlilik Analizi Sonuçları

Bu çalışmada binom yeterlilik analizi için Minitab 19'un demo sürümü kullanılmıştır. Şekil 3-5'te

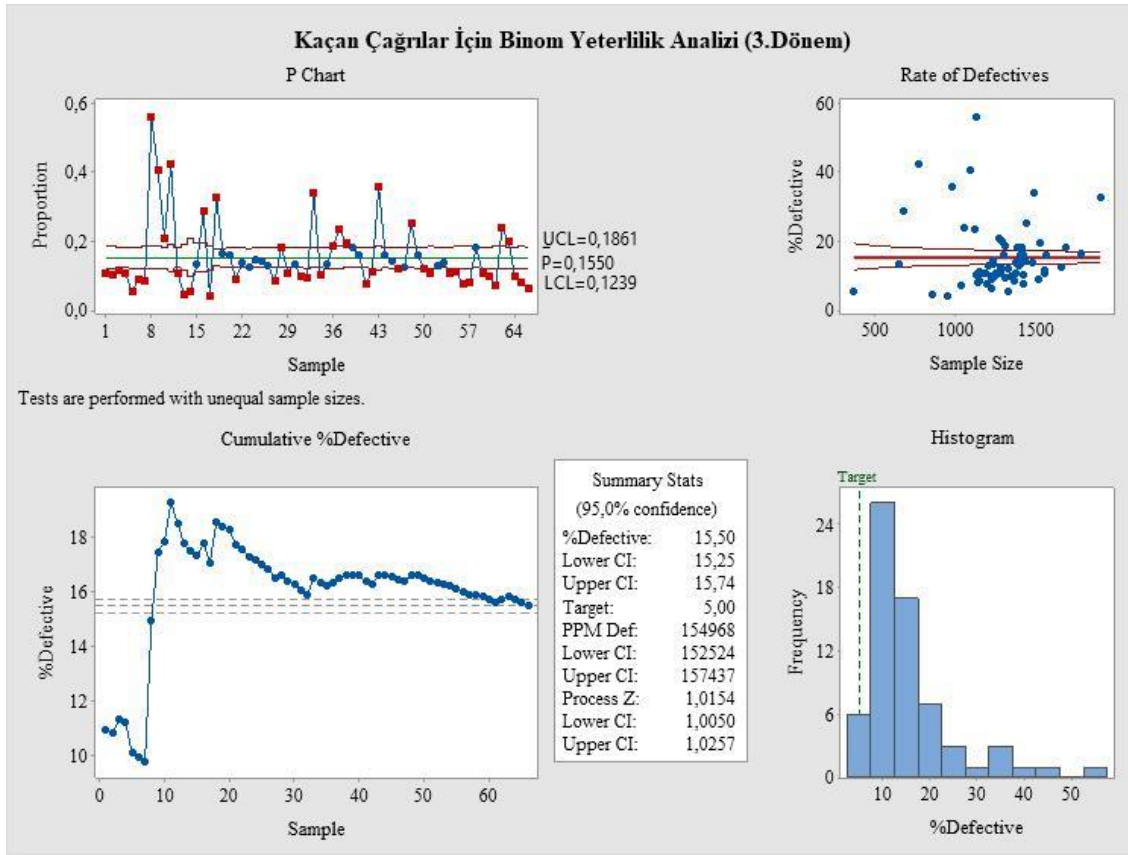
birinci dönem, ikinci dönem, üçüncü dönem binom yeterlilik analizleri ile Çizelge 2'de dönem bazlı karşılaştırma sonuçları grafiksel ve sayısal olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. Binom Yeterlilik Analizi (1. Dönem)



Şekil 4. Binom Yeterlilik Analizi (2. Dönem)



Şekil 5. Binom Yeterlilik Analizi (3. Dönem)

Çizelge 2. Dönemlere göre çağrı sayıları

Dönem	% Kusur	PPM	Z Skoru	ÜGS
1	8,22	82226	1,3903	8,43
2	9,77	97713	1,2947	9,99
3	15,50	154968	1,0154	15,74

PPM: Milyon parça başına kusur, ÜGS: Üst Güven Sınırı

Şekil 3-5'e göre söz konusu hastanenin çağrı merkezinde yapılan binom yeterlilik analizi beş adımda değerlendirilmiştir.

Adım 1: Şekil 3-5'te bulunan p kontrol grafiklerine (P Chart) göre her üç dönem içinde kontrol limitleri dışında nokta bulunmasından dolayı sürecin istatistiksel olarak kontrol altında olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. İkinci dönemde kontrol limitleri dışında nokta bulunmasına ek olarak, orta çizginin altında arka arkaya 9 ve üzeri noktanın varlığı sürecin kararlı olmadığını destekleyen diğer bir bulgudur. Her 3 dönem içinde sürecin istatistiksel olarak kontrol altında olmaması özel/belirlenebilir nedenlerden kaynaklanan değişkenliğin (insan, yöntem, makine, çevre vs.) varlığını göstermektedir.

Adım 2: Kullanılan veri setinde alt grup büyüklükleri eşit olmadığından (gelen çağrı sayısı her gün değişmektedir) verilerin binom dağılımına

uygun olup olmadığının tespitinde kusurlu oranı grafiği (Rate of Defectives) kullanılmıştır (Int Kyn 2). Verilerin merkez çizgi etrafında bir model takip etmeden rassal bir dağılım göstermesi binom dağılımına uygunluğa işaret etmektedir.

Adım 3: Kümülatif % kusur grafiklerine (Cumulative % Defective) göre kusurlu yüzdesinin merkez çizgi üzerinde belirli bir örneklem grubundan sonra kararlı hale gelmesinden dolayı alınan örneklemin yeterli sayıda olduğu kabul edilmiştir.

Adım 4: Üç dönem içinde üst güven sınırı değerlerinin çağrı merkezi tarafından istenen maksimum kaçan çağrı yüzdesinden (%5) büyük olması sürecin yeterli olmadığını göstermektedir (Çizelge 2). Daha dar güven sınırları için daha büyük örnek alınması ya da kontrol grafikleri ile tespit edilen özel nedenlerden kaynaklanan süreç değişkenliğinin azaltılması gerekir. Her bir dönem için süreç Z skorları ise sırasıyla 1,3903, 1,2947 ve 1,0154 olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler minimum kabul edilebilir Z skorundan ($Z_{\min}=2$) düşük olduğu için sürecin beklentileri karşılamada yeterli olmadığı anlaşılmaktadır.

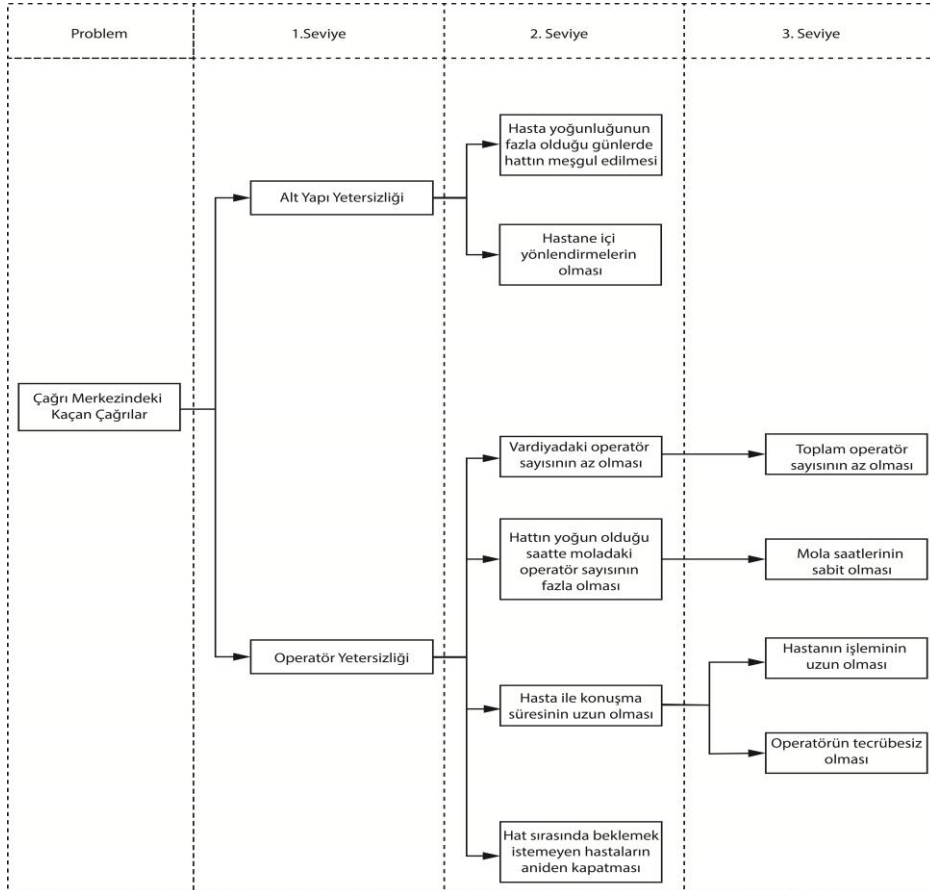
Adım 5: Kaçan çağrı yüzdesini sınıflandırılmış veri olarak gösteren histogramlarda, verilerin

büyük bir çoğunluğunun maksimum çağrı kaçırma yüzdesinin (%5) üzerinde yer aldığı görülmektedir. Bu istenmeyen durumun varlığı milyonda kusur sayısı (ppm) değerleri ile de desteklenmektedir.

Binom yeterlilik analizi kapsamında yapılan tüm grafiksel ve sayısal analiz sonuçları her üç dönem içinde çağrı merkezinin müşteri beklentilerini karşılamada yeterli olmadığını göstermektedir. Süreçteki özel nedenlerden kaynaklanan değişkenliğin azaltılmasına yönelik olarak kök nedenin tespit edilmesi ve çözüm önerilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple çağrı merkezi birimi yöneticileri ile beyin fırtınası tekniği aracılığıyla problemin nedenleri tespit edilmiştir. Yapılan görüşmeler sonucunda nedenler seviyelerine göre gruplandırılarak problemi etkileyen tüm nedenlerin hiyerarşik olarak düzenlenmesini sağlamak amacıyla grafiksel bir araç olan ağaç diyagramından yararlanılmıştır (Şekil 6). Ağaç diyagramı, çağrı merkezindeki kaçan çağrı oranının yüksek olması ana problemini çözmek için birbirini takip eden tüm aşamaları ve bu aşamaların etkilediği nedenleri dikkate alarak problemin kök nedenlerini göstermektedir. Ana probleme neden

sorusu sorularak kök neden tespiti için soldan sağa ağaç diyagramı oluşturulmuştur. Daha sonra sağdan sola doğru gidilerek sebeplerin ana problemi oluşturup oluşturmadığı sistematik bir biçimde kontrol edilmiştir.

Şekil 6'daki ağaç diyagramına göre çağrı merkezinde kaçan çağrıların, alt yapı yetersizliği ve operatör yetersizliği olmak üzere iki temel nedenden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Çağrı merkezi birimi yöneticilerine göre kaçan çağrının oluşmasında operatör yetersizliği alt yapı yetersizliğine göre daha önemlidir. Bu tespit alt yapının geliştirilmesine yönelik üst yönetimin parasal kaynak ayırma noktasındaki isteksizliğinin etkili olduğu izlenimi edinilmiştir. Operatör eksikliği sebebinin altında vardiyadaki operatör sayısının az olması, molada bulunan operatör sayısının fazla olması, operatör-hasta konuşma süresinin fazla olması gibi nedenlerden kaynaklı alt nedenler bulunmaktadır. Beyin fırtınası ekibi ile yapılan görüşme sonucunda kayıp çağrıya en çok yol açan nedenlerin operatör-hasta konuşma süresinin fazla olması ve molada bulunan operatör sayısının fazla olması şeklinde fikir birliği oluşmuştur.



Şekil 6. Kaçan Çağrılar İçin Ağaç Diyagramı

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada bir özel hastanenin çağrı merkezine 2021 yılı Ocak-Eylül ayları arasında gelen çağrılar için süreç yeterlilik analizi yapılmıştır. Toplanan veri "kaçan çağrı/cevaplanan çağrı" şeklinde nitel ölçümlerden oluştuğu için yapılan çalışmada binom yeterlilik analizi kullanılmıştır. Binom yeterlilik analizinde elde edilen p kontrol grafiklerine göre her üç dönemde istatistiksel olarak kontrol altında değildir. Veriler Ocak-Mart, Nisan-Haziran ve Temmuz-Eylül olarak üç dönemde incelenmiş olup dönemlerin Z skorları sırasıyla 1,3903, 1,2947 ve 1,0154 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her üç dönemde minimum kabul edilebilir Z skorunun ($Z_{min}=2$) altında kalmıştır. Bu durum, sürecin yetersiz olduğunu ve süreçte özel nedenlerden kaynaklı değişkenliğin olduğunu göstermektedir. Üç dönem incelendiğinde en az değişkenliğin Ocak-Mart aylarında (1. Dönem), en yüksek değişkenliğin ise Temmuz-Eylül aylarında (3. Dönem) yaşandığı anlaşılmaktadır. Üçüncü dönem değişkenliğinin diğer dönemlere göre daha yüksek olması yaz aylarında gurbetçilerin ve yerli/yabancı turistlerin sayısının artması nedeniyle çağrı merkezine bağlanmak istenen hasta sayısının fazla olması ve izinde olan operatör sayısının diğer aylara kıyasla daha fazla olması olduğu düşünülmektedir. Üç dönem için elde edilen üst güven sınırları ise sırasıyla %8,43, %9,99 ve %15,74'tür. Üç dönemde de hastanenin maksimum çağrı kaçırma yüzdesi olarak belirlenmiş olduğu %5'in üzerinde değerler tespit edilmiş olması sürecin yetersizliğine işaret etmektedir.

Süreç değişkenliğini azaltabilmek ve süreci yeterli hale getirebilmek amacıyla kaçan çağrılarının kök nedenlerinin tespit edilmesi için ağaç diyagramı oluşturulmuştur (Şekil 6). Ağaç diyagramından elde edilen bilgiler çağrı merkezindeki kaçan çağrı nedenlerinin alt yapı yetersizliği veya operatör yetersizliğinden kaynaklandığını göstermektedir. Sürecin iyileştirilebilmesi ve yetersizliklerin ortadan kaldırılabilmesi için Çizelge 3'te sıralanan çözümlerin çağrı merkezi yöneticileri tarafından değerlendirilmesi önerilmektedir.

Mola saatleri mevcut durumda sabit haldedir. Hattın yoğun olduğu saatlerin operatör mola saatine denk gelmesi durumunda hat içerisinde operatör eksikliği oluşmaktadır. Mola saatlerinin esnek hale getirilmesi ile hem tüm operatörlerin mola süresini kullanması, hem de hattın yoğun

olduğu saatlerdeki operatör sayısının eskiye kıyasla daha fazla olması sağlanabilir.

Çizelge 3. Ağaç Diyagramındaki Sebeplere Yönelik Öneriler

Sebebe	Öneri
Mola saatlerinin sabit olması	Mola saatlerinin esnek hale getirilmesi
Operatörlerin tecrübesiz olması	Oryantasyon Eğitimi sürecinin uzatılması
Hasta ile konuşma süresinin uzun olması	IVR sisteminin kapsam alanının geliştirilmesi
Hastane içi yönlendirmelerin fazla olması	Yönlendirmelerin belirli bir operatöre yapılması

Operatörlerin tecrübesiz olması, telefonda bulunan operatörün hasta ile konuşma süresini uzattığı için kaçan çağrıya sebep olmaktadır. İşe girişte verilen eğitim süresinin uzatılması ve tecrübesiz operatörlerin tecrübe kazanıncaya kadar yoğun olmayan saatlerde hatta verilmesi ile bu durumun önüne geçebilir. Ayrıca verilen eğitimlerin dönemsel olarak tekrar edilmesi gerekmektedir.

Kaçan çağrı oluşumundaki en önemli sorun hasta ile konuşma süresinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Telefondaki hastanın işleminin uzun sürmesi hatta bekleyen diğer hastaların telefonu kapatmasına neden olmaktadır. Mevcutta bulunan IVR sisteminin kapsayıcılığının geliştirilmesi bu sorunun önüne geçebilir. IVR sisteminde bulunan yönlendirmelerin daha detaylı hale getirilmesi sağlanarak randevu alma, randevu iptali gibi işlemi olan hastaların işlemlerini sıraya girmeden IVR sistemi üzerinden yapması sağlanabilir. IVR sistemine tanımlanan sesli asistanlar (chatbot) sayesinde hastalar yapay zeka desteği ile işlemlerini yaptırabilir. Hastaya ait TC kimlik numarasının öğrenilmesi ile yapay zeka tarafından otomatik olarak hasta bilgi sistemine giriş sağlanabilir ve hasta şikayetleri doğal dil işleme yöntemi ile işlenerek ilgili birimlere gönderilebilir. Ayrıca randevu alma, doktor değişikliği, tahlil sonucu öğrenme gibi işlemler operatöre ihtiyaç olmadan yapay zeka tarafından yaptırılabilir. Bu sayede hem hatta bekleyen hasta sayısının azalması ile kaçan çağrı sayısı hem de yapay zeka kullanımı sayesinde bekleme

süresinden kaynaklanan hasta memnuniyetsizliği azaltılabilir.

Hastane personellerinin birbirini ararken dahili numaraya bağlanmak için çağrı merkezini kullanması ve hastane içerisinde hastaların çağrı merkezine bağlanmak için kullandıkları sabit hatların açık bırakılması hastane içi yönlendirmelerin fazla olmasına neden olmaktadır. Bu durum çağrı merkezindeki hat yoğunluğunu ve kaçan çağrı oranını artırmaktadır. Hattın gereksiz meşguliyetini azaltabilmek için yönlendirmelerin belirli bir operatöre aktarılması sağlanabilir. Böylece hat yoğunluğu azaltılarak kaçan çağrı oranı düşürülebilir.

Hastane yönetimi ve çağrı merkezi birimi yöneticileri ile yapılan görüşmeler neticesinde mola saatlerinin çağrı merkezi çalışanları için esnek hale getirilmesine, operatörlerin oryantasyon eğitimi sürecinin uzatılmasına, IVR sisteminin geliştirilmesine yönelik görüşmeler yapılmasına karar verilmiştir. Çağrı merkezini arayan tüm hastaların operatöre bağlanmadan önce IVR sisteminden geçerek operatöre bağlanacak hasta sayısının azaltılmasına yönelik önlem alınması gerektiği konusuna değinilmiştir. Ayrıca operatör sayısının az olması kaçan çağrı oranının yüksek olmasının en önemli nedenlerinden biridir. IVR sisteminin geliştirilmesinden sonra çalışan etkinliğinin hesaplanmasına ve elde edilen sonuçlara göre operatör sayısı ile ilgili önlem alınmasına karar verilmiştir.

5. Kaynaklar

- Abdolshah, M., Yusuff, R. M., Ismail, M. Y. B. and Hong, T. S. (2009). *A New Technique to Measure Process Capability with Taguchi Loss Functions*. 2009 International Conference on Information Management and Engineering, Kuala Lumpur, Malaysia, 186-190
<https://doi.org/10.1109/icime.2009.123>
- Abdul, F. W. and Purwatmini, N., 2018. Improving service quality of call center using DMAIC method and service blueprint. *Journal of Management and Business*, **15**, 1, 35-47
<https://doi.org/10.24123/jmb.v15i1.38>
- Aksin, Z., Armony, M. and Mehrotra, V., 2007. The modern call center: A multi-disciplinary perspective on operations management research. *Production and operations management*, **16**, 6, 665-688

<https://doi.org/10.1111/j.1937-5956.2007.tb00288.x>

- Arcidiacono, G. and Nuzzi, S., 2017. A review of the fundamentals on process capability, process performance, and process sigma, and an introduction to process sigma split. *International Journal of Applied Engineering Research*, **12**, 14, 4556-4570.
- Arpasat, P., Porouhan, P. and Premchaiswadi, W. (2015). *Improvement of call center customer service in a thai bank using disco fuzzy mining algorithm*. 13th International Conference on ICT and Knowledge Engineering (ICT & Knowledge Engineering 2015), Bangkok, Thailand, 90-96
<https://doi.org/10.1109/ICTKE.2015.7368477>
- Costa, A. R., Barbosa, C., Santos, G. and Alves, M. R., 2019. Six sigma: Main metrics and r based software for training purposes and practical industrial quality control. *Quality Innovation Prosperity*, **23**, 2, 83-100
<https://doi.org/10.12776/qip.v23i2.1278>
- Derleme, Ç., 2005. Laboratuvar Tıbbında Altı-Sigma Kalite Yönetimi. *Türk Biyokimya Dergisi [Turkish Journal of Biochemistry-Turk J Biochem]*, **30**, 4, 272-278.
- Deste, M. and Berber, G., 2018. A Literature Review On Process Improvement Applications. *Uluslararası Ekonomi İşletme ve Politika Dergisi*, **2**, 2, 213-230
<https://doi.org/10.29216/ueip.462265>
- Dobránsky, J., Pollák, M. and Doboš, Z., 2019. Assessment of Production Process Capability in the Serial Production of Components for the Automotive Industry. *Management Systems in Production Engineering*, **27**, 4, 255-258
<https://doi.org/10.1515/mspe-2019-0040>
- Gauri, S. K. and Pal, S., 2020. A note on the generalized indices of process capability. *International Journal of Research in Industrial Engineering*, **9**, 3, 286-303
<https://doi.org/10.22105/rirej.2020.237520.1137>
- Gökşen, Y. and Kılıç, S., 2011. Yönetici etkinliğinin sağlanması sürecinde karar destek uygulaması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, **13**, 1, 81-95.
- Hsieh, K.-L. and Tong, L.-I., 2005. Incorporating process capability index and quality loss function into analyzing the process capability for qualitative data. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **27**, 11-12, 1217-1222

- <https://doi.org/10.1007/s00170-004-2314-1>
- Kane, V. E., 1986. Process capability indices. *Journal of Quality Technology*, **18**, 1, 41-52
<https://doi.org/10.1080/00224065.1986.11978984>
- Maravelakis, P. E., 2016. Process capability indices for data following the Poisson or binomial distribution. *Quality Technology & Quantitative Management*, **13**, 2, 197-206
<https://doi.org/10.1080/16843703.2016.1169688>
- Mehrbod, N., Cabral, I., Requeijo, J. and Grilo, A., 2021. Forecasting and controlling key performance indicators in call centers. Preprint Version-1, Research Square, 1-29
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-685949/v1>
- Öztürk, H., Murat, N. and Elevli, S., 2019. Quality Control Charts For Monitoring Performance of Hospital Call Center. *Sigma*, **37**, 4, 1397-1410.
- Pal, S. and Gauri, S. K., 2020. Measuring capability of a binomial process. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **12**, 1, 25-37
<https://doi.org/10.4314/ijest.v12i1.3>
- Rodriguez, R. N., 1992. Recent developments in process capability analysis. *Journal of Quality Technology*, **24**, 4, 176-187
<https://doi.org/10.1080/00224065.1992.11979399>
- Runje, B., Kondić, Ž., Horvatić Novak, A. and Keran, Z., 2019. Estimation of process capability based on continuous and attribute data. *Tehnički glasnik*, **13**, 2, 162-164
<https://doi.org/10.31803/tg-20190514132701>
- Sawyer, O. O., Srinivas, S. and Wang, S., 2009. Call center employee personality factors and service performance. *Journal of Services Marketing*, **23**, 5, 301-317
<https://doi.org/10.1108/08876040910973413>
- Short, M., 2023. On binomial quantile and proportion bounds: With applications in engineering and informatics. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, **52**, 12, 4183-4199
<https://doi.org/10.1080/03610926.2021.1986540>
- Shu-guang, H., Li, L. and Er-shi, Q. (2007). *Study on the continuous quality improvement of telecommunication call centers based on data mining*. 2007 International Conference on Service Systems and Service Management, Chengdu, China, 1-5
- <https://doi.org/10.1109/ICSSSM.2007.4280171>
- Sucu, Ş. (2009). *Six Sigma Approach and an Application in Automotive Industry*, Yüksek Lisans, Sakarya University, 130.
- Sunder M, V., 2016. Rejects reduction in a retail bank using Lean Six Sigma. *Production Planning & Control*, **27**, 14, 1131-1142
<https://doi.org/10.1080/09537287.2016.1187312>
- Sunder M, V. and Kunnath, N. R., 2020. Six Sigma to reduce claims processing errors in a healthcare payer firm. *Production Planning & Control*, **31**, 6, 496-511
<https://doi.org/10.1080/09537287.2019.1652857>
- Vassilakis, E. and Besseris, G., 2010. The use of SPC tools for a preliminary assessment of an aero engines' maintenance process and prioritisation of aero engines' faults. *Journal of Quality in Maintenance Engineering*, **16**, 1, 5-22
<https://doi.org/10.1108/13552511011030291>

İnternet Kaynakları

1-<https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/capability-analysis/supporting-topics/capability-metrics/what-are-dpu-dpo-and-dpmo/>, (08.02.2022)

2-<https://support.minitab.com/en-us/minitab/20/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/capability-analysis/how-to/capability-analysis/binomial-capability-analysis/interpret-the-results/key-results/>, (01.09.2023)

Some Bounds for The Energies of The Power Graphs of Cyclic GroupsNurşah MUTLU VARLIOĞLU^{1*}, Şerife BÜYÜKKÖSE²¹ Department of Mathematics and Computer Science, Faculty of Science and Letters, Istanbul Kültür University, 34158, Istanbul, Turkey.² Department of Mathematics, Faculty of Sciences, Gazi University, 06500, Ankara, Turkey.Corresponding author* e-mail: n.varlioglu@iku.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0003-0873-6277
e-mail: sbuyukkose@gazi.edu.tr ORCID ID: http://orcid.org/0000-0001-7629-4277

Geliş Tarihi: 3 Mart 2023 ; Kabul Tarihi: 29 Ekim 2023

Abstract

In this study, some lower and upper bounds were obtained for the energies of the power graphs of finite cyclic groups by considering the adjacency matrix structure of the power graph of a finite cyclic group. Then, some results are given using the relationship between the case where the order of a cyclic group is the positive integer power of a prime number and the completeness of the power graph corresponding to this cyclic group.

Keywords

Cyclic group; Power graph; Energy; Bound

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Devirli Grupların Power Graflarının Enerjileri İçin Bazı Sınırlar**Öz**

Bu çalışmada, sonlu bir devirli grubun power grafinin komşuluk matrisi yapısı dikkate alınarak, sonlu devirli grupların power graflarının enerjileri için bazı alt ve üst sınırlar elde edilmiştir. Daha sonra devirli bir grubun mertebesinin bir asal sayının pozitif tam sayı kuvveti olması durumu ile bu devirli gruba karşılık gelen power grafinin tamlığı arasındaki ilişki kullanılarak bazı sonuçlar verilmiştir.

Anahtar kelimeler

Devirli grup; Power graf; Enerji; Sınır

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction and Preliminaries

Let G be a group. The undirected power graph $P(G)$ of G is an undirected graph whose vertices are represented by the elements of G and whose adjacency relation between any two vertices i and j are given by

$$i \sim j \Leftrightarrow i \neq j, i = j^m \text{ or } j = i^m,$$

where $m \in \mathbb{Z}^+$. The concept of power graph was first defined by Kelarev and Quinn in 2000 as a directed power graph of finite semigroups (Kelarev and Quinn 2000). Later, the concept of directed power graph for groups was defined, and various studies were carried out for directed power graphs

on semigroups and groups (Kelarev and Quinn 2000, Kelarev and Quinn 2002, Kelarev et al. 2004). Chakrabarty et al., inspired by these studies, introduced the concept of undirected power graph to the mathematical literature with their study in 2009 (Chakrabarty et al. 2009). In addition, in this study, they showed that for the power graph to be a complete graph, the order of the group must be 1 or a positive integer power of a prime number. Later, Cameron et al. shortened the concept of undirected power graph and named it as power graph and this name passed into the mathematics literature and after that, studies for undirected power graphs were published under the name of power graph (Cameron 2010, Cameron and Ghosh

2011, Chattopadhyay and Panigrahi 2014, Chattopadhyay and Panigrahi 2015).

Another name that directs the study of power graph in terms of spectral graph theory is Chattopadhyay. In the study of Chattopadhyay et al. in 2018, the adjacency matrix concept was redefined for power graphs and the bounds for the largest eigenvalues of the adjacency matrices of the power graphs were obtained (Chattopadhyay et al. 2018).

The concept of energy, which has an important place in spectral graph theory, was introduced to the mathematical literature by Gutman in 1978 (Gutman 1978). According to Gutman's definition, the energy of a graph is the sum of the absolute values of the eigenvalues of the graph's adjacency matrix. In the past decades, the energy of a graph has received much interest and many different versions have been conceived. The most popular and most studied energy versions are the Laplacian energy (Gutman and Zhou 2006), the signless Laplacian energy (Abreu et al. 2010), the distance energy (Gutman et al 2008) and the Randic energy (Cavers et al. 2010). It is important to do boundary studies for energy as it is not always easy to calculate the energy of a graph. Therefore, boundary studies for energy have attracted a lot of attention and many studies have been carried out in this field.

In this study, inspired by the concept of adjacency matrix of the power graph on a cyclic group, bounds for the energy of the power graph on a finite cyclic group C_n of order n were obtained. Throughout this study, the set of the identity and generators of C_n is denoted as V_1 and the set of other elements as V_2 . Also $|V_1| = 1 + \varphi(n) = \ell$ (say), where $\varphi(n)$ is Euler's φ function. Then the adjacency matrix A of the power graph $P(C_n)$ is of the form

$$A = \begin{pmatrix} J_{\ell \times \ell} - I_{\ell \times \ell} & J_{\ell \times (n-\ell)} \\ J_{(n-\ell) \times \ell} & A(\mathcal{P}(V_2))_{(n-\ell) \times (n-\ell)} \end{pmatrix},$$

where, I and J are the unit matrix and the all-ones matrix, respectively. Also $A(\mathcal{P}(V_2))$ is the

adjacency matrix of the power graph induced by the vertex set V_2 . The adjacency matrix is a real symmetric matrix and its eigenvalues denoted by

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n.$$

In addition, considering the energy concept, the energies of the power graphs of finite cyclic groups are defined as the sum of the absolute values of the eigenvalues of the adjacency matrices, i.e.,

$$E = \sum_{i=1}^n |\lambda_i|.$$

2. Sharp Bounds for The Energy of $P(C_n)$

In this section, some upper and lower bounds for the energy of the power graph of C_n are obtained. In addition, results are given for cases where the power graphs of finite cyclic groups are complete graphs, considering the order of the cyclic group. The following lemma will help to obtain some bounds for the energy of $P(C_n)$ using the trace of the square of the adjacency matrix of $P(C_n)$.

Lemma 2.1. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$. Then

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 0$$

and

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2.$$

Proof. From the definition of the trace, we have

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = \text{tr}(A) = 0.$$

We now consider the matrix A^2 .

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = \text{tr}(A^2)$$

$$= \ell(\ell - 1) + \ell(n - \ell) + \ell(n - \ell) + \text{tr}[A^2(\mathcal{P}(V_2))]$$

$$= \ell(2n - \ell - 1) + \text{tr}[A^2(\mathcal{P}(V_2))].$$

The ij -th entry of $[A(\mathcal{P}(V_2))]^2$ is $\sum_{j \neq i}^n a_{ij}^2$. Thus

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = \ell(2n - \ell - 1) + \text{tr}[A^2(\mathcal{P}(V_2))]$$

$$= \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2.$$

This completes the proof.

Lemma 2.2. Let $P(C_n)$ be the power graph of a cyclic group C_n , whose order is a positive integer power of a prime number and $n \geq 3$. Then

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = n(n - 1).$$

Proof. We know that if C_n is a cyclic group, whose order is a positive integer power of a prime number then $P(C_n)$ is a complete graph and $|V_1| = \ell = n$ and $|V_2| = 0$. Using Lemma 2.1, we have

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 &= tr(A^2) \\ &= \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2 \\ &= n(2n - n - 1) = n(n - 1). \end{aligned}$$

Thus, the proof is completed.

Lemma 2.3. Let $a, b, x, y \in \mathbb{R}^+$ and $0 < a \leq x \leq y \leq b$. Then

$$\frac{\sqrt{xy}}{x+y} \geq \frac{\sqrt{ab}}{a+b}$$

(Oboudi 2019).

Theorem 2.1. Let E be the energy of the power graph $P(C_n)$. Then

$$\sqrt{\ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2} \leq E$$

and

$$E \leq \sqrt{n[\ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2]}.$$

Proof. Using the Cauchy-Schwarz inequality and Lemma 2.1, we have

$$\begin{aligned} E^2 &= (\sum_{i=1}^n |\lambda_i|)^2 \leq n \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 \\ &= n[\ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2]. \end{aligned} \tag{1}$$

For the proof of the first inequality, we have

$$\begin{aligned} E^2 &= (\sum_{i=1}^n |\lambda_i|)^2 \geq \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 \\ &= \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2. \end{aligned} \tag{2}$$

By using (1) and (2), the required result is obtained.

Corollary 2.1. Let $P(C_n)$ be the power graph of a cyclic group C_n , whose order is a positive integer power of a prime number and $n \geq 3$. Then

$$\sqrt{n(n - 1)} \leq E \leq n\sqrt{n - 1}.$$

Proof. Since C_n is a cyclic group, whose order is a positive integer power of a prime number, $P(C_n)$ is a complete graph. Using Theorem 2.1 and Lemma 2.2, we have

$$\begin{aligned} E^2 &= (\sum_{i=1}^n |\lambda_i|)^2 \\ &\leq n \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = n^2(n - 1), \end{aligned}$$

and then

$$E \leq n\sqrt{n - 1}.$$

For the proof of the first inequality, we have

$$\begin{aligned} E^2 &= (\sum_{i=1}^n |\lambda_i|)^2 \\ &\geq \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 = n(n - 1), \end{aligned}$$

i.e.,

$$E \geq \sqrt{n(n - 1)}.$$

Thus, the proof is complete.

Theorem 2.2. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$ and λ_1 is largest eigenvalue of $P(C_n)$. Then

$$E \leq \lambda_1 + \sqrt{(n - 1)(s - \lambda_1^2)},$$

where $s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2$.

Proof. Using Lemma 2.1 and the Cauchy-Schwarz inequality, we have

$$\begin{aligned} (E - \lambda_1)^2 &= (\sum_{i=2}^n |\lambda_i|)^2 \\ &\leq (n - 1)(\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 - \lambda_1^2) \\ &= (n - 1)[\ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2 - \lambda_1^2]. \end{aligned}$$

Since

$$s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2,$$

$$E \leq \lambda_1 + \sqrt{(n-1)(s - \lambda_1^2)}.$$

Thus, the required result is obtained.

Corollary 2.2. Let $P(C_n)$ be the power graph of a cyclic group C_n , whose order is a positive integer power of a prime number and $n \geq 3$. Then

$$E = 2(n-1).$$

Proof. Since C_n is a cyclic group, whose order is a positive integer power of a prime number, $P(C_n)$ is a complete graph and $\lambda_1 = n-1$. By Theorem 2.2 and Lemma 2.2, we obtain

$$\begin{aligned} E &\leq \lambda_1 + \sqrt{(n-1)(s - \lambda_1^2)} \\ &= n-1 + \sqrt{(n-1)(n(n-1) - (n-1)^2)} \\ &= 2(n-1). \end{aligned}$$

The proof is complete.

Theorem 2.3. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$. Then

$$E \geq \sqrt{s + n(n-1) \det A_n^2},$$

where $s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2$.

Proof. By Lemma 2.1, we have

$$\begin{aligned} E^2 &= (\sum_{i=1}^n |\lambda_i|)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq n} |\lambda_i| |\lambda_j| \\ &= \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2 + \sum_{i \neq j} |\lambda_i| |\lambda_j| \\ &= s + \sum_{i \neq j} |\lambda_i| |\lambda_j| \end{aligned} \tag{3}$$

Since the geometric mean of nonnegative numbers is smaller than their arithmetic mean. Thus, we have

$$\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i \neq j} |\lambda_i| |\lambda_j| \geq (\prod_{i \neq j} |\lambda_i| |\lambda_j|)^{\frac{1}{n(n-1)}}$$

$$\begin{aligned} &= (\prod_{i=1}^n |\lambda_i|^{2(n-1)})^{\frac{1}{n(n-1)}} \\ &= \prod_{i=1}^n |\lambda_i|^{\frac{2}{n}} \\ &= \det A_n^{\frac{2}{n}} \end{aligned} \tag{4}$$

By (3) and (4), we obtain

$$E \geq \sqrt{s + n(n-1) \det A_n^{\frac{2}{n}}}.$$

Corollary 2.3. Let $P(C_n)$ be the power graph of a cyclic group C_n , whose order is a positive integer power of a prime number and $n \geq 3$. Then

$$E \geq \sqrt{n(n-1) \left[1 + (n-1)^{\frac{2}{n}} \right]}.$$

Proof. Since $|C_n| = p^m$, $\mathcal{P}(C_n)$ is a complete graph and its spectrum is $\left\{ n-1, \underbrace{-1, -1, \dots, -1}_{n-1} \right\}$. Using Theorem 2.3 and Lemma 2.2, we obtain

$$\begin{aligned} E &\geq \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 + n(n-1) \det A_n^{\frac{2}{n}} \\ &= n(n-1) + n(n-1) [(n-1)(-1)^{n-1}]^{\frac{2}{n}} \\ &= n(n-1) \left[1 + (n-1)^{\frac{2}{n}} \right] \end{aligned}$$

and then

$$E \geq \sqrt{n(n-1) \left[1 + (n-1)^{\frac{2}{n}} \right]}.$$

The proof is completed.

Theorem 2.4. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$ and $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ be the eigenvalues of the adjacency matrix of $P(C_n)$, with $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_n| \geq 0$. Then

$$E \geq \frac{s + n|\lambda_1||\lambda_n|}{|\lambda_1| + |\lambda_n|},$$

where $s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2$.

Proof. Since C_n is a cyclic group with $n \geq 3$, the power graph $\mathcal{P}(C_n)$ has at least two edges. Therefore, the adjacency matrix of $\mathcal{P}(C_n)$ has at

least one nonzero eigenvalue. Now for $i = 1, 2, \dots, n$ be the $|\lambda_1| \geq |\lambda_i| \geq |\lambda_n|$. In this situation,

$$(|\lambda_1| - |\lambda_i|)(|\lambda_i| - |\lambda_n|) \geq 0. \tag{5}$$

On the other hand,

$$(|\lambda_1| - |\lambda_i|)(|\lambda_i| - |\lambda_n|) = |\lambda_i|(|\lambda_1| + |\lambda_n|) - (\lambda_i^2 + |\lambda_1||\lambda_n|). \tag{6}$$

By (5) and (6), we obtain

$$|\lambda_i|(|\lambda_1| + |\lambda_n|) \geq \lambda_i^2 + |\lambda_1||\lambda_n|.$$

If this operation is applied for every i , we get

$$(|\lambda_1| + |\lambda_2| + \dots + |\lambda_n|)(|\lambda_1| + |\lambda_n|) \geq (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \dots + \lambda_n^2) + n|\lambda_1||\lambda_n|.$$

Also using Lemma 2.1, we have

$$E \geq \frac{s+n|\lambda_1||\lambda_n|}{|\lambda_1|+|\lambda_n|}.$$

Therefore, the proof is completed.

Corollary 2.4. Let $P(C_n)$ be the power graph of a cyclic group C_n , whose order is a positive integer power of a prime number and $n \geq 3$. Then

$$E = 2(n - 1).$$

Proof. Since $|C_n| = p^m$, $\mathcal{P}(C_n)$ is a complete graph and its spectrum is $\left\{n - 1, \underbrace{-1, -1, \dots, -1}_{n-1}\right\}$.

For $i = 2, 3, \dots, n$

$$|\lambda_1| \geq |\lambda_i| = |\lambda_2| = \dots = |\lambda_n|,$$

and thus

$$(|\lambda_1| - |\lambda_i|)(|\lambda_i| - |\lambda_n|) = 0.$$

Using Theorem 2.3 and Lemma 2.2, we obtain

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 + n|\lambda_1||\lambda_n|}{|\lambda_1|+|\lambda_n|} \\ &= \frac{n(n-1)+n(n-1)}{1+n-1} \\ &= 2(n - 1). \end{aligned}$$

Thus, the required result is obtained.

Theorem 2.5. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$ and $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ be the eigenvalues of the adjacency matrix of $P(C_n)$, with $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_n| > 0$. Then

$$E \geq \frac{2\sqrt{|\lambda_1||\lambda_n|}\sqrt{ns}}{|\lambda_1|+|\lambda_n|},$$

where $s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2$.

Proof Since C_n is a cyclic group with $n \geq 3$, the power graph $\mathcal{P}(C_n)$ has at least two edges. Therefore, the adjacency matrix of $\mathcal{P}(C_n)$ has at least one nonzero eigenvalue. Using Theorem 2.4, we get

$$E \geq \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 + n|\lambda_1||\lambda_n|}{|\lambda_1|+|\lambda_n|} \tag{7}$$

On the other hand,

$$a + b \geq 2\sqrt{ab}$$

for $a, b \geq 0$. Thus

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i^2 + n|\lambda_1||\lambda_n| \geq 2\sqrt{|\lambda_1||\lambda_n|}\sqrt{n \sum_{i=1}^n \lambda_i^2}. \tag{8}$$

Using (7), (8) and Lemma 2.1, we have

$$E \geq \frac{2\sqrt{|\lambda_1||\lambda_n|}\sqrt{n \sum_{i=1}^n \lambda_i^2}}{|\lambda_1|+|\lambda_n|} = \frac{2\sqrt{|\lambda_1||\lambda_n|}\sqrt{ns}}{|\lambda_1|+|\lambda_n|}.$$

The proof is completed.

Theorem 2.6. Let $P(C_n)$ be the power graph of C_n with $n \geq 3$ and $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ be the eigenvalues of the adjacency matrix of $P(C_n)$, with

$$|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \dots \geq |\lambda_n| \geq 1. \text{ Then}$$

$$E \geq 2\sqrt{\frac{n-1}{n}}s,$$

where $s = \ell(2n - \ell - 1) + 2 \sum_{\ell+1 \leq i < j \leq n} a_{ij}^2$.

Proof. Since Δ is the largest degree of $\mathcal{P}(C_n)$

$$|\lambda_1| \leq \Delta \leq n - 1.$$

Using Lemma 2.3 and Theorem 2.5, we have

$$E \geq \frac{2\sqrt{|\lambda_1||\lambda_n|\sqrt{ns}}}{|\lambda_1|+|\lambda_n|} \geq \frac{2\sqrt{n-1}\sqrt{ns}}{n} = 2\sqrt{\frac{n-1}{n}}s,$$

so, the proof is completed.

3. Conclusion

In this study, lower and upper bounds were obtained for the energies of the power graphs of finite cyclic groups by considering the adjacency matrix structure of the power graph of a finite cyclic group. Then, boundary studies were carried out for the energies of the power graphs of finite cyclic groups. Some of the bounds found give results closer to the value. However, it is not always possible to make a boundary comparison as the approaches of the boundaries will change as the graph structure changes.

4. References

- Abreu, N.M.M., Gutman, I., Robbiano, M. and So, W., 2010. Applications of a theorem by Ky Fan in the theory of graph energy. *Linear Algebra and its Applications*, **432**, 2163-2169.
- Cameron, P.J., 2010. The power graph of a finite group II. *Journal of Group Theory* **13**, 779-783.
- Cameron, P.J. and Ghosh, S., 2011. The power graph of a finite group. *Discrete Mathematics*, **311(3)**, 1220-1222.
- Cavers, M., Fallat, S., Kirkland, S., 2010. On the normalized laplacian energy and general Randi'c index R_{-1} of graphs. *Linear Algebra and its Applications*, **443**, 172-190.
- Chakrabarty, I., Ghosh, S., Sen, M.K., 2009. Undirected Power Graphs of Semigroups. *Semigroup Forum*, **78**, 410-426.
- Chattopadhyay, S., Panigrahi, P., 2014. Connectivity and planarity of power graphs of finite cyclic, dihedral and dicyclic groups. *Algebra and Discrete Mathematics*, **18**, 42-49.
- Chattopadhyay, S., Panigrahi, P., 2015. Some relations between power graphs and Cayley graphs. *Journal of the Egyptian Mathematical Society*, **23**, 457-462.
- Chattopadhyay, S., Panigrahi, P. and Atik, F., 2018. Spectral radius of power graphs on certain finite groups, *Indagationes Mathematicae*, **29**, 730-737.
- Gutman, I., 1978. The energy of graph. *10. Steirmarkisches Mathematisches Symposium*, **103**, 1-22.
- Gutman, I. and Zhou, B., 2006. Laplacian energy of a graph. *Linear Algebra and its Applications*, **414**, 29-37.
- Gutman, I., Indulal, G. and Vijayakumar, A., 2008. On distance energy of graphs. *MATCH Communications in Mathematical and Computer Chemistry*, **60**, 461-472.
- Horn, R.A. and Johnson, C.R., 2012. *Matrix Analysis*. 2 nd edition, Cambridge/United Kingdom: Cambridge University Press, 42.
- Hwang, S.G., 2004. Cauchy's interlace theorem for eigenvalues of hermitian matrices. *The American Mathematical Monthly*, **111**, 157-159.
- Kelarev, A.V. and Quinn, S.J., 2002. Directed graphs and combinatorial properties of semigroups. *Journal of Algebra*, **251(1)**, 16-26.
- Kelarev, A.V. and Quinn, S.J., 2004. A combinatorial property and power graphs of semigroups. *Commentationes Mathematicae Universitatis Carolinae*, **45(1)**, 1-7.
- Kelarev, A.V. and Quinn, S.J., 2000. A combinatorial property and power graphs of groups. *Contributions to General Algebra*, **12**, 229-235.
- Lütkepohl, H., 1996. *Handbook of matrices*. First edition, Chichester: John Wiley & Sons, 268, 280.
- Oboudi, M.R., 2019. A new lower bound for the energy of graphs. *Linear Algebra and its Applications*, **580**, 384-395.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 061303 (1418-1427)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 061303 (1418-1427)

DOI: 10.35414/akufemubid.1300509

Araştırma Makalesi / Research Article

Lie Çaprazlanmış Modüllerin Bazı Kategoriksel Özellikleri

Pınar KÜÇÜKER¹, Ali AYTEKİN^{2*}¹Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Anabilim Dalı, Denizli.²Pamukkale Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Denizli.Sorumlu Yazar* eposta: kucukerpinar@gmail.com
aaytekin@pau.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5567-231X>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7892-6960>

Geliş Tarihi: 22 Mayıs 2023 ; Kabul Tarihi: 16 Kasım 2023

Anahtar kelimeler

Lie Cebirleri;
Çaprazlanmış
Modüller; Geri Çekme;
İleri İtme

Öz

Kategori teorisi, matematiksel yapılar ve bu yapılar arası ilişkiler ile soyut açıdan ilgilenen bir matematik kuramı olarak bilinmektedir. Ayrıca bir cebirsel yapının kategoriksel özelliklerini incelemek, o kategori hakkında detaylı bilgiye sahip olmak adına oldukça önemlidir. Bu makalede, Lie cebirleri ve onun çaprazlanmış modülleri hakkında temel bilgiler verilerek Lie çaprazlanmış modüller kategorisinin bir alt kategorisinde eşitleyici, çarpım, limit, geri çekme, ileri itme gibi bazı kategoriksel özellikler incelenmiştir.

Some Categorical Aspects of Lie Crossed Modules

Abstract

Keywords

Lie Algebras; Crossed
Modules; Pullback;
Pushout

Category theory is known as a mathematical theory that deals abstractly with mathematical structures and the relationships between these structures. In addition, examining the categorical properties of an algebraic structure is very important in order to have detailed information about that category. In this article, elementary properties were given about Lie algebras and their crossed modules. Some categorical aspects such as equalizer, product, limit, pullback, pushout were examined in a subcategory of the category of Lie crossed modules.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Lie cebirleri, sonsuz küçük dönüşümler kavramını incelemek üzere Sophus Lie (1871) tarafından tanımlanmıştır ve Killing (1880, 1885) tarafından Lie'den bağımsız bir şekilde keşfedilmiştir. Daha önceki çalışmalarda "sonsuz küçük grup" şeklinde ifade edilen cebirsel yapıya Weyl (1931) tarafından "Lie cebir" ismi verilmiştir. Norveçli matematikçi Sophus Lie tarafından, Lie grupları ve cebirleri ile diferansiyel denklem sistemlerinin integrasyonu ilgili çalışmalar geliştirilmiştir. Lie cebirleri ve Lie teorisi matematiğin diferansiyel geometri, analiz, topoloji ve cebir gibi pek çok dalında çeşitli uygulamalara sahiptir.

Whitehead (1949) ilk kez gruplar üzerinde çaprazlanmış modülleri tanımlamıştır. Whitehead tarafından yapılan çalışmada bilhassa relatif

homotopi grupların cebirsel yönleri üzerine çaprazlanmış modüllerden bahsedilmiştir. O dönemden sonra çaprazlanmış modül kavramı pek çok başka alanda yer almıştır. Çaprazlanmış modülleri temel cebirsel yapılardan biri şeklinde düşünmek mümkündür. Ege (1998) tarafından da çaprazlanmış modüller üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çaprazlanmış modüllerin homotopi teorisi, cebirsel K-teori, kombinatoriyel grup teorisi, gruplarda homoloji, kohomoloji, devirli homoloji ve diferansiyel geometri gibi matematiğin pek çok alanında önemli yer tutmaktadır. Değişmeli cebirlerde çaprazlanmış modüller Porter (1986) tarafından tanımlanmış olup Arvasi ve Porter (1996) da çalışmalarında bu konuya dair pek çok önemli sonuca ulaşmıştır. Sonrasında (Arvasi ve Ege Arslan 2003, Aytekin Arıcı ve Şahan 2022, Odabaş vd. 2016), Şahan 2018, Temel vd. 2020) gibi pek çok çalışma literatüre kazandırılmıştır.

Lie cebirleri üzerinde çaprazlanmış modüller ise ilk defa Kassel ve Loday (1982) tarafından tanımlanmıştır. Daha sonra Lie cebirleri üzerinde çaprazlanmış modüller ile ilgili (Casas 1990, Ellis 1993, Casas ve Ladra 1998, 2000, Akça ve Arvasi 2002, Ilgaz Çağlayan 2022) gibi çalışmalar yapılmıştır.

Kategori teorisi, matematiksel yapılar ve bu yapılar arası ilişkiler ile soyut açıdan ilgilenen bir matematik kuramı olarak bilinmektedir. Farklı kategoriler, fonktörler aracılığıyla ilişkilendirilebilir. Funktörler, ele alınan kategorinin her bir nesnesini farklı bir kategorinin bir nesnesi ile ve ele alınan kategoride bulunan morfizmi diğer kategorideki bir morfizm ile bağdaştıran fonksiyonların bir genelleştirmesi olarak düşünülmektedir. Eilenberg ve MacLane (1945) kategori, fonktör ve doğal transformasyon kavramlarını ortaya atmıştır. Özellikle cebirsel topolojide, homolojiden homoloji teorisine geçiş için mühim yer tutmuştur. Kategoriksel özellikler, diğer matematiksel soyut terimler gibi yeni bir dil elde edilmesini sağlamaktadır. Bu dil, düşünce tasarrufuna yardım etmektedir ve farklı alanlarda araştırmacılar arasında daha kolay iletişim sağlanmasının yanı sıra görünüşte ilgisiz çeşitli teoremlerin ve yapıların altında yatan ortak temel fikirleri yüzeye çıkarmaktadır. Bu nedenle eski sorunları görmek için yeni bir bağlam ortaya koymaktadır. Böylece derin, güçlü, klasik sonuçların gerçekte ne olduğunu belirlemeye ve tasvir etmeye yardımcı olmaktadır. Kategoriksel özellikler ile ilgili (MacLane 1971, Herrlich ve Strecker 1973) tarafından detaylı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca kategori ve fonktörlerle ilgili (Aytekin 2019, 2021, Demirci 2011) gibi araştırmacılar çeşitli çalışmalarda bulunmuştur.

Lie çaprazlanmış modüllerin bazı kategoriksel özellikleri hakkında yapılan bu çalışmada; Lie cebirleri ve çaprazlanmış modüller ile ilgili bazı temel kavramlar incelenmiş, Lie cebirleri üzerinde çaprazlanmış modüller ile ilgili bazı kavramlar ele alınmış, Lie çaprazlanmış modüller kategorisinde bazı kategoriksel özellikler verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Lie Cebirleri

Tanım 2.1.1 k birimli ve değişmeli bir halka ve L bir k -modül olsun. Her $l, l', l'' \in L$ için

- i. $[l, l] = 0$
- ii. $[l, [l', l'']] + [l', [l'', l]] + [l'', [l, l']] = 0$

özelliklerini sağlayan bir $[,]: L \times L \rightarrow L$ bilineer fonksiyonu var ise L ye k üzerinde bir Lie cebir veya Lie k -cebir, $[,]$ fonksiyonuna da Lie çarpımı denir. Burada (ii) özelliği Jacobi özdeşliğidir.

(i) sebebiyle; $0 = [l + l', l + l'] = [l, l'] + [l', l]$ olduğu için,

- iii. $[l, l'] = -[l', l]$
- iv. $[l, [l', l'']] = [[l, l'], l''] + [l', [l, l'']]$

elde edilir. Bu çalışma boyunca Lie k -cebir yerine Lie cebir ifadesini kullanacağız.

Tanım 2.1.2 L_1 ve L_2 k üzerinde iki Lie cebir ve $\theta: L_1 \rightarrow L_2$ bir k -modül homomorfizmi olsun. Her $a, b \in L_1$ için $\theta([a, b]) = [\theta(a), \theta(b)]$ ise θ ya bir Lie cebir homomorfizmi denir. Şayet θ bir Lie cebir homomorfizmi ve birebir örten ise θ ya bir Lie cebir izomorfizmi, L_1 ve L_2 ye de izomorfikler denir.

Tanım 2.1.3 A bir Lie cebir olup $B \subseteq A$ ve her $c, d \in B$ için $[c, d] \in B$ olsun. B , A nın alt modülü oluyorsa B ye A nın Lie alt cebiri adı verilir ve $B \leq A$ ile gösterilir. B , A nın Lie alt cebiri iken her $c \in B$ ve $d \in A$ olduğunda $[c, d] \in B$ oluyorsa B ye A nın ideali denir ve $B \trianglelefteq A$ ile gösterilir.

2.2 Lie Cebirlerinin Çaprazlanmış Modülleri

Çaprazlanmış modüller, modüller ve ideallerin genişlemesidir. Aynı zamanda her halka kendisi üzerinde bir çaprazlanmış modül olduğundan, çaprazlanmış modüller, halkaların genellemesi olarak düşünülebilir.

Tanım 2.2.1 k sıfırdan farklı birime sahip olan bir değişmeli halka, L ve N iki Lie cebir olsun. O halde,

$$N \times L \rightarrow L$$

$$(n, l) \mapsto n^l$$

dönüşümü her $k \in \mathbf{k}$ ve $l, l' \in L$, $n, n' \in N$ için

- i. $k^{(n^l)} = (k^n)^l = n^{(k^l)}$
- ii. $n^{(l+l')} = n^l + n^{l'}$
- iii. $(n + n')^l = n^l + (n')^l$
- iv. $[n, n']^l = n^{((n')^l)} - n'^{(n^l)}$
- v. $n^{[l, l']} = [n^l, l'] + [l, n^{l'}]$

şartlarını sağlıyorsa, bu dönüşüme N nin L üzerinde Lie etkisi denir.

Tanım 2.2.2 L ve N iki Lie cebir olsun. $\alpha: L \rightarrow N$ bir Lie cebir homomorfizmi olmak üzere ve

$$\begin{aligned} N \times L &\rightarrow L \\ (n, l) &\mapsto n^l \end{aligned}$$

N nin L üzerine Lie etkisiyle beraber her $l, l' \in L$ ve $n \in N$ için

- i. $\alpha(n^l) = [n, \alpha(l)]$
- ii. $(\alpha(l))^{l'} = [l, l']$

şartları sağlanıyorsa (L, N, α) üçlüsüne Lie çaprazlanmış \mathbf{k} -modül veya Lie çaprazlanmış modül denir. Makale boyunca Lie çaprazlanmış modül yerine kısaca çaprazlanmış modül ifadesi kullanılacaktır. Yalnızca (i) şartını sağlayan (L, N, α) üçlüsüne Lie ön çaprazlanmış \mathbf{k} -modül adı verilir. (ii) özelliğine ise Peiffer özdeşliği adı verilir.

Örnek 2.2.1 L , herhangi bir \mathbf{k} -modül ve $l_1, l_2 \in L$ olmak üzere

$$\begin{aligned} L \times L &\rightarrow L \\ (l_1, l_2) &\mapsto [l_1, l_2] = 0 \end{aligned}$$

çarpımı tanımlansın. L bir Lie cebir yapısı oluşturur. Diğer taraftan

$$\begin{aligned} 0: L &\rightarrow N \\ x &\mapsto 0(x) = 0 \end{aligned}$$

biçiminde verilen sıfır morfizmi ve

$$\begin{aligned} N \times L &\rightarrow L \\ (n, l) &\mapsto n^l = nl \end{aligned}$$

etkisi her $n \in N$, $l, l' \in L$ için

- i. $0(n^l) = 0(n, l) = 0 = [n, 0] = [n, 0(l)]$
- ii. $(0(l))^{l'} = 0(l)l' = 0l' = 0 = [l, l']$

olduğundan $(L, N, 0)$ bir çaprazlanmış modüldür.

Örnek 2.2.2 N ve L iki Lie cebir ve L nin N üzerinde bir etkisi var olsun.

$$\begin{aligned} \pi_1: L \times N &\rightarrow L \\ (l, n) &\mapsto l \end{aligned}$$

birinci izdüşüm fonksiyonu ve L nin $L \times N$ üzerine her $n \in N$, $l, l' \in L$ için

$$l^{(l', n)} = ([l, l'], l^n)$$

şeklindeki etkisi yardımıyla $(L \times N, L, \pi_1)$ bir ön çaprazlanmış modüldür. Burada $L \times N$ iki Lie cebirinin yarı-direkt çarpımıdır ve üzerindeki her $(l, n), (l', n') \in L \times N$ için

$$[(l, n), (l', n')] = ([l, l'], [n, n'] + l^n - l'^n)$$

braket işlemiyle birlikte bir Lie cebiridir.

Tanım 2.2.3 (L, N, α) ve (L', N', α') iki çaprazlanmış modül olmak üzere,

$$\begin{array}{ccc} L & \xrightarrow{f} & L' \\ \alpha \downarrow & & \downarrow \alpha' \\ N & \xrightarrow{g} & N' \end{array}$$

diyagramını değişmeli yapan, yani $\alpha'f(l) = g\alpha(l)$ olacak şekilde, $f: L \rightarrow L'$, $g: N \rightarrow N'$ Lie \mathbf{k} -cebir homomorfizmlerinin oluşturduğu,

$$f(n^l) = (g(n))^{f(l)}$$

ile tanımlı bir $(f, g): (L, N, \alpha) \rightarrow (L', N', \alpha')$ morfizmi çaprazlanmış modül homomorfizmi olarak adlandırılır. Eğer f ve g birer Lie cebir izomorfizmi ise (f, g) ikilisi bir izomorfizm olup

$$(f, g)(f^{-1}, g^{-1}) = (id, id) = (f^{-1}, g^{-1})(f, g)$$

olacak şekilde

$$(f, g)^{-1} = (f^{-1}, g^{-1}): (L', N', \alpha') \rightarrow (L, N, \alpha)$$

ters çaprazlanmış modül izomorfizmi vardır. Böylece, objeleri; Lie çaprazlanmış modüller, morfizmleri; Lie çaprazlanmış modül homomorfizmleri olan bir kategori oluşturulur ve bu kategori **LXMod** ile gösterilir.

Not: (L, N, α) ve (L', N', α') iki çaprazlanmış modül ve $(f, g): (L, N, \alpha) \rightarrow (L', N', \alpha')$ Lie çaprazlanmış modül homomorfizmi olsun. $N = N'$ ve g nin birim dönüşüm olması durumunda, f bir Lie cebir homomorfizmi olduğundan $f(n^l) = n^{f(l)}$ olup, Tanım 2.2.3 de verilen diyagramın değişmeli olmasından $\alpha'f(l) = \alpha(l)$ elde edilir. Dolayısıyla, **LXMod** kategorisinde tanım kümesi (L, N, α) olan her bir morfizm bir $f: L \rightarrow L'$ Lie cebir homomorfizmi üzerinden faktörlendiğinden, objeleri **LXMod** kategorisinin objeleriyle aynı olan, morfizmleri N ye göre denklik sınıflarından oluşan altkategori **LXMod/N** ile gösterilir.

Örnek 2.2.3 (L, N, α) ve (L', N', α') iki çaprazlanmış modül olmak üzere, $(h, id): (L, N, \alpha) \rightarrow (L', N', \alpha')$ bir çaprazlanmış modül homomorfizmi ise (L, L', h) bir çaprazlanmış modüldür. O halde α' yardımıyla L' nün L ye etkisi her $x' \in L'$ ve $x \in L$ için

$$(x')^x = (\alpha'(x'))^x$$

şeklindedir. Ayrıca

$$(id_L, id_N): (L, N, \alpha) \rightarrow (L, N, \alpha)$$

birim homomorfizmi (I, I) ile gösterilebilir.

Tanım 2.2.4 (L, N, α) bir çaprazlanmış modül, $L' \leq L$ ve $G' \leq G$ ise

$$\alpha': \alpha|_L: L' \rightarrow N'$$

α nın L ye kısıtlanması ve N' nün L' ne etkisi N nin L üzerine etkisinin kısıtlanması olduğundan (L', N', α') çaprazlanmış modülüne, (L, N, α) çaprazlanmış modülünün alt Lie çaprazlanmış modülü kısaca alt çaprazlanmış modülü denir ve $(L', N', \alpha') \leq (L, N, \alpha)$ biçiminde gösterilir.

Örnek 2.2.4 K, N nin bir alt Lie cebiri iken $(K, K, id_K), (0, K, id_K), (N, N, id_N)$ ve $(0, N, id_N)$ birer çaprazlanmış modüldür. Ayrıca $(K, K, id_K), (N, N, id_N)$ nin bir alt çaprazlanmış modülü, $(0, K, id_K)$ da $(0, N, id_N)$ nın alt çaprazlanmış modülüdür.

Örnek 2.2.5 I, N nin herhangi bir ideali olsun. $(I, N, id_N), (N, N, id_N)$ çaprazlanmış modülünün alt çaprazlanmış modülüdür.

Örnek 2.2.6 K ve M, N nin ideali; $M \subseteq K$ olmak üzere; $(M, N, id_N), (K, N, id_N)$ çaprazlanmış modülünün alt çaprazlanmış modülüdür.

Örnek 2.2.7 K, N -modül; X, K içinde N -alt modül olsun. $(X, N, 0), (K, N, 0)$ çaprazlanmış modülünün alt çaprazlanmış modülüdür.

Tanım 2.2.5 (L, N, α) çaprazlanmış modül ve (L', N', α') alt çaprazlanmış modülü olmak üzere eğer

- i. N', N cebirinin bir idealidir,
- ii. Her $n \in N$ ve $l' \in L'$ için $n^{l'} \in L'$,
- iii. Her $n' \in N'$ ve $l \in L$ için $(n')^l \in L'$

şartları sağlanıyorsa (L', N', α') alt çaprazlanmış modülüne, (L, N, α) çaprazlanmış modülünün ideali adı verilir ve $(L', N', \alpha') \trianglelefteq (L, N, \alpha)$ biçiminde gösterilir. Burada $(L', N', \alpha') \trianglelefteq (L, N, \alpha)$ oluyorsa her $l \in L$ ve $l' \in L'$ için $[l, l'] = (\alpha(l))^{l'} \in L'$ olduğundan L', L nin bir idealidir.

Örnek 2.2.8 $I \trianglelefteq N$ olmak üzere $(I, I, id_I), (N, N, id_N)$ nin ve $(0, I, id_I)$ da $(0, N, id_N)$ nın bir çaprazlanmış idealidir.

Örnek 2.2.9 W bir k -cebir, $I \trianglelefteq W, q \in I$ ve $w \in W$ olsun. Buradan

$$i: I \rightarrow W$$

$$q \mapsto q$$

içine dönüşümü ve W nin I üzerine etkisi

$$W \times I \rightarrow I$$

$$(w, q) \mapsto w^q = wq$$

ile birlikte her $w \in W$ ve $q \in I$ için

- i. $\partial(w^q) = \partial(wq) = wq = w\partial(q)$
- ii. $(\partial w)^{w'} = w^{w'} = ww'$

olduğundan, (I, W, i) bir çaprazlanmış modüldür. Aksine, $\partial: K \rightarrow W$ çaprazlanmış W -modül ele alındığında, $\partial K = I$ nın W de ideal olduğu açıktır.

Tanım 2.2.6 (L', N', α') , (L, N, α) nın bir ideali iken N' nün, L/L' üzerine etkisi

$$N' \times L/L' \rightarrow L/L'$$

$$(n', (l + L')) \mapsto (n')^{(l+L')}$$

olmak üzere

$$(n')^{(l+L')} = (n')^l + L'$$

olup $(n')^l \in L'$ olduğu için sıfır olur. Buradan, N/N' bölüm Lie cebiri L/L' üzerine

$$N/N' \times L/L' \rightarrow L/L'$$

$$((n + N'), (l + L')) \mapsto n^l + L'$$

biçiminde Lie etkisi vardır. Ayrıca

$$\hat{\alpha}: L/L' \rightarrow N/N'$$

$$(l + L') \mapsto \alpha(l) + N'$$

bir Lie cebir homomorfizmidir. Buradan

$$(L/L', N/N', \hat{\alpha}) = \frac{(L, N, \alpha)}{(L', N', \alpha')}$$

çaprazlanmış modülü elde edilir ve buna bölüm çaprazlanmış modül adı verilir.

Örnek 2.2.10 N', N nin ideali olmak üzere;

$$\frac{(0, N, \iota)}{(0, N', \iota)} = (0, N/N', \iota)$$

Ve

$$\frac{N, N, Id}{N', N', Id} = (N/N', N/N', Id)$$

biçiminde bölüm çaprazlanmış modülleri elde edilir. **Tanım 2.2.7** (S, T, α) , (L, N, α') iki çaprazlanmış modül ve $S \times L$ ile $T \times N$ Lie cebirlerin direkt çarpımı olsun. Bu durumda

$$\alpha \times \alpha': S \times L \rightarrow T \times N$$

$$(s, l) \mapsto (\alpha(s), \alpha'(l))$$

dönüşümü ve

$$(T \times N) \times (S \times L) \rightarrow T \times N$$

$$((t, n), (s, l)) \mapsto (t, n)^{(s, l)} = (t^s, n^l)$$

biçiminde verilmiş olan çaprazlanmış modüllerin indirgenen Lie etkileri ile beraber,

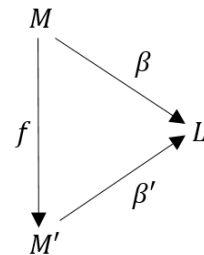
$$(S \times L, T \times N, \alpha \times \alpha')$$

çaprazlanmış modülü oluşturulabilir.

Bu modüle ise (S, T, α) ve (L, N, α') çaprazlanmış modüllerinin direkt çarpımı denir ve $(S, T, \alpha) \times (L, N, \alpha')$ şeklinde gösterilir.

3. Bulgular

Bu bölümde, 2. Bölümde tanımlanan **LXMod/L** kategorisinin bazı kategoriksel özellikleri incelenecektir. **LXMod/L** nin bir objesine (M, L, β) çaprazlanmış L -modülü denir ve kısaca (M, β) ile gösterilir. (M, β) ve (M', β') iki çaprazlanmış L -modül olmak üzere (M, β) ve (M', β') arasındaki morfizim



diyagramı değişmeli olacak şekildeki $f: M \rightarrow M'$ Lie cebir homomorfizmidir.

3.1 Eşitleyiciler

Teorem 3.1.1 **LXMod/L** kategorisinde aynı çaprazlanmış modüller arasındaki iki homomorfizm bir eşitleyiciye sahiptir.

$$u(e') = u'(e')$$

İspat: $LXMod/L$ kategorisinde

$$f, g: (M, \beta) \rightarrow (M', \beta')$$

iki morfizma,

$$E = \{m \in M: f(m) = g(m)\}$$

ve

$$\gamma = \beta|_E: E \rightarrow L$$

olmak üzere, her $l \in L, e \in E, l^e \in E$ için

$$f(l^e) = l^{f(e)} = l^{g(e)} = g(l^e)$$

dir. Diğer taraftan her $l \in L$ ve $e, e' \in E$ için

- i. $\gamma(l^e) = \beta(l^e) = [l, \beta(e)] = [l, \gamma(e)]$
- ii. $(\gamma(e))^{e'} = (\beta(e))^{e'} = [e, e']$

olduğundan (E, γ) bir çaprazlanmış L -modüldür.

Ek olarak, $h: (E, \gamma) \rightarrow (M, \beta)$ morfizmi için

$$\begin{array}{ccc} E & \xrightarrow{\gamma} & L \\ h \downarrow & & \parallel Id_L \\ M & \xrightarrow{\beta} & L \end{array}$$

diyagramı değişmelidir. O halde, (E', γ') bir çaprazlanmış L -modül ve tanımlanan $v: (E', \gamma') \rightarrow (M, \beta)$ morfizmi için $fv = gv$ olur. O halde,

$$u: E' \rightarrow E$$

$$e' \mapsto u(e') = v(e')$$

homomorfizmi olsun. Her $e' \in E'$ için

$$(hu)(e') = h(u(e')) = h(v(e')) = v(e')$$

olduğundan $hu = v$ olur. Şimdi u nun bir tek olduğunu gösterelim.

u' ile u aynı özellikte iki homomorfizm olmak üzere $v = hu$ ve $v = hu'$ olup

$$hu = hu'$$

olur. Ayrıca, her $e' \in E'$ için

$$v(e') = (hu)(e') = (hu')(e')$$

$$h(u(e')) = h(u'(e'))$$

olduğundan $u = u'$ olur. Dolayısıyla u bir tektir. Bu homomorfizmi

$$\begin{array}{ccc} (E, \gamma) & \xrightarrow{h} & (M, \beta) \xrightarrow[f]{g} (M', \beta') \\ \uparrow u & \nearrow v & \\ (E', \gamma') & & \end{array}$$

diyagramıyla gösterilebilir. Buradan $(E, h), (f, g)$ nin eşitleyicisidir.

3.2 Sonlu Çarpımlar

Teorem 3.2.1 $LXMod/L$ kategorisi sonlu çarpımlara sahiptir.

İspat: $LXMod/L$ kategorisinde (M, β) ve (N, γ) iki çaprazlanmış L -modül olsun. Buradan β ve γ nın çarpım objesinin $(p: M \times_L N \rightarrow L)$ objesi olduğu gösterelim. O halde,

$$M \times N = \{(m, n): m \in M, n \in N\}$$

olmak üzere,

$$f: M \times_L N \rightarrow L$$

$$(m, n) \mapsto f(m, n) = \beta(m) = \gamma(n)$$

homomorfizmi ve

$$L \times (M \times_L N) \rightarrow L$$

$$(l, (m, n)) \mapsto l^{(m, n)} = (l^m, l^n)$$

Lie etkisiyle birlikte $p: M \times_L N \rightarrow L$ çaprazlanmış L -modüldür. Ayrıca, çaprazlanmış L -modülün

$$u: M \times N \rightarrow M$$

$$(m, n) \mapsto m$$

Ve

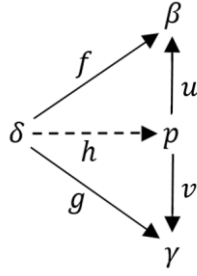
$$v: M \times N \rightarrow N$$

$$(m, n) \mapsto n$$

iki homomorfizmi olmak üzere

$$\beta \xleftarrow{u} (p: M \times_L N \rightarrow L) \xrightarrow{v} \gamma$$

Olup



değişmeli diyagramı elde edilir. Çünkü

$$\begin{aligned} h: S &\rightarrow M \times N \\ s &\mapsto h(s) = (f(s), g(s)) \end{aligned}$$

olmak üzere,

$$(uh)(s) = u(h(s)) = u(f(s), g(s)) = f(s)$$

Ve

$$(vh)(s) = v(h(s)) = v(f(s), g(s)) = g(s)$$

olduğundan $uh = f$ ve $vh = g$ olur.

Ek olarak her $l \in L, s \in S$ için

$$\begin{aligned} h(l^s) &= (f(l^s), g(l^s)) \\ &= (lf(s), lg(s)) \\ &= l^{(f(s), g(s))} \\ &= l^{h(s)} \end{aligned}$$

olduğundan h bir homomorfizmdir. Şimdi h nin bir tek olduğunu gösterelim.

h' ve h aynı özellikte olmak üzere,

$$\begin{aligned} h': S &\rightarrow M \times N \\ s &\mapsto h'(s) = (f(s), g(s)) \end{aligned}$$

olup $uh' = f$ ve $vh' = g$ olsun. O halde,

$$(uh')(s) = u(h'(s)) = u(f(s), g(s)) = f(s)$$

$$(vh')(s) = v(h'(s)) = v(f(s), g(s)) = g(s)$$

$$h'(s) = (f(s), g(s)) = h(s)$$

olduğundan $h = h'$ olur. Dolayısıyla h bir tektir. Buradan, $(p: M \times_L N \rightarrow L)$ objesi $\beta: (M \rightarrow L)$ ve $\gamma: (N \rightarrow L)$ objelerinin çarpım objesidir.

Sonuç 3.2.2 $LXMod/L$ kategorisi sonlu tamdır. Diğer bir deyişle bu kategori sonlu limitlere sahiptir.

İspat: $LXMod/L$ kategorisi eşitleyici ve çarpıma sahip olduğu için sonlu limitlere sahiptir.

3.3 Geri Çekmeler

Teorem 3.3.1 $LXMod/L$ kategorisi geri çekmelere sahiptir.

İspat: $LXMod/L$ kategorisinde $f: (M, \beta) \rightarrow (M', \beta')$ ve $g: (N, \gamma) \rightarrow (M', \beta')$ iki morfizm olmak üzere

$$S = M \times_{M'} N = \{(m, n): f(m) = g(n)\}$$

ve S üzerindeki braket işlemi, her $(m, n), (m', n') \in S$ için

$$[(m, n), (m', n')] = ([m, m'], [n, n'])$$

olup

$$\begin{aligned} \alpha: S &\rightarrow L \\ (m, n) &\mapsto \alpha(m, n) = \beta(m) = \gamma(n) \end{aligned}$$

homomorfizmi ile L nin S üzerine etkisi her $l \in L$ ve $(m, n) \in S$ için

$$l^{(m, n)} = (l^m, l^n)$$

şeklinde tanımlansın.

Ayrıca her $(m, n), (m', n') \in S$ için

$$\begin{aligned} \text{i. } \alpha(l^{(m, n)}) &= \alpha(l^m, l^n) \\ &= \beta(l^m) \\ &= [l, \beta(m)] \\ &= [l, \alpha(m, n)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii. } (\alpha(m, n))^{(m', n')} &= (\beta(m))^{(m', n')} \\ &= ((\beta(m))^{m'}, (\beta(m))^{n'}) \\ &= ((\beta(m))^{m'}, (\gamma(n))^{n'}) \\ &= ([m, m'], [n, n']) \\ &= [(m, n), (m', n')] \end{aligned}$$

olduğu için (S, α) bir çaprazlanmış L -modüldür. Ek olarak, $f(m) = g(n)$ için

$$\begin{array}{ccc} (S, \alpha) & \xrightarrow{u} & (M, \beta) \\ v \downarrow & & \downarrow f \\ (N, \gamma) & \xrightarrow{g} & (M', \beta') \end{array}$$

diyagramı değişmelidir. Buradan, her $l \in L$ ve $(m, n) \in S$ için

$$\begin{aligned} (\beta u)(m, n) &= \beta(u(m, n)) = \beta(m) \\ &= \alpha(m, n) = (1_L \alpha)(m, n) \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} u(l^{(m,n)}) &= \alpha(l^m, l^n) = l^m \\ &= (1_L(l))^{(u(m,n))} \end{aligned}$$

olduğundan u bir çaprazlanmış L -modül homomorfizmi olur. Benzer biçimde v nin de bir çaprazlanmış L -modül homomorfizmi olduğu gösterilebilir.

Şimdi (S', α') nin bir çaprazlanmış L -modül olduğunu gösterelim. $fu' = gv'$ olduğundan

$$\begin{array}{ccc} (S', \alpha') & \xrightarrow{u'} & (M, \beta) \\ v' \downarrow & & \downarrow f \\ (N, \gamma) & \xrightarrow{g} & (M', \beta') \end{array}$$

diyagramı değişmelidir. Buradan, her $(m', n') \in S$ ve $(u'(m'), v'(m', n')) \in S$ için

$$\begin{aligned} (fu')(m', n') &= f(u'(m', n')) \\ &= f(m') \\ &= g(n') \\ &= g(v'(m', n')) \\ &= (gv')(m', n') \end{aligned}$$

olur.

d bir L -modül homomorfizmi olmak üzere

$$\begin{aligned} w: S' &\rightarrow S \\ d &\mapsto w(d) = (u'(d), v'(d)) \end{aligned}$$

Olursa

$$\begin{array}{ccc} (S', \alpha') & \xrightarrow{u'} & (M, \beta) \\ v' \downarrow & \searrow w & \uparrow u \\ (N, \gamma) & \xleftarrow{v} & (M', \beta') \end{array}$$

diyagramı değişmelidir. Şimdi w nin bir tek olduğunu gösterelim.

w' ve w aynı özellikte olmak üzere, her $d \in S'$ için

$$\begin{aligned} uw &= u' \\ uw' &= u' \\ w(d) &= (u'(d), v'(d)) = w'(d) \end{aligned}$$

olur. Dolayısıyla w bir tektir. Buradan

$$\begin{array}{ccc} (S', \alpha') & \xrightarrow{u'} & (M, \beta) \\ v' \downarrow & \searrow w & \downarrow f \\ (N, \gamma) & \xrightarrow{g} & (M', \beta') \end{array}$$

diyagramı geçerlidir. O halde (S, α) , (f, g) nin geri çekmesidir.

3.4 İleri İtmeler

Teorem 3.4.1 $LXMod/L$ kategorisi ileri itmelere sahiptir.

İspat: $LXMod/L$ kategorisinde $f: (M, \beta) \rightarrow (U, \alpha)$ ve $g: (M, \beta) \rightarrow (V, \eta)$ iki morfizm olmak üzere her $u \in U, v \in V, m \in M$ için $((\alpha(u))^v, (\eta(v))^u)$ ve $(g(m), -f(m))$ tarafından üretilen ideal W olsun. Buradan

$$\begin{aligned} \varphi: \frac{V \rtimes U}{W} &\rightarrow L \\ (v, u) + W &\mapsto \varphi((v, u) + W) = \alpha(u) + \eta(v) \end{aligned}$$

homomorfizmi ile birlikte $(\frac{V \rtimes U}{W}, \varphi)$ bir çaprazlanmış L -modüldür. Ayrıca

$$h_1: V \rightarrow \frac{V \rtimes U}{W} \quad h_2: U \rightarrow \frac{V \rtimes U}{W}$$

$$v \mapsto (v, 0) + W \quad u \mapsto (0, u) + W$$

homomorfizmleri olsun. Her $m \in M$ için

$$(g(m), -f(m)) = -(0, f(m)) + (g(m), 0) \in W$$

olur ve $h_2 f = h_1 g$ olup

$$\begin{array}{ccc} (M, \beta) & \xrightarrow{f} & (U, \alpha) \\ g \downarrow & & \downarrow h_2 \\ (V, \eta) & \xrightarrow{h_1} & \left(\frac{V \rtimes U}{W}, \varphi\right) \end{array}$$

diyagramı değişmelidir.

Ek olarak $w_1: U \rightarrow S, w_2: V \rightarrow S$ morfizmleri olmak üzere

$$\begin{array}{ccc} V & & \\ h_1 \downarrow & \searrow w_2 & \\ \frac{V \rtimes U}{W} & \xrightarrow{w} & S \\ h_2 \uparrow & \nearrow w_1 & \\ U & & \end{array}$$

diyagramı değişmeli olacak biçimde

$$w: \frac{V \rtimes U}{W} \rightarrow L$$

$$(v, u) + W \mapsto w((v, u) + W) = w_1(u) + w_2(v)$$

homomorfizmi tanımlanabilir. Şimdi w nin biricik olduğunu gösterelim.

w' ve w aynı özellikte olmak üzere,

$$w': \frac{V \rtimes U}{W} \rightarrow L$$

$$(v, u) + W \mapsto l$$

olup w' çaprazlanmış modül morfizmi

$$w' h_2 = w_1$$

ve

$$w' h_1 = w_2$$

olduğundan

$$w = w'$$

olur. Dolayısıyla w biriciktir.

O halde,

$$\begin{array}{ccc} M & \xrightarrow{f} & U \\ g \downarrow & & \downarrow h_2 \\ V & \xrightarrow{h_1} & \frac{V \rtimes U}{W} \\ & \searrow w_2 & \nearrow w_1 \\ & & S \end{array}$$

diyagramı değişmeli olup $(\frac{V \rtimes U}{W}, w)$, (f, g) nin ileri itmesidir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada Lie çaprazlanmış modüllerin bazı kategoriksel özellikleri ele alındı. Önce Lie cebirleri ve çaprazlanmış modüller ile ilgili temel kavramlara ve özelliklere yer verildi. Sonra Lie çaprazlanmış modüllerin bir alt kategorisinde eşitleyici, sonlu çarpım, limit, geri çekme, ileri itme gibi bazı kategoriksel özellikler incelendi.

Teşekkür

Bu makale Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri öğrencisi Pınar Küçüker'in yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

5. Kaynaklar

Akça, İ. and Arvasi, Z., 2002. Simplicial and Crossed Lie Algebras, *Homology, Homotopy and Applications*, **4**(1), 43-5.

Arvasi, Z. and Ege Arslan, U., 2003. Annihilators Multipliers and Crossed Modules. *Applied Categorical Structures*, **11**, 487-506.

Arvasi, Z. and Porter, T., 1996. Simplicial and Crossed Resolutions of Commutative Algebras. *Journal of Algebras*, **181**, 426-448.

Aytekin, A., 2019. Categorical structures of Lie-Rinehart crossed module. *Turkish Journal of Mathematics*, **43**, 511-522.

- Aytekin, A., 2021. (Co)Limits of Hom-Lie Crossed Module. *Turkish Journal of Mathematics*, **45**(5), 2140-2153.
- Aytekin Arıcı, G. and Şahan, T., 2022. Coverings and liftings of generalized crossed modules. *Categories and General Algebraic Structures with Applications*, **17**(1), 117-139.
- Casas, J. M., 1990. Invariantes de módulos cruzados en Álgebras de Lie. Ph.D.Thesis, University of Santiago, 173.
- Casas, J. M. and Ladra, M., 1998. The Actor of a Crossed Module in Lie Algebras. *Communications in Algebra*, **26**(7), 2065-2089.
- Casas, J. M. and Ladra, M., 2000. Colimits in the Crossed Modules Category in Lie Algebras. *Georgian Mathematical Journal*, **7**(3), 461-474.
- Demirci, M., 2011. Değişmeli Cebirler Üzerinde Çaprazlanmış Modüllerin Kategoriksel Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Anabilim Dalı, Eskişehir, 79.
- Ege, U., 1998. Çaprazlanmış Modüller. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Anabilim Dalı, Eskişehir, 61.
- Eilenberg, S. and MacLane, S., 1945. General theory of natural equivalences. *Transactions of the American Mathematical Society*, **58**, 231-294.
- Ellis, G. J., 1993. Homotopical Aspects of Lie Algebras. *Journal of Australian Mathematical Society. (Series A)*, **54**, 393-419.
- Herrlich, H. and Strecker, G. E., 1973. Category Theory. Allyn and Bacon Inc., Boston, 100-140.
- Ilgaz Çağlayan, E., 2022. Class preserving actor and commutativity degree of isoclinic Lie crossed modules. *New Trends in Mathematical Science*, **10**(3), 54-62.
- Ilgaz Çağlayan, E., 2022. n-exterior isoclinic Lie crossed modules. *New Trends in Mathematical Science*, **10**(3), 44-53.
- Ilgaz Çağlayan, E., 2022. n-Isoclinic Lie Crossed Modules. *Filomat*, **36**(14), 4935-4946.
- Kassel, C. and Loday, J. L., 1982. Extensions Centrales d'algèbres de Lie. *Annales de l'institut Fourier. Grenoble*, **32**(4), 119-142.
- Killing, W., 1880. Die Rechnung in den Nicht-Euklidischen Raumformen. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **89**, 265-287.
- Killing, W., 1885. Die nicht-euklidischen Raumformen in analytischer Behandlung. BG Teubner, Dresden.
- Lie, S., 1871. On a class of geometric transformations. PhD thesis, University of Oslo, 163.
- MacLane, S., 1971. Categories for the Working Mathematician. Springer-Verlag New York Inc., New York.
- Odabaş, A., Uslu, E. Ö. and Ilgaz Çağlayan, E., 2016. Isoclinism of crossed modules. *Journal of Symbolic Computation*, **74**, 408-424.
- Porter, T., 1986. Homology of Commutative Algebras and an Invariant of Simis and Vasconceles. *Journal of Algebra*, **99**, 458-465.
- Şahan, T., 2018. Derived Crossed Modules. *Korean Journal of Mathematics*, **26**(3), 439-458.
- Temel, S., Şahan, T. and Mucuk, O., 2020. Crossed modules double group-groupoids and crossed squares. *Filomat*, **34**(6), 1755-1769.
- Weyl, H., 1931. The theory of groups and quantum mechanics. Methuen & co. Ltd., London.
- Whitehead, J. H. C., 1949. Combinatorial Homotopy. *Bulletin of American Mathematical Society*, **55**, 453-496.

A Novel Numerical Approach for Solving the Newell-Whitehead Equation

Derya YILDIRIM SUCU^{1*}, Seydi Battal Gazi KARAKOÇ¹

¹ Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Science and Art, Department of Mathematics, 50300, Nevşehir, Türkiye.

Corresponding author* e-mail: dryldrmsucu@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8396-8081>
sbgkarakoc@nevsehir.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2348-4170>

Geliş Tarihi: 6 Temmuz 2023 ; Kabul Tarihi: 15 Kasım 2023

Abstract

Numerical solutions of Newell-Whitehead equation are investigated by collocation method in this study. Since higher order functions produce better approximations, septic B-spline basis functions is used for analysis and approximation. Error norms are calculated for the adequacy and effectiveness of the current method. Unconditional stability is proved using Von-Neumann theory. The numerical results are obtained and the comparisons are presented in the tables. Additionally, simulations of all numerical results are plotted to show the numerical behavior of the solution. Numerical results make the method more convenient and systematically handle the nonlinear solution process. The numerical solutions found make the method attractive and reliable for the solution of Fitzhugh-Nagumo type equations.

Keywords

Fitzhugh-Nagumo equation; Newell-Whitehead equation; collocation; finite element; septic B-spline.

Newell-Whitehead Denkleminein Çözümü için Yeni Bir Sayısal Yaklaşım

Öz

Bu çalışmada Newell-Whitehead denkleminin sayısal çözümleri kollokasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Daha yüksek dereceli fonksiyonlar daha iyi yaklaşımlar ürettiğinden, analiz ve yaklaşım için septic B-spline baz fonksiyonları kullanılmıştır. Mevcut yöntemin yeterliliği ve etkinliği için hata normları hesaplanmıştır. Koşulsuz kararlılık, Von-Neumann teorisi kullanılarak kanıtlanmıştır. Sayısal sonuçlar elde edilmiş ve yapılan karşılaştırmalar tablolar halinde sunulmuştur. Ek olarak, çözümün sayısal davranışını göstermek için tüm sayısal sonuçların grafikleri çizilmiştir. Sayısal sonuçlar, yöntemi daha uygun hale getirir ve doğrusal olmayan çözüm sürecini sistematik olarak ele alır. Bulunan sayısal çözümler, kollokasyon yöntemini Fitzhugh-Nagumo tipi denklemlerin çözümü için oldukça ilgi çekici ve güvenilir kılmaktadır.

Anahtar kelimeler

Fitzhugh-Nagumo denklemi; Newell-Whitehead denklemi; kollokasyon; sonlu elemanlar yöntemi; septic B-spline.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The study of nonlinear evolution equations (NLEEs) is of great importance in many areas of mathematical physics and fluid dynamics. Recently, many scientists have paid great attention to the nonlinear parabolic partial differential equation (NPPDE), namely Fitzhugh-Nagumo (F-N) because of its importance in mathematical physics. In 1952, this nonlinear mathematical model was first proposed by Huxley and Hodgkin (Hodgkin and Huxley 1952). This model was an important model of biological systems to explain phenomena such as

transmission of nerve impulses, flame propagation, population genetics, branching Brownian motion process, ionic current flows for axonal membranes, nuclear reactor theory (Abbasbandy 2008, Nagumo *et al.* 1962, Li and Guo 2006, Shih *et al.* 2005). But it was very difficult to analyze this model analytically. Later, in 1961, Fitzhugh and Nagumo developed a simplified version of this model, which they called F-N equation. The F-N equation given as below

$$u_t - u_{xx} = u(u - \alpha)(1 - u), \quad (1)$$

is a nonlinear reaction-diffusion equation that describes nerve-impulse propagation (FitzHugh 1961). In the literature, the F-N equation is solved using various numerical and exact methods (Hariharan and Kannan 2010, Nucci and Clarkson 1992, Chen *et al.* 2003, Teodoro 2012, Ali *et al.* 2020, Devi and Yadav 2022). By taking $\alpha = -1$, Equation (1) transforms to the following Newell-Whitehead (N-W) equation:

$$u_t - u_{xx} = u - u^3, \tag{2}$$

The N-W equation is one of NLEEs and solved several researchers (Ezzati and Shakibi 2011). Kheiri obtained analytical solutions of the N-W equation by Homotopy Analysis Method (HAM) and Homotopy Pade Method (HPadeM) (Kheiri *et al.* 2011). Hariharan introduced a Legendre wavelet-based approximation method to solve the N-W equation (Hariharan 2014). Inan et al. found some analytical solutions of the F-N and N-W equations using the extended tanh extension method (Inan *et al.* 2021).

In order to find the numerical solution of actual life problems and in various fields of science, it is very important to choose an appropriate numerical approach. The Finite Element Method (FEM), which is the most competent method in solving boundary-value problems in approximation theory, is remarkable (Karakoç *et al.* 2023 and Kutluay et al 2022). In this method, B-spline-based sequencing method has been chosen as interpolation functions in terms of its programmable computational approach and easy applicability (Karakoç *et al.* 2022). In this study, collocation finite element method is applied to obtain the numerical solution of the N-W equation.

One of the important goals of this article is to develop different numerical solutions of the Newell-Whitehead equation. For these aims, we begin in Section 2 introducing B-spline functions and applying the method to the equation. Section 3

includes stability analysis of the numerical technique. In Section 4, test problems taken from the literature have been solved and the obtained results are given in the tabular form as well as plotted graphically. The article ends with a brief conclusion.

2. Septic B-Splines

Septic B-spline functions $\phi_m(x), m = -3(3)N$, at the nodes x_m are defined over the solution interval $[a, b]$:

$$\phi_m(x) = \begin{cases} a^7, & [x_{m-4}, x_{m-3}] \\ a^7 - 8b^7, & [x_{m-3}, x_{m-2}] \\ a^7 - 8b^7 + 28c^7, & [x_{m-2}, x_{m-1}] \\ a^7 - 8b^7 + 28c^7 - 56d^7, & [x_{m-1}, x_m] \\ e^7 - 8f^7 + 28g^7 - 56h^7, & [x_m, x_{m+1}] \\ e^7 - 8f^7 + 28g^7, & [x_{m+1}, x_{m+2}] \\ e^7 - 8f^7, & [x_{m+2}, x_{m+3}] \\ e^7, & [x_{m+3}, x_{m+4}] \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{3}$$

where $a = (x - x_{m-4})^7, b = (x - x_{m-3})^7, c = (x - x_{m-2})^7, d = (x - x_{m-1})^7, e = (x_{m+4} - x)^7, f = (x_{m+3} - x)^7, g = (x_{m+2} - x)^7, h = (x_{m+1} - x)^7$ (Prenter 1975). Among the others, collocation is well-known technique to improve numerical methods because of its various intended feature (Baker 1976). In collocation method, $u_{numeric}(x, t)$ corresponding to the $u_{exact}(x, t)$ is written as a linear combination of septic B-splines as shown below:

$$u_{numeric}(x, t) = \sum_{m=-3}^{N+3} \phi_m(x) \mathcal{G}_m(t). \tag{4}$$

When $hl = x - x_m, 0 \leq l \leq 1$ transformation is made in the finite region $[x_m, x_{m+1}]$ the region turns to an interval of $[0, 1]$. Thus the septic B-spline functions in the new region $[0, 1]$ are obtained as follows:

$$\begin{aligned}
 \phi_{m-3} &= 1 - 71 + 211^2 - 351^3 + 351^4 - 211^5 + 71^6 - 1^7, \\
 \phi_{m-2} &= 120 - 3921 + 5041^2 - 2801^3 + 841^5 - 421^6 + 71^7, \\
 \phi_{m-1} &= 1191 - 17151 + 3151^2 + 6651^3 - 3151^4 - 1051^5 + 1051^6 - 211^7, \\
 \phi_m &= 2416 - 16801 + 5601^4 - 1401^5 + 351^7, \\
 \phi_{m+1} &= 1191 + 17151 + 3151^2 - 6651^3 - 3151^4 + 1051^5 + 1051^6 - 351^7, \\
 \phi_{m+2} &= 120 + 3921 + 5041^2 + 2801^3 - 841^5 - 421^6 + 211^7, \\
 \phi_{m+3} &= 1 + 71 + 211^2 + 351^3 + 351^4 + 211^5 + 71^6 - 1^7, \\
 \phi_{m+4} &= 1^7.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Using the equalities given by (4) and (5), the following expressions are obtained:

$$\begin{aligned}
 u_{numeric}(x_m, t) &= \mathcal{G}_{m-3} + 120\mathcal{G}_{m-2} + 1191\mathcal{G}_{m-1} + 2416\mathcal{G}_m \\
 &\quad + 1191\mathcal{G}_{m+1} + 120\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3} \\
 u'_m &= \frac{7}{h}(-\mathcal{G}_{m-3} - 56\mathcal{G}_{m-2} - 245\mathcal{G}_{m-1} \\
 &\quad + 245\mathcal{G}_{m+1} + 56\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3}), \\
 u''_m &= \frac{42}{h^2}(\mathcal{G}_{m-3} + 24\mathcal{G}_{m-2} + 15\mathcal{G}_{m-1} - 80\mathcal{G}_m \\
 &\quad + 15\mathcal{G}_{m+1} + 24\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3}), \\
 u'''_m &= \frac{210}{h^3}(-\mathcal{G}_{m-3} - 8\mathcal{G}_{m-2} + 19\mathcal{G}_{m-1} - 19\mathcal{G}_{m+1} \\
 &\quad + 8\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3}).
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

2.1 Analysis of the Method on Newell-Whitehead Equation

In this section, putting (4) and (6) in Equation (2) and making some simplifications, the next system of ordinary differential equations (ODEs) are reached:

$$\begin{aligned}
 &\mathring{\mathcal{G}}_{m-3} + 120\mathring{\mathcal{G}}_{m-2} + 1191\mathring{\mathcal{G}}_{m-1} + 2416\mathring{\mathcal{G}}_m \\
 &+ 1191\mathring{\mathcal{G}}_{m+1} + 120\mathring{\mathcal{G}}_{m+2} + \mathring{\mathcal{G}}_{m+3} \\
 &- \frac{42}{h^2}(\mathcal{G}_{m-3} + 24\mathcal{G}_{m-2} + 15\mathcal{G}_{m-1} - 80\mathcal{G}_m \\
 &+ 15\mathcal{G}_{m+1} + 24\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3}) \\
 &+ (Z_m + 1)(\mathcal{G}_{m-3} + 120\mathcal{G}_{m-2} + 1191\mathcal{G}_{m-1} \\
 &+ 2416\mathcal{G}_m + 1191\mathcal{G}_{m+1} + 120\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3}) = 0,
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

in which $\mathring{\mathcal{G}} = \frac{d\mathcal{G}}{dt}$ and

$$Z_m = u^2 = (\mathcal{G}_{m-3} + 120\mathcal{G}_{m-2} + 1191\mathcal{G}_{m-1} + 2416\mathcal{G}_m + 1191\mathcal{G}_{m+1} + 120\mathcal{G}_{m+2} + \mathcal{G}_{m+3})^2,$$

Replacing $\mathring{\mathcal{G}}_i$ by forward difference approximation

$$\mathring{\mathcal{G}}_i = \frac{\mathcal{G}_i^{n+1} - \mathcal{G}_i^n}{\Delta t}$$

and ρ_i by Crank-Nicolson formulation

$$\mathcal{G}_i = \frac{\mathcal{G}_i^{n+1} + \mathcal{G}_i^n}{2},$$

then the system of ODEs (7) reduces to a system of nonlinear equations

$$\begin{aligned}
 &\lambda_1\mathcal{G}_{m-3}^{n+1} + \lambda_2\mathcal{G}_{m-2}^{n+1} + \lambda_3\mathcal{G}_{m-1}^{n+1} + \lambda_4\mathcal{G}_m^{n+1} \\
 &+ \lambda_5\mathcal{G}_{m+1}^{n+1} + \lambda_6\mathcal{G}_{m+2}^{n+1} + \lambda_7\mathcal{G}_{m+3}^{n+1} \\
 &= +\lambda_7\mathcal{G}_{m-3}^n + \lambda_6\mathcal{G}_{m-2}^n + \lambda_5\mathcal{G}_{m-1}^n + \lambda_4\mathcal{G}_m^n \\
 &+ \lambda_3\mathcal{G}_{m+1}^n + \lambda_2\mathcal{G}_{m+2}^n + \lambda_1\mathcal{G}_{m+3}^n
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

where

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= [1 - A + BZ_m - B], \\
 \lambda_2 &= [120 - 24A + 120BZ_m - 120B], \\
 \lambda_3 &= [1191 - 15A + 1191BZ_m - 1191B], \\
 \lambda_4 &= [2416 + 80A + 2416BZ_m - 2416B], \\
 \lambda_5 &= [1191 - 15A + 1191BZ_m - 1191B], \\
 \lambda_6 &= [120 - 24A + 120BZ_m - 120B], \\
 \lambda_7 &= [1 - A + BZ_m - B]
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

and

$$A = \frac{21}{h^2}\Delta t, \quad B = \frac{1}{2}\Delta t, \quad m = 0, 1, \dots, N-1.
 \tag{10}$$

To assure a unique solution, it is necessary to eliminate unknown parameters $\mathcal{G}_{-3}, \mathcal{G}_{-2}, \mathcal{G}_{-1}, \mathcal{G}_{N+1}, \mathcal{G}_{N+2}$ and \mathcal{G}_{N+3} from the resulting system (8). This procedure can be easily applied using the values of u and boundary conditions, and then

$$Pd^{n+1} = Qd^n
 \tag{11}$$

is obtained where $d^n = (\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_N)^T$.

3. Stability of the Method

For the stability analysis, Von Neumann technique has been used. Amplification factor ξ of a typical Fourier mode of amplitude is determined as:

$$\sigma_m^n = \xi^n e^{imkh}.
 \tag{12}$$

Using Equation (12) in the (8),

$$\xi = \frac{\cos a_1}{\cos a_2} \tag{13}$$

is obtained and in which

$$\begin{aligned} a_1 &= (2 - \alpha + \mu - \beta) \cos(3kh) \\ &+ (240 - 24\alpha + 120\mu - 120\beta) \cos(2kh) \\ &+ (2382 - 15\alpha + 1191\mu - 1191\beta) \cos(kh) + \kappa, \\ a_2 &= (2 + \alpha - \mu + \beta) \cos(3kh) \\ &+ (240 + 24\alpha - 120\mu + 120\beta) \cos(2kh) \\ &+ (2382 + 15\alpha - 1191\mu + 1191\beta) \cos(kh) + \kappa, \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} \alpha &= 2A, \mu = 2BZ_m, \beta = 2B, \\ \kappa &= 2416 + 80A + 2416BZ_m - 2416B, \end{aligned}$$

so that $|\xi| \leq 1$, which proves unconditional stability of the linearized numerical scheme for the N-W equation.

4. Numerical Experiments and Discussions

In this section, the proposed scheme is applied for solution of N-W equation for various values of the time and space division and we approximate them using the described scheme. Firstly, the F-N equation has an exact solution of the form

$$u(x, t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(x - \frac{2\alpha - 1}{\sqrt{2}}t\right)\right]. \tag{14}$$

F-N equation is considered the following boundary-initial conditions

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{x}{2\sqrt{2}}\right], \\ u(a, t) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(a - \frac{2\alpha - 1}{\sqrt{2}}t\right)\right], \\ u(b, t) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(b - \frac{2\alpha - 1}{\sqrt{2}}t\right)\right] \end{aligned} \tag{15}$$

where $u \rightarrow 0$ as $x \rightarrow \infty$.

The F-N equation is reduced to the N-W equation by taking $\alpha = -1$. To demonstrate the validity of our numerical scheme, the interval of the problem is

chosen as $x \in [-1, 1]$ and various time steps considering the studies in the literature.

We will use the error norms, widely used in the literature, namely L_2 and L_∞ in order to check the efficiency and accuracy of our method:

$$\begin{aligned} L_2 &= \|u_{exact} - u_{numeric}\|_2 \\ &; \sqrt{h \sum_{j=1}^N |(u_{exact})_j - (u_{numeric})_j|^2}, \\ L_\infty &= \|u_{exact} - u_{numeric}\|_\infty \\ &; \max_j |(u_{exact})_j - (u_{numeric})_j|, \quad j = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \tag{16}$$

In simulation calculations in order to comply with the literature, as typical values $\Delta t = 0.1, \Delta t = 0.01$ with $h = 0.1$ and $h = 0.01$ were chosen. In Table 1 and Table 2, the values of the error norms L_2 and L_∞ calculated over these values for time levels and step sizes are presented. When the tables are examined, the calculated error norms L_2 and L_∞ are found to be satisfactorily small. We can say that the increase in the number of time divisions has positive effects on the numerical results. In those tables, it is clearly seen that the collocation method combined with the division methods is better, faster and more reliable than the other methods.

Table 1. The error norms for $h = 0.1, h = 0.01$ and $\Delta t = 0.01$.

t	$\Delta t = 0.01, h = 0.1$		$\Delta t = 0.01, h = 0.01$	
	L_2	L_∞	L_2	L_∞
10	0.8828 $\times 10^{-6}$	1.4451 $\times 10^{-6}$	9.778 $\times 10^{-27}$	1.4940 $\times 10^{-6}$
20	1.3890 $\times 10^{-6}$	2.0655 $\times 10^{-6}$	7.220 $\times 10^{-27}$	0.9835 $\times 10^{-6}$
30	1.3894 $\times 10^{-6}$	2.0656 $\times 10^{-6}$	8.452 $\times 10^{-27}$	1.4006 $\times 10^{-6}$
40	1.3915 $\times 10^{-6}$	2.0658 $\times 10^{-6}$	9.976 $\times 10^{-27}$	1.4608 $\times 10^{-6}$
50	1.3890 $\times 10^{-6}$	2.0660 $\times 10^{-6}$	8.790 $\times 10^{-27}$	1.5913 $\times 10^{-6}$

Table 2. The error norms for $h = 0.1, h = 0.01$ and $\Delta t = 0.1$.

t	$\Delta t = 0.1, h = 0.1$		$\Delta t = 0.1, h = 0.01$	
	L_2	L_∞	L_2	L_∞
10	7.082 $\times 10^{-27}$	3.240 $\times 10^{-27}$	2.8680 $\times 10^{-6}$	1.5624 $\times 10^{-6}$
20	6.172 $\times 10^{-27}$	2.538 $\times 10^{-27}$	2.6989 $\times 10^{-6}$	1.4440 $\times 10^{-6}$
30	6.031 $\times 10^{-27}$	1.765 $\times 10^{-27}$	2.5485 $\times 10^{-6}$	1.3300 $\times 10^{-6}$
40	6.176 $\times 10^{-27}$	1.893 $\times 10^{-27}$	2.4081 $\times 10^{-6}$	1.2296 $\times 10^{-6}$
50	6.027 $\times 10^{-27}$	1.962 $\times 10^{-27}$	2.2819 $\times 10^{-6}$	1.1391 $\times 10^{-6}$

If we analyze Figure 1, we can clearly see the two-dimensional case of the upper half bell-shaped wave solutions generated at times $t=1$, $t=5$ and $t=10$. We see the three-dimensional shape and contour graph of the wave solutions in the selected time intervals in Figure 2.

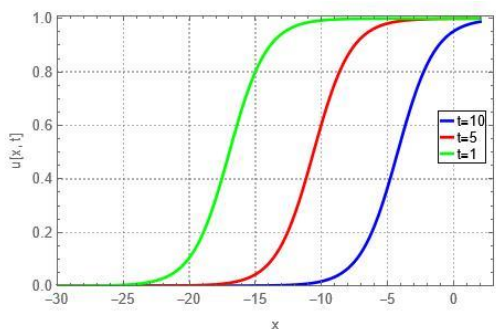


Figure 1. Numerical behaviours (2D) of N-W equation for $t=1, t=5$ and $t=10$.

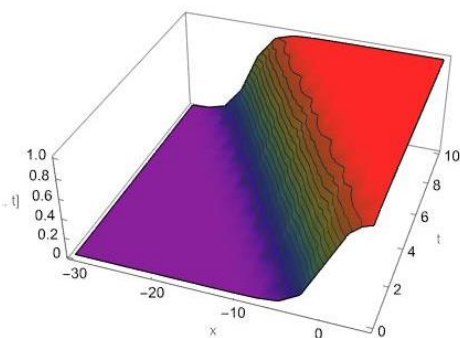


Figure 2. Numerical behaviours (3D) of N-W equation for $\Delta t = 0.01$ and $h = 0.1$.

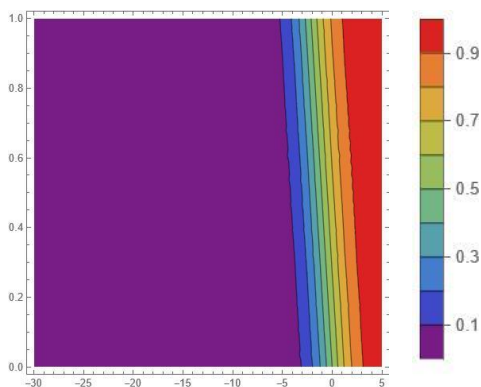


Figure 3. Contour graph of N-W equation for $\Delta t = 0.01$ and $h = 0.1$.

4. Conclusion

We derived the formulation of the collocation finite element method for the N-W equation in the article. We consider the equation with the approximate solution which converges faster to the exact solution. The method has been successfully

used to discover the approximate solution of the N-W equation. The obtained numerical results are quite satisfactory for large time steps as well as for space steps, and the absolute error map provides very few errors that can be neglected. It is obvious that numerical algorithm is unconditionally stable. From both the numerical and graphical presentation it can be concluded that the method is quite efficient for solving the wide variety of NLEEs that arise in various disciplines.

5. References

- Abbasbandy, S., 2008. Soliton solutions for the Fitzhugh-Nagumo equation with the homotopy analysis method. *Applied Mathematical Modelling*, **32**(12), 2706-2714.
- Ali, H., Kamrujjaman, M., and Islam, M. S., 2020. Numerical computation of Fitzhugh-Nagumo equation: a novel Galerkin finite element approach. *International Journal of Mathematical Research*, **9**(1), 20-27.
- Baker, C. T. H., 1976. Initial value problems for Volterra integro-differential equations, in: G. Hall, J. Watt (Eds.), *Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, Clarendon Press, Oxford, 296-307.
- Bhrawy, A. H., 2013. A Jacobi-Gauss-Lobatto collocation method for solving generalized Fitzhugh-Nagumo equation with time-dependent coefficients. *Applied Mathematics and Computation*, **222**, 255-264.
- Chen, Z., Gumel, A. B., and Mickens, R. E., 2003. Nonstandard discretizations of the generalized Nagumo reaction-diffusion equation. *Numerical Methods for Partial Differential Equations: An International Journal*, **19**(3), 363-379.
- Devi, A. and Yadav, P., 2022. Higher Order Galerkin Finite Element Method for Generalized Fitzhugh-Nagumo Reaction Diffusion Equation, Department of Mathematics & Scientific Computing, *National Institute of Technology Hamirpur*, India.
- Ezzati, R., and Shakibi, K., 2011. Using Adomian's decomposition and multiquadric quasi-interpolation

- methods for solving Newell-Whitehead equation. *Procedia Computer Science*, **3**, 1043-1048.
- FitzHugh, R., 1961. Impulses and physiological states in theoretical models of nerve membrane. *Biophysical Journal*, **1(6)**, 445-466.
- Hariharan, G., and Kannan, K., 2010. Haar wavelet method for solving FitzHugh-Nagumo equation. *International Journal of Mathematical and Statistical Sciences*, **2(2)**, 59-63.
- Hariharan, G., 2014. An efficient Legendre wavelet-based approximation method for a few Newell-Whitehead and Allen-Cahn equations. *The Journal of membrane biology*, **247**, 371-380.
- Hodgkin, A. L., and Huxley, A. F., 1952. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. *The Journal of physiology*, **117(4)**, 500.
- Inan, B., Ali, K. K., Saha, A., Ak, T., 2021. Analytical and numerical solutions of the Fitzhugh-Nagumo equation and their multistability behavior. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, **37(1)**, 7-23.
- Kakiuchi, N. and Tchizawa, K., 1997. On an explicit duck solution and delay in the Fitzhugh-Nagumo equation, *Journal of differential equations*, **141(2)**, 327-339.
- Karakoc, S. B. G., Sucu, D. Y., Taghachi M. A., 2022. Numerical Simulation of Generalized Oskolkov Equation via tahe Septic B-Spline Collocation Method. *Journal of Universal Mathematics*, **5(2)**, 108-116.
- Kutluay, S., Yağmurlu, N. M., and Karakaş, A. S., 2022. An Effective Numerical Approach Based on Cubic Hermite B-spline Collocation Method for Solving the 1D Heat Conduction Equation, *New Trends in Mathematical Sciences*, **10(4)**, 20-31.
- Karakoc, S. B. G., Saha, A., Bhowmik, S. K., and Sucu, D. Y., 2023. Numerical and dynamical behaviors of nonlinear traveling wave solutions of the Kudryashov-Sinelshchikov equation. *Wave Motion*, **118**, 103-121.
- Kheiri, H., Alipour, N., and Dehghani, R., 2011. Homotopy analysis and homotopy pade methods for the modified Burgers-Korteweg-de Vries and the Newell-Whitehead equations.
- Li, H., and Guo, Y., 2006. New exact solutions to the Fitzhugh-Nagumo equation. *Applied Mathematics and Computation*, **180(2)**, 524-528.
- Nagumo, J., Arimoto, S., and Yoshizawa, S., 1962. An active pulse transmission line simulating nerve axon. *Proceedings of the IRE*, **50(10)**, 2061-2070.
- M. Nucci and P. Clarkson, 1992. The nonclassical method is more general than the direct method for symmetry reductions. an example of the Fitzhugh-Nagumo equation, *Physics Letters A*, **164(1)**, 49-56.
- Prenter, P. M., 1975. *Splines and Variational Methods*, Wiley-interscience publication, New York.
- Shih, M., Momoniat, E., & Mahomed, F. M., 2005. Approximate conditional symmetries and approximate solutions of the perturbed Fitzhugh-Nagumo equation. *Journal of mathematical physics*, **46(2)**, 023503.
- Teodoro, M.F., 2012. Numerical approximation of a nonlinear delay-advance functional differential equation by a finite element method. *In AIP Conference Proceedings*, **1479**, 1, 806-809.

Lacunary \mathcal{J}^* -Yakınsaklık ve Lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy DizisiNimet Akın¹, Şeyma Yalvaç², Erdinç Dünder^{3*}^{1,2} Afyon Kocatepe Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik Eğitimi Bölümü, Afyonkarahisar.³ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Afyonkarahisar.

npancaroglu@aku.edu.tr,

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4661-5388>

syalvac@aku.edu.tr,

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2516-4485>

*Corresponding author e-mail :

edundar@aku.edu.tr,

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0545-7486>

Geliş Tarihi: 26 Temmuz 2023

; Kabul Tarihi: 27 Kasım 2023

Öz**Anahtar kelimeler**İdeal; Lacunary dizi; \mathcal{J} -yakınsaklık; \mathcal{J} -Cauchy dizi.

Yapılan bu çalışmada, öncelikle, lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaklık kavramı tanımlandı ve lacunary \mathcal{J} -yakınsaklık kavramı ile lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaklık kavramı arasındaki ilişkiler incelendi. Daha sonra, lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizi kavramı tanımlandı ve lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisi ile lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizisi arasındaki ilişkiler araştırıldı. Ayrıca, çalışmanın sonunda, lacunary \mathcal{J} -yakınsaklık kavramı ile \mathcal{J} -Cauchy dizisi kavramı arasındaki ilişki ele alındı.

Lacunary \mathcal{J}^* -Convergence and Lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy Sequence**Keywords**İdeal; Lacunary sequence; \mathcal{J} -convergence; \mathcal{J} -Cauchy sequence.**Abstract**

In this study conducted, firstly, we defined the concept of lacunary \mathcal{J}^* -convergence and we investigated the relations between lacunary \mathcal{J} -convergence and lacunary \mathcal{J}^* -convergence. Then, we defined the concept of lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy sequence and investigated the relations between lacunary \mathcal{J} -Cauchy sequence and lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy sequence. Additionally, at the end of the study, we examined the relation between lacunary \mathcal{J}^* -convergence and lacunary \mathcal{J} -Cauchy sequence.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Bu çalışma boyunca \mathbb{N} ve \mathbb{R} sırasıyla doğal sayılar ve reel sayılar kümesini ifade eder. Toplanabilme teorisinde son yıllarda en çok çalışılan yakınsaklık tipleri istatistiksel yakınsaklık ve ideal yakınsaklıktır. Bununla birlikte lacunary dizi kullanılarak bu iki yakınsaklık türünün birçok özelliği incelenmiştir. Bir reel sayı dizisinin yakınsaklığının genelleştirilmiş hali olan istatistiksel yakınsaklık Schoenberg (1959) ve Fast (1951) tarafından birbirinden bağımsız olarak tanımlanmıştır. İstatistiksel yakınsaklığın genelleştirilmiş bir hali olan metrik uzayda \mathcal{J} -yakınsaklık kavramını Kostyrko vd. (2000) çalışmalarında vermişlerdir. Daha sonra bu konu üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Nabiev (2007), \mathcal{J} -Cauchy ve \mathcal{J}^* -Cauchy dizilerini bazı özelliklerini ele alarak çalışmıştır. \mathcal{J} -istatistiksel yakınsaklık ve \mathcal{J} -lacunary istatistiksel yakınsaklık gibi yeni kavramlar, \mathcal{J} idealini kullanarak Das vd. (2011)

tarafından ortaya atılmıştır. Ayrıca, Yamancı ve Gürdal (2013) rastgele n -normlu uzayların oluşturduğu topolojide lacunary \mathcal{J} -yakınsaklık ve lacunary \mathcal{J} -Cauchy kavramlarını tanıtmışlar ve bazı önemli sonuçlar ispatlamışlardır. Debnath (2012), sezgisel fuzzy normlu lineer uzaylarda ideal yakınsama kavramının bir çeşidi olarak lacunary ideal yakınsama kavramını incelemiştir. Tripathy vd. (2012), \mathcal{J} -lacunary yakınsak diziler kavramlarını tanıtmıştır.

Bu çalışmada öncelikle ideal yakınsaklık kavramı kullanılarak, lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaklığı tanımladıktan sonra lacunary \mathcal{J} -yakınsaklık ve lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaklık arasındaki ilişki incelendi. Ayrıca, lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizi kavramı verildikten sonra lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizi ve lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizi arasındaki ilişki çalışıldı. Son olarak, lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaklık ile lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizi arasındaki ilişki incelendi.

2. Temel Tanımlar ve Kavramlar

Bu bölümde, çalışmanın temellerini oluşturan literatürdeki tanım ve kavramlara yer verilmiştir. (Das *et al.* 2011, Debnath 2012, Dünder and Altay 2011, Dünder and Altay 2014, Dünder *et al.* 2016, Dünder and Ulusu 2023, Freedman *et al.* 1978, Kostyrko *et al.* 2000, Nabiev *et al.* 2007, Sever *et al.* 2014, Tripathy *et al.* 2012, Ulusu and Dünder 2014, Ulusu and Nuray 2020, Yamancı and Gürdal 2013).

Bir $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$ sınıfı aşağıdaki şartları sağlıyorsa bir idealdir denir;

- (I1) $\emptyset \in \mathcal{J}$,
- (I2) $A, B \in \mathcal{J}$ olduğunda $A \cup B \in \mathcal{J}$ dir,
- (I3) $A \in \mathcal{J}$ ve $B \subseteq A$ olduğunda $B \in \mathcal{J}$ dir.

Eğer $\mathbb{N} \notin \mathcal{J}$ ise \mathcal{J} idealine nontrivial (gerçek) idealdir denir. \mathcal{J} nontrivial ideal olmak üzere her $n \in \mathbb{N}$ için $\{n\} \in \mathcal{J}$ oluyorsa \mathcal{J} ideali admissible (uygun) ideal olarak adlandırılır.

Bir $\mathcal{F} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$ sınıfı aşağıdaki şartları sağlıyorsa bir filtredir denir;

- (F1) $\emptyset \notin \mathcal{F}$,
- (F2) $A, B \in \mathcal{F}$ olduğunda $A \cap B \in \mathcal{F}$ dir,
- (F3) $A \in \mathcal{F}$ ve $B \supseteq A$ olduğunda $B \in \mathcal{F}$ dir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir nontrivial ideal ise

$$\mathcal{F}(\mathcal{J}) = \{M \subset X: (\exists H \in \mathcal{J})(M = X \setminus H)\}$$

kümesi \mathbb{N} de bir filtre olup $\mathcal{F}(\mathcal{J})$ filtresine \mathcal{J} idealine karşılık gelen süzgeçtir denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal olsun. Bu durumda, \mathcal{J} idealine ait her karşılıklı ayrık ve sayılabilir $\{A_1, A_2, \dots\}$ küme ailesi için $A_j \Delta B_j$ ($j \in \mathbb{N}$) sonlu küme ve

$$B = \bigcup_{j=1}^{\infty} B_j \in \mathcal{J}$$

olacak şekilde sayılabilir bir $\{B_1, B_2, \dots\}$ küme ailesi varsa \mathcal{J} idealine (AP) şartını sağlıyor denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal olsun. Her $\varepsilon > 0$ için

$$A(\varepsilon) = \{n \in \mathbb{N}: |x_n - L| \geq \varepsilon\} \in \mathcal{J}$$

ise (x_k) dizisi L ye \mathcal{J} -yakınsaktır denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal olsun. Her $\varepsilon > 0$ için

$$A(\varepsilon) = \{n \in \mathbb{N}: |x_n - x_N| \geq \varepsilon\} \in \mathcal{J}$$

olacak şekilde bir $N = N(\varepsilon)$ sayısı varsa (x_k) dizisine \mathcal{J} -Cauchy dizisidir denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal olsun.

$$\lim_{k \rightarrow \infty} x_{m_k} = L$$

olacak şekilde bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$, $M \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ kümesi varsa (x_k) dizisi L ye \mathcal{J}^* -yakınsaktır denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal olsun. $x_M = (x_{m_k})$ altkümesi alışılmış Cauchy dizisi ise yani,

$$\lim_{k, p \rightarrow \infty} |x_{m_k} - x_{m_p}| = 0$$

olacak şekilde bir $M \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ olan bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi varsa (x_k) dizisine \mathcal{J}^* -Cauchy dizisi denir.

Şimdi lacunary dizi kavramını tanıtalım. $k_0 = 0$ olmak üzere $r \rightarrow \infty$ olduğunda

$$h_r = k_r - k_{r-1} \rightarrow \infty$$

olacak şekilde $\theta = \{k_r\}$ dizisi negatif olmayan tamsayılar da artan bir dizi ise $\theta = \{k_r\}$ dizisine lacunary dizidir denir. $\theta = \{k_r\}$ lacunary dizisi için

$$I_r = (k_{r-1}, k_r] \text{ ve } q_r = \frac{k_r}{k_{r-1}}$$

biçimindedir.

Çalışma boyunca $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$ bir admissible ideal ve $\theta = \{k_r\}$ bir lacunary dizi olarak kabul edilecektir.

Bir (x_k) dizisi için

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k = L$$

ise (x_k) dizisi L sayısına lacunary yakınsaktır denir.

Bir (x_k) dizisi için

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{h_r} \sum_{k,p \in I_r} (x_k - x_p) = 0$$

ise (x_k) dizisine lacunary Cauchy dizisidir denir.

Bir (x_k) dizisi verildiğinde her bir $\varepsilon > 0$ için

$$\left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

ise (x_k) dizisi L sayısına lacunary \mathcal{J} -yakınsaktır denir ve bu durum

$$x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta)$$

ile sembolize edilir.

Bir (x_k) dizisi için her $\varepsilon > 0$ için

$$\left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} (x_k - x_N) \right| \geq \varepsilon \right\}$$

kümesi \mathcal{J} ya ait olacak şekilde bir $N = N(\varepsilon)$ sayısı bulunabiliyorsa (x_k) dizisine lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisidir denir.

Lemma 2.1 (Nabiev et al. 2007) $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$, (AP) şartını sağlayan bir admissible ideal ve $F(\mathcal{J})$, \mathcal{J} idealine karşılık gelen bir filtre olsun. Her i için $P_i \in F(\mathcal{J})$ olmak üzere $\{P_i\}_1^\infty$, \mathbb{N} kümesinin alt kümelerinin sayılabilir bir ailesi olmak üzere $P \in F(\mathcal{J})$ ve her i için $P \setminus P_i$ sonlu bir küme olacak şekilde bir $P \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır.

3. Lacunary \mathcal{J}^* -Yakınsaklık ve Lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy Dizisi

Tanım 3.1 (x_k) , \mathbb{R} de bir dizi ve $L \in \mathbb{R}$ olsun. Bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi

vardır öyle ki $M' = \{r \in \mathbb{N} : m_k \in I_r\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ kümesi için

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ (r \in M')}} \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} = L$$

ise (x_k) dizisi L sayısına lacunary \mathcal{J}^* -yakınsaktır denir ve bu durum $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ ile sembolize edilir.

Teorem 3.1 Bir (x_n) dizisi için $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ ise bu durumda $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta)$ dir.

İspat: Farz edelim ki $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ olsun. Bu takdirde, bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır öyleki $M' = \{r \in \mathbb{N} : m_k \in I_r\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ ($H = \mathbb{N} \setminus M' \in \mathcal{J}$) kümesi ve her $\varepsilon > 0$ için $r > r_0$ olduğu durumda

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - L \right| < \varepsilon, \quad (r \in M')$$

olacak şekilde bir $r_0 = r_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$ vardır. Bu durumda

$$A(\varepsilon) = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - L \right| \geq \varepsilon \right\} \subset H \cup \{1, 2, \dots, r_0\}$$

yazılabilir. \mathcal{J} bir admissible ideal olduğundan

$$H \cup \{1, 2, \dots, r_0\} \in \mathcal{J}$$

ve böylece $A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$ elde edilir. Sonuç olarak $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta)$ olduğu görülür.

Teorem 3.2 \mathcal{J} admissible ideali (AP) şartını sağlasın. Bir (x_n) dizisi için $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta)$ ise bu durumda $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ dir.

İspat: $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta)$ olduğunu kabul edelim. Tanımdan, her $\varepsilon > 0$ verildiğinde

$$T(\varepsilon) = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

olur. $p \geq 2$ ve $p \in \mathbb{N}$ için

$$T_1 = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| \geq 1 \right\}$$

ve

$$T_p = \left\{ r \in \mathbb{N} : \frac{1}{p} \leq \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| < \frac{1}{p-1} \right\}$$

kümelerini alalım. Bu durumda $i \neq j$ için $T_i \cap T_j = \emptyset$ ve her $i \in \mathbb{N}$ için $T_i \in \mathcal{J}$ olduğu açıktır. (AP) şartından dolayı bir $\{V_p\}_{p \in \mathbb{N}}$ dizisi vardır öyleki her $j \in \mathbb{N}$ için $T_j \Delta V_j$ kümesi sonlu bir kümedir ve

$$V = \bigcup_{j=1}^{\infty} V_j \in \mathcal{J}$$

dir. $M' = \mathbb{N} \setminus V \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ için

$$\lim_{(r \in M')} \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k = L$$

olduğunu ispatlayacağız. $\frac{1}{q} < \delta$ olacak şekilde bir $q \in \mathbb{N}$ seçelim. Bu durumda

$$\left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| \geq \delta \right\} \subset \bigcup_{j=1}^{q-1} T_j$$

dir. $j \in \{1, 2, \dots, q-1\}$ seçildiğinde $T_j \Delta V_j$ kümesi sonlu olduğu için

$$\begin{aligned} & \left(\bigcup_{j=1}^{q-1} T_j \right) \cap \{r \in \mathbb{N} : r \geq r_0\} \\ &= \left(\bigcup_{j=1}^{q-1} V_j \right) \cap \{r \in \mathbb{N} : r \geq r_0\} \end{aligned}$$

olacak şekilde bir $r_0 \in \mathbb{N}$ vardır. $r \geq r_0$ ve $r \notin V$ ise

$$r \notin \bigcup_{j=1}^{q-1} V_j \text{ ve böylece } r \notin \bigcup_{j=1}^{q-1} T_j$$

dir. Bu durumda

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - L \right| < \frac{1}{q} < \delta$$

olduğundan

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ (r \in M')}} \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k = L$$

elde edilir. Sonuç olarak $x_k \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ olduğu görülür.

Tanım 3.2 (x_k) , \mathbb{R} de bir dizi olsun. Bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır öyle ki $M' = \{r \in \mathbb{N} : m_k \in I_r\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ kümesi için

$$\lim_{(r \in M')} \frac{1}{h_r} \sum_{k, p \in I_r} (x_{m_k} - x_{m_p}) = 0$$

ise (x_k) dizisine lacunary J^* -Cauchy dizisidir denir.

Teorem 3.3 Bir (x_n) dizisi lacunary J^* -Cauchy dizisi ise bu durumda, (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisidir.

İspat: Farz edelim ki (x_n) dizisi lacunary J^* -Cauchy dizisi olsun. Bu durumda tanımdan, bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır öyleki $M' = \{r \in \mathbb{N} : m_k \in I_r\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ ve her $\varepsilon > 0$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k, p \in I_r} (x_{m_k} - x_{m_p}) \right| < \varepsilon, \quad (r \in M')$$

dir. Böylece, verilen her $\varepsilon > 0$ için $r_0 = r_0(\varepsilon)$ vardır öyleki her $r > r_0 = r_0(\varepsilon)$ ve $N = N(\varepsilon) \in I_{r_0+1}$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - x_N \right| < \varepsilon, \quad (r \in M')$$

elde edilir. Şimdi $H = \mathbb{N} \setminus M'$ olsun. $H \in \mathcal{J}$ olduğu açıktır öyle ki

$$A(\varepsilon) = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - x_N \right| \geq \varepsilon \right\}$$

$$\subset H \cup \{1, 2, \dots, r_0\}$$

dir. \mathcal{J} bir admissible ideal olduğu için

$$H \cup \{1, 2, \dots, r_0\} \in \mathcal{J}$$

elde edilir ve böylece $A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$ dir. Sonuç olarak (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisidir.

Teorem 3.4 \mathcal{J} admissible ideali (AP) şartını sağlasın. Eğer bir (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisi ise bu durumda (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizisidir.

İspat: Farz edelim ki (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisi olsun. Bu takdirde tanımdan, her $\varepsilon > 0$ için bir $N = N(\varepsilon)$ vardır öyleki

$$A(\varepsilon) = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} (x_k - x_N) \right| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

dir. $i = 1, 2, \dots$ için $m_i = N\left(\frac{1}{i}\right)$ olmak üzere

$$P_i = \left\{ r \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_k - x_{m_i} \right| \geq \frac{1}{i} \right\}$$

olsun. Her $i = 1, 2, \dots$ için $P_i \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ olduğu açıktır.

\mathcal{J} ideali (AP) şartını sağladığı için Lemma 2.1 den bir $P \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır öyleki her i için $P \setminus P_i$ sonlu bir kümedir ve $P \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ dir. Şimdi

$$\lim_{(r \in P)} \frac{1}{h_r} \sum_{k, m \in I_r} (x_k - x_m) = 0$$

olduğunu göstereceğiz. İspat için $j > \frac{2}{\varepsilon}$ olacak şekilde bir $\varepsilon > 0$ ve $j \in \mathbb{N}$ alalım. $r \in P$ ise $P \setminus P_j$ sonlu bir kümedir. Böylece bir $r_0 = r_0(j)$ vardır öyleki her $r > r_0(j)$ için $r \in P_j$ dir. Bu durumda, her $r > r_0(j)$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} (x_k - x_{m_j}) \right| < \frac{1}{j} \text{ ve}$$

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{m \in I_r} (x_m - x_{m_j}) \right| < \frac{1}{j}$$

dir. Buradan, her $r > r_0(j)$ için

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k, m \in I_r} (x_k - x_m) \right| \\ & \leq \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} (x_k - x_{m_j}) \right| + \left| \frac{1}{h_r} \sum_{m \in I_r} (x_m - x_{m_j}) \right| \\ & < \frac{1}{j} + \frac{1}{j} < \varepsilon \end{aligned}$$

elde edilir. Sonuç olarak her $\varepsilon > 0$ için $r_0 = r_0(\varepsilon)$ vardır öyleki her $r > r_0(\varepsilon)$ ve $r \in P \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k, m \in I_r} (x_k - x_m) \right| < \varepsilon$$

olduğundan (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizisidir.

Teorem 3.5 Bir (x_n) dizisi L ye lacunary \mathcal{J}^* -yakınsak ise bu (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisidir.

İspat: $x_n \rightarrow L(\mathcal{J}_\theta^*)$ olduğunu farz edelim. Bu durumda, bir $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ kümesi vardır öyleki $M' = \{r \in \mathbb{N} : m_k \in I_r\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$ için

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ (r \in M')}} \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - L \right| = 0$$

dir. Buradan verilen her bir $\varepsilon > 0$ için bir $r_0 = r_0(\varepsilon)$ vardır öyle ki seçilen her $r > r_0$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - L \right| < \frac{\varepsilon}{2}, \quad (r \in M')$$

yazılır. Her $r > r_0$ için

$$\left| \frac{1}{h_r} \sum_{k,p \in I_r} (x_{m_k} - x_{m_p}) \right|$$

$$\leq \left| \frac{1}{h_r} \sum_{k \in I_r} x_{m_k} - L \right| + \left| \frac{1}{h_r} \sum_{p \in I_r} x_{m_p} - L \right|$$

$$< \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon, \quad (r \in M')$$

olduğundan

$$\lim_{\substack{r \rightarrow \infty \\ (r \in M')}} \frac{1}{h_r} \sum_{k,p \in I_r} (x_{m_k} - x_{m_p}) = 0$$

elde edilir. Böylece (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J}^* -Cauchy dizisidir ve Teorem 3.3 den (x_n) dizisi lacunary \mathcal{J} -Cauchy dizisidir.

5. Kaynaklar

Das P., Savaş E. and Ghosal S. K., 2011. On generalized of certain summability methods using ideals. *Applied Mathematics Letters*, **24**(9), 1509-1514.

Debnath P., 2012. Lacunary ideal convergence in intuitionistic fuzzy normed linear spaces. *Computers and Mathematics with Applications*, **63**(3), 708–715.

Dündar E. and Altay B., 2014. \mathcal{J}_2 -convergence and \mathcal{J}_2 -Cauchy of double sequences. *Acta Mathematica Scientia*, **34**(2), 343–353.

Dündar E. and Altay B., 2011, On some properties of \mathcal{J}_2 -convergence and \mathcal{J}_2 -Cauchy of double sequences. *General Mathematics Notes*, **7**(1), 1–12.

Dündar E., Ulusu U. and Pancaroğlu N., 2016. Strongly \mathcal{J}_2 -lacunary convergence and \mathcal{J}_2 -lacunary Cauchy double sequences of sets. *The Aligarh Bulletin of Mathematics*, **35**(1-2), 1–15.

Dündar E. and Ulusu U., 2023. On Rough \mathcal{J} -convergence and \mathcal{J} -Cauchy sequence for functions defined on amenable semigroup. *Universal Journal of Mathematics and Applications*, **6**(2), 86–90.

Fast H., 1951. Sur la convergence statistique. *Colloquium Mathematicae*, **2**(3-4), 241–244.

Freedman A. R., Sember J. J. and Raphael M., 1978. Some Cesàro type summability spaces. *Proceedings of the London Mathematical Society*, **3**(3), 508-520.

Kostyrko P., Šalát T. and Wilczyński W., 2000. \mathcal{J} -convergence, *Real Analysis Exchange*, **26**(2), 669–686.

Nabiev A., Pehlivan S. and Gürdal M., 2007. On \mathcal{J} -Cauchy sequence. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **11**(2), 569–576.

Sever Y., Ulusu U. and Dündar E., 2014. On strongly \mathcal{J} and \mathcal{J}^* -lacunary convergence of sequences of sets. *In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics*, **1611**(1), 357–362.

Schoenberg I. J., 1959. The integrability of certain functions and related summability methods. *The American Mathematical Monthly*, **66**(5), 361–375.

Tripathy B. C., Hazarika B. and Choudhary B., 2012. Lacunary \mathcal{J} -convergent sequences. *Kyungpook Mathematical Journal*, **52**(4), 473-482.

Ulusu U. and Dündar E., 2014. \mathcal{J} -lacunary statistical convergence of sequences of sets. *Filomat*, **28**(8), 1567–1574.

Ulusu U. and Nuray F., 2020. Lacunary \mathcal{J} -invariant convergence. *Cumhuriyet Science Journal*, **41**(3), 617–624.

Yamancı U. and Gürdal M. 2013. On lacunary ideal convergence in random-normed space. *Journal of Mathematics*, **2013**, 868457. <https://doi.org/10.1155/2013/868457>

Shifted Fibonacci Numbers

Adnan Karataş¹

¹Pamukkale University, Faculty of Sciences, Department of Mathematics, Denizli.

Sorumlu yazar e-posta: adnank@pau.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3652-5354>

Geliş Tarihi: 21 Ağustos 2023; Kabul Tarihi: 1 Aralık 2023

Abstract

Keywords
Shifted Fibonacci
Numbers; Binet
Formula; Identities;
Summation Formulas

Shifted Fibonacci numbers have been examined in the literature in terms of the greatest common divisor, but appropriate definitions and fundamental equations have not been worked on. In this article, we have obtained the Binet formula, which is a fundamental equation used to obtain the necessary element of the shifted Fibonacci number sequence. Additionally, we have obtained many well-known identities such as Cassini, Honsberger, and various other identities for this sequence. Furthermore, summation formulas for shifted Fibonacci numbers have been presented.

Kaymış Fibonacci Sayıları

Anahtar Kelimeler
Kaymış Fibonacci
Sayıları; Binet Formülü;
Özdeşlikler; Toplam
Formülleri

Öz

Kaymış Fibonacci sayıları, literatürde, en büyük ortak bölen açısından incelenmiştir, ancak uygun tanım ve temel denklemler çalışılmamıştır. Bu makalede, kaymış Fibonacci sayı dizisinin gerekli elemanını elde etmek için kullanılan ve temel bir formül olan Binet formülünü verdik. Ayrıca, Cassini, Honsberger ve diğer birçok bilinen özdeşlikleri ve bu dizi için çok sayıda farklı özdeşlikler elde edilmiştir. Ayrıca, kaymış Fibonacci sayıları için toplama formülleri sunulmuştur.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Shifted Fibonacci numbers firstly had been appeared in literature in 1973. Being one of the thousands of sequences in Sloane (1973) they attract nearly no attention. In Sloane and Plouffe (1995), which is the revised and expanded version of the book, the sequence did not get attention either. The first study focusing on the shifted Fibonacci numbers are done by Chen in (Chen 2011). In Chen (2011), the author aims to find greatest common divisors for the shifted Fibonacci numbers. There are several papers in the literature engaged with greatest common divisor and least common multiple of the sequences which involves terms of the shifted Fibonacci numbers such as (Dudley 1971, Hernandez and Luca 2003, Sanna 2020, Spilker et al. 2022).

In this paper, we give the shifted Fibonacci numbers' Binet formula and generating function. After these definitions, we give numerous

identities and summation formulas for the sequence.

Some of the shifted Fibonacci numbers are defined as a sequence in 1973 as

1, 2, 2, 3, 4, 6, 9, 14, 22, 35, 56, 90, 145, 234, 378, 611, 988, 1598, 2585, 4182, 6766, 10947, 17712, 28658, 46369, 75026, 121394, 196419, 317812, 514230, 832041, ...

with $f_n + 1$ where f_n is nth Fibonacci number.

As it is well known the Fibonacci numbers have the following recurrence relation for $n \geq 0$

$$f_{n+2} = f_{n+1} + f_n \quad (1)$$

where initial values of the sequence are $f_0 = 0$ and $f_1 = 1$.

To close this section, let us give the Binet formula of the Fibonacci numbers.

$$f_n = \frac{\alpha^n - \beta^n}{\alpha - \beta} \quad (2)$$

where the roots of the characteristic equation α and β are $\alpha = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ and $\beta = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$. These roots are commonly referred as golden and silver ratios, respectively.

In the next section, we provide our main result which is to deeply study the shifted Fibonacci numbers' properties. Also, we present some identities and summation formulas for the shifted Fibonacci numbers.

2. Shifted Fibonacci Numbers

Shifted Fibonacci numbers are the generalization of Fibonacci numbers with different perspective. There are many generalization types in the literature, for k-Fibonacci numbers or h(x)-Fibonacci polynomials, see (Özkan et al. 2017, Nalli and Haukkanen 2009). Some authors choose to widen to complex field, quaternions and more (Halici and Karataş 2017, Horadam 1963). Others choose to generalize the sequence's initial values and recurrence relations (Falcon and Plaza 2007, Horadam 1961). Lately, Leonardo numbers defined which is alteration in recurrence relation and the sequence is attract attention from the community (Alp and Kocer 2021, Catarino and Borges 2019, Karataş 2022). The example papers can be extended but we confine ourselves with mentioned ones.

In order to study shifted Fibonacci numbers deeply, we start with their recurrence relation and initial values.

Definition 2.1 For $n \geq 0$, the nth shifted Fibonacci number is defined by

$$s_{n+2} = s_{n+1} + s_n - 1 \tag{3}$$

where initial values of the sequence are $s_0 = 1$ and $s_1 = 2$.

Note that using the definition (2.1), we can obtain new form of the recurrence relation as

$$s_{n+1} = 2s_n - s_{n-2} \tag{4}$$

where $n \geq 2$.

The Binet formula and generating function are invaluable tools for determining specific elements within the sequence. Due to their practical utility, they have been extensively investigated in studies concerning recurrence relations. In the following theorems we obtain both Binet formula and generating function for the shifted Fibonacci sequence.

Theorem 2.2 For $n \geq 0$,

$$s_n = \frac{\alpha^{n+\alpha} - \beta^{n-\beta}}{\alpha - \beta} \tag{5}$$

where $\alpha = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ and $\beta = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$.

Proof. The proof of the theorem is very straightforward using the fact that $s_n = f_n + 1$ and Binet formula of Fibonacci numbers.

$$s_n = f_n + 1 = \frac{\alpha^n - \beta^n}{\alpha - \beta} + 1 = \frac{\alpha^{n+\alpha} - \beta^{n-\beta}}{\alpha - \beta}. \square$$

Theorem 2.3 The generating function for the shifted Fibonacci sequence is

$$g(t) = \frac{1-2t^2}{t^3-2t+1} \tag{6}$$

for $t^3 - 2t + 1 \neq 0$.

Proof. The power series representation of the generating function $g(t)$ is

$$\begin{aligned} &= s_0 + s_1t + s_2t^2 + \sum_{n=3}^{\infty} s_n t^n \\ &= 1 + 2t + 2t^2 + \sum_{n=3}^{\infty} (2s_{n-1} - s_{n-3})t^n \\ &= 1 + 2t^2 + 2t \sum_{n=0}^{\infty} s_n t^n - t^3 \sum_{n=0}^{\infty} s_n t^n \\ &= 1 - 2t^2 + 2tg(t) - t^3g(t). \end{aligned}$$

To obtain $g(t)$ we can rearrange the equation and get the desired result.

$$g(t) = \frac{1-2t^2}{t^3-2t+1}. \square$$

In the following theorem, we give the Cassini identity. After that, we give the Honsberger identity for the shifted Fibonacci numbers.

Theorem 2.4 For $n \geq 1$, the Cassini identity for shifted Fibonacci numbers is

$$s_n^2 - s_{n-1}s_{n+1} = -(f_{n-3} - (-1)^n). \quad (7)$$

Proof. The proof of the identity can be made using both Binet formula and properties of the shifted Fibonacci numbers. We choose to occupy Binet formula to prove.

$$s_n^2 - s_{n-1}s_{n+1} = \left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right)^2 - \left(\frac{\alpha^{n-1} + \alpha - \beta^{n-1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right).$$

Using the basic properties of golden and silver ratios such as $\alpha\beta = -1$ and $\alpha + \beta = 1$ with needed relations we have

$$s_n^2 - s_{n-1}s_{n+1} = -(f_{n-3} - (-1)^n)$$

which is desired. \square

Theorem 2.5 For $k \geq 1$, the Honsberger identity for shifted Fibonacci numbers is

$$s_{k-1}s_n + s_k s_{n+1} = f_{k+n} + s_{k+1} + s_{n+2}. \quad (8)$$

Proof. Let us prove the identity with Binet formula and properties of the sequence. We can restate the identity as

$$s_{k-1}s_n - s_k s_{n+1} =$$

$$\left(\frac{\alpha^{k-1} + \alpha - \beta^{k-1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right) + \left(\frac{\alpha^k + \alpha - \beta^k - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right).$$

Taking account that $\alpha = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ and $\beta = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$ the following is clear

$$s_{k-1}s_n + s_k s_{n+1} = f_{k+n} + s_{k+1} + s_{n+2}. \square$$

As we can see from the Cassini and Honsberger identities, Fibonacci and shifted Fibonacci sequences both appear in the equations. From the ability of using Fibonacci numbers' properties in shifted ones, we will give numerous identities for them.

Theorem 2.6 For $n \geq 0$, the following identity holds true

$$s_n s_{n+3} - s_{n+1} s_{n+2} = f_n - (-1)^n. \quad (9)$$

Proof. In order to prove the identity, we use definition 2.1 and needed identities.

$$s_n s_{n+3} - s_{n+1} s_{n+2} = \left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+3} + \alpha - \beta^{n+3} - \beta}{\alpha - \beta}\right) - \left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+2} + \alpha - \beta^{n+2} - \beta}{\alpha - \beta}\right).$$

After using exact values of α and β we get the desired result as

$$s_n s_{n+3} - s_{n+1} s_{n+2} = f_n - (-1)^n. \square$$

In the next theorem, we give a sum of two adjacent and squared shifted Fibonacci numbers with non-negative indices.

Theorem 2.7 The following identity holds true

$$s_n^2 + s_{n+1}^2 = f_{2n+1} + 2s_{n+2}. \tag{10}$$

Proof. If we use definition of shifted Fibonacci numbers, we get

$$s_n^2 + s_{n+1}^2 = \left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right)^2 + \left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)^2$$

Using necessary identities, we compute the desired result as

$$s_n^2 + s_{n+1}^2 = f_{2n+1} + 2s_{n+2}. \square$$

Theorem 2.8 For $m, n \geq 1$,

$$s_{m+1}s_{n+1} - s_{m-1}s_{n-1} = f_{m+n} + f_m + f_n. \tag{11}$$

Proof. For the prove we use definition of shifted Fibonacci numbers as

$$\begin{aligned} s_{m+1}s_{n+1} - s_{m-1}s_{n-1} = & \left(\frac{\alpha^{m+1} + \alpha - \beta^{m+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right) \\ & - \left(\frac{\alpha^{m-1} + \alpha - \beta^{m-1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n-1} + \alpha - \beta^{n-1} - \beta}{\alpha - \beta}\right). \end{aligned}$$

Occupying identities and arranging the equation we get the desired result as

$$s_{m+1}s_{n+1} - s_{m-1}s_{n-1} = f_{m+n} + f_m + f_n. \square$$

Theorem 2.9 For $n \geq 2$, the following identity holds true

$$s_n^2 - s_{n-2}s_{n+2} = (-1)^n - f_n. \tag{12}$$

Proof. Using definition of shifted Fibonacci numbers in the identity we get

$$s_n^2 - s_{n-2}s_{n+2} = \left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right)^2 -$$

$$\left(\frac{\alpha^{n-2} + \alpha - \beta^{n-2} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+2} + \alpha - \beta^{n+2} - \beta}{\alpha - \beta}\right).$$

Using necessary properties, we get the desired result.

$$s_n^2 - s_{n-2}s_{n+2} = (-1)^n - f_n. \square$$

Theorem 2.10 The d’Ocagne identity for shifted Fibonacci numbers is

$$s_m s_{n+1} - s_{m+1} s_n = (-1)^n f_{m-n} + s_{m-1} + s_{n-1} \tag{13}$$

where $m > n$ and $n \geq 1$.

Proof. For the proof of the equation (13) we use the definition of shifted Fibonacci numbers.

$$\begin{aligned} s_m s_{n+1} - s_{m+1} s_n = & \left(\frac{\alpha^m + \alpha - \beta^m - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^{n+1} + \alpha - \beta^{n+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right) \\ & - \left(\frac{\alpha^{m+1} + \alpha - \beta^{m+1} - \beta}{\alpha - \beta}\right)\left(\frac{\alpha^n + \alpha - \beta^n - \beta}{\alpha - \beta}\right) \end{aligned}$$

Occupying identities and arranging the equation we get the desired result as

$$s_{m+1}s_{n+1} - s_{m-1}s_{n-1} = f_{m+n} + f_m + f_n. \square$$

Now, we give some addition formulas for the shifted Fibonacci numbers.

Theorem 2.11 For $n \geq 0$, summation formulas of the shifted Fibonacci numbers are

$$\sum_{i=0}^n s_i = s_{n+2} + n - 1 \tag{14}$$

$$\sum_{i=0}^n s_{2i} = s_{2n+1} + n - 1 \tag{15}$$

$$\sum_{i=0}^n s_{2i+1} = s_{2n+2} + n \tag{16}$$

Proof. We only prove the formula the (16). The other formulas can be proven accordingly.

$$\sum_{i=0}^n s_{2i+1} = \sum_{i=0}^n (f_{2i+1} + 1) = n + \sum_{i=0}^n f_{2i+1}.$$

After the expansion above, the result is clear. \square

3. Conclusion

In this study, we defined the shifted Fibonacci numbers and give their fundamental properties and identities. With this research we filled a gap in the literature. Also, this study paves the road for numerous papers which can be about additional identities or generalizations for the shifted Fibonacci numbers.

4. References

- Alp, Y., Kocer, E. G., 2021. Hybrid Leonardo numbers. *Chaos, Solitons & Fractals*, **150**, 111128.
- Catarino, P. M., Borges, A., 2019. On Leonardo numbers. *Acta Mathematica Universitatis Comenianae*, **89**, 75–86.
- Chen, K.-W., 2011. Greatest common divisors in shifted Fibonacci sequences. *Journal of Integer Sequences*, **14**, 11.4.7.
- Dudley, U., Tucker, B., 1971. Greatest common divisors in altered Fibonacci sequences. *Fibonacci Quarterly*, **9**, 89–91.
- Falcon, S., Plaza, A., 2007. On the Fibonacci k-numbers. *Chaos, Solitons & Fractals*, **32**, 1615–1624.
- Halici, S., Karatas, A., 2017. Some matrix representations of Fibonacci quaternions and octonions. *Advances in Applied Clifford Algebras*, **27**, 1233–1242.
- Hernandez, S., Luca, F., 2003. Common factors of shifted Fibonacci numbers. *Periodica Mathematica Hungarica*, **47**, 95–110.
- Horadam, A., 1961. A generalized Fibonacci sequence. *The American Mathematical Monthly*, **68**, 455–459.
- Horadam, A. F., 1963. Complex Fibonacci numbers and Fibonacci quaternions. *The American Mathematical Monthly*, **70**, 289–291.
- Karatas, A., 2022. On complex Leonardo numbers. *Notes on Number Theory and Discrete Mathematics*, **28**, 458–465.
- Nalli, A., Haukkanen, P., 2009. On generalized Fibonacci and Lucas polynomials. *Chaos, Solitons & Fractals*, **42**, 3179–3186.
- Özkan, E., Aydoğdu, A., Altun, İ., 2017. Some identities for a family of Fibonacci and Lucas numbers. *Journal of Mathematics and Statistical Science*, **3**, 295–303.
- Sanna, C., 2020. On the lcm of shifted Fibonacci numbers. *arXiv preprint arXiv:(2007.13330)*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2007.13330>
- Sloane, N. J. A., 1973. A Handbook of Integer Sequences. Academic press, 40.
- Sloane, N. J. A., Plouffe, S. 1995. The encyclopedia of integer sequences. Academic press, 129.
- Spilker, J., Thang, L. B., Giay, C., 2022. The greatest common divisor of shifted Fibonacci numbers. *Journal of Integer Sequences*, **25**, 22.1.7.

An Empirical Study on the Performance of the Distance Metrics

Fatih AYDIN^{1*}

¹Department of Computer Engineering, Faculty of Engineering, Balıkesir University, 10145 Balıkesir, Türkiye.

*Corresponding author e-mail: fatih.aydin@balikesir.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9679-0403>

Geliş Tarihi: 11 Temmuz 2023

; Kabul Tarihi: 7 Aralık 2023

Abstract

Metrics are used to measure the distance, similarity, or dissimilarity between two points in a metric space. Metric learning algorithms perform the finding task of data points that are closest or furthest to a query point in m-dimensional metric space. Some metrics take into account the assumption that the whole dimensions are of equal importance, and vice versa. However, this assumption does not incorporate a number of real-world problems that classification algorithms tackle. In this research, the existing information gain, the information gain ratio, and some well-known conventional metrics have been compared by each other. The 1-Nearest Neighbor algorithm taking these metrics as its meta-parameter has been applied to forty-nine benchmark datasets. Only the accuracy rate criterion has been employed in order to quantify the performance of the metrics. The experimental results show that each metric is successful on datasets corresponding to its own domain. In other words, each metric is favorable on datasets overlapping its own assumption. In addition, there also exists incompleteness in classification tasks for metrics just like there is for learning algorithms.

Keywords

Machine learning;
Metric learning;
Information gain; No
free lunch theorems; K-
nearest neighbors.

Uzaklık Metriklerinin Performansı Üzerine Ampirik Bir Çalışma

Öz

Metrik, bir metrik uzayda iki nokta arasındaki mesafeyi, benzerliği veya farklılığı ölçmek için kullanılır. Metrik öğrenme algoritmaları, m boyutlu metrik uzayda bir sorgulama noktasına en yakın veya en uzak olan veri noktalarını bulma görevini gerçekleştirir. Bazı metrikler, tüm boyutların eşit öneme sahip olduğu varsayımını dikkate alır ve bunun tersi de geçerlidir. Ancak bu varsayım, sınıflandırma algoritmalarının üstesinden geldiği bazı gerçek dünya problemleriyle örtüşmez. Bu çalışmada; mevcut bilgi kazanımı, bilgi kazanım oranı ve bazı iyi bilinen konvansiyonel metrikler birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Bu metrikleri meta parametresi olarak alan 1-En Yakın Komşular algoritması 49 veri kümesine uygulanmıştır. Metriklerin performansını ölçmek için sadece doğruluk oranı ölçütü kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, her metriğin kendi domainine karşılık gelen veri setlerinde başarılı olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle; her metrik, kendi varsayımıyla örtüşen veri kümelerinin lehinedir. Ayrıca öğrenme algoritmalarında olduğu gibi metrikler için de sınıflandırma görevlerinde eksiklikler mevcuttur.

Anahtar kelimeler

Makine öğrenmesi;
Metrik öğrenme; Bilgi
kazancı; No free lunch
teoremleri; K-en yakın
komşular

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Metric learning is a topic of research dealing with distance, similarity, or other criterion (e.g., any optimal metric regardless of the location) between data points. It is the key to the success of many machine learning algorithms, e.g., the k-nearest neighbor algorithm (k-NN) in classification, the k-means algorithm in clustering, and the principal component analysis technique in dimensionality reduction.

The metric learning algorithms can have high performance on some real-world troubles, and every algorithm has some intrinsic characteristics; the form of metric, learning paradigm, optimality of the solution, scalability, dimensionality reduction and so (Bellet et al. 2013). In terms of learning paradigms, there are three paradigms: fully supervised, unsupervised, and semi-supervised. Fully supervised is a learning paradigm in which learning algorithms have labeled examples. Unsupervised is a learning paradigm in

which learning algorithms do not have the labels of individual training examples. Semi-supervised is a learning paradigm in which only a subset of training examples is given with labels (Parmar et al. 2021). The type of learned metric is a crucial choice. One can define two leading metric families: local or global linear metrics and local or global nonlinear metrics (Bellet et al. 2015). The expressive power of linear metrics (e.g., Mahalanobis distance) is restricted, but they are simpler to optimize and less prone to overfitting. That is, they mostly cause convex formulations and thereby, non-local optimality of the solution. Nonlinear metrics (e.g., the χ^2 distance) generally lead to non-convex formulations (subject to locality) and overfitting, but they are able to also acquire non-linearity in the data. Local metrics are a type of metric where linear and nonlinear local metrics are learned together to overcome complex problems, i.e., heterogeneous data. They are more inclined to overfit as opposed to non-local methods because the number of parameters they learn can be very large. The optimality of the solution denotes the generalization capability of the algorithm to discover the parameters of the metric that adequately fulfill the desirable criterion. The solution is guaranteed to be the global optimum for convex problems. Otherwise, the solution may exclusively be stuck in a local optimum for non-convex problems. Scalability with dimensionality refers to that metric learning algorithms should also deal appropriately with the dimensionality of the data (Bellet et al. 2013, 2015, Peng et al. 2018). In the machine learning area, there are many learning approaches applied to classification and clustering problems, and lazy learning is one of them. Lazy learning makes up local models, as opposed to other learning approaches. The forming of local models is a severe deficiency of lazy learning. Despite that deficiency, however, lazy learning is relatively successful over real-world problems. The k-NN algorithm is a well-known lazy learning algorithm. The k-NN algorithm relies on the finding of k -data points that are closest to a query point in m -dimensional metric space (Beyer et al. 1999) and has low bias and high variance (Manning and Raghavan 2009). First of all, a

distance metric is necessary to measure “closeness” between two points in a metric space (Han and Kamber 2006). In this respect, there are many distance metrics: Euclidean distance, the City Block distance, Chebyshev distance, Minkowski distance, and so on. As well as finding the optimum value of k , selecting a proper metric is vital to the classification with high accuracy (Hechenbichler and Schliep 2004).

The main contributions and findings of this study are as follows:

- There is at least one dataset where each metric delivers the highest result.
- Considering all the possible datasets, the average performance of the metrics approaches each other.
- As for the real-world datasets, the average performance of the metrics changes depending on the strength of their assumptions.

This paper is structured as follows: Section 2 thoroughly explains how metric learning algorithms advance state-of-the-art. In Section 3, the preliminaries required for the essence of the paper are presented. The subsections such as the metric axioms and no free lunch theorems have been subsumed by Section 4. In Section 5, the experimental procedure is expressed in detail. The comparative results with some distance metrics and empirical results are presented in Section 6. Finally, Section 7 terminates with the conclusions.

2. Works on Metric Learning

The first work regarding metric learning begins with Fix and Hodges' paper entitled “Discriminatory Analysis - Nonparametric Discrimination: Consistency Properties” (Fix and Hodges 1951). They tried to discover a rule hinged on the nearest neighbors' idea. Nilsson proposed the use of the nearest neighbor rule in pattern recognition problems (Nilsson 1965). Cover and Hart used a metric to detect the nearest neighbors and showed that the convergence of the nearest neighbor to any point is independent of the metric in Euclidean n -space (Cover and Hart 1967). Fukunaga and Hostetler showed that the performance of a k-NN

classifier is dependent on the choice of metric (Fukunaga and Hostetler 1973). Brown and Koplowitz unveiled that a proper choice of metric is significant. Furthermore, they showed that the performance of a classifier could be increased through the weighting of distance measurements (Brown and Koplowitz 1979). Short and Fukunaga deal with the trouble regarding the selecting of the best distance measurement by decreasing the difference between the nearest neighbor classification and the asymptotic nearest neighbor errors (Short and Fukunaga 1981).

Jia et al. suggested a novel distance metric for nominal data hinged on the properties of nominal values. Their method relies on the fact that the distance between two values belonging to a feature is decided by both the frequency probabilities of these two values and those of other features (Jia et al. 2016). Gu et al. proposed a novel distance metric that consists of the standard Euclidean distance and a directional divergence derived from the cosine similarity, in order to cope with high-dimensional problems (Gu et al. 2017). Siyu et al. developed a new algorithm named Multi-Instance Transfer Metric Learning, which tries to build a bridge between the distributions of diverse domains by employing the bag weighting strategy. Thus, they tried to overcome the inconsistency between a source domain and a target domain drawn from dissimilar distributions (Jiang et al. 2018). Utkin and Ryabinin presented a metric learning algorithm hinged on the Deep Forest offered by Zhou and Feng (Zhou and Feng 2019). The major idea of the algorithm is to appoint the weights to decision trees in the Random Forest so as to decrease openness between examples from the similar class and to augment them between examples from distinct classes (Utkin and Ryabinin 2019). Zabihzadeh et al. proposed a new strategy for metrics in latent space. Their algorithm tries to find out an optimal pairing from the feature space to a latent space that decreases the gap between the same examples and also augments the distance between distinct ones (Zabihzadeh et al. 2019). Zhang et al. proposed a novel parameterization technique for

comprising the squared Mahalanobis distance into the Gaussian RBF kernel so as to form a new measure for common learning distance metric and kernel classifier (Zhang et al. 2019).

Additional to the abovementioned works, there exist some studies done by weighting dimensions (or features) according to their importance levels, for instance, the information gain (Hall 1999, Taneja et al. 2014, Duneja and Puyalnithi 2017), the relevance of features in similarity computations (Aha 1998), Pearson correlation coefficient ranking (Guyon and Elisseeff 2003, Grabczewski and Jankowski 2006), Fisher coefficient (Grabczewski and Jankowski 2005), Chi-squared coefficient (Vivencio et al. 2007) and numerous studies based on decision trees and probability distribution distance (Jankowski and Usowicz 2011).

The abovementioned metrics take into account the assumption that the whole dimensions are of the same importance. However, this circumstance does not approximate the intrinsic structure of a set of real-world troubles that algorithms like the k-NN algorithm tackle (Taneja et al. 2014, Duneja and Puyalnithi 2017). Hence, every dimension should be handled with unequal importance by a specific function (Aydın 2022).

3. Preliminaries

In this section, we recapture some essentials in preparation for something fuller.

3.1 Metric axioms

A metric space is a set defined by a global space notion between its elements. A metric space has to fulfill the essential properties as follows (Rudin 1976, Munkres 2017): (P1) $d(u, v) \geq 0$, (P2) $d(u, v) = 0 \Leftrightarrow u = v$, (P3) $d(u, v) = d(v, u)$, and (P4) $d(u, v) \leq d(u, t) + d(v, t)$, where the metric d on a set M is a function $d: M \times M \rightarrow \mathbb{R}$ such that for $\forall u, v, t \in M$. The principles in (P1), (P2), (P3), and (P4) are so-called non-negativity, identity of indiscernibles, symmetry of distances, and the triangle inequality, respectively for a metric space. For instance, the City Block metric $d: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

on \mathbb{R}^n is defined by $d(p, q) = \sum_{i=1}^n |p_i - q_i|$.

3.2 No free lunch theorems

No Free Lunch (NFL) theorems state that there is no universal method that has the best performance overall the possible problems (Wolpert 1996, Wolpert and Macready 1997). Hence, there are datasets on which every algorithm is both successful and unsuccessful since there is no best algorithm. In other words, NFL theorems specifies that: the average performances of each method over all the real-world troubles are the same (Wolpert and Macready 2005). Wolpert and Macready present two main NFL theorems: the first one, which is about invariant objective functions while the search is in progress, and the latter is about objective functions that may alter. More formally, let an optimization problem f be represented as a mapping in the set $F = \{f: X \mapsto Y\}$, where the search space X is finite, and the space of possible cost values Y is finite. Besides, let the performances of any two algorithms a_1 and a_2 iterated m times on a cost function be conditional probabilities measured with $P(d_m^y|f, m, a_1)$ and $P(d_m^y|f, m, a_2)$, respectively. Then, $P(d_m^y|f, m, a)$ is independent of a when averaged over all cost functions, as shown in Equation (1). A primary corollary of this result is that the precise way to match the sample to a performance measure is insignificant, and this is Wolpert and Macready’s first theorem.

$$\sum_f P(d_m^y|f, m, a_1) = \sum_f P(d_m^y|f, m, a_2) \quad (1)$$

where d_m^y denotes the ordered set of size m of cost values $y \in Y$ corresponding to $x \in X$. This theorem clearly shows that what a method boosts in performance for a problem class and is unavoidably balanced through its performance on the rest issues; this is the only way for all algorithms to have the same average performance (Wolpert and Macready 1997). We do not address Wolpert and Macready’s second theorem because the second theorem is connected to time-varying objective functions. NFL theorems have serious implications for learning algorithms. In particular, Wolpert and

Macready’s first theorem within these theorems is direct regarding this paper. In the context of distance metrics and metric learning, there is no strategy that outperforms others in all problems. To put it more explicitly, universal distance metrics or metric learning algorithms are impossible. Then, we can remark on each distance metric is only successful over its own domain set. Moreover, all discussions to do are to revolve around this remarkable conclusion.

4. Experimental Process

We have used 49 datasets to measure empirically the competitiveness and performance of the distance metrics. The descriptive information regarding the datasets is shown in Table 1. We tested all the metrics on 49 datasets from The UCI Machine Learning Repository (Int. Ref. 1), mlbench (Int. Ref. 2), and MATLAB Sample Data Sets (Int. Ref. 3).

The experiments done have been delimited by the classification problems. The k-Nearest Neighbors (k-NN) algorithm has been employed as a classifier. The distance metrics used in the experiments are: the *baseline* metric, the *IG* (d_{IG}) (Aydın 2022), the *IGR* (d_{IGR}), the *City Block* (the Manhattan distance), the *Chebyshev*, the *correlation* (Székely et al. 2007), the *cosine* (Korenius et al. 2007), the *Euclidean*, the *Hamming* (Norouzi et al. 2012), the *Jaccard* (Hancock 2004), the *Mahalanobis* (De Maesschalck et al. 2000), and the *Spearman* (Monjardet 1998). A 10-fold cross-validation technique has been run to assess the k-NN algorithm on the datasets. In the experiments, the parameter k of the k-NN algorithm has been chosen as 1. Thus, to compare the performances of the metrics independently from the other parameters of the k-NN algorithm; we set the values of the remaining parameters likewise. The k-NN algorithm has been operated on each dataset five times. Thereby, more accurate results have been tried to obtain by testing the distance metrics on five different cross-validated training sets derived from each dataset. The average rank values of the metrics are quantified by Spearman's rank correlation coefficient (Spearman 1904).

Table 1. The benchmark datasets used in the experiments (The imbalance ratio specifies the ratio of the number of samples in the majority and minority classes).

#	Dataset	Sample size	#Feature	#Class	Imbalance ratio
1	Arrhythmia	452	280	13	122.50
2	Auditrisk	776	27	2	1.54
3	Avila	20867	11	12	857.20
4	BanknoteAuthentication	1372	5	2	1.27
5	BloodTransfusion	748	5	2	3.20
6	BostonHousing2	506	19	92	30.00
7	BreastCancer	699	10	2	1.90
8	BreastTissue	106	10	6	1.57
9	Cardiotocography3	2126	22	3	9.40
10	Cardiotocography10	2126	22	10	10.92
11	ClimateModel	540	19	2	10.73
12	ConnectionistBench	208	61	2	1.14
13	DiabeticRetinopathy	1151	20	2	1.13
14	DNA	3186	181	3	2.16
15	Ecoli	336	8	8	71.50
16	FisherIris	150	5	3	1.00
17	FrogsMFCCs_Families	7195	23	4	65.00
18	FrogsMFCCs_Genus	7195	23	8	61.03
19	FrogsMFCCs_RecordID	7195	23	60	458.00
20	FrogsMFCCs_Species	7195	23	10	51.15
21	Glass	214	10	6	8.44
22	Haberman	306	4	2	2.78
23	HTRU2	17898	9	2	9.92
24	Ionosphere	351	35	2	1.78
25	Leaf	340	15	30	2.00
26	LetterRecognition	20000	17	26	1.10
27	LibrasMovement	360	91	15	1.00
28	LSVTvoiceRehabilitation	126	311	2	2.00
29	Madelon	2000	501	2	1.00
30	MAGICGammaTelescope	19020	11	2	1.84
31	MEU_MobileKSD	2856	72	56	1.00
32	OpticalRecognition	3823	65	10	1.03
33	Ovariancancer	216	4001	2	1.27
34	PageBlocks	5473	11	5	175.46
35	ParkinsonSpeech	1040	27	2	1.00
36	QSARBiodegradation	1055	42	2	1.96
37	Satellite	6435	37	6	2.44
38	Seeds	210	8	3	1.00
39	Sonar	208	61	2	1.14
40	Vehicle	846	19	4	1.10
41	VertebralColumn	310	7	2	2.10
42	Vowel	990	11	11	1.00
43	WallFollowingRobotNavigation2	5456	3	4	6.72
44	WallFollowingRobotNavigation4	5456	5	4	6.72
45	WallFollowingRobotNavigation24	5456	25	4	6.72
46	Winequalityred	1599	12	6	68.10
47	Winequalitywhite	4898	12	7	439.60
48	Yeast	1484	9	10	92.60
49	Zoo	101	17	7	10.25

5. Results and Discussion

In the machine learning field, any reasonable classifier is supposed to be a higher performance than a random predictor on any dataset. Thus, it can be said that the predictions of the classifiers are acceptable. In that case, a random predictor can be used as a baseline to measure the

performance of classifiers. In this respect, we can measure the performances of the metrics likewise. First, we need to define a random distance metric. The random distance metric measures the distance between two points as follows: $d(p, q) = \sum_{i=1}^n |p_i - q_i|^{3X_i}$ where $X_i \sim U([0, 1])$. Namely, a vector X consists of random variables uniformly distributed on $[0, 1]$. Now, let us analyze the

average performance of the metrics used in the experiments using the random distance metric. We have compared 12 distance metrics on 49 benchmark datasets. The task was posed as a classification problem. Besides, all the detailed experimental results are shown in Table 2.

The average classification accuracy rates of the *Baseline*, the *IG*, the *City Block*, *cosine*, *Euclidean*,

and the *Mahalanobis* metrics have been found to be 79.6705%, 81.9371%, 82.3231%, 80.1956%, 81.3542%, and 79.9944%, respectively. The *City Block*, the *IG*, and the *Euclidean* distance metrics have the first three highest average classification accuracy rates on the benchmark datasets in turn.

Table 2. The average classification accuracy rates with their standard deviations of the k-NN algorithm in terms of the metrics.

#	<i>Baseline</i>	<i>IG</i>	<i>IGR</i>	<i>City Block</i>	<i>Chebyshev</i>	<i>correlation</i>	<i>cosine</i>	<i>Euclidean</i>	<i>Hamming</i>	<i>Jaccard</i>	<i>Mahalanobis</i>	<i>Spearman</i>
1	56.90±0.7	57.08±0.1	54.20±0.0	56.86±0.3	56.33±0.2	57.21±0.2	57.26±0.2	57.43±0.4	54.51±0.2	55.58±0.1	—	57.52±0.3
2	97.50±0.1	94.41±0.3	60.70±0.0	97.47±0.2	96.34±0.2	96.91±0.2	96.60±0.2	97.04±0.1	93.09±0.2	93.25±0.1	—	96.24±0.3
3	85.09±0.1	99.83±0.0	99.87±0.0	87.39±0.0	73.17±0.1	74.33±0.1	78.15±0.2	79.54±0.1	99.89±0.0	99.89±0.0	76.04±0.1	65.65±0.1
4	99.71±0.1	97.94±0.2	86.34±0.4	99.93±0.0	100.0±0.0	93.43±0.3	99.93±0.0	99.93±0.0	53.88±0.5	53.88±0.5	100±0.0	59.56±0.1
5	72.03±0.9	71.90±0.9	71.82±0.9	72.27±0.4	73.48±0.6	73.31±0.3	73.85±0.7	72.21±0.5	75.77±0.4	75.77±0.4	—	76.20±0.0
6	81.14±0.9	96.08±0.1	96.08±0.1	95.17±0.1	93.75±0.2	93.35±0.1	87.98±0.2	94.94±0.1	84.38±0.3	84.38±0.3	82.05±0.6	52.05±0.4
7	95.67±0.4	96.36±0.2	96.48±0.3	96.02±0.2	92.64±0.4	90.38±0.6	90.70±0.4	95.36±0.2	94.02±0.2	94.02±0.2	94.13±0.6	89.27±0.4
8	60.37±1.3	64.71±1.3	69.81±1.3	60.00±2.0	55.28±2.4	56.03±1.0	56.60±0.8	56.60±2.0	31.69±0.8	31.69±0.8	63.01±1.5	32.64±0.8
9	89.02±0.5	91.36±0.2	90.92±0.2	90.83±0.3	89.89±0.1	88.46±0.1	88.47±0.2	90.23±0.3	90.79±0.1	90.37±0.2	—	87.25±0.2
10	70.28±0.5	74.02±0.4	75.16±0.3	74.51±0.3	71.39±0.3	71.89±0.6	71.59±0.5	73.80±0.4	70.89±0.4	71.16±0.5	—	67.69±0.4
11	88.51±0.7	91.40±0.4	90.70±0.8	88.59±0.1	88.18±0.4	87.33±0.4	86.92±0.5	88.37±0.2	16.81±0.1	16.81±0.1	88.81±0.2	86.07±0.4
12	84.51±1.5	83.46±1.3	77.50±1.0	83.94±0.8	78.84±0.8	85.09±0.6	82.88±0.4	82.11±0.7	49.23±2.1	49.23±2.1	78.46±1.6	85.76±0.9
13	62.29±0.9	62.13±0.5	61.85±0.7	61.66±0.5	65.03±0.3	66.34±0.5	65.80±0.5	62.17±0.2	61.59±0.3	61.77±0.4	63.47±0.7	61.30±0.4
14	73.72±0.3	73.75±0.2	73.75±0.2	73.45±0.3	28.88±0.1	73.72±0.3	73.53±0.3	73.45±0.3	73.45±0.3	73.45±0.3	52.48±0.3	73.70±0.3
15	76.13±1.3	81.78±0.9	71.42±1.0	80.83±0.6	80.41±0.5	80.59±0.3	79.64±0.4	81.42±0.6	56.13±0.4	56.13±0.4	—	76.48±0.6
16	94.26±1.2	94.40±0.8	90.93±0.3	95.46±0.3	96.80±0.3	93.60±0.3	96.13±0.3	96.00±0.0	80.00±1.4	80.00±1.4	90.66±0.9	66.66±0.0
17	98.55±0.1	98.38±0.0	98.52±0.0	98.88±0.0	98.68±0.0	99.04±0.0	99.03±0.0	99.03±0.0	57.67±0.0	57.67±0.0	97.87±0.0	98.03±0.0
18	98.00±0.1	98.56±0.0	98.19±0.0	98.93±0.0	98.65±0.0	99.04±0.0	99.02±0.0	98.94±0.0	57.67±0.0	57.67±0.0	97.87±0.0	98.01±0.0
19	74.52±0.4	85.28±0.2	84.42±0.2	86.86±0.0	85.41±0.0	88.14±0.1	87.62±0.1	87.24±0.0	0.82±0.0	0.82±0.0	78.32±0.1	77.96±0.0
20	97.79±0.1	98.61±0.0	98.12±0.0	98.74±0.0	98.42±0.0	98.87±0.0	98.86±0.0	98.77±0.0	9.77±0.0	9.77±0.0	97.46±0.0	97.92±0.0
21	69.34±2.7	74.48±0.8	73.17±1.2	73.64±2.1	72.05±1.7	71.02±1.3	72.52±1.2	74.11±1.4	47.66±1.0	49.25±0.8	66.63±0.8	51.02±0.5
22	65.22±1.1	66.53±1.3	65.94±0.6	64.90±0.5	65.68±0.5	65.88±0.4	66.92±0.1	67.84±0.8	64.90±0.4	63.92±0.7	63.98±0.8	67.18±0.4
23	96.29±0.1	96.75±0.0	96.82±0.0	96.38±0.0	96.07±0.1	96.08±0.1	96.12±0.1	96.24±0.0	91.44±0.0	91.44±0.0	97.23±0.0	93.99±0.0
24	89.17±0.8	92.36±0.4	64.10±0.0	90.54±0.5	88.60±0.4	88.20±0.3	88.60±0.7	86.55±0.2	42.27±0.2	43.76±0.2	—	87.40±0.1
25	61.47±1.1	60.41±0.7	68.35±1.0	65.23±0.3	54.29±0.5	61.52±0.3	61.88±0.4	59.70±0.7	6.23±0.5	6.23±0.5	78.94±0.4	44.58±0.9
26	94.96±0.1	95.06±0.1	92.32±0.0	95.35±0.1	80.37±0.1	95.08±0.1	95.76±0.1	95.87±0.1	87.70±0.1	87.67±0.1	94.52±0.0	90.72±0.1
27	84.05±1.7	85.22±0.8	82.50±0.6	85.72±0.5	84.33±0.5	86.61±0.8	84.88±0.8	86.22±0.6	42.66±0.8	42.66±0.8	47.05±1.7	79.94±0.8
28	56.50±2.2	69.20±2.5	65.39±3.9	57.61±3.1	56.03±1.9	63.17±1.6	62.53±1.7	52.69±1.9	36.03±0.6	36.03±0.6	—	70.00±2.2
29	55.52±1.1	52.59±0.4	52.48±0.4	65.98±0.6	58.17±0.2	66.10±0.5	64.44±0.5	64.34±0.3	50.87±0.4	50.87±0.4	51.42±0.4	59.10±0.4
30	75.62±0.3	78.15±0.1	71.27±0.1	78.61±0.1	77.72±0.1	74.77±0.1	74.72±0.1	78.38±0.1	65.63±0.0	65.62±0.0	81.83±0.1	67.53±0.0
31	35.96±0.9	44.88±0.5	66.66±0.2	55.88±1.8	34.74±2.7	41.12±2.4	41.04±2.4	45.49±2.1	23.24±3.0	23.24±3.0	—	45.79±2.4
32	94.83±0.2	97.58±0.1	10.15±0.0	98.21±0.0	97.89±0.0	98.62±0.0	98.58±0.0	98.56±0.0	88.56±0.1	84.19±0.1	84.19±0.1	98.03±0.1
33	91.38±1.2	93.70±0.7	93.70±0.4	92.12±0.6	81.29±1.0	92.77±0.4	92.87±0.4	91.20±0.8	57.87±0.0	57.87±0.0	—	89.62±0.9
34	94.86±0.1	95.40±0.1	95.26±0.0	95.73±0.1	95.70±0.1	96.68±0.1	96.64±0.1	95.71±0.1	92.79±0.1	92.79±0.1	96.37±0.1	93.64±0.1
35	59.44±1.5	56.73±0.4	56.01±0.3	65.13±0.9	58.80±0.4	57.21±0.4	56.76±0.2	63.07±0.7	51.36±0.7	51.17±0.8	64.21±0.9	57.00±0.9
36	80.58±0.5	80.09±0.7	79.62±0.6	80.62±0.3	74.63±0.5	81.27±0.5	81.25±0.3	79.39±0.5	75.58±0.6	76.72±0.4	84.37±0.3	81.08±0.4
37	88.71±0.3	90.66±0.2	88.80±0.1	90.77±0.1	86.80±0.1	78.63±0.1	79.88±0.2	90.66±0.1	84.75±0.1	84.75±0.1	67.26±0.2	71.39±0.2
38	89.71±1.2	92.19±0.8	89.61±0.4	90.66±0.5	89.61±0.8	93.52±0.5	92.38±0.8	90.47±0.9	56.95±1.1	56.95±1.1	91.90±0.6	50.00±0.0
39	84.13±1.1	84.23±1.2	77.40±1.5	84.23±0.6	78.94±1.1	85.28±1.2	83.55±0.4	82.59±0.5	49.80±1.7	49.80±1.7	79.71±2.0	86.05±0.8
40	62.81±1.0	66.76±0.9	68.20±0.4	67.96±0.4	60.14±0.7	68.46±0.5	67.21±0.5	65.36±0.5	63.14±0.2	63.21±0.2	77.25±0.4	53.97±0.6
41	75.87±2.3	77.03±1.8	73.03±1.1	82.64±1.0	82.83±1.0	76.12±1.0	79.54±1.2	83.35±1.1	65.35±0.5	65.35±0.5	—	68.12±0.1
42	98.20±0.2	98.06±0.2	95.65±0.4	98.82±0.1	98.66±0.2	98.04±0.4	98.42±0.4	98.84±0.2	13.11±0.4	13.21±0.4	98.32±0.4	68.98±0.4
43	96.19±0.2	98.10±0.0	98.39±0.1	98.80±0.0	98.76±0.0	26.03±0.2	65.36±0.2	98.82±0.1	66.96±0.2	66.96±0.2	98.97±0.0	23.60±0.0
44	93.04±0.3	94.78±0.1	93.71±0.1	97.29±0.1	97.17±0.0	84.52±0.2	95.80±0.1	97.30±0.1	65.17±0.3	65.17±0.3	97.51±0.0	41.92±0.1
45	90.74±0.2	95.00±0.1	94.53±0.1	92.71±0.1	82.19±0.2	88.38±0.1	88.73±0.1	88.59±0.1	80.75±0.1	80.75±0.1	87.18±0.1	91.69±0.2
46	59.33±0.9	62.52±0.2	61.70±0.1	60.46±0.4	58.88±0.2	61.76±0.6	61.76±0.6	60.08±0.5	57.73±0.3	57.99±0.4	64.05±0.4	17.08±0.2
47	60.44±0.4	61.82±0.2	61.53±0.3	60.21±0.3	58.68±0.3	59.72±0.3	60.09±0.3	59.68±0.4	56.59±0.3	56.57±0.3	65.13±0.4	4.74±0.1
48	45.86±0.8	44.44±0.5	41.42±0.4	53.59±0.4	52.16±0.2	53.45±0.4	53.57±0.5	52.53±0.4	34.74±0.3	34.60±0.3	52.50±0.4	43.20±0.5
49	97.42±0.5	98.01±0.0	96.03±0.0	96.03±0.0	79.00±1.0	96.03±0.0	97.02±0.0	98.01±0.0	96.03±0.0	96.03±0.0	92.67±1.3	95.04±0.0
Avg.	79.67±16	81.93±16	77.97±18	82.32±15	77.99±18	78.92±17	80.19±15	81.35±16	59.75±25	59.76±25	79.99±16	69.35±22

The average rank values of the metrics are shown in Figure 1(b). In light of the result, the *IG*, the *IGR*, the *City Block*, the *correlation*, the *cosine*, the *Euclidean*, and the *Mahalanobis* metrics have obtained higher average rank values than the *Baseline* distance metric on the benchmark datasets. The average rank value of the *Baseline*

distance metric has been found to be 6.2857. The average rank values of the abovementioned metrics have been found to be 8.3878, 6.6531, 8.7347, 7.6837, 7.8878, 8.1531, and 7.0946, respectively. The *City Block*, the *IG*, and the *Euclidean* distance metrics have the first three

highest rank values on the benchmark datasets in turn.

Concerning the number of datasets on which the metrics have the highest classification accuracy rates, the experimental results are shown in Figure 1(c). As seen clearly from those results; the first three metrics are the *IG*, the *correlation*, and the *Mahalanobis*.

Regarding the number of datasets on which the metrics have higher classification accuracy rates than the *Baseline*, the experimental results are shown in Figure 1(d). In light of the results, the *City Block*, the *IG*, and the *Euclidean* distance metrics have the greatest number of datasets in turn.

As a consequence, we can state that the *IG* distance metric is a measurement system that yields acceptable and successful results on a considerable number of datasets. Moreover, the performance of the *IG* is better compared to other metrics used in the experiments, on average.

In the machine learning area, one of the important theorems is the “No Free Lunch” theorem, as well.

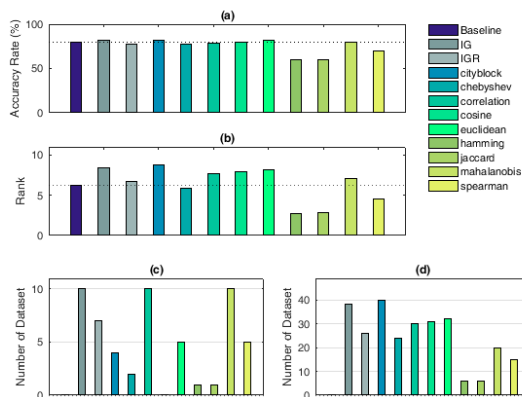


Figure 1. (a) the average classification accuracy rates of the metrics (b) the average rank values of the metrics (c) the number of the datasets on which the metrics have the highest classification accuracy rates (d) the number of the datasets on which the metrics have higher classification accuracy rates than the Baseline metric.

The NFL theorems deal with classification algorithms, search algorithms, and optimization algorithms. According to the consequences of these theorems, there is no universal approach that has the best performance on all possible datasets since the domains are partially different, in which each algorithm is successful. Furthermore, the average performances of the algorithms converge with each other as the number of

benchmark datasets increases. In some works done concerning metric learning, the process of defining the different metrics is regarded as an optimization problem.

Therefore, the NFL theorem defined for optimization problems involves metric learning problems. Depending on the increment in the number of datasets, the change in the average classification accuracy rates of the metrics is shown in Figure 2. According to those results, the final average classification accuracy rates of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics are quite different from the others, excluding the *Spearman* metric. The final average classification accuracy rates of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics have been found to be 59.7573% and 59.7610%, respectively. The final average classification accuracy rate of the *Spearman* metric has been found to be 69.3592%. The reason for so much deviation of the average classification accuracy rates of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics from the others is that the domains of most of the benchmark datasets are very different from those of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics. Accordingly, as the number of datasets corresponding to the domains of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics increases, the average classification accuracy rates of all the metrics approach each other.

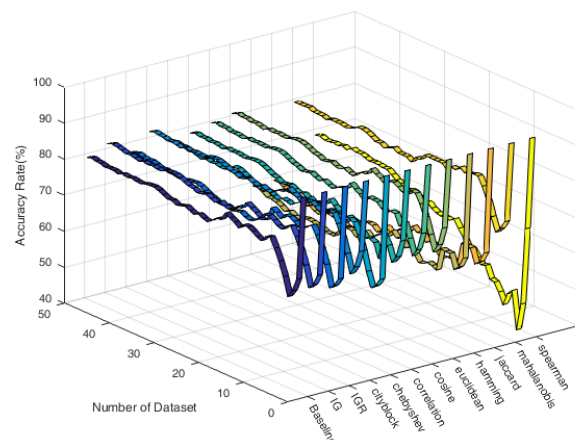


Figure 2. The change of the average classification accuracy rates of the metrics as the number of the datasets increases.

We used the Kruskal-Wallis test to measure the significance level between the average classification accuracy rates of the metrics. Thus, we can show that all the metrics exclusive of the *Hamming* and the *Jaccard* metrics come from the same population.

The Kruskal-Wallis test is a nonparametric test, i.e., a distribution-free test, and contrasts the medians of the groups of data to detect whether the samples come from the same population (or distribution). The Kruskal-Wallis test uses the ranks of the data to calculate the test statistics. Additionally, the Kruskal-Wallis test uses a chi-square statistic, and the p -value measures the significance level of the chi-square statistic.

Regarding the medians of the groups of the data and the ranks of the data, the statistics are shown in Figure 3. According to the experimental results, the value of p was measured as $2.46558e-10$, and the p -value points out that the Kruskal-Wallis test refuses the null hypothesis that the whole data come from the similar distribution at the 1% significance level.

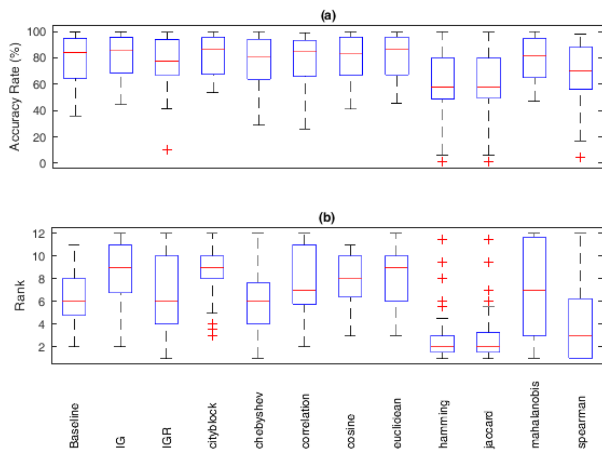


Figure 3. (a) the medians and other statistics of the groups of the data regarding the classification accuracy rates on the benchmark datasets, according to the metrics (b) according to the classification accuracy rates on the benchmark datasets of the metrics, and the statistics of their ranks. The central mark points to the median and the bottom and top edges of the box point to the first quartile and third quartile, respectively. The whiskers lengthen to the farthest data points regardless of outliers, and the outliers are marked separately by the '+' symbol.

Additionally, we conducted a follow-up test known as the Multiple Comparison Procedures to detect

which data comes from a different distribution. In other words, we carried out a multiple comparison test to identify information about which data averages are crucially different or not. The Multiple Comparison Procedures are devised to ensure an upper limit on the possibility that any comparison will be mistakenly found significant.

The related test results are shown in Figure 4. In light of these results, the *Hamming* and the *Jaccard* metrics have mean ranks significantly different from all the metrics excluding the *Spearman* metric. Besides, no metrics have mean ranks significantly different from the *Spearman* metrics. As a result, we can state that the average performances of all the metrics used in the experiments are the same. Notice that most of the benchmark datasets are quite different from types of datasets on which the *Hamming* and the *Jaccard* metrics outperform.

Finally, we would like to underline that there exist datasets on which each metric is successful as well as unsuccessful.

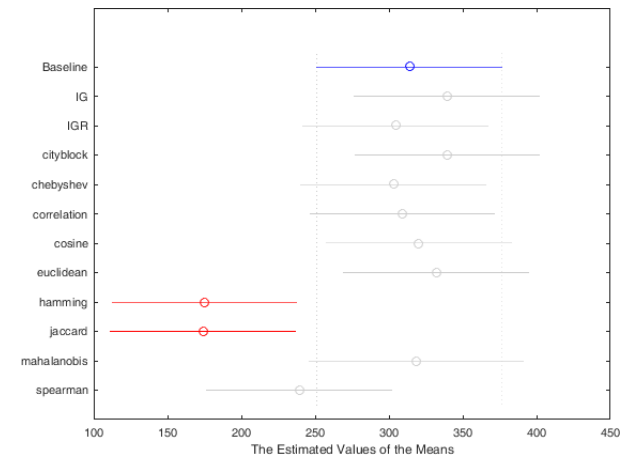


Figure 4. The estimated values of the means and comparison intervals, according to a multiple comparison test. The mean of the Baseline distance metric is highlighted, and the comparison interval is in blue. Because the comparison intervals for those of the Hamming and the Jaccard metrics do not intersect with the intervals for that of the Baseline distance metric, they are highlighted in red.

Now, let us compare the *IG* distance metric with the second-best performance metric on some datasets. According to the first two features with the highest-information gain of the *ClimateModel* dataset, the results of the two nearest neighbor

searches of the *IG* and the Mahalanobis metrics at ten random query points are shown in Figure 5.

The values of the first two features with the highest-information gain of the *ClimateModel* dataset have been found to be 0.0867 and 0.0859, respectively. Additionally, the value of the feature with the lowest information gain was found to be 0.0008. The average classification accuracy rates of the *IG* and the *Mahalanobis* metrics on the *ClimateModel* dataset have been found to be 91.4074% and 88.8148%, respectively. In other words, the *IG* distance metric has the highest average classification accuracy rate in comparison to the other metrics on the *ClimateModel* dataset. The *Mahalanobis* metric, except the other metrics based on the information gain (ratio), has the second-highest average classification accuracy rate on the *ClimateModel* dataset.

According to the results in Figure 5, at least half of the two nearest neighbor searches of the *IG* and the *Mahalanobis* metrics at ten random query points are the same. For the rest of them, the nearest neighbor searches of the *IG* metric to the query points are more distant in comparison to those of the *Mahalanobis* metric.

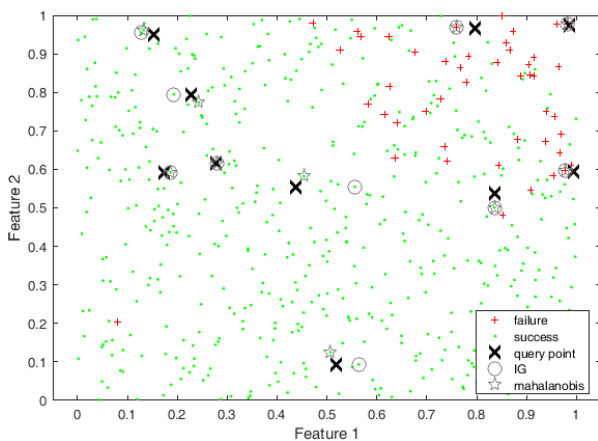


Figure 5. The results of the two nearest neighbor searches of the *IG* and the *Mahalanobis* metrics at 10 query points, according to the first two features with the highest-information gain of the *ClimateModel* dataset

According to the first two features with the highest information gain of the *ClimateModel* dataset, the decision boundaries of two k-NN classifiers applying to the *IG* and the *Mahalanobis* metrics are shown in Figure 6. Decision boundaries are defined as lines in which a data point is equally likely to exist in any class. Smoothing decision boundaries is

the key to avoiding overfitting. According to the results in Figure 6, we can remark that the *IG* and the *Mahalanobis* metrics form smooth decision boundaries. However, the decision boundary of a k-NN classifier with the *IG* distance metric resembles the decision boundary of a decision tree. The reason is that the decision boundary of such a model is decided by the overlap of the orthogonal half-planes, representing the results of each decision. Moreover, the *IG* distance metric builds a more scattered and straight decision border compared to that of the *Mahalanobis* metric on the *ClimateModel* dataset. The decision border of a k-NN classifier with the *Mahalanobis* distance metric resembles the decision boundary of the Support Vector Machine classifier with the kernel. The reason is that its decision border is smoother compared to one with the *IG* distance metric. To put it short, the decision boundary of the k-NN classifier with the *Mahalanobis* metric is smoother in comparison with the *IG* distance metric. However, the generalization performance of the k-NN classifier with the *IG* distance metric is better in comparison to one with the *Mahalanobis* metric, for just the *ClimateModel* dataset. We want to indicate that it is not possible to comprehend the idea of how the *IG* and the *Mahalanobis* metrics work on the *ClimateModel* dataset through just two features. However, we can generally remark that the *Mahalanobis* metric measures the distance between a distribution and a point and focuses on how many standard deviations a point deviates from the mean of a distribution. As a point approaches the mean of the distribution, the *Mahalanobis* distance converges to zero; otherwise, it goes away from zero. The *IG* distance metric measures the distance between two points according to the sum of the powers of the absolute differences between the axes of two points, and the information gain method is used in the calculation of the powers. Accordingly, we can say that a dimension with high-information changes the *IG* distance more in comparison to ones with less information. Furthermore, the locations of the points around a query point are critical, as well. The reason is that the other dimensions can become crucial if the values of two points on a

dimension with the highest information are equal to each other. Moreover, a k-NN classifier with the *IG* distance metric carries out searches along all the axes of a query point, but not around it.

According to the first two features (i.e., Feature 69 and Feature 16) with the highest information gain ratio of the *MEU_MobileKSD* dataset, the decision boundaries of two k-NN classifiers applying to the *IGR* and the *City Block* metrics are shown in Figure 7. Accordingly, we can remark that the *IGR* and the *City Block* metrics form smooth decision boundaries. The values of the first two features with the highest-information gain ratio of the *MEU_MobileKSD* dataset have been found to be 0.5345 and 0.5193, respectively.

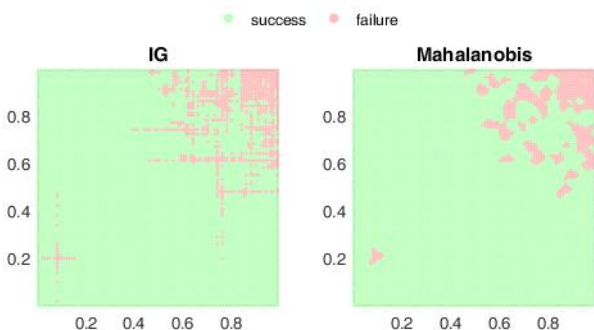


Figure 6. The decision boundaries of two different k-NN classifiers applied to the IG and the Mahalanobis metrics, according to the first two features with the highest-information gain of the ClimateModel dataset.

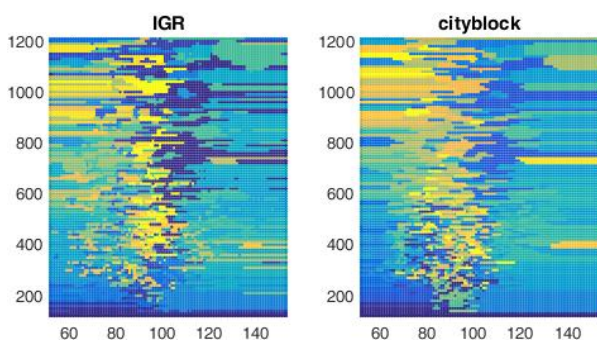


Figure 7. The decision boundaries of two k-NN classifiers applying to the *IGR* and the *City Block* metrics, according to the first two features with the highest-information gain ratio of the *MEU_MobileKSD* dataset (the values of the feature 16 are restricted to values between 118 and 1210).

Additionally, the value of the feature with the lowest-information gain ratio has been found to be 0.1525. The average classification accuracy rates of the *IGR* and the *City Block* metrics on the

MEU_MobileKSD dataset have been found to be 66.6667% and 55.8894%, respectively. In other words, the *IGR* distance metric has the highest average classification accuracy rate on the *MEU_MobileKSD* dataset. The *City Block* distance metric except the other metrics based on the information gain (ratio) has the second-highest average classification accuracy rate on the *MEU_MobileKSD* dataset.

The pairwise distances between 50 instances selected randomly on the *BostonHousing2* dataset are shown in Figure 8. Four distance metrics such as the *IG*, the *IGR*, the *City Block*, and the *Euclidean* were used in the comparison. According to the results, the other three distance metrics except for the *IG* distance metric resemble each other. These four-distance metrics are the metrics giving the highest classification accuracy rates, respectively. The classification accuracy rates of these four-distance metrics are 96.0870%, 960870%, 95.1779%, and 94.9407%, respectively.

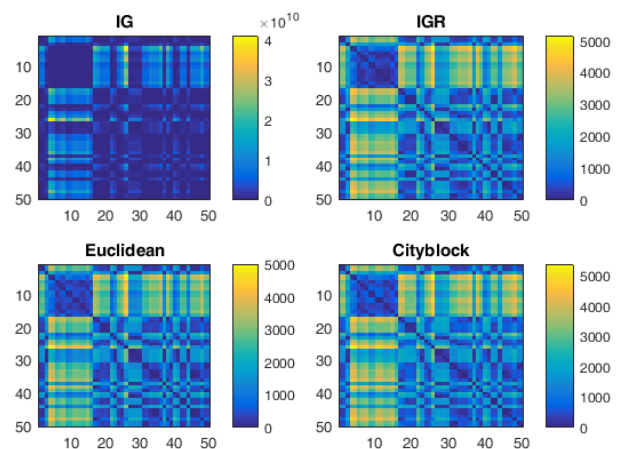


Figure 8. The pairwise distances between 50 instances that are selected randomly on the *BostonHousing2* dataset, according to the *IG*, the *IGR*, the *Euclidean*, and the *City Block* distance metrics.

Putting the *IG* and the *IGR* distance metrics on both mathematical and intuitional bases, let us explain how they work. First, the information gain value of a feature tells us how far the classes diverge from each other. If so, we can say that as the information gain values of the features are large, the classes are separated so much from each other. Given the dimension with the highest information gain for a query point, the *IG* and *IGR* distance metrics move a query point much closer to the

class which is the least of the difference between the query point and the other points. However, as the number of features rises, it is required to consider the state of each feature together. For instance, in computing the distance between two points, the effect of a dimension having the lowest information gain can be much greater. The reason is that the difference between the related values of two points in a dimension having the highest information gain is less than the difference in a dimension having the lowest information gain. This situation can be a disadvantage for some datasets. Briefly, on all the benchmark datasets, the *IG* distance metric ranks second in terms of the average classification accuracy rate. The *IGR* distance metric ranks eighth in terms of the average classification accuracy rate. Additionally, the *IG* and the *IGR* distance metrics rank second and seventh, respectively, in terms of the average rank values. Furthermore, the *IG* distance metric is a distance function to have the highest classification accuracy rate on ten datasets. The *IGR* distance metric has the highest classification accuracy rate on seven datasets. Thus, the *IG* and the *IGR* distance metrics rank first and second, respectively, in terms of the number of datasets where the metrics have the highest classification accuracy rate. Finally, the *IG* and the *IGR* distance metrics rank second and sixth, respectively, in terms of the number of datasets on which the metrics have higher classification accuracy rates than the *Baseline* metric.

6. Conclusions

In this empirical study, we have compared the performance of the distance metrics on 49 real-world datasets for the task of classification. Each metric makes an assumption while quantifying the distance between any two points, and the measurement without the assumption is a measurement at random. Besides, there is a drawback coming along with every assumption. Therefore, we can remark that each metric is successful on datasets corresponding to its own domain. In other words, each metric is advantageous on datasets overlapping its own assumption. The experimental results verify this situation, as well. Accordingly, we can indicate that

there exists incompleteness in classification tasks for metrics, too, just like there is for learning algorithms.

The information gain value of a feature gives information about how far the classes are separated from each other, and the classes split in so much that from each other as the information gain values of the features are large. Given a feature with the highest information gain for a query point, the *IG* and *IGR* distance metrics move a query point closer to the class which is the least of the difference between the query point and other points. However, as the number of features rises, it is necessary to consider each feature altogether. This approach to the aforementioned distance metrics can induce poor performance on some datasets. This naturally shows the incompleteness of these two metrics, as well.

7. References

- Aha, D.W., 1998. Feature Weighting for Lazy Learning Algorithms. In: H. Liu and H. Motoda, eds. *Feature Extraction, Construction and Selection*. Springer, Boston, MA, 13–32.
- Aydın, F., 2022. A class-driven approach to dimension embedding. *Expert Systems with Applications*, 195, 116650.
- Bellet, A., Habrard, A., and Sebban, M., 2013. *A Survey on Metric Learning for Feature Vectors and Structured Data*.
- Bellet, A., Habrard, A., and Sebban, M., 2015. Nonlinear and Local Metric Learning. In: *Metric Learning*. Springer, Cham., 33–42.
- Beyer, K.S., Goldstein, J., Ramakrishnan, R., and Shaft, U., 1999. When Is “Nearest Neighbor” Meaningful? In: *ICDT '99 Proceedings of the 7th International Conference on Database Theory*. London, UK: Springer-Verlag, 217–235.
- Brown, T. and Koplowitz, J., 1979. The weighted nearest neighbor rule for class dependent sample sizes (Corresp.). *IEEE Transactions on Information Theory*, **25** (5), 617–619.
- Cover, T. and Hart, P., 1967. Nearest neighbor pattern classification. *IEEE Transactions on Information Theory*, **13** (1), 21–27.
- Duneja, A. and Puyalnithi, T., 2017. Enhancing

- Classification Accuracy of K-Nearest Neighbours Algorithm Using Gain Ratio. *International Research Journal of Engineering and Technology*, **4** (9), 1385–1388.
- Fix, E. and Hodges, J.L., 1951. *Discriminatory Analysis - Nonparametric Discrimination: Consistency Properties*. Texas.
- Fukunaga, K. and Hostetler, L., 1973. Optimization of k nearest neighbor density estimates. *IEEE Transactions on Information Theory*, **19** (3), 320–326.
- Grabczewski, K. and Jankowski, N., 2005. Feature selection with decision tree criterion. In: N. Nedjah, L. de M. Mourelle, M. Vellasco, A. Abraham, and M. Köppen, eds. *Fifth International Conference on Hybrid Intelligent Systems (HIS'05)*. Rio de Janeiro, Brazil: IEEE, 212–217.
- Grabczewski, K. and Jankowski, N., 2006. Mining for Complex Models Comprising Feature Selection and Classification. In: I. Guyon, S. Gunn, M. Nikravesh, and L.A. Zadeh, eds. *Feature Extraction*. Springer, Berlin, Heidelberg, 471–488.
- Gu, X., Angelov, P.P., Kangin, D., and Principe, J.C., 2017. A new type of distance metric and its use for clustering. *Evolving Systems*, **8** (3), 167–177.
- Guyon, I. and Elisseeff, A.A., 2003. An Introduction to Variable and Feature Selection. *Journal of Machine Learning Research*, **3** (2003), 1157–1182.
- Hall, M.A., 1999. Correlation-based feature subset selection for machine learning (Ph.D. thesis). The University of Waikato, Waikato, New Zealand.
- Han, J. and Kamber, M., 2006. *Data Mining: Concepts and Techniques*. 2nd ed. San Francisco: Morgan Kaufmann.
- Hancock, J.M., 2004. Jaccard Distance (Jaccard Index, Jaccard Similarity Coefficient). In: *Dictionary of Bioinformatics and Computational Biology*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Hechenbichler, K. and Schliep, K., 2004. Weighted k-Nearest-Neighbor Techniques and Ordinal Classification. *Collaborative Research Center 386*, **399**.
- Jankowski, N. and Usowicz, K., 2011. Analysis of Feature Weighting Methods Based on Feature Ranking Methods for Classification. In: B.L. Lu, L. Zhang, and J. Kwok, eds. *Neural Information Processing*. Springer, Berlin, Heidelberg, 238–247.
- Jia, H., Cheung, Y., and Liu, J., 2016. A New Distance Metric for Unsupervised Learning of Categorical Data. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, **27** (5), 1065–1079.
- Jiang, S., Xu, Y., Song, H., Wu, Q., Ng, M.K., Min, H., and Qiu, S., 2018. Multi-instance transfer metric learning by weighted distribution and consistent maximum likelihood estimation. *Neurocomputing*, **321**, 49–60.
- Korenius, T., Laurikkala, J., and Juhola, M., 2007. On principal component analysis, cosine and Euclidean measures in information retrieval. *Information Sciences*, **177** (22), 4893–4905.
- De Maesschalck, R., Jouan-Rimbaud, D., and Massart, D.L., 2000. The Mahalanobis distance. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **50** (1), 1–18.
- Manning, C.D. and Raghavan, P., 2009. An Introduction to Information Retrieval. In: *Online*. 1.
- Monjardet, B., 1998. On the comparison of the Spearman and Kendall metrics between linear orders. *Discrete Mathematics*, **192** (1–3), 281–292.
- Munkres, J.R., 2017. *Topology*. 2nd ed. Pearson, 119–121.
- Nilsson, N.J., 1965. *Learning Machines: Foundations of trainable pattern-classifying systems*. New York: McGraw-Hill.
- Norouzi, M., Fleet, D.J., and Salakhutdinov, R.R., 2012. Hamming Distance Metric Learning. In: Pereira F., C.J.C. Burges, L. Bottou, and K.Q. Weinberger, eds. *Advances in Neural Information Processing Systems 25 (NIPS 2012)*. Curran Associates, 1061–1069.
- Parmar, J., Chouhan, S.S., Raychoudhury, V., and Rathore, S.S., 2021. Open-world Machine Learning: Applications, Challenges, and Opportunities. *ACM Computing Surveys*, **55** (10), 1–37.
- Peng, Y., Hu, L., Ying, S., and Shen, C., 2018. Global Nonlinear Metric Learning by Gluing Local Linear Metrics. In: *Proceedings of the 2018 SIAM International Conference on Data Mining*. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 423–431.
- Rudin, W., 1976. *Principles of Mathematical Analysis*. 3rd ed. McGraw-Hill Education, 30–32.
- Short, R. and Fukunaga, K., 1981. The optimal distance

measure for nearest neighbor classification. *IEEE Transactions on Information Theory*, **27** (5), 622–627.

Spearman, C., 1904. The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology*, **15** (1), 72.

Székely, G.J., Rizzo, M.L., and Bakirov, N.K., 2007. Measuring and testing dependence by correlation of distances. *The Annals of Statistics*, **35** (6), 2769–2794.

Taneja, S., Gupta, C., Goyal, K., and Gureja, D., 2014. An Enhanced K-Nearest Neighbor Algorithm Using Information Gain and Clustering. In: *2014 Fourth International Conference on Advanced Computing & Communication Technologies*. Rohtak, India: IEEE, 325–329.

Utkin, L. V. and Ryabinin, M.A., 2019. Discriminative Metric Learning with Deep Forest. *International Journal on Artificial Intelligence Tools*, **28** (02), 1950007.

Vivencio, D.P., R. Hruschka, E., do Carmo Nicoletti, M., dos Santos, E.B., and Galvao, S.D.C.O., 2007. Feature-weighted k-Nearest Neighbor Classifier. In: *2007 IEEE Symposium on Foundations of Computational Intelligence*. Honolulu, HI, USA: IEEE, 481–486.

Wolpert, D.H., 1996. The Lack of A Priori Distinctions Between Learning Algorithms. *Neural Computation*, **8** (7), 1341–1390.

Wolpert, D.H. and Macready, W.G., 1997. No free lunch theorems for optimization. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, **1** (1), 67–82.

Wolpert, D.H. and Macready, W.G., 2005. Coevolutionary Free Lunches. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, **9** (6), 721–735.

Zabihzadeh, D., Monsefi, R., and Yazdi, H.S., 2019. Sparse Bayesian approach for metric learning in latent space. *Knowledge-Based Systems*, **178**, 11–24.

Zhang, W., Yan, Z., Xiao, G., Zhang, H., and Zuo, W., 2019. Learning Distance Metric for Support Vector Machine: A Multiple Kernel Learning Approach. *Neural Processing Letters*, **50**, 2899–2923.

Zhou, Z.-H. and Feng, J., 2019. Deep forest. *National Science Review*, **6** (1), 74–86.

Internet references

1- UCI Machine Learning Repository, <http://archive.ics.uci.edu/ml>, (28 Feb 2021).

2- Machine Learning Benchmark Problems, <https://www.rdocumentation.org/packages/mlbench/versions/2.1-1>, (7 Jul 2019).

3- MATLAB Sample Data Sets, <https://www.mathworks.com/help/stats/sample-data-sets.html>, (7 Jul 2019)

Araştırma Makalesi / Research Article

Unsupervised Image Hashing Using a Deep Convolutional Encoder-Decoder Model for Fast Image Retrieval

Enver AKBACAK*

Haliç Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği, 5. Levent Mah. 15 Temmuz Şehitler Cd. No:14/12
34060 İstanbul, Türkiye,

Corresponding author* e-mail: enverakbacak@halic.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6753-7887>

Geliş Tarihi: 17 Ocak 2023

Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Abstract

Keywords

Unsupervised Learning;
Deep Learning; Encoder-
Decoder; Hash Codes.

Image hashing methods transform high-dimensional image features into low-dimensional binary codes while preserving semantic similarity. Among image hashing techniques, supervised image hashing approaches outperform unsupervised and semisupervised methods. However, labelling image data requires extra time and expert effort. In this study, we proposed a deep learning-based unsupervised image hashing method for unlabeled image data. The proposed hashing method is built in an end-to-end fashion. It consists of an encoder-decoder model. As a novel idea, we used a supervised pre-trained network as an encoder model, which provides fast convergence in the training phase and efficient image features. Hash codes are extracted by optimizing those intermediate features. Experiments performed on two benchmark image datasets demonstrate the competitive results compared to unsupervised image hashing methods.

Derin Konvolüsyonel Kodlayıcı-Kod Çözücü ile Görüntü Hash Kodlarının Çıkartılarak Hızlı Görüntü Erişiminin Gerçekleştirilmesi

Öz

Anahtar Kelimeler

Denetimsiz Öğrenme;
Derin Öğrenme; Kodlayıcı-
Kod Çözücü; Hash Kodları.

Görüntü hash kodlarını elde eden metotlar, yüksek boyutlu ve sayısal olan görüntü özniteliklerini, görüntüler arasındaki anlamsal ilişkileri koruyacak şekilde daha düşük boyutlu ikili kodlara dönüştürürler. Hash teknikleri arasında denetimli öğrenmeye dayalı yöntemler, denetimsiz ve yarı denetimli öğrenme metotlarına göre daha verimlidirler. Ancak denetimli öğrenmeye dayalı yöntemler görüntülerin anlamsal etiketlerini kullanırlar ve bu da ilave bir çalışma ve uzman emeği gerektirir. Bu çalışmada etiketsiz görüntüler için denetimsiz öğrenmeye dayalı bir yöntem sunulmuştur. Bu yöntem uçtan uca kesintisiz entegre bir yöntemdir. Yöntem kodlayıcı-kod çözücü tabanlıdır. Yeni bir öneri olarak, kodlayıcı kısmında önceden denetimli olarak eğitilmiş bir derin ağıın bloklarını kullanmamız, eğitim aşamasında hızlı yakınsamayı ve görüntü özniteliklerinin verimli olmasını sağlamıştır. Hash kodları ise bu özniteliklerin optimize edilmesi ile çıkarılmıştır. İki bilinen görüntü veri seti ile gerçekleştirilen deney sonuçları önerilen yöntemin diğer denetimsiz öğrenme yöntemlerine kıyasla rekabetçi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Artificial intelligence has become an increasingly demanded tool in various domains (Mchergui et al.

2022, Baduge et al. 2022, Minh et al. 2022, Nahavandi et al. 2022, Aslan and Subaşı 2022, Akalın and Veranyurt 2022, Mutlu et al. 2021, Şendir et al. 2019). Among them, the need for efficient and

fast image retrieval is indispensable. Hashing methods allow quick retrieval as a simple XOR operation can calculate the Hamming distance faster. On the other hand, deep learning-based image features are more efficient. That is why deep learning-based image hashing methods have recently been prevalent (Wang et al. 2022, Singh and Gupta 2022, Patel and Kasat 2017).

Hashing methods are divided into three main groups based on image label information. Supervised image hashing methods require labelled images in the training phase (Qin et al. 2022, Passalis and Tefas 2021, Mojoo and Kurita 2021). However, image labelling is an extra process that requires additional time and expert effort. Especially for large-scale datasets, it is cumbersome. Those methods are generally more efficient than those unsupervised and semisupervised methods. Unsupervised methods do not need labelled image data (Wang et al. 2021, Yu et al. 2021, Zhang et al. 2021). The ground truth of the data is the image data itself. This is a significant advantage for learning-based and unsupervised hashing methods. However, their efficiency is generally lower than the supervised methods (Patel and Kasat 2017). On the other hand, semisupervised methods require labelling information partially (Tang et al. 2019, Shi et al. 2020, Tian et al. 2020).

We have proposed an unsupervised method in this study. It consists of an encoder-decoder model. Hash codes are generated by transforming image features extracted from an intermediate layer between the encoder and the decoder blocks. Encode-decoder models are also called autoencoders. An encoder block encodes high-dimensional image features into low-dimensional features, also called intermediate features. The decoder block reconstructs images by using those features. A loss function should compute the error between the original and rebuilt image features at the decoder's end. The output of that loss is used for the back-propagation during the training phase. The typical loss functions used at the end of the decoder models are mean square error (*MSE*) (Int.

Ref. 1), also called L2 loss, or binary cross entropy loss (Int. Ref. 2).

The most common usage area of autoencoders is image denoising (Keerthi et al. 2021, Qiu et al. 2020) and image segmentation (Myronenko A. 2019, Baur et al. 2021). In the proposed method, we used a part of the Resnet50 pre-trained network (Int. Ref. 3). Since it is trained on the ImageNet dataset (Int. Ref. 4) in a supervised way, it generates efficient features for the decoder side. That is, convergency becomes fast during training. This is a significant idea for implementing transfer learning from a supervised domain to an unsupervised one. The highlights of this study can be summarized in the following.

- The proposed method is unsupervised, independent of the training phase's image label. However, efficient supervised features are transferred and then trained unsupervised. This is a significant domain adaptation idea.
- A loss function in an intermediate layer between encoder and decoder block optimizes hash codes and balances the distribution of binary values in the hash codes.
- Experiments performed on MS Coco (Int. Ref. 5) multilabel benchmark and Retinamnist (Int. Ref. 6) datasets demonstrate the competitive results in the unsupervised image hashing category.

The rest of the study consists of the following chapters. The detail of the proposed method, hash code extraction, and retrieval are presented in section II. Performance metrics and datasets used for the experiments are given in section III. Section IV provides experimental results performed on two image datasets. Finally, section V is the result and discussion section.

2. Material and Method

The proposed method mainly consists of training and retrieval phases. In the training phase, whole layers are trained, including ResNet50. In the retrieval phase, a prediction is performed, and image features are extracted from the hash layer.

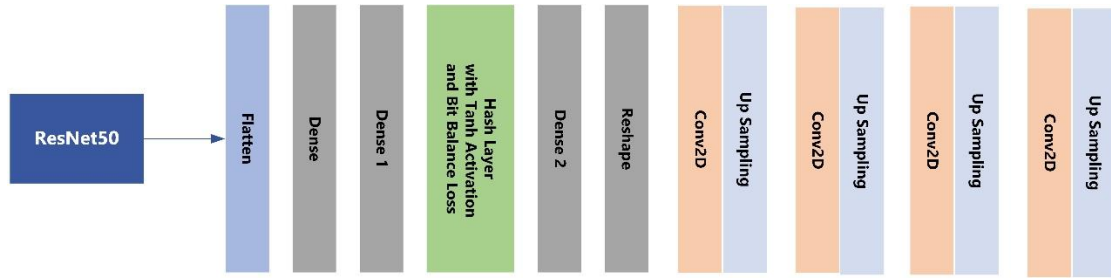


Figure 1. An overview of the proposed method. Full architecture is trained in the training phase.

Those predictions are consist of the real number. Features are then converted into hash codes by a quantization process.

2.1 Training phase

The training phase consists of encoder-decoder blocks and custom layers placed between those blocks for the hash code extraction. An overview of the training phase is illustrated in Figure 1.

The encoder block is constructed by ResNet50. It is trained for the ImagetNet dataset having 1000 categories. Resnet has residual connections that reduce the vanishing gradient descent effect and increase classification accuracy. We only removed the last fully connected (FC) layers and the classification layer from ResNet50. In that way, ResNet50 functions like an encoder. Using ResNet50 as an encoder is a wise idea that provides domain adaptation between supervised and unsupervised domains.

The standard output shape of the ResNet50 is (8,8,2048). A flattened layer is added next to it to convert that shape into a one-dimensional tensor. An encoder should encode high-dimensional inputs into low-dimensional data for compression. Hence, we used two low-dimensional FC layers next to the flattening layer. Their sizes are 2048 and 256, respectively.

Those sizes provide a soft transition for dimension reduction. We prepared a custom layer called the hash layer placed next to those FC layers. The hash layer has a tangent hyperbolic (\tanh) activation. Given an input x , \tanh is defined as follows,

$$\tanh(x) = \frac{\text{Sinh}(x)}{\text{Cosh}(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (1)$$

\tanh is a scaled version of the sigmoid function. Its depiction is given in Figure 2. Its mean is zero. That provides fast convergence. Figure 2 shows that outputs are constrained in the $(-1, 1)$ interval, whatever its input. This property is necessary for converting image features into hash (binary) codes in the quantization process in the retrieval phase.

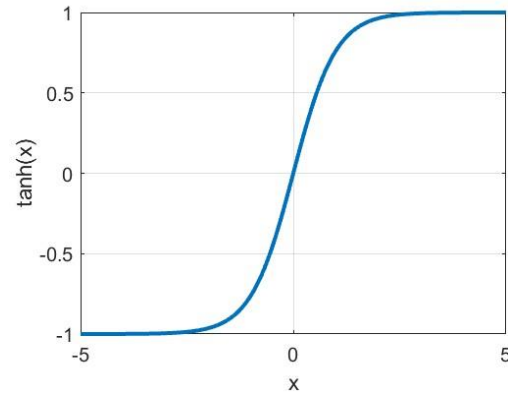


Figure 2. An illustration of the \tanh function.

Hamming distance in image hashing methods is indispensable since XOR operation is high-speed, which offers fast retrieval. Hamming distance between two binary codes is the number of different reciprocal bits. An ideal image hashing algorithm should be unbiased for the number of zeros and ones. In other words, the number of zeros and ones should be close. This property is called the bit-balance property. Bit-balance has a pleasant characteristic for providing unbiased Hamming distances. We have defined a loss function over the hash layer that provides bit-balance property.

Let $\mathbf{X}^{K \times L} \in R$ represent the hash layer's input data, where K is the number of outputs of the FC layer before the hash layer, and L represents the number of inputs of the hash layer. Since the activation function of the hash layer is \tanh , its

output data is $Y = \tanh(X)$. Based on this information, a bit-balance loss is defined as follows,

$$Loss_1 = \sum_{i=1}^L Y_i > 0 \tag{2}$$

In equation 2, Y varies in the (-1,1) interval. Minimizing the loss function during training will force the mean value of the outputs (Y) to be zero.

Layer (type)	Output Shape	Param #
input_1 (InputLayer)	[(None, 256, 256, 3)]	0
resnet50 (Functional)	(None, 8, 8, 2048)	23587712
flatten (Flatten)	(None, 131072)	0
dense (Dense)	(None, 2048)	268437504
dense_1 (Dense)	(None, 256)	524544
hashLayer (Dense)	(None, 128)	32896
dense_2 (Dense)	(None, 256)	33024
reshape (Reshape)	(None, 16, 16, 1)	0
conv2d (Conv2D)	(None, 16, 16, 1)	10
up_sampling2d (UpSampling2D)	(None, 32, 32, 1)	0
conv2d_1 (Conv2D)	(None, 32, 32, 8)	80
up_sampling2d_1 (UpSampling2D)	(None, 64, 64, 8)	0
conv2d_2 (Conv2D)	(None, 64, 64, 16)	1168
up_sampling2d_2 (UpSampling2D)	(None, 128, 128, 16)	0
conv2d_3 (Conv2D)	(None, 128, 128, 3)	435
up_sampling2d_3 (UpSampling2D)	(None, 256, 256, 3)	0
Total params: 292,617,373		
Trainable params: 292,564,253		
Non-trainable params: 53,120		

Figure 3. The layer shapes of the proposed method.

The loss in equation 2 is minimized with the regression loss, defined at the end of the decoder during the training phase. That provides bit-balance property. The Dense layer next to the hash gives the decoder’s output identical to the original image sizes.

The decoder model starts with a reshape layer. This layer converts one-dimensional image features into two-dimensional image-like tensors. The rest of the layers consist of convolution and upsampling layers. Upsampling layers gradually increase the size of tensors. Finally, the last upsampling layer reconstructs images as identical size to the original images. The hierarchical structure and the shape of the layers are presented in Figure 3.

A regression loss is placed at the decoder's end to reduce the error between original and

reconstructed images. This loss is called the mean square error (*MSE*) in literature (Wang Z et al. 2009).

Let N represent the number of images, Z_{true} represent the input images, and Z_{pred} be the output images taken from the output of the decoder. *MSE* error between them is given by,

$$Loss_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_{true_i} - Z_{pred_i})^2 \tag{3}$$

The overall loss function to be minimized during the training phase is as follows,

$$Loss = \alpha Loss_1 + \beta Loss_2 \tag{4}$$

We investigate the optimum α and β weights by assigning values between zero and one. However, we did not observe any impact of those weights on the loss value and retrieval result. For this reason, we assign identical values to each loss.

2.2 Retrieval phase

Hash codes are generated after the network is fully trained. Then a snapshot of the weights and the model are taken. As seen in Figure 4, We do not use the loss functions and decoder module. They are only used in the training phase to optimize the network parameters. Extraction is issued by performing predictions from the hash layer and quantizing them. Since the activation function of the hash layer is a *tanh*, predictions are between (-1, 1) intervals.

Suppose that the prediction taken from the hash layer is represented by y_{pred} . Image hash codes can be extracted by the following quantization process,

$$H = y_{pred} > 0. \tag{5}$$

As seen in Figure 4, retrieval can now be performed by finding Hamming distance between a query and the whole dataset items. We chose the number of outputs of the hash layer as 32,48, 64 for the Retinamnist dataset and 64,128,256 for the Coco dataset. That is, corresponding hash codes are generated.

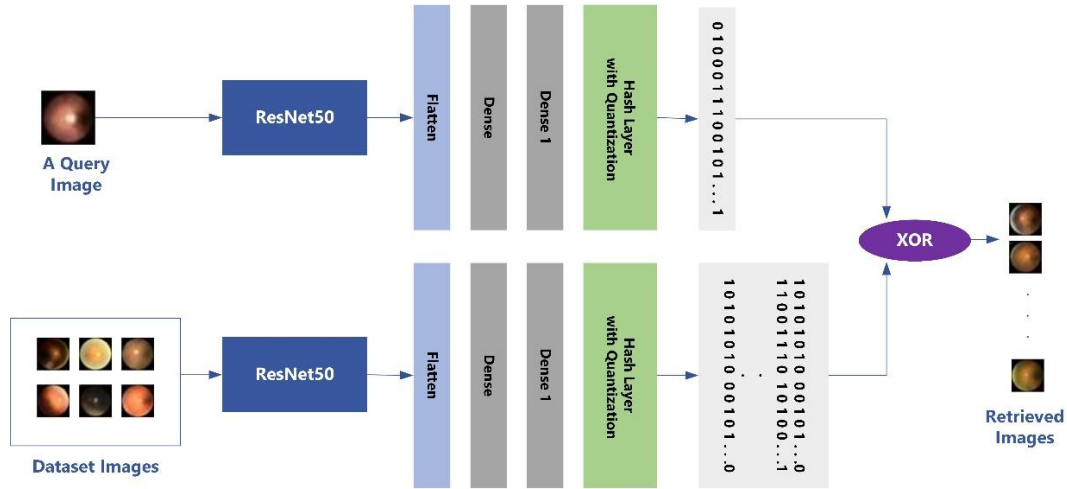


Figure 4. The retrieval phase of the proposed method.

3. Performance Metrics and Datasets

3.1 Performance metrics

Precision (P), Average Precision (AP), and Mean Average Precision (MAP) scores are used for the evaluations. They are calculated as follows. A retrieved image is evaluated as true-positive (tp), relevant, if it holds all the labels presented in the query; Otherwise, false negative (fn), irrelevant.

The precision scores for k retrieved images are obtained as follows.

$$P@k = \frac{tp@k}{tp@k + fp@k} \quad (6)$$

where $tp@k$ denotes the number of relevant items among retrieved items, and $fp@k$ denotes irrelevant items. Then, an AP score for each query set is obtained as follows.

$$AP = \frac{1}{R_k} \sum P_s \alpha_s \quad (7)$$

where R_k is the number of relevant items among k retrieved items, P_s is a precision score for each item retrieved, and α_s is an indicator factor. It equals one if the r -th retrieved sample is tp . Otherwise, it is set to zero.

MAP scores are obtained by calculating the mean values of the average precision scores obtained for top k returned images for a single query. For Q queries, a MAP score is obtained as follows,

$$MAP@Q = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q (AP)_i \quad (8)$$

3.2 Datasets

Coco 2017 (Int. Ref. 5) is a multi-label image recognition dataset. There are 80 categories in the dataset. Each image contains at least one class. 78220 images are used as the training set and 5000 for the test set.

The Retinamnist (Int. Ref. 6) consists of 1600 images. An image presents one of the 5-level gradings of diabetic severity. The size of images is 28x28 RGB. There are 1080 train images, 120 validation and 400 test.

4. Experimental Results

The proposed encoder-decoder model has been implemented in Tensorflow's Keras library (Int. Ref. 7). The training part of the datasets is used during training. Since this is an unsupervised method, the ground truths are also the training images. The network is trained by Adam optimizer (Int. Ref. 8) with 100 epochs. The learning rate is set to 0.01, and the batch size to 32. The training phase is repeated for the various size of the hash layer, such as 16, 32, 64, 128, and 256. During training, MSE loss reduced the error between the ground truths and predicted images. Another loss defined over the hash layer provides bit-balance property.

Loading the whole dataset into the memory consumes the computer's resources. If you use a large-scale dataset, this is inevitable. To overcome that issue, we prepared custom Python generators. Although there are ready to use Keras generators, we designed our own. This provides us with more control, customizations, and easy error detection. Thanks to the Python generators, only the current batches of images are loaded into the memory during training.

Hash codes should be extracted via the best-trained sample of the network. So after training, the snapshot of the network model and network parameters are saved. Each time snapshots are taken for the various sizes of the hash layer. Hash codes are extracted by performing predictions using train and test images. The location of the prediction is the hash layer.

Retrieval metrics used for the top returned images in Hamming radius r . A Hamming distance vector is created between a query and the whole items in the dataset. What we mean by r is that only those returned images retrieved whose Hamming distance to the query is less or equal to the Hamming radius r . For evaluations, we randomly chose 500 queries from the test split of the Coco and 150 queries from Retinamnist datasets.

Suppose that 20 images are retrieved. For each retrieved image, a precision score, and for 20 images, an average precision score is calculated. For the whole query images, a mean average precision score is obtained. Evaluations are repeated for 16, 32, and 64-bit hash codes for Retinamnis; for Coco, it is 64,128 and 256-bit. We use different hash code sizes for datasets because of varying dataset sizes. High-dimensional hash codes should always be used in large-scale datasets. The map scores for those hash codes and various Hamming radii are presented in Tables 1-2. There is no recent hashing study using the Retinamnist dataset. However, the most recent unsupervised studies using Coco dataset compared with the proposed method and presented in Table 3.

Table 1. MAP scores of top retrieved images in specific Hamming radius. Results are obtained by using Coco dataset.

Size (Bits)	map@5	map@10	map@15	map@20
64	0.7454	0.7444	0.7406	0.7364
128	0.8351	0.8306	0.8254	0.8103
256	0.8417	0.8402	0.8369	0.8323

Table 2. MAP scores of top retrieved images in specific Hamming radius. Results are obtained by using the Retinamnist dataset.

Size (Bits)	map@5	map@10	map@15	map@20
16	0.4250	0.4071	0.3802	0.3671
32	0.7415	0.6443	0.5422	0.4602
64	0.8360	0.7576	0.6982	0.6354

Table 3. Comparison of the proposed method with the most recent studies using the Coco dataset (the mAP score for different hash code lengths are reported).

Size (Bits)	Yu, Y. et al. 2021	Zhang, X. et al. 2021	Zhang H. et al. 2020	Ours
16	0.507	0.745	0.661	0.514
32	0.630	0.753	0.694	0.685
64	0.689	0.763	0.712	0.734

As seen in Table 3, the results are competitive. The related codes of this study, such as training, hash code extractions, hash codes, and evaluations, are publicly available (Int. Ref. 9).



Figure 5. Retrieval results are obtained from Coco and Retinamnist datasets, respectively. The left column presents query images. The query image from Retinamnist is a level-1 diabetic severity.

5 Result and Discussion

Supervised image hashing methods generally outperform unsupervised and semisupervised methods in terms of retrieval efficiency. However, supervised methods use label information which is an extra job. In this study, we propose a solution for

improving the retrieval efficiency of unsupervised image hashing. The novel idea is to implement a domain adaptation between the supervised and unsupervised domains. ResNet50, a known supervised pre-trained network, is used as an encoder model. However, thanks to the decoder model, images are trained without label information. This adaption provides fast convergence and efficient hash codes. Experiment results confirm that idea. As an example, two retrieval results performed for both datasets are presented in Figure 5. As can be seen, the retrieval results are visually similar to the query to a large extent.

The proposed method has transferred the accuracy and fast convergence of supervised methods to unsupervised ones. This way, supervised-level results are obtained without using label information.

The idea obtained from that study can apply to video hashing. We plan to prepare the same or similar domain adaptation approach for video hashing.

Acknowledgements:

The numerical calculations reported in this paper were fully performed at Bursa Technical University High-Performance Computing Lab.

References

- Akalın, B. and Veranyurt, Ü., 2022. Sağlık 4. O ve Sağlıkta Yapay Zekâ. *Sağlık Profesyonelleri Araştırma Dergisi*, **4(1)**, 57-64.
- Aslan, F. and Subaşı, A., 2022. Hemşirelik Eğitimi ve Hemşirelik Süreci Perspektifinden Yapay Zeka Teknolojilerine Farklı Bir Bakış. *Sağlık Bilimleri Üniversitesi Hemşirelik Dergisi*, **4(3)**, 153-158.
- Baduge, S.K., Thilakarathna, S., Perera, J.S., Arashpour, M., Sharafi, P., Teodosio, B., Shringi, A. and Mendis, P., 2022. Artificial intelligence and smart vision for building and construction 4.0: Machine and deep learning methods and applications. *Automation in Construction*, **141**, 104440.
- Baur, C., Denner, S., Wiestler, B., Navab, N. and Albarqouni, S., 2021. Autoencoders for unsupervised anomaly segmentation in brain MR images: a comparative study. *Medical Image Analysis*, **69**, 101952.
- Keerthi Nayani, A.S., Sekhar, C., Srinivasa Rao, M. and Venkata Rao, K., 2021. Enhancing image resolution and denoising using autoencoder. In *Data Analytics and Management: Proceedings of ICDAM* (649-659). Springer Singapore.
- Mchergui, A., Moulahi, T. and Zeadally, S., 2022. Survey on artificial intelligence (AI) techniques for vehicular ad-hoc networks (VANETs). *Vehicular Communications*, **34**, 100403.
- Minh, D., Wang, H.X., Li, Y.F. and Nguyen, T.N., 2022. Explainable artificial intelligence: a comprehensive review. *Artificial Intelligence Review*, 1-66.
- Mutlu, İ.N., Koçak, B., Kuş, E.A., Ulusan, M.B. and Kılıçkesmez, Ö., 2021. Machine Learning-Based Computed Tomography Texture Analysis of Lytic Bone Lesions Needing Biopsy: A Preliminary Study. *Istanbul Medical Journal*, **22(3)**.
- Myronenko, A., 2019. 3D MRI brain tumor segmentation using autoencoder regularization. In *Brainlesion: Glioma, Multiple Sclerosis, Stroke and Traumatic Brain Injuries: 4th International Workshop, BrainLes 2018, Held in Conjunction with MICCAI 2018, Granada, Spain, September 16, 2018, Revised Selected Papers, Part II* 4 (311-320). Springer International Publishing.
- Nahavandi, D., Alizadehsani, R., Khosravi, A. and Acharya, U.R., 2022. Application of artificial intelligence in wearable devices: Opportunities and challenges. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, **213**, 106541.
- Patel, F.S. and Kasat, D., 2017, February. Hashing based indexing techniques for content based image retrieval: A survey. In *2017 International Conference on Innovative Mechanisms for Industry Applications (ICIMIA)* (279-283). IEEE.
- Shi, X., Guo, Z., Xing, F., Liang, Y. and Yang, L., 2020. Anchor-based self-ensembling for semi-supervised deep pairwise hashing. *International Journal of Computer Vision*, **128**, 2307-2324.
- Singh, A. and Gupta, S., 2022. Learning to hash: A comprehensive survey of deep learning-based hashing methods. *Knowledge and Information Systems*, **64(10)**, 2565-2597.
- Sendir, M., Şimşekoğlu, N., Abdulsamed, K.A.Y.A. and SÜMER, K., 2019. Geleceğin teknolojisinde hemşirelik. *Sağlık Bilimleri Üniversitesi Hemşirelik Dergisi*, **1(3)**, 209-214.
- Tang, X., Liu, C., Zhang, X., Ma, J., Jiao, C. and Jiao, L., 2019, July. Remote sensing image retrieval based on semi-supervised deep hashing learning. In *IGARSS 2019-2019 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium* (879-882). IEEE.
- Tian, X., Zhou, X., Ng, W.W., Li, J. and Wang, H., 2020. Bootstrap dual complementary hashing with semi-supervised re-ranking for image

- retrieval. *Neurocomputing*, **379**, 103-116.
- Yu, Q., 2020. Improved denoising autoencoder for maritime image denoising and semantic segmentation of USV (J). *China Communications*, **17(3)**, 46-57.
- Wang, J., Liu, W., Kumar, S. and Chang, S.F., 2015. Learning to hash for indexing big data—A survey. *Proceedings of the IEEE*, **104(1)**, 34-57.
- Wang, Y., Song, J., Zhou, K. and Liu, Y., 2021. Unsupervised deep hashing with node representation for image retrieval. *Pattern Recognition*, **112**, 107785.
- Wang, Z. and Bovik, A.C., 2009. Mean squared error: Love it or leave it? A new look at signal fidelity measures. *IEEE signal processing magazine*, **26(1)**, 98-117.
- Yu, Y., Yang, L. and Wang, S., 2021, November. Deep hash image retrieval method based on anti-autoencoder. In *2021 7th International Conference on Systems and Informatics (ICSAI)* (1-5). IEEE.
- Zhang, H., Gu, Y., Yao, Y., Zhang, Z., Liu, L., Zhang, J. and Shao, L., 2020. Deep unsupervised self-evolutionary hashing for image retrieval. *IEEE Transactions on Multimedia*, **23**, 3400-3413.
- Zhang, X., Wang, X. and Cheng, P., 2021. Contrast-based unsupervised hashing learning with multi-hashcode. *IEEE Signal Processing Letters*, **29**, 219-223.

References of Internet

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Mean_squared_error, (13.10.2023)
2. <https://neptune.ai/blog/cross-entropy-loss-and-its-applications-in-deep-learning>, (21.10.2022)
3. <https://viso.ai/deep-learning/resnet-residual-neural-network>, (03.11.2022)
4. <https://www.image-net.org>, (11.11.2022)
5. <https://www.kaggle.com/datasets/awsaf49/coco-2017-dataset>, (18.08.2022)
6. <https://medmnist.com>, (18.08.2022)
7. <https://keras.io>, (09.11.2022)
8. <https://keras.io/api/optimizers/adam>, (09.11.2022)
9. <https://github.com/enverakbacak/AE>, (11.01.2023)

Karkas Et Üretiminin Çevresel Etkilerinin Yaşam Döngüsü Analizi ile Belirlenmesi

Nur Seda Şahin^{1*}, Yasemin Kaya², İlda Vergili³

^{1,2,3} İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.

Sorumlu yazar e-posta*: nседа13@yahoo.com. ORCID ID: http://orcid.org/0000-0002-0528-8504
e-posta: y_kaya@iuc.edu.tr. ORCID ID: http://orcid.org/0000-0001-7880-7363
e-posta: ilda@iuc.edu.tr. ORCID ID: http://orcid.org/0000-0001-9083-3097

Geliş Tarihi: 29 Ocak 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Öz

Bu çalışmada Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi'nde yer alan büyükbaş hayvan kesimi yapılan bir kesimhanenin Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) ile çevresel etkileri ortaya konmuş ve çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik alternatif senaryolar değerlendirilmiştir. Fonksiyonel birim olarak 1 kg karkas et alınmıştır. Sistem sınırı içerisinde canlı hayvanın transferi, karkas et üretimi ve et üreticisine transfer yer almaktadır. Çalışmada; abiyotik tüketim potansiyeli (ATP), abiyotik tüketim potansiyeli-fosil yakıtlar (ATP-fosil), küresel ısınma potansiyeli (KIP), ozon tabakası incelmeye potansiyeli (OTİP), insana toksisite potansiyeli (İTP), tatlı su canlılarına ekotoksosite potansiyeli (TSCEP), deniz canlılarına ekotoksosite potansiyeli (DCEP), kara canlılarına ekotoksosite potansiyeli (KCEP), fotokimyasal oksidan oluşumu potansiyeli (FOP), asidifikasyon potansiyeli (AP) ve ötrofikasyon potansiyeli (ÖP) etki kategorileri SimaPro 9.1.1 yazılımı ve CML-IA hesaplama metodu ile belirlenmiştir. Çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik enerji ve transfer aşaması için alternatif senaryo geliştirilerek mevcut durum ile karşılaştırılmıştır. Şebeke elektriğine alternatif olarak jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi ve biyogaz enerjisi ile senaryolar ve üreticiye transfer aşamasında kullanılan araç tipine alternatif senaryo oluşturulmuştur. Mevcut tesisin çevresel etkileri incelendiğinde ATP-fosil ve OTİP dışındaki tüm etki kategorilerinde en yüksek katkının kesimhaneye transfer aşamasından (%94,72-%99,94) kaynaklandığı görülmüştür. Kesimhaneye transfer aşamasının ATP-fosil'e katkısı %62,97, OTİP'ye %83,11 iken temizlik aşamasının ATP-fosil'e katkısı %33,95; OTİP'ye %15,69'dur. Karkas et üretimi aşaması için önerilen alternatif enerji senaryoları AS-1, AS-2 ve AS-3; ATP etki kategorisi dışındaki 10 etki kategorisinde %95 civarında azalma sağlamıştır. Biyogaz enerjisinin ele alındığı AS-4 senaryosu, FOP ve AP etki kategorilerinde sırasıyla %34,78 ve %0,46 oranında artışa neden olmuştur. Üreticiye transfer aşaması için önerilen AS-5 senaryosu bütün etki kategorilerini %33,57-%76,31 oranında azaltmıştır.

Anahtar kelimeler

Çevresel etki;
Kesimhane; CML-IA
metodu; SimaPro;
Yaşam Döngüsü Analizi

Determination of Environmental Effects of Carcass Meat Production by Life Cycle Analysis

Abstract

In this study, the environmental effects of a slaughterhouse for cattle located in Afyonkarahisar Organized Industrial Zone were revealed by Life Cycle Analysis (LCA) and alternative scenarios were evaluated for reducing the environmental impacts. The functional unit for the analysis was 1 kg of carcass meat produced by the slaughterhouse. Transportation of the live cattle, production of carcass meat and its transfer to the meat producer are inside the system boundary. The impact categories, which included abiotic depletion potential (ADP), abiotic depletion potential-fossil fuels (ADP-fuels), global warming potential (GWP), ozone layer depletion potential (ODP), human toxicity potential (HTP), ecotoxicity potential to freshwater organisms (FAETP), ecotoxicity potential to marine organisms (MAETP), ecotoxicity potential to terrestrial organisms (TETP), photochemical oxidant formation potential (PhOP), acidification potential (AP), and eutrophication potential (EP) were evaluated by SimaPro version 9.1.1 software using the CML 2001 method. Alternative scenarios were developed for the energy and transfer stages to reduce environmental impacts and compared with the current situation. Scenarios were created using geothermal, wind, solar, and biogas energy as alternatives to

Keywords

Environmental impact;
Slaughterhouse; CML-
IA method; SimaPRO;
Life Cycle Analysis.

grid electricity, and the vehicle type used during the transfer stage to the meat manufacturer was chosen as an alternative scenario. The results showed that the transfer to the slaughterhouse stage had the highest contribution to all impact categories except for ADP-fuels and ODP, with a range of 94.72% to 99.94%. The transfer to the slaughterhouse stage had a 62.97% contribution to ADP-fuels and 83.11% contribution to ODP, while the cleaning stage had a 33.95% contribution to ADP-fuels and 15.69% contribution to ODP. The alternative energy scenarios proposed for the carcass meat production stage (AS-1, AS-2, and AS-3) provided a 95% reduction in 10 impact categories, except for the ADP impact category. The AS-4 scenario, which deals with biogas energy, resulted in an increase of 34.78% and 0.46% in the PhOP and AP impact categories, respectively. AS-5 scenario proposed for the transfer to the meat producer stage reduced all impact categories by 33.57%-76.31%.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Gıda üretiminin sürdürülebilirliği son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Ülkemizde gıda sektörü içerisinde yer alan et ve et ürünleri üretimi, sektör sınıflandırmasına göre 'İmalat Sanayi Gıda Sektörü' içerisinde 'Mezbaha Ürünleri Sanayi' alt ayırımında değerlendirilmektedir. Et entegre tesislerinde, mezbahalarda ve şarküteri üretim birimlerinde yapılan büyükbaş (sığır, manda gibi) ve küçükbaş (koyun, keçi gibi) hayvanların kesimi sonucu elde edilen ya tamamen et ürünü olarak ya da ağırlıklı olarak et içeren sucuk, salam, sosis, kavurma, et konservesi ve işkembe gibi ürünler et mamulleri olarak isimlendirilmektedir. Modern kesimhanelerde insan gıdası olarak kullanılmayan sindirimdeki besin ve dışkı haricindeki artık ürünler (kemik, kıkırdak, kan gibi) yem sanayiinde değerlendirilmek üzere rendering işletmesine sevk edilmektedir. Hayvanların kesim işleminden sonra gövdeden ayrılan deri, bağırsak, böbrek gibi bölümleri yan ürünlerdir. Bu ürünler "yenilebilenler ve endüstride hammadde olarak kullanılanlar" olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Böbrek, yürek, karaciğer gibi ürünler yenilebilen yan ürünler kapsamındadır. Endüstride hammadde olarak kullanılan yan ürünler ise deri, bağırsak, yağlar, kan, et-kemik unu ve rendering yağları, tırnak-boynuz unu şeklinde sınıflandırılmaktadır (ORAN 2020).

Gıda zinciri içerisinde et, en değerli hayvancılık ürünü olup protein, aminoasitler, mineraller, yağlar, yağ asitleri, vitaminler ve az miktarda karbonhidrattan oluşmaktadır. Besin açısından bakıldığında etin önemi, tüm gerekli aminoasitleri içeren yüksek kaliteli proteinden elde edilmesi ve yüksek oranda faydalı mineral ve vitamin içermesidir. Dünya et üretiminin büyük çoğunluğunun, gelişmekte olan ülkelerde 2050

yılına kadar iki katına çıkması beklenmektedir. Büyüyen et pazarı, bu ülkelerdeki hayvan çiftçileri ve et işletmecileri için önemli bir fırsat sunmaktadır (Int Kyn. 1).

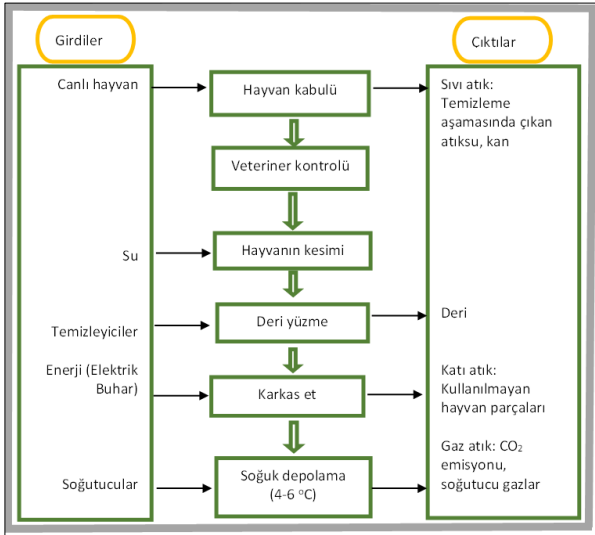
Dünya nüfusunun artması, ticaretin serbestleşmesi, gıda sistemlerinin küreselleşmesi, kentleşme, tüketicinin hayvansal protein içeriği oldukça yüksek gıdaları tercih etmesi, bunun sonucunda artan et tüketimine neden olan sebeplerdendir (Kanta 2019).

Dünya et tüketimi, dünya nüfusunun büyümesi ve kişi başına et tüketiminin artması sonucunda toplam tüketimin artması olarak iki önemli artış göstermektedir. Et, gıda zinciri boyunca en büyük çevresel etkiye sahip gıda ürünü olarak kabul edilirken, en büyük etkiler hayvancılık çiftliklerinden kaynaklanmaktadır (Djekic and Tomasevic 2016).

Et ürünleri içerisinde sığır eti, besleyici ve besin değeri yüksek bir gıda ürünüdür. Aynı zamanda domuz eti ve piliç gibi diğer et ürünlerine kıyasla sığır etinin yüksek çevresel etkiye sahip olduğu düşünülmektedir (Weber and Matthews 2008, Eshel *et al.* 2014).

Kırmızı et üretim ve akım şeması Şekil 1'de verilmiştir (Int Kyn. 2). Kırmızı et üretim süreci, üreticiden canlı hayvan alımı ile başlamaktadır. Veteriner kontrolü ile hayvanın sağlıklı ve etinin üretim için uygun olduğunun anlaşılmasının ardından karkas et üretimi için kesimhanelerde canlı hayvan kesimi gerçekleştirilmektedir. Baş, boyun ve ayaklarından ayrılarak hayvanın kanı akıtılmakta, ardından derisi yüzülen karkas et 4-6 °C'de depolanarak üretim amacına göre değerlendirilmektedir. Kırmızı et üretiminde temizleme aşamasında atıksu ve kan gibi sıvı atıklar, deri, kullanılmayan hayvan parçaları ile CO₂,

soğutucu gazlar gibi gaz atıklar oluşmaktadır. Yaşam Döngüsü Analizi (YDA), sürdürülebilirliği ölçmek ve nicel olarak ortaya koymak için kullanılan bir çevresel etki değerlendirme yöntemidir. Ürün veya prosesin tüm yaşam döngüsünü dikkate alarak ürünlerin çevresel performansını ölçmek için bir araç olarak kullanılmakta olup dört aşamadan oluşmaktadır: (i) Amaç ve kapsam (ii) Envanter analizi (iii) Etki değerlendirme (iv) Yorumlama (ISO 14040:2006 Uluslararası Standartlar Örgütü). Bir prosesin, ürünün veya sistemin çevresel etkilerini ortaya koymak veya alternatifleri ile karşılaştırmak için yapılan YDA çalışmalarında amaç kapsam aşaması gerek envanter analizinin detaylandırılması gerek etki değerlendirmenin uygun şekilde yapılması ve yorumlamanın sorulan soruyu cevaplama açısından önemlidir.



Şekil 1. Kırmızı et üretim süreci akış şeması (Int Kyn. 2).

Envanter analizi aşamasındaki veri sayısı, veri toplama süresi ve veri kalitesi çalışmanın doğruluğunu belirler. Etki değerlendirme aşamasında en sık kullanılan çevresel etki kategorileri şunlardır: Abiyotik tüketim potansiyeli (ATP), abiyotik tüketim potansiyeli-fosil yakıtlar (ATP-fosil), küresel ısınma potansiyeli (KIP), ozon tabakası incelmeye potansiyeli (OTİP), insana toksisite potansiyeli (İTP), tatlı su canlılarına ekotoksisite potansiyeli (TSCEP), deniz canlılarına ekotoksisite potansiyeli (DCEP), kara canlılarına ekotoksisite potansiyeli (KCEP), fotokimyasal

oksidan oluşumu potansiyeli (FOP), asidifikasyon potansiyeli (AP) ve ötrofikasyon potansiyeli (ÖP).

Dünyada et ve et ürünleri sektörü ilgili YDA çalışmaları çoğunlukla domuz eti ve tavuk eti ürünlerine yoğunlaşmıştır (De Vries and De Boer 2010, Bava *et al.* 2015, Cesari *et al.* 2016, Kalhor *et al.* 2016, Skunca *et al.* 2018, Dorca-Preda *et al.* 2021, Qalase and Harding 2022). Ülkemizin et sektörü ile ilgili olarak sadece bir YDA çalışması literatürde yer almaktadır. Bu çalışmada Geß *et al.* (2022) Avrupa ülkelerindeki (Almanya, İtalya, Portekiz, Slovenya, İspanya ve Türkiye) koyun eti üretiminin yaşam döngüsü boyunca çevresel etki ve maliyetlerini araştırmıştır. Bununla birlikte, literatürde büyükbaş hayvancılık (inek, dana gibi) tesisleri ile ilgili sınırlı sayıda YDA çalışması bulunmaktadır (Nguyen *et al.* 2010, Pelletier *et al.* 2010, Asem-Hiablíe *et al.* 2019, Kanta 2019).

Kanta (2019) tez çalışmasında Yunanistan'ın Selanik bölgesindeki bir süt sığırları üretim çiftliğinde et ürünlerinin çevresel etki değerlendirmesini araştırmıştır. YDA çalışmasında SimaPro 7 yazılımı ve "CML 2 Baseline 2000" etki değerlendirme metodu kullanılmıştır. İncelenen çiftlikteki mevcut durum, hayvansal yan ürünlerin değerlendirilmesini kapsayan alternatif bir senaryo ile karşılaştırılmıştır. Etki değerlendirme sonucunda hayvansal yan ürünlerin kullanıldığı senaryonun çevresel etkisi daha düşük bulunmuştur. Bu senaryo; biyogaz üretimi (elektrik, ısı) için süt sığırları gübresinin anaerobik parçalanmasının yanı sıra, sindirilmiş gübrenin yem ve mahsul üretimi için kullanılan Azot (N) ve Fosfor (P) yerine organik gübre olarak kullanılmasını kapsamaktadır.

Asem-Hiablíe vd. (2019)'nin yaptığı çalışmada, sığır eti sisteminin sürdürülebilirliğinin çiftlikten-kapıya ölçümleri de dâhil olmak üzere Amerika Birleşik Devletleri (ABD) sığır eti üretim zincirinin çevresel etki değerlendirmesi, YDA kullanılarak yapılmıştır. Fonksiyonel birim olarak 1 kg kemiksiz, yenilebilir sığır eti kullanıldığı çalışmada çevresel etkiler BASF Corporation Eko-Verimlilik Analizi metodolojisi kullanılarak yapılmıştır. Etki değerlendirme çalışması kapsamında su emisyonları (7005 L seyreltilmiş su eşd.), enerji kullanımı (1110 MJ), arazi kullanımı (47.4 m²), AP (726 g SO₂ eşd.), FOP (146.5 g C₂H₄-eşd.), KIP (48.4 kg CO₂ eşd.) ve OTİP

(1686 µg CFC-11 eşd.) etki kategorileri araştırılmıştır. ABD sığır eti üretim zinciri sisteminin bu çevresel değerlendirmesinde, incelenen etki kategorilerinin çoğunda en büyük etki yem ve sığır üretiminden kaynaklanmaktadır.

Nguyen vd. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, Avrupa Birliği'nde farklı sığır eti üretim sistemlerinin (buzağı ve süt veren inekler) çevresel sonuçları, YDA kullanılarak araştırılmıştır. Fonksiyonel birim olarak 1 kg karkas et seçilmiştir. Çalışmada değerlendirilen beş etki kategorisinin (KIP, AP, ÖP, arazi kullanım potansiyeli (AKP) ve yenilenemeyen enerji potansiyeli (YEP) hesaplarında EDIP ve IMPACT 2002+ metotları kullanılmıştır. Avrupa Birliği'nde bir çiftlikten çıkan 1 kg sığır eti için çevresel etkiler şöyle bulunmuştur: KIP: 16,0–27,3 kg CO₂ eşd., AP: 101–210 g SO₂ eşd., ÖP: 622–1651 g NO₃ eşd., YEP: 41.3–59.2 MJ, AKP: 16.5–42.9 m²yıl. Sonuç olarak buzağılardan et eldesinin çevresel yükünün daha yüksek olduğu ortaya konan çalışmada sürü yetiştirilmesinden kaynaklanan arazi kullanımının sürdürülebilirliğine de dikkat çekilmiştir.

De Vries ve De Boer (2010), hayvancılık ürünlerinin (domuz eti, tavuk, sığır eti, süt ve yumurta üretimi) çevresel etkilerinin YDA ile değerlendirildiği 16 çalışmayı karşılaştırdıkları bir derleme yayınlamıştır. Çalışma sonucunda sığır eti üretiminin arazi kullanımı, enerji kullanımı ve iklim değişikliği kategorisinde en yüksek etkiye sebep olduğunu raporlamışlardır. İkinci sırada domuz eti yer almıştır. Süt üretiminin en düşük çevresel etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Pelletier vd. (2010) yaptıkları çalışmada Yukarı Orta Batı ABD'de bulunan sığır eti üretimi yapılan 3 tesis için YDA çalışması yürütmüştür. Fonksiyonel birim 1 kg sığır eti olarak alınmıştır. Çalışmada enerji kullanımı, ekolojik ayak izi, sera gazı emisyonları ve ötrofikasyon emisyonlarını karşılaştırmak için SimaPro 7.1 YDA yazılım paketi kullanılmıştır. Ekolojik ayak izi Ecoinvent 2.0 yöntemi ile hesaplanmıştır. Ötrofikasyon emisyonları (PO₄ eşdeğeri birimleri olarak ifade edilen azot ve fosfor içeren bileşiklerin tüm emisyonları), CML 2001 yöntemine göre hesaplanmıştır. Etki analizi, sığır eti üretimi için yem kullanım oranına göre (%30, %60 ve %90 oranlarında) yapılmıştır. %30 oranında yem

kullanımında enerji kullanımı: 63.8 MJ, sera gazı emisyonu: 21.5 kg CO₂ eşd., ÖP: 169 g PO₄ eşd. ve ekolojik ayak izi: 150 m² olarak bulunmuştur. %60 oranında yem kullanımında enerji kullanımı: 48.4 MJ, sera gazı emisyonu: 19.2 kg CO₂ eşd., ÖP: 142 g PO₄ eşd. ve ekolojik ayak izi: 120 m² olarak hesaplanmıştır. %90 oranında yem kullanımında ise enerji kullanımı: 43.3 MJ, sera gazı emisyonu: 18.4 kg CO₂ eşd., ÖP: 133 g PO₄ eşd. ve ekolojik ayak izi: 110 m² olarak saptanmıştır.

Et ve et ürünleri endüstrisinin çevresel etkilerinin değerlendirildiği bu çalışmalar AB ve ABD ağırlıklı olup sektörün oldukça yaygın olduğu ülkemizde bölge koşullarını içeren detaylı bir çalışma, bilginiz dâhilinde yoktur.

Bu çalışmada, Afyonkarahisar İli Organize Sanayi Bölgesi (OSB)'nde yer alan büyükbaş hayvan kesimi yapılan bir kesimhane tesisinin karkas et üretiminin çevresel etkileri YDA ile ortaya konmuştur. Bu yönüyle bu çalışmanın yapılacak bölgeye özgü bir çalışma olacağı öngörülmektedir. Çalışmada kesimhanenin çevresel etkilerinin ortaya konmasının yanı sıra alternatif senaryolar oluşturularak bu etkilerin azaltılabilmesi ve sürdürülebilirlik hedeflenmiştir.

Afyonkarahisar bölgesinde jeotermal enerji santralleri, rüzgâr enerji santralleri ve biyogaz üretim tesisleri yer almaktadır. Bu çerçevede çalışma kapsamında tesiste mevcutta kullanılan şebeke elektriğine alternatif senaryo olarak yenilenebilir enerji (jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi ve biyogaz enerjisi) kullanımı senaryoları oluşturularak değerlendirilmiştir. Transfer aşamasında ise alternatif senaryo olarak Euro 4 araç tipine alternatif daha düşük emisyon yayan Euro 6 araç kullanımı çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu YDA çalışmasında PRé Sustainability adlı bir Hollanda şirketi tarafından geliştirilen "9.1.1.7 Education" sürümü SimaPro yazılımı kullanılmıştır. Kullanım amaçlarından biri de sürdürülebilirliği ölçmek olan bu yazılım paketi, hammaddelerin çıkarılmasından üretim sürecine, kullanımına ve nihai bertarafına kadar yaşam döngüsü boyunca çevresel etkilerin ölçülmesini ve etki

değerlendirilmesini sağlamaktadır. YDA çalışması ISO Standardına uygun olarak dört adımda yürütülmüş olup bu adımlar aşağıda anlatılmıştır.

2.1. Amaç ve kapsam

Çalışmanın amacı (1) büyükbaş hayvan (sığır) kesimi yapılan bir kesimhane tesisinin çevresel etkilerini ortaya koymak ve (2) çevresel etkinin yüksek çıktığı prosesler için oluşturulan alternatif senaryolar ile mevcut durumu karşılaştırarak çevresel etkide oluşacak değişikliği ortaya koymaktır. Çalışma kapsamında Afyonkarahisar İli Merkez İlçesi, Organize Sanayi Bölgesi'nde büyükbaş hayvan kesimi yapılan bir kesimhane tesisi incelenmiştir. Tesisin ana faaliyeti et kesimi ve karkas et üretimidir. Hayvanların ortalama ağırlığı 500 kg olarak kabul edilmiş olup kesim prosesi kütle dengesi Çizelge 1'de verilmiştir. Çalışma, tesisten toplanan 1 senelik veri ile gerçekleştirilmiştir. Kesimhane tesisinin çevresel etkilerinin belirlenmesi için Simapro 9.1.1 yazılımı kullanılarak YDA çalışması yapılmıştır. Çevresel etki değerlendirme için CML-IA hesaplama metodu kullanılmıştır.

Çizelge 1. Kesim prosesi-kütle dengesi*.

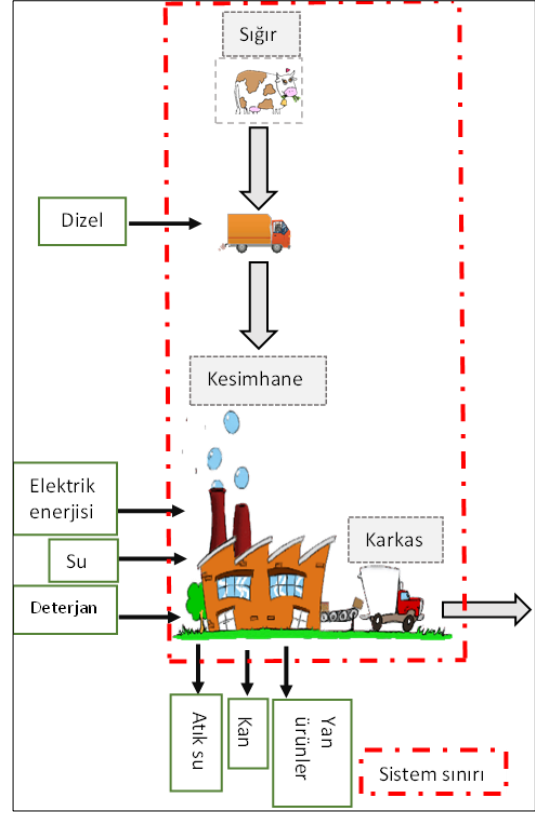
Ürünler	Yüzde (%)	Miktar (kg)
Karkas et	60	300
Sakatat	2.55	12.75
Deri	8.27	41.35
Kafa	3.23	16.15
Kan	6.68	33.40
Boş bağırsak	1.74	8.7
Boş iškembe	2.49	12.45
Diğer	15.04	75.2
TOPLAM	100	500

*Yıldırım 1998.

Çalışmada fonksiyonel birim 1 kg karkas et olarak belirlenmiştir. Sistem sınırları, büyükbaş canlı hayvanın üreticiden alınarak kesimhanede kesilip sonrasında elde edilen karkas etlerin alınması ve üreticiye taşınması aşaması dâhil fabrika kapısına kadar olan süreci kapsamaktadır. Aynı zamanda temizlik maddesi olarak deterjan kullanımı da sistem sınırına dâhil edilmiştir. Kesimhane tesisi sistem sınırı Şekil 2'de verilmiştir.

Canlı hayvanın transferi, karkas et üretimi (kesim işlemi), deterjan kullanımı ve üreticiye transferi aşamaları YDA'nın sistem sınırlarını oluşturmaktadır. Sistem girdileri canlı hayvan, elektrik enerjisi, dizel yakıt, su ve deterjan (temizlik

amaçlı kullanım) iken çıktılar karkas et, atık su, kan ve yan ürünlerdir. Atık su, kan ve diğer yan ürünler sistem sınırları dışarısında bırakılmıştır. Kesimhane tesisinde üretim aşaması (enerji kullanımı) ve transfer aşaması (transfer araçları) için oluşturulan alternatif senaryolar Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Kesimhane tesisi sistem sınırı.

Enerji kullanımındaki değişiklikler ile oluşturulan alternatif enerji senaryoları, bölgede yer alan yenilenebilir enerji kaynakları (jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi ve biyogaz) dikkate alınarak oluşturulmuştur. Afyonkarahisar'da bulunan Afjet Afjes Jeotermal Santrali (JES); 2,76 MWe (megawatt elektrik) kurulu gücü ile ortalama 5.400 kişiye düşen tüm elektrik enerjisi ihtiyacını karşılamaktadır (Int Kyn. 3). Afyonkarahisar'da ayrıca 4 adet kurulu rüzgâr santrali mevcuttur ve toplam kurulu güç 351 Mwe'tir (Int Kyn. 4). Ülkemiz güneş haritasına göre Ege bölgesi 1500-1750 kWh/m²-yıl arasında güneş enerjisi radyasyonuna sahip olup Ege bölgesinde, iç kesiminde yer alan Afyonkarahisar ili ise 1550-1650 kWh/m²-yıl güneş enerjisi radyasyonuna sahiptir (Int Kyn. 5). Afyonkarahisar'da 8,40 MW kurulu gücü ile Afyon Hayvansal Atık Biyogaz Santrali ve 4,02 MW kurulu

gücü Afyon Biyogaz Enerji Santrali bulunmaktadır (Int Kyn. 6). Üretim sektöründe gerek

hammadelerin fabrikaya/tesise gerekse ürünlerin tüketiciye ulaştırılması sırasında çeşitli ulaşım

Çizelge 2. Kesimhane tesisi alternatif senaryolar.

Senaryo adı	Kısaltma	Açıklama
Enerji senaryosu 1	AS-1	Karkas et üretiminde jeotermal enerjinin kullanıldığı senaryo
Enerji senaryosu 2	AS-2	Karkas et üretiminde rüzgâr enerjisinin kullanıldığı senaryo
Enerji senaryosu 3	AS-3	Karkas et üretiminde güneş enerjisinin kullanıldığı senaryo
Enerji senaryosu 4	AS-4	Karkas et üretiminde biyogaz enerjisinin kullanıldığı senaryo
Transfer senaryosu	AS-5	Et ürünleri üreticisine transfer aşamasında kullanılan "Euro 4" soğutucu/donduruculu araçların yerine "Euro 6" modeli transfer araçlarının kullanıldığı senaryo

AS=Alternatif

Senaryo.

yollarının kullanılması ile çoğunlukla yenilenemeyen enerji kaynaklı yakıtların kullanılması sonucunda önemli miktarda emisyon açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu emisyonlar hava kalitesine ve insan sağlığına olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu çalışmada alternatif senaryolar ile mevcut üretimin çevresel etkilerinin azaltılması amaçlanmıştır. Karayolu taşımacılığında Avrupa emisyon standartları, çevre açısından dikkate alınan bir diğer noktadır. Avrupa Emisyon standartları (Euro normları), kullanılan yakıttan bağımsız olarak bir aracın açığa çıkarabileceği emisyon limitlerini ifade etmektedir. Euro-4 standardı bir araç için emisyon limitleri; petrol NOx (azot oksitler) 0,08 g/km, dizel NOx 0,25 g/km, dizel PM (partikül madde) 0,025 g/km iken Euro-6 standardı bir araç için bu değerler; petrol NOx 0,06 g/km, dizel NOx 0,08 g/km, dizel PM 0,0045 g/km dir (Int Kyn. 7). Bu kapsamda oluşturulan alternatif transfer senaryosunda kesimhaneye hammadde transferinde Euro 4 araç tipine göre daha düşük NOx ve PM emisyonlarına sahip Euro 6 araçların kullanılması ile çevresel etki değerlerinde meydana gelebilecek değişimler değerlendirilmiştir.

2.2. Envanter analizi

Yaşam döngüsü envanter analizi safhasında, verilerin toplanması ve ürün sistemlerinin içindeki akışların modellenmesi yapılmaktadır (Bjørn et al. 2018). Kesimhane tesisinden 1 yıl (2019-2020 yılı) veri toplanmıştır. Alınan veriler doğrultusunda yıllık ortalama kesilen büyükbaş hayvan sayısı, elektrik tüketimi, su tüketimi ve temizlik maddesi tüketimi ile ortalama taşıma mesafeleri envanter toplama aşamasında sistem girdileri olarak alınmıştır. Yıllık ortalama hayvan kesimi, transfer mesafeleri ve

temizlik maddesi kullanımı verileri tesisten alınan birincil verilerdir. Ayrıca tesise ait yıllık su kullanımı ve elektrik tüketimi verileri Afyonkarahisar Organize Sanayi Bölgesi (OSB) Müdürlüğü ile yapılan görüşmelerden elde edilmiştir.

Toplanan envanter bilgisi, SimaPro yazılımında Ecoinvent 3 ve Agri-footprint 5 veritabanları kullanılarak modellenmiştir.

2.3. Etki analizi

Etki analizi aşamasında envanter analizi sırasında tanımlanan olası çevresel salımların insan sağlığı ve çevresel değerler ve aynı zamanda doğal kaynak tüketimi üzerindeki etkileri SimaPro 9.1.1.7 yazılımı kullanılarak CML-IA hesaplama metoduna göre karakterize edilmiştir. CML-IA, Hollanda'daki Leiden Üniversitesi Çevre Bilimleri Merkezi (CML) tarafından geliştirilen bir YDA metodolojisidir (Int Kyn. 8). Sistem girdileri olarak kesim için canlı hayvan girdisi ve deterjan girdisi olarak küresel ölçekte veriler; elektrik girdisi olarak Türkiye orta voltaj verisi; transfer verisi olarak küresel Euro 4 tipi soğutucu-donduruculu araç verisi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında on bir etki kategorisi ele alınmıştır. Bunlar: ATP, ATP-fosil, KIP, OTİP, İTP, TSCEP, DCEP, KCEP, FOP, AP ve ÖP.

2.4. Yorumlama

CML-IA hesaplama metoduna göre SimaPro 9.1.1.7 yazılım programında hesaplanan karakterizasyon değerleri hem sayısal olarak hem de toplam yüzde katkı olarak hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar fonksiyonel birim (1 kg karkas et) için on bir adet etki kategorisine göre değerlendirilerek yorumlama yapılmıştır.

3. Bulgular

Afyonkarahisar İli OSB’de yer alan kesimhane tesisine ait 2020 yılı verileri, tesis ile kişisel iletişime geçilerek elde edilmiş birincil verilerdir. Tesiste çalışanların ısınma ihtiyacı için yakıt tüketim verileri girdi envanterine dâhil edilmemiştir. Kesimhane tesisinden elde edilen gerçek verilere ait bilgiler Çizelge 3’te verilmektedir. Mogensen vd. (2016) hayvan başına harcanan elektrik kullanımını 32-47 kWsa olarak vermiştir.

Çizelge 3. Kesimhane tesisinden elde edilen veriler.

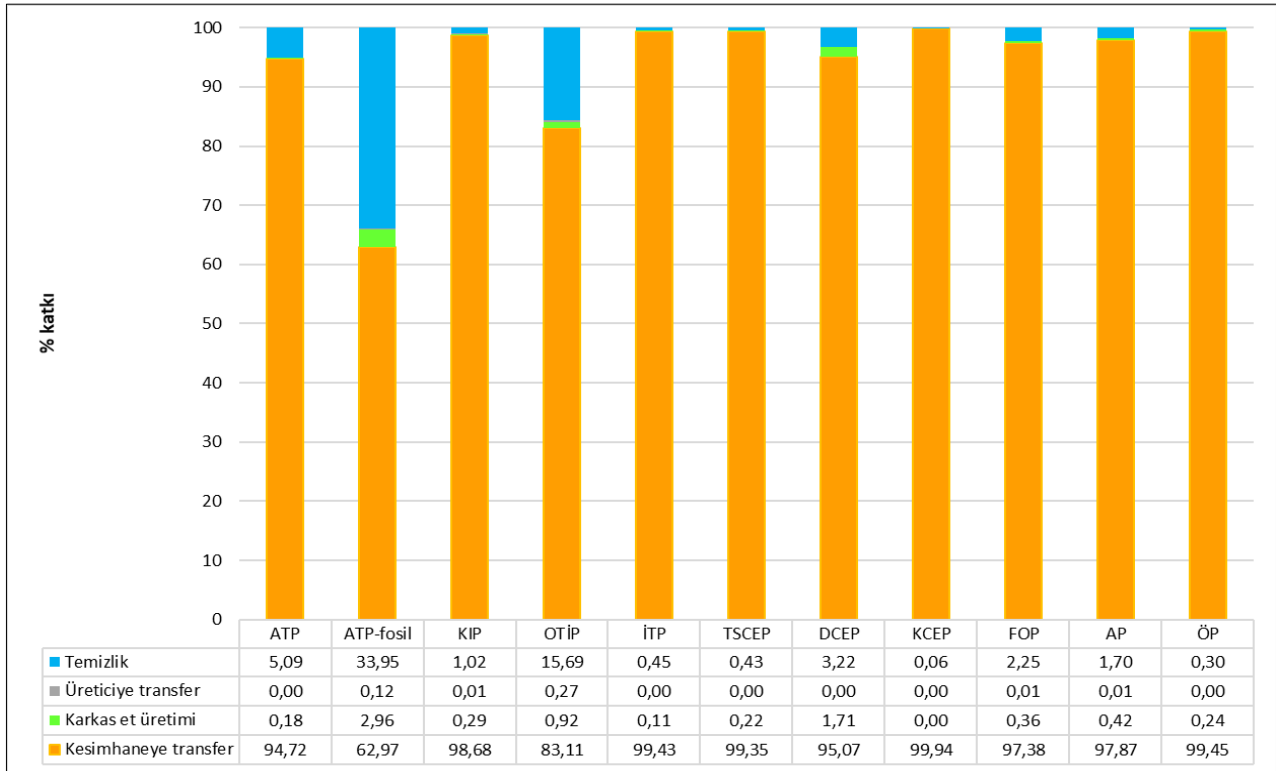
Kesimhane verileri*	Miktar
Yıllık toplam kesilen hayvan sayısı	4986 adet
Yıllık elektrik tüketimi	19889,6 kWh
Yıllık su tüketimi	4992 m ³
Yıllık deterjan kullanımı	960 kg

*Kesimhane tesisinden elde edilen birincil verilerdir.

Çizelge 4. Kesimhaneye ait çevresel etki değerlendirme sonuçları.

Etki kategorisi*	Birim	Kesimhaneye transfer	Karkas et üretimi	Temizlik	Üreticiye transfer	TOPLAM
ATP	kg Sb eşd.	7,26E-05	1,40E-07	3,90E-06	7,27E-10	7,66E-05
ATP-fosil	MJ	1,83E+01	8,60E-01	9,86E+00	3,47E-02	2,91E+01
KIP	kg CO ₂ eşd.	2,74E+01	7,96E-02	2,83E-01	2,62E-03	2,77E+01
OTİP	kg CFC-11 eşd.	1,74E-07	1,94E-09	3,29E-08	5,60E-10	2,10E-07
İTP	kg 1,4-DB eşd.	3,01E+01	3,46E-02	1,38E-01	4,48E-04	3,03E+01
TSCEP	kg 1,4-DB eşd.	2,15E+01	4,72E-02	9,30E-02	6,47E-05	2,16E+01
DCEP	kg 1,4-DB eşd.	8,13E+03	1,46E+02	2,75E+02	2,02E-01	8,55E+03
KCEP	kg 1,4-DB eşd.	3,33E+00	9,02E-05	1,94E-03	1,29E-06	3,33E+00
FOP	kg C ₂ H ₄ eşd.	4,30E-03	1,61E-05	9,92E-05	2,33E-07	4,41E-03
AP	kg SO ₂ eşd.	1,02E-01	4,39E-04	1,76E-03	8,09E-06	1,04E-01
ÖP	kg PO ₄ eşd.	1,18E-01	2,84E-04	3,60E-04	1,60E-06	1,18E-01

* Abiyotik tüketim potansiyeli (ATP), abiyotik tüketim potansiyeli-fosil yakıtlar (ATP-fosil), küresel ısınma potansiyeli (KIP), ozon tabakası incilmesi potansiyeli (OTİP), insana toksisite potansiyeli (İTP), tatlı su canlılarına ekotoksisite potansiyeli (TSCEP), deniz canlılarına ekotoksisite potansiyeli (DCEP), kara canlılarına ekotoksisite potansiyeli (KCEP), fotokimyasal oksidan oluşumu potansiyeli (FOP), asidifikasyon potansiyeli (AP) ve ötrofikasyon potansiyeli (ÖP).



Şekil 3. Kesimhaneye ait çevresel etkilerin yüzde katkıları.

Bu tesiste ise 39-44 kWsa/hayvan'dır. Tesiste tüketilen su yaklaşık 1000 L/hayvan olup suyun yaklaşık %45'i kesim aşaması ve transfer araçlarının temizliği için kullanılırken %25'i organların çıkarılması, %25'i temizlik ve %10'u diğer işler için kullanılmaktadır. Mogensen vd. (2016) çalışmasında sadece kesim ve temizlik için 686 L/hayvan su tüketildiği belirtilmiştir.

Canlı hayvan üreticisinden kesimhaneye mesafe, en uzak üreticinin mesafesi olan 250 km ve kesimhaneden et üreticisine transfer mesafesi ise 3 km, tesisten birincil veri olarak alınmıştır. Çalışmada ele alınan kesimhane tesisinin mevcut koşullarında işletilmesinde kesimhaneye transfer, üretim (karkas et üretimi), deterjan kullanımı ve et ürünleri üreticisine transfer aşamalarının çevresel etkileri ve çevresel etkilerin yüzde katkıları Çizelge 4 ve Şekil 3'te verilmiştir.

3.1. Abiyotik tüketim potansiyeli (ATP)

ATP doğal kaynakların tükenmesini ifade eden bir etki kategorisidir ve kg Sb (antimon) eşdeğeri (eşd.) cinsinden belirtilmekte olup kullanılan mineral ve fosil yakıt miktarını ifade etmektedir (Pre-sustainability, 2022). ATP kategorisi toplam çevresel etki değeri 7,66E-05 kg Sb eşd. olup bunun büyük bir kısmını 7,26E-05 kg Sb eşd. (%94,72) ile kesimhaneye transfer aşaması oluşturmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasındaki etkinin de büyük bir kısmını canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır. Tarım makineleri kullanımında çinko kaplama, kurşun-çinko üretiminden kaynaklı sülfirik asit ile fosfatlı gübre kullanımı gibi zirai faaliyetler bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Temizlik aşamasının etki değeri 3,90E-06 kg Sb eşd. olup %5,09 oranında katkı sağlamaktadır. Temizlikte kullanılan alkilbenzen sülfonat kimyasalının kullanımına bağlı olarak bu kimyasalın üretiminde ihtiyaç duyulan alüminyum, hidrojen florür ve sülfür gibi mineraller bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır.

3.2. Abiyotik tüketim potansiyeli-fosil yakıtlar (ATP-fosil)

ATP-fosil etki kategorisi ise doğal fosil yakıt kaynaklarının tükenmesinin göstergesidir ve MJ

olarak ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). Toplam çevresel etki 2,91E+01 MJ olup 1,83E+01 MJ ile büyük bir kısmını (%62,97) kesimhaneye transfer aşaması oluşturmaktadır. Temizlik aşamasındaki etki 9,86E+00 MJ olup %33,95 oranında katkı sağlamaktadır. Ayrıca karkas et üretiminden %2,96 katkı gelmiştir. Kesimhaneye transfer aşamasında ATP-fosil etkisi %94,27 oranında canlı hayvan girdisinden kaynaklanırken %5,96 oranında da transfer aracından kaynaklanmaktadır. Canlı hayvanın beslenmesi aşaması ve azotlu gübre kullanımı ile transferde dizel yakıt üretiminde petrol ve gaz kullanımı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Temizlikte kullanılan alkilbenzen sülfonat kimyasalının kullanımına bağlı olarak bu kimyasalın üretiminde ihtiyaç duyulan petrol türevleri (benzen ve parafin gibi) bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Türkiye'nin 2019 yılı elektrik enerjisi şebeke elektriği kaynak dağılımı %21,7 kömür, %29,2 hidroelektrik, %18,8 doğalgaz, %15,4 linyit, %7 rüzgâr, %3 jeotermal, %3 güneş enerjisi oluşturmaktadır (Int Kyn. 9). Envanter analizine göre karkas et üretiminden kaynaklı ATP-fosil etkisi ağırlıklı olarak orta voltaj TR elektriğinin üretilmesi için taşkömürü, linyit ve doğalgaz karışımından elektrik enerjisi elde edilmesi aşamasından oluşmaktadır.

3.3. Küresel ısınma potansiyeli (KIP)

KIP, iklim değişikliği sebebiyle atmosferin ısınmasını ifade etmektedir. Küresel ısınmaya en fazla neden olan insan faaliyetlerinden biri de petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kaynakların yakılmasıdır. YDA çalışmalarında KIP, kg CO₂ eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). KIP'ye dahil olan ana kirleticiler metan, karbon dioksit ve diazot monoksittir (Angerer et al. 2021). Toplam çevresel etki 2,77E+01 kg CO₂ eşd. olup 2,74E+01 kg CO₂ eşd. ile kesimhaneye transfer aşaması (%98,68) neredeyse tüm katkıyı oluşturmaktadır.

Kesimhaneye transfer aşamasında ana etkinin büyük bir kısmını canlı hayvan girdisi oluşturmakta olup hayvanın beslenmesi aşamasında havaya salınan emisyonlardan kaynaklı %65,33 CH₄

(biyogenik metan), %25,55 N₂O (diazot monoksit) ve %9,12 CO₂ (karbondioksit) emisyonları oluşturmaktadır. Mogensen et al. (2016) çalışmasında kesimhaneye transfer ve üretim aşamalarında toplam KIP değeri 40-50 kg CO₂ eşd. olarak hesaplanmıştır. 391-655 kg ortalama ağırlığı olan sığırların kesimhaneye transferinde (100 km) KIP etki kategorisinde net 12,5-21,5 kg CO₂ eşd. rapor edilmiştir. Bu çalışmada ortalama 500 kg ağırlıktaki canlı hayvanın 250 km mesafedeki kesimhaneye transferinde bulunan KIP; 27,4 kg CO₂ eşd. olup, transfer mesafesi daha uzun olduğu için daha yüksek bir sonuç çıktığı düşünülmektedir.

3.4. Ozon tabakası incelmeye potansiyeli (OTİP)

OTİP insan faaliyetleri kaynaklı emisyonlar (kloroflorokarbon, hidrokloroflorokarbon, klor, brom vb.) tarafından stratosferdeki ozon miktarının azalmasını ve ozon deliği olarak adlandırılan ozon tabakasının incelmeye ifade etmektedir. YDA çalışmalarında OTİP, kg CFC-11 eşd. cinsinden ifade edilmektedir. (SimaPro Database manual, 2022). Toplam çevresel etki 2,10E-07 kg CFC-11 eşd. olup OTİP etki kategorisine en yüksek katkının %83,11 ile kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklandığı görülmektedir. Aynı zamanda 3,29E-08 CFC-11 eşd. (%15,69) ile temizlik aşamasının da kayda değer bir katkısının olduğu görülmektedir. Kesimhaneye transfer aşamasında yüksek miktarda havaya halon 1301 (bromotriflorometan), halon 1211 (bromo klorodiflorometan), CFC-114 (diklorotetrafloroetan) ve HCFC-22 (klorodiflorometan) salınımları oluşmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasında etkinin yaklaşık %90'ını kesim için canlı hayvan girdisi oluştururken yaklaşık %10'unu ise transfer aracı oluşturmaktadır.

Canlı hayvanın beslenmesinde yem yetiştirilmesi aşamasında kullanılan azotlu gübre ve zirai faaliyetler ile transfer aracının dizel yakıt kullanımları için petrol ve gaz üretimi bu etkinin süreç katkılarını oluşturmaktadır. Temizlik aşaması alkilbenzen sülfonat kimyasalının kullanımından kaynaklı %40,84'ü Halon 1301, %31,06'sı HCFC-22, %23,49'u Halon 1211 ve %4,61'i CFC-114 emisyonları bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır.

3.5. İnsana toksisite potansiyeli (İTP)

İTP, YDA çalışmalarında çeşitli kimyasalların çevreye salınımı sonucu insan sağlığı üzerinde oluşturduğu toksik etkiyi ifade etmektedir. Ağır metaller gibi insan sağlığına toksik etkide bulunan kimyasalların çevresel etkisi olarak bilinmekte olup YDA çalışmalarında kg 1,4-DB (diklorobenzen) eşdeğeri cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). Toplam çevresel etki 3,03E+01 kg 1,4-DB eşd. olup 3,01E+01 kg 1,4-DB eşd. ile kesimhaneye transfer aşaması (%99,43) neredeyse tüm katkıyı oluşturmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmakta olup canlı hayvanın beslendiği sistemin tamamı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Bu aşamada nikel, kurşun, kadmiyum, çinko ve bakır elementlerinin zirai faaliyetler sonucu toprağa emisyonları bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

3.6. Tatlı su canlılarına ekotoksisite potansiyeli (TSCEP)

TSCEP etki kategorisi, toksik maddelerin havaya, suya veya toprağa karışımı sonucu tatlı su ekosistemine olan etkilerini içermektedir. TSCEP, kg 1,4-DB eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). TSCEP etki kategorisinde toplam çevresel etki 2,16E+01 kg 1,4-DB eşd. olup 2,15E+01 kg 1,4-DB eşd. ile kesimhaneye transfer (%99,35) neredeyse tüm katkıyı oluşturmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır. Canlı hayvanın beslendiği sistemin tamamı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Bu aşamada bakır, nikel ve çinko gibi elementlerin zirai faaliyetler sonucu toprağa emisyonları bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

3.7. Deniz canlılarına ekotoksisite potansiyeli (DCEP)

DCEP, toksik maddelerin deniz ekosisteminde oluşturduğu etkileri ifade etmekte olup YDA çalışmalarında kg 1,4-DB eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022).

DCEP toplam çevresel etki değeri 8,55E+03 kg 1,4-DB eşd. olup 8,13E+03 kg 1,4-DB eşd. ile kesimhaneye transfer (%95,07) en büyük katkıyı oluşturmaktadır. Aynı zamanda 2,75E+02 kg 1,4-DB eşd. (%3,22) ile temizlik aşamasının da belirgin bir katkısının olduğu görülmektedir. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır. Çinko, nikel ve bakır elementleri gibi toprağa emisyonlar; hidrojen florür gibi havaya ve berilyum gibi suya emisyonlar bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

3.8. Kara canlılarına ekotoksisite potansiyeli (KCEP)

KCEP, çevreye salınan toksik maddelerin karasal ekosistem üzerinde oluşturduğu etkileri ifade etmektedir. KCEP, kg 1,4-DB eşdeğeri cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). KCEP etki kategorisinde toplam çevresel etki 3,33E+00 kg 1,4-DB eşd. olup ile kesimhaneye transfer aşaması (%99,94) tüm katkıyı oluşturmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır. Canlı hayvanın beslendiği sistemin tamamı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Bu aşamada zirai faaliyetlerden kaynaklı bakır, nikel ve çinko gibi elementlerin toprağa emisyonları bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

3.9. Fotokimyasal oksidan oluşumu potansiyeli (FOP)

FOP tarımsal ürünlere, insan sağlığına ve ekosisteme zarar veren reaktif maddelerin oluşumunu açıklayan bir etki kategorisidir. YDA çalışmalarında FOP, kg C₂H₄ eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). FOP etki kategorisinde toplam çevresel etki değeri 4,41E-03 kg C₂H₄ eşd. olup 4,30E-03 kg C₂H₄ eşd. ile kesimhaneye transfer (%97,38) neredeyse tüm katkıyı oluşturmaktadır. Aynı zamanda 9,92E-05 kg C₂H₄ eşd. (%2,25) ile temizlik aşamasının da belirgin bir katkısının olduğu görülmektedir.

Kesimhaneye transfer aşamasında ana etkinin büyük bir kısmını canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır olup hayvanın beslenmesi aşamasında havaya salınan emisyonlar (%95,73 CH₄ - biyojenik metan, %2,61 SO₂ ve %1,66 C₂H₄) kaynaklıdır. Temizlik aşamasında kullanılan alkilbenzen sülfonat kimyasalının üretiminden kaynaklı emisyonların %98,97'sini SO₂ oluşturmaktadır.

3.10. Asidifikasyon potansiyeli (AP)

AP, asitleştirici maddelerin toprak, yeraltı suyu, yüzey suyu, organizmalar, ekosistemler ve malzemeler üzerinde oluşturduğu toksik etkiyi ifade eden etki kategorisidir. YDA çalışmalarında AP, kg SO₂ eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). En önemli antropojenik AP kaynakları elektrik ve ısıtma üretimindeki yanma süreçleri ve transferdir, ancak et üretimi ile ilgili olarak amonyak emisyonları (NH₃) da önemlidir (Mogensen *et al.* 2016). AP etki kategorisinde toplam çevresel etki değeri 1,04E-01 kg SO₂ eşd. olup etkinin büyük bir kısmını ortaya koyan aşama 1,02E-01 kg SO₂ eşd. ile (%97,87) kesimhaneye transfer aşamasıdır. Aynı zamanda 1,76E-03 kg SO₂ eşd. (%1,70) ile temizlik aşamasının da bir katkısının olduğu görülmektedir. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmaktadır olup canlı hayvanın beslendiği sistemin tamamı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır. Bu aşamada havaya salınan NH₃, NO_x ve SO₂ emisyonları bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

3.11. Ötrofikasyon potansiyeli (ÖP)

ÖP, havaya, suya ve toprağa besi maddelerinin aşırı salınımı nedeniyle oluşan makro besi maddelerinin artışının sebep olduğu etkileri ifade eden etki kategorilerindedir. YDA çalışmalarında ÖP, kg PO₄ eşd. cinsinden ifade edilmektedir (SimaPro Database manual, 2022). ÖP etki kategorisinde toplam çevresel etki değeri 1,18E-01kg PO₄ eşd. olup kesimhaneye transfer aşaması (%99,45) neredeyse tüm katkıyı oluşturmaktadır. Kesimhaneye transfer aşamasından kaynaklanan

ana etkinin tamamını kesim için canlı hayvan girdisi oluşturmakta olup canlı hayvanın beslendiği sistemin tamamı bu etkinin süreç katkısını oluşturmaktadır.

Bu aşamada suya salınan NO_3^- (%70,60) ve P (%5,21) ile havaya salınan NH_3 (%17,18), N_2O (%5,95) ve NO_x (%1,06) emisyonları bu etkinin alt kaynağını oluşturmaktadır.

Sonuç olarak; kesimhanenin çevresel etkileri değerlendirildiğinde en büyük katkının kesimhaneye transfer aşamasından (%62,97-99,94) kaynaklandığı görülmektedir. Temizlik aşamasının da ATP-fosil ve OTİP etki kategorilerine orta derecede (%33,95 ve %15,69) olmak üzere diğer etki kategorilerine düşük katkısı (%0,06-5,09) söz konusudur. Elektrik tüketiminin yoğun olduğu karkas et üretimi aşamasının ATP-fosil etki kategorisine katkısı dikkat çekmiştir. Kesimhaneye transfer aşamasının katkısının yüksek çıkmasının

nedeni canlı hayvan girdisi ve dizel yakıtlı araç ile transferdir. Tesisin çevresel etkilerini azaltmak ve sürdürülebilir kılmak için mevcut durumda yapılabilecek iyileştirmeler değerlendirildiğinde hammadde olarak canlı hayvan girdisi değiştirilemeyeceği için karkas et üretiminde yenilenebilir enerji kullanımını ve transfer aşaması için düşük emisyonlu araç kullanımını içeren alternatif senaryolar oluşturulmuştur. Tesiste kullanılan enerji girdisine alternatif olarak bölgede kullanılacak yenilenebilir enerji kaynakları ile oluşturulmuş alternatif enerji senaryolarına ait çevresel etkiler Çizelge 5'te verilmiştir.

Karkas et üretiminde alternatif enerji senaryolarının uygulanması ile çevresel etki kategorilerinde elde edilen azalmalar Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 5. Kesimhanede karkas et üretimini alternatif enerji senaryolarına göre çevresel etki değerleri.

Etki kategorisi	Birim	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	MD*
ATP	kg Sb eşd.	4,88E-08	4,91E-08	4,88E-08	5,22E-08	1,40E-07
ATP-fosil	MJ	3,18E-02	3,20E-02	3,17E-02	1,08E-01	8,60E-01
KIP	kg CO_2 eşd.	2,83E-03	2,84E-03	2,83E-03	3,69E-02	7,96E-02
OTİP	kg CFC-11 eşd.	1,85E-10	1,88E-10	1,85E-10	4,34E-10	1,94E-09
İTP	kg 1,4-DB eşd.	1,92E-03	1,15E-03	1,15E-03	3,69E-03	3,46E-02
TSCEP	kg 1,4-DB eşd.	1,27E-03	1,27E-03	1,27E-03	3,47E-03	4,72E-02
DCEP	kg 1,4-DB eşd.	4,22E+00	4,23E+00	4,22E+00	1,33E+01	1,46E+02
KCEP	kg 1,4-DB eşd.	3,32E-06	3,33E-06	3,32E-06	1,04E-05	9,02E-05
FOP	kg C_2H_4 eşd.	6,20E-07	5,33E-07	5,32E-07	2,17E-05	1,61E-05
AP	kg SO_2 eşd.	1,21E-05	1,21E-05	1,21E-05	4,41E-04	4,39E-04
ÖP	kg PO_4 eşd.	6,50E-06	6,51E-06	6,51E-06	1,05E-04	2,84E-04

*MD=Mevcut Durum, karkas et üretiminde enerji kaynağı olarak şebeke enerjisinin kullanılması.

Çizelge 6. Karkas et üretiminde alternatif enerji senaryoları ile çevresel etki kategorilerinde elde edilen değişim.

Etki kategorisi*	Değişim			
	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4
ATP	% 65,14 azalma	% 64,93 azalma	% 65,14 azalma	% 62,71 azalma
ATP-fosil	% 96,30 azalma	% 96,28 azalma	% 96,31 azalma	% 87,44 azalma
KIP	% 96,44 azalma	% 96,43 azalma	% 96,44 azalma	% 53,64 azalma
OTİP	% 90,46 azalma	% 90,31 azalma	% 90,46 azalma	% 77,63 azalma
İTP	% 94,45 azalma	% 96,68 azalma	% 96,68 azalma	% 89,34 azalma
TSCEP	% 97,31 azalma	% 97,31 azalma	% 97,31 azalma	% 92,65 azalma
DCEP	% 97,11 azalma	% 97,10 azalma	% 97,11 azalma	% 90,89 azalma
KCEP	% 96,32 azalma	% 96,31 azalma	% 96,32 azalma	% 88,47 azalma
FOP	% 96,15 azalma	% 96,69 azalma	% 96,70 azalma	% 34,78 artma
AP	% 97,24 azalma	% 97,24 azalma	% 97,24 azalma	% 0,46 artma
ÖP	% 97,71 azalma	% 97,71 azalma	% 97,71 azalma	% 63,03 azalma

Karkas et üretimi aşamasında MD'ye alternatif olarak oluşturulan yenilenebilir enerji senaryoları incelendiğinde en yüksek çevresel etki değerlerini

tüm etki kategorilerinde biyogaz enerjisinin ele alındığı AS-4 vermiştir. Biyogaz enerjisi ile enerji eldesinde ısıtma ve besi malzemelerinin depolanma

ve degradasyon aşamalarının özellikle KİP, ÖP ve AP çevresel etkilerine katkısının diğer alternatif enerjilere göre ve hatta şebeke elektriğine göre daha fazla olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur (Fusi *et al.* 2016, Hijazi *et al.* 2016). Ayrıca, tarım ürünleri kullanıldığında hayvan gübresine oranla daha yüksek çevresel etkilerin oluştuğu rapor edilmiştir (Hijazi *et al.* 2016).

AS-1, AS-2 ve AS-3 için tüm etki kategorilerinde birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Yedi çevresel etki kategorisinde (ATP, KİP, OTİP, TSCEP, DCEP, KCEP ve AP) AS-1 ve AS-3 için eşit değerler elde edilmiştir. Birbirine yakın değerler olmakla birlikte; üç etki kategorisinde (ATP-fosil, İTP ve FOP) AS-3 ve bir etki kategorisinde (ÖP) AS-1 en düşük çevresel etki değerlerini vermiştir. Jeotermal enerjinin rüzgâr enerjisi ve hidroelektrik enerji ile karşılaştırıldığı Atilgan ve Azapagic (2016)'in Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynaklarını YDA metoduyla değerlendirildiği çalışmada da benzer şekilde jeotermal enerjide ÖP, OTİP ve ekotoksiste çevresel etki kategorilerinde (TSCEP, DCEP, KCEP) en düşük çevresel etki değerleri elde etmiştir.

Karkas et üretimi aşamasında alternatif olarak oluşturulan yenilenebilir enerji senaryolarına ait çevresel etkiler ile MD'ye ait çevresel etki değerleri karşılaştırıldığında önemli oranda azalmalar olduğu görülmüştür (Çizelge 5).

AS-1, AS-2 ve AS-3 senaryoları ile karkas et üretimi aşamasında en az azalma ATP çevresel etki kategorisinde (yaklaşık %65) elde edilirken OTİP etki kategorisinde %90 civarında ve diğer dokuz etki kategorisinde %95-98 gibi oldukça yüksek oranlarda azalma hesaplanmıştır. Şebeke elektriğine alternatif olarak rüzgâr enerjisinin kullanıldığı Bahadıroğlu (2021) ve Şanal (2020)'in çalışmalarında da AS-2 senaryosunda da görüldüğü gibi tüm çevresel etki kategorilerinde azalma gözlemlendiği rapor edilmiştir. Şebeke elektriğine alternatif olarak güneş enerjisinin kullanıldığı bazı çalışmalarda ATP ve OTİP etki kategorilerinde artış gözlemlenmiştir (Bahadıroğlu 2021) ancak AS-3 de tüm etki kategorilerinde azalma görülmüştür. Biyogaz enerjisinin alternatif enerji olarak ele alındığı AS-4 senaryosunda dokuz etki kategorisinde AS-1, AS-2

ve AS-3 senaryolarına göre daha düşük azalmalar (yaklaşık %53-93) elde edilirken AP etki kategorisinde %0,46 ve FOP etki kategorisinde %34,78 artış gözlemlenmiştir. AP etki kategorisinde MD'de elektrik üretiminde linyit kullanımından %66 oranında bir etki hesaplanmışken AS-4'te bu etkinin %82'si biyogaz eldesinde gübrenin anaerobik degradasyonu aşamasından kaynaklanmıştır. Sonuç olarak toplam AP etki değeri farklı proseslerden kaynaklansa dahi biyogaz enerjisi (AS-4) ile azaltılamamış, aksine bir miktar artmıştır. FOP etki kategorisinde MD'de elektrik üretiminde linyit kullanımından kaynaklanan SO₂ emisyonları etkinin %86'sına sebep olurken AS-4'te bu etkinin %65'i ısıtma ve biyogaz eldesinde gübrenin anaerobik degradasyonu aşamalarından kaynaklanan karbonmonoksit (fosil ve biyojenik) ve %18'i biyojenik metan emisyonlarından oluşmaktadır.

Sonuç olarak FOP etki değeri farklı proseslerden kaynaklansa dahi biyogaz enerjisi (AS-4) ile azaltılamamış, aksine %34,78 gibi önemli bir oranda artmıştır. Yenilenebilir enerji alternatifleri; jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisi (AS-1, AS-2 ve AS-3) çevresel etki değerleri açısından birbirine yakın sonuçlar vermiş ve şebeke enerjisinin kullanıldığı MD'ye göre yaklaşık aynı miktarlarda azalma sağlamışlardır. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla, jeotermal enerjinin düşük atık üretiminin yanı sıra daha istikrarlı ve tutarlı elektrik üretimi potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Li vd. 2023). Ayrıca önceki araştırmalar, jeotermal enerji ile elektrik eldesinde daha düşük işletme maliyetlerinin söz konusu olduğunu göstermiştir (Int Kyn. 10). Bu bilgiler ışığında ve Afyonkarahisar ili çevresinde mevcut jeotermal enerji kapasitesi de göz önüne alındığında MD'deki şebeke elektriğine alternatif olarak jeotermal enerjinin kullanımı önerilmektedir. Üreticiye transfer aşamasında alternatif beşinci senaryo olarak oluşturulan transfer senaryosunun (AS-5) uygulanması ile çevresel etki kategorilerinde elde edilen değişimler Çizelge 7'de gösterilmektedir.

Üreticiye transfer aşamasında alternatif transfer senaryosu olarak oluşturulan beşinci senaryonun % azalma oranları incelendiğinde en fazla değişim

%76,31 ile ÖP ve %67,74 ile AP etki kategorilerinde görülmüştür.

Çizelge 7. Üreticiye transfer aşamasında alternatif transfer senaryosu ile çevresel etki kategorilerinde elde edilen değişim.

Etki kategorisi	Birim	AS-5	Değişim
ATP	kg Sb eşd.	4,37E-10	% 39,89 azalma
ATP-fosil	MJ	2,15E-02	% 38,04 azalma
KIP	kg CO ₂ eşd.	1,60E-03	% 38,93 azalma
OTİP	kg CFC-11 eşd.	3,23E-10	% 42,32 azalma
İTP	kg 1,4-DB eşd.	2,96E-04	% 33,93 azalma
TSCEP	kg 1,4-DB eşd.	4,06E-05	% 37,25 azalma
DCEP	kg 1,4-DB eşd.	1,28E-01	% 36,63 azalma
KCEP	kg 1,4-DB eşd.	8,57E-07	% 33,57 azalma
FOP	kg C ₂ H ₄ eşd.	1,23E-07	% 47,21 azalma
AP	kg SO ₂ eşd.	2,61E-06	% 67,74 azalma
ÖP	kg PO ₄ eşd.	3,79E-07	% 76,31 azalma

Envanter verilerine göre ÖP'ye neden olan suya salınan PO₄³⁻ (fosfat) emisyonlarında %38 oranında ve havaya salınan NO_x emisyonlarında toplamda %87,06 oranında azalma görülmektedir. AP'ye neden olan havaya salınan toplam NO_x ve SO₂ emisyonlarında NO_x miktarında %87,06, SO₂ miktarında ise %37,93 oranında azalma görülmektedir. Euro 6 standardındaki transfer araçlarının NO_x ve PM emisyonlarının daha düşük olmasının bu iki etki kategorisine doğrudan yansıdığı söylenebilir. Diğer dokuz etki kategorisine bakıldığında %33,57 ile %47,32 oranlarında azalma görülmektedir.

Senaryolar ile kesimhane tesisinin toplam çevresel etkisinde gerçekleşen değişimler incelendiğinde tüm alternatif enerji senaryoları için kayda değer azalmalar ATP-fosil etki kategorisinde %2,74-%3; DCEP etki kategorisinde %1,58-%1,69 ve OTİP etki kategorisinde ise %0,84-%0,96 olarak belirlenmiştir. Alternatif transfer senaryosu, sadece ATP-fosil ve OTİP etki kategorilerinde düşük miktarda (%0,2) bir azalma sağlamıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ilk aşamada Afyonkarahisar İli OSB'de yer alan bir kesimhane tesisinin 2019-2020 yılı büyükbaş hayvan kesimi için tesisten veriler alınarak 1 kg karkas et üretiminin çevresel etkileri belirlenmiştir. Kesimhane tesisinin çevresel etkilerinin araştırıldığı bu YDA çalışması sonucunda tüm etki kategorilerinde kesimhaneye transfer

aşamasının en yüksek çevresel etkiyi verdiği belirlenmiştir. Kesimhaneye transfer aşamasının katkısının yüksek çıkmasının nedeni canlı hayvan girdisi ve dizel yakıtlı araç ile transfer gerçekleştirilmesidir. Temizlik aşamasının ATP-fosil ve OTİP etki kategorilerine orta derecede katkısı söz konusudur. Elektrik tüketiminin yoğun olduğu karkas et üretimi aşamasının ATP-fosil etki kategorisine katkısı dikkat çekmiştir. Tesisin çevresel etkilerini azaltmak ve sürdürülebilir kılmak için karkas et üretiminde yenilenebilir enerji kullanımı ve transfer aşamaları için alternatif senaryolar oluşturulmuştur. Karkas et üretiminde özellikle bölgede yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılacak olan jeotermal enerji, rüzgâr enerjisi ve güneş enerjisinin şebeke elektrifine kıyasla bütün etki kategorilerinde yüksek oranda azalma sağladığı saptanmıştır. Özellikle bölgenin jeolojik yapısından kaynaklı jeotermal enerji kullanımı hem düşük çevresel etki değerleri hem de düşük işletme maliyeti ile çevre dostu olarak öne çıkmaktadır. Bölgede elektrik üretiminde jeotermal enerjinin katkısının Türkiye geneli olan %3'ün üzerine çıkarılması önemlidir. Biyogaz enerjisi kullanılması durumunda ise dokuz etki kategorisinde daha düşük oranda iyileşmeler elde edilmiş; FOP ve AP etki kategorilerinde ise kötüleşme görülmüştür. Kesim yapıldıktan sonra üreticiye transfer aşamasında soğutucu-dondurucu araçların kullanımı, çevresel etkiyi ve karbon emisyonunu artırmaktadır. Transfer için oluşturulan AS-5 senaryosunda, dizel araçlar için izin verilen NO_x seviyesini 0,25 g/km'den 0,08 g/km'ye düşüren araç tipi tercih edildiğinde ÖP ve AP çevresel etki kategorilerinde belirgin bir iyileşme görülmüştür.

Bu çalışma, et sektörü için Yaşam Döngüsü Analizi ile kütleli olarak karkas et üretiminin çevresel yüklerini belirlemeye yardımcı olmakla birlikte üretim aşamasında harcanan enerji düşünüldüğünde, Türkiye'nin daha fazla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesinin önemini desteklemektedir. Ayrıca, karkas et üretiminde canlı hayvanın transferi ve kesim sonrası karkas etin et üreticisine transferi aşamalarında karayolu taşımacılığı, en çok kullanılan ulaşım biçimi olduğundan özellikle

emisyona azaltıcı soğutucu-dondurucu araçların tercih edilmesi çevresel açıdan (NO_x ve PM için) büyük önem arz etmektedir. Transfer aşamasında karayolu taşımacılığına alternatif olarak raylı sistemlerin kullanımı da araştırılması gerekli konulardan biridir.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 35203.

5. Kaynaklar

- Aberilla, J.M., Gallego-Schmid, A., Stamford, L., Azapagic, A., 2020, Design and environmental sustainability assessment of small-scale off-grid energy systems for remote rural communities, *Applied Energy*, **258**, 114004.
- Asem-Hiablie, S., Battagliese, T., Stackhouse-Lawson, K. R., Rotz, C.A., 2019, A life cycle assessment of the environmental impacts of a beef system in the USA, *The International Journal of Life Cycle assessment*, **24**, 441–445.
- Atilgan, B., & Azapagic, A., 2016, Renewable electricity in Turkey: Life cycle environmental impacts. *Renewable Energy*, **89**, 649–657.
- Bahadıroğlu, M., 2021, Life cycle assessment of waste management and energy consumption for a restaurant, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Technical University Graduate School, İstanbul, 93.
- Bava, L., Zucali, M., Sandrucci, A., Tamburini, A., 2017, Environmental impact of the typical heavy pig production in Italy, *Journal of Cleaner Production*, **140**, 685–691.
- Bjørn, A., Laurent, A., Owsianiak, M., 2018. Life Cycle Assessment: Theory and Practice- Goal Definition. Hauschild, M.Z., Rosenbaum, R.K., Olsen, S.I. (Editors), ISBN 978-3-319-56475-3 (e-Book), 17-30.
- Cesari V., Zucali M., Sandrucci A., Tamburini A., Bava L., Toschi I., 2016, Environmental impact assessment of an Italian vertically integrated broiler system through a Life Cycle approach, *Journal of Cleaner Production*, **16**, 32085.
- De Vries, M. and De Boer, I.J.M., 2010, Comparing environmental impacts for livestock products: A review of life cycle assessments, *Livestock Science*, **128**, 1–11.
- Djekic, I. and Tomasevic, I., 2016, Environmental impacts of the meat chain e Current status and future perspectives, *Trends in Food Science & Technology*, **54**, 94–102.
- Dorca-Preda, T., Mogensen, L., Kristense, T., Trydeman Knudsen, M., 2021, Environmental impact of Danish pork at slaughterhouse gate – a life cycle assessment following biological and technological changes over a 10-year period, *Livestock Science*, **251**, 104622.
- Eshel, G., Shepon, A., Makov, T., Milo, R., 2014. Land irrigation water, greenhouse gas, and reactive nitrogen burdens of meat eggs, and dairy production in the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 11996-12001.
- Fusi, A., Bacenetti, J., Fiala, M., Azapagic, A., 2016, Life Cycle Environmental Impacts of Electricity from Biogas Produced by Anaerobic Digestion, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **4**: 26.
- Geß A., Tolsdorf, A., Ko, N., 2022, A life cycle perspective of lamb meat production systems from Turkey and the EU, *Small Ruminant Research* **208**, 106637.
- Hijazi, O., Munro, S., Zerhusen, B., Effenberger, M., 2016, Review of life cycle assessment for biogas production in Europe, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **54**, 1291–130.
- ISO, 2006. ISO14044:Environmental management-Life cycle assessment requirements and guidelines. The International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland.
- Kalhor, T., Rajabipour, A., Akram, A., Sharifi, M., 2016, Environmental impact assessment of chicken meat production using life cycle assessment, *Information Processing in Agriculture*, **3**, 262-271.
- Kanta, M.E.S., 2019. Environmental Impact Assessment Of Meat Product In Greece, Master of Science (MSc) in Environmental Management and Sustainability, School of Economic, Business Administration & Legal Studies, International Hellenic University, Thessaloniki-Greece, 85.
- Li, J., Tarpani, R.R.Z., Stamford, L., Gallego-Schmid, A., 2023, Life cycle sustainability assessment and circularity of geothermal power plants, *Sustainable Production and Consumption*, **35**, 141–156.
- Mogensen, M., Nguyen, T.L.T., Madsen, N.T., Pontoppidan, O., Preda, T., Hermansen, J.E., 2016, Environmental impact of beef sourced from different production systems - focus on the slaughtering stage: input and output, *Journal of Cleaner Production*, **133**, 284–293.

- Nguyen, T.L.T., Hermansen, J.E. and Mogensen, L., 2010, Environmental consequences of different beef production systems in the EU, *Journal of Cleaner Production*, **18**, 756–766.
- Pelletier, N., Pirog, R., Rasmussen, R., 2010, Comparative life cycle environmental impacts of three beef production strategies in the Upper Midwestern United States, *Agricultural Systems* **103**, 380–389.
- Perez-Martinez, M.M., Noguero, R., Casales, B.I., Lois, R., Soto, B., 2018, Evaluation of environmental impact of two ready-to-eat canned meat products using Life Cycle Assessment, *Journal of Food Engineering*, **237**, 118–127.
- Qalase, C. and Harding, K.G., 2022, Eco-efficiency assessment of pork production through life-cycle assessment and product system value in South Africa, *E3S Web of Conferences*, **349**, 13002, LCM 2021.
- Santonja, G.G., Karlis, P., Stubdrup, K.R., Brinkmann, T., Roudier, S., 2019, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Food, Drink and Milk Industries. Publications Office of the European Union, ISBN: 978-92-76-13091-8. DOI: 10.2760/243911
- SERKA, 2015. TRA2 Bölgesi Kırmızı Et Sektörü, Stratejik Analiz, Serhat Kalkınma Ajansı.
- SimaPro Database Manual-Methods Library, PRÉ Sustainability, various authors, 2022.
- Skunca, D., Tomasevic, I., Nastasijevic, I., Tomovic, V., Djekic, I., 2018, Life cycle assessment of the chicken meat chain. *Journal of Cleaner Production*, **184**, 440–450.
- Şanal, İ., 2020. Profil boru üretiminin yaşam döngüsü değerlendirmesi, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 153.
- Tsutsumi, M., Ono, Y., Ogasawara, H., Masayuki, H., 2017, Life-cycle impact assessment of organic and non-organic grass-fed beef production in Japan, *Journal of Cleaner Production*, **172**, 2513–2520.
- Vitali A., Grossi, G., Martino, G., Bernabucci, U., Nardone, A., Lacetera, N., 2018, Carbon footprint of organic beef meat from farm to fork: a case study of short supply chain, *Science of Food and Agriculture*, **14**, 5518-5524.
- Weber, C.L., Matthews, H.S., 2008, Food-miles and the relative climate impacts of food choices in the United States. *Environmental Science Technology*, **42**, 10, 3508–3513.
- Yıldırım, Y., 1998, Et Teknolojileri, Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Yayınları, Bursa.

İnternet kaynakları

- 1- <https://www.fao.org/partnerships/leap/en>
- 2- https://rec.org.tr/wpcontent/uploads/2016/11/et_urunleri_rehberi.pdf (20.10.2023)
- 3- <https://www.enerjiatlasi.com/jeotermal/> (21.07.2022)
- 4- <https://www.enerjiatlasi.com/ruzgar-enerjisi-haritasi/afyon> (21.07.2022)
- 5- <https://www.enerjiatlasi.com/gunes/> (21.07.2022)
- 6- <https://www.enerjiatlasi.com/biyogaz/> (21.07.2022)
- 7- <https://motoreu.com/euro-emission-standards-and-their-meanings-blog> (04.04.2022)
- 8- <http://cml.leiden.edu/software/data-cmlia.html> (07.12.2020)
- 9- https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/TEG-2020-4.1_Elektrik%20%C3%9Cretimi_O%C4%9Fuz%20T%C3%BCrky%C4%B1lmaz%2BYusuf%20Bayrak%20_A.pdf
- 10- <https://www.irena.org/publications/2017/Jul/Renewable-Energy-Statistics-2017> (24.01.2023)

Ayva Kabuğunun Diyet Lifi İle Zenginleştirilmiş Kurabiye Üretiminde Kullanılması

Dilek DEMİRBÜKER KAVAK^{1*}, Bilge AKDENİZ²

^{1,2}Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

*Sorumlu Yazar e-posta: dkavak@aku.edu.tr

blgakdeniz@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5914-3901>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-2912-451X>

Geliş Tarihi: 22 Mart 2023 ; Kabul Tarihi: 15 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Ayva;
Diyet Lifi;
Kurabiye;
Kalite.

Bu çalışmanın amacı, bitkisel bir atık olan ayva kabuğunun diyet lifi kaynağı olarak değerlendirilerek kurabiyelerin üretiminde kullanılması ve üretilen kurabiyelerin temel kalite özelliklerinin araştırılmasıdır. Lifçe zengin katkının üretilmesi için Eşme ayvası (*Cydonia oblonga* Mill.) kabukları kullanılmıştır. %5 ve %10 oranında lif katkılı olarak üretilen kurabiyeler 20 gün süreyle depolanmış ve fiziksel, kimyasal analizleri gerçekleştirilerek sonuçlar kontrol örnekleriyle kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, diyet lifi ile zenginleştirilmiş kurabiyelerin % 3.05- 5.62 oranında toplam lif içerdikleri tespit edilmiştir. Diyet lifi katkısı kurabiyelerin yayılma oranında düşüşe, sertlik kırılma ve L* değerlerinde ise artışa neden olmuştur. Duyusal analiz sonuçlarına göre lif katkısı, duyusal kriterlerde olumsuz bir etki yaratmamıştır. Depolama süreci başında meyvemsi koku ve tadın daha fazla algılanması sonucunda lif katkılı kurabiyeler daha yüksek beğeni skoru alırken, depolama süreci sonunda kurabiyelerin genel beğeni skorları arasında anlamlı bir fark tespit edilmemiştir.

Use of Quince Peel for the Production of Cookie Enriched with Dietary Fibre

Abstract

Keywords

Quince;
Dietary Fibre,
Cookie;
Quality.

The aim of this study is to evaluate the quince peel, which is a plant waste, as a source of dietary fiber, in the production of cookies and to investigate the basic quality characteristics of the cookies. Eşme quince (*Cydonia oblonga* Mill.) peels were used to produce the fiber-rich additive. Cookies produced with 5% and 10% fiber additives were stored for 20 day, physical and chemical analyzes were performed and the results were compared with the control samples. According to the results obtained, it was determined that dietary fiber enriched cookies contain 3.05-5.62% of total fiber. Dietary fiber additive resulted a decrease in the spread ratio of the cookies, and an increase in hardness, fragility and L* values. According to the results of the sensory analysis, the fiber addition did not have a negative effect on the sensory criteria. As a result of the perception of fruity odor and taste at the beginning of the storage period, the fiber-added cookies received higher acceptance scores, while at the end of the storage period, no significant difference was found between the general acceptance scores of the cookies.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Diyet lifleri sindirim enzimlerine dirençli gıda bileşenleridir (Ramirez-Santiago *et al.* 2010). Genellikle suda çözünür ve suda çözünür olmayan diyet lifleri şeklinde ikiye ayrılmaktadırlar (Michael *et al.* 2019). Bitkisel dokular diyet liflerince zengin

olup her iki tür diyet lifi de bu bitkisel gıdalar içerisinde bulunmaktadır.

Günümüzde yaşam koşullarıyla ilgili olarak bedensel etkinliklerinin azalması ve yanlış beslenme alışkanlıkları sonucu; kalp damar ve sindirim sistemi hastalıkları gibi birçok hastalıklar sonucunda sağlıklı beslenmenin önemi bir kat daha

artmıştır. Bu kapsamda diyet lifleri, vücuda enerji sağlamayan bileşenler olmalarına rağmen, özellikle sağlıklı bir gastrointestinal sistem için gereklidir. Bu sebeple sıklıkla gıda formülasyonlarında özellikle fonksiyonel özellikleri gelişmiş gıdalar üretiminde kullanılmaktadırlar. Yapılan çalışmalara göre; diyet lifince zengin besinler kandaki lipid ve kolesterol düzeyini azaltmakta dolayısıyla kalp rahatsızlıkları, obezite, kan problemleri, diyabet, kanser türleri üzerinde tedaviyi destekleyici etkileri rapor edilmektedir (Bakht *et al.* 2020, Shuxin *et al.* 2022, Makki *et al.* 2018, Smith and Tucker 2017). Bunun yanında diyet lifince zengin gıdalarla beslenen kişilerde lifler, sindirim esnasında hacim artışı sağlayarak vücutta tokluk hissi oluşturmada ve dolayısıyla enerji düzeyini dengelemektedir. Bunun yanı sıra diyet lifleri gıdalara teknolojik açıdan da olumlu katkılar sağlamaktadır. Bu nedenle diyet lifin kimyasal ve besleyici özelliklerinin iyi bilinmesi, kullanım olanaklarının arttırılması ve yeni gıda formülasyonlarında kullanıma olanaklarının araştırılması büyük önem arz etmektedir.

Diyet lifleri, gıda sanayiinin farklı alanlarında çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Diyet liflerinin gıdalardaki en ideal kullanımını belirleyen fonksiyonel özellikleri su tutma kapasitesi, su bağlama kapasitesi, şişme, çözünürlük gibi hidrasyon özellikleridir (Michael *et al.* 2019). Bu sebeple diyet lifleri; gıdanın yapısında stabilizasyonu sağlama, gıdaların tekstürel özellikleri açısından kıvamı iyileştirme, kaloriyi azaltmaya yardımcı olma ve hacim sağlama gibi olumlu özellikleri nedeniyle ilave edilmektedir (Shuxin *et al.* 2022, Ramirez-Santiago *et al.* 2010). Günümüzde diyet lifleri ile zenginleştirilen gıda ürünleri popüler olarak tüketilmektedir.

Diyet lifleri özellikle bisküvi ve kurabiye gibi unlu mamul üretiminde yaygın kullanılmaktadırlar. Kısa kesme bisküvi sınıfına giren kurabiyeler, atıştırmalıklara nazaran daha uzun raf ömrüne sahip olmaları, yine onlar gibi kolay tüketilebilmeleri ve tüketicilere farklı lezzetler sunabilmeleri gibi nedenlerden dolayı tüketiciler açısından fazlaca tercih edilen ürünlerden haline gelmiştir. Kurabiyeenin en temel bileşenleri arasında un, yağ ve şeker yer almaktadır. Bu ürünlere

fonksiyonellik katmak amacıyla diyet lifleri eklenebilir. Bunlar fırın ürünlerinin besleyicilik değerini arttırmasının yanında diğer bileşenlerle beraber ürünün fiziksel ve organoleptik özelliklerini geliştirmektedirler. Fakat diyet lifleri ile zenginleştirilen ve geliştirilen bu ürünler renk, tekstür ve lezzet kalitesi bakımından tüketicilerin beklentilerini karşılamalıdır (Dhingra *et al.* 2012, Smith and Tucker 2017).

Bu çalışmanın amacı kurabiye üretiminde bitkisel bir atık olan ayva kabuğunun kullanılarak kurabiyelerin diyet lifi bakımından zenginleştirilmesi ve ayva kabuğu ilavesinin kurabiyelerin kalite özelliklerine etkilerinin araştırılmasıdır. Yapılan bu çalışma ile her yaşta tüketiciye hitap edecek, daha sağlıklı ve fonksiyonel özellikleri arttırılmış bir ürün geliştirilmiştir. Yan ürün olan ayva kabuğunun fonksiyonel gıda üretiminde değerlendirilmesiyle, ilgili sektöre de ekonomik anlamda katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmada üç farklı kurabiye üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu örnekler; diyet lifli içermeyen kontrol grubu "K", hamurun ağırlığına göre kütlece %5 ve %10 diyet lifi ilaveli örnekler olarak sırasıyla "D5" ve "D10" şeklinde kodlanmıştır. Örneklerin hazırlanması ve analizler aşağıda belirtilmiştir.

2.1 Örneklerin Hazırlanması

Kurabiye üretimi için Altındağ (2011) tarafından reçete edilen formülasyon modifiye edilmiştir. Üretimde temel olarak un, pudra şekeri, yağ, kabartma tozu ve su kullanılmıştır. Bileşenler (kütlesel orantı çarpanı "X": 100X un, 45X margarin, 45X pudra şekeri, tuz 1X, 1.5X karbonat) mikserde 1 dk homojen hale getirilmiş, sonrasında ağırlıklarının %25 i kadar su ilave edilerek homojen biçimde hamur haline getirilmiş ve 5 dk süreyle iki kere alt üst edilerek elle yoğrulmuştur. Hamur merdane ile hamur açma tahtası üzerinde 0.9 cm kalınlığa kadar inceltirilmiştir. İnceltilen hamur standart 7 cm çaptaki bir silindir kalıp ile kesilerek elde edilen

dairesel kurabiye hamurları önceden ısıtılmış fırında 180 °C'de 25 dk pişirilmiştir. Elde edilen kurabiye örnekleri, oda şartlarına gelene kadar yaklaşık 60 dakika dinlendirilmiştir. Daha sonra LDPE (düşük yoğunluklu polietilen) kaplara konarak oda koşullarında (güneş almayan ortamda) analiz sürecine kadar muhafaza edilmiştir.

Bitkisel diyet lifleri kaynağı hazırlığı için Ayva kabukları kullanılmıştır. Ayva meyvesinin kabuklarından diyet lifi preparatı elde etmek için Figuerola *et al.*(2005) tarafından belirtilen yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır. Yerel bir marketten temin edilen Eşme ayvası (*Cydonia oblonga* Mill.) önce yıkanmış daha sonra meyvelerinin kabukları yaklaşık 2 mm kalınlığında soyulmuştur. Kabuklar blender (Waring, ABD) kullanılarak parçalanmış ve etüvde (Nüve) 75°C'de 8 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra örnekler tekrar öğütülerek toz halinde kapaklı cam şişelerde +4°C'de kullanım zamanına kadar muhafaza edilmiştir.

Kurabiye örnekleri için yapılan ön duyuşal denemeler sonucunda, 20 gün depolamanın özellikle sertlik ve genel beğeni anlamında daha uygun bir depolama süreci olduğu tespit edilmiş ve 20 gün depolamanın sonunda örneklerin analizleri yapılmıştır. Her deneme 2 paralel ve 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiş, veriler sonuçların ortalaması alınarak verilmiştir. K, D5 ve D10 kodlu örneklere aşağıdaki analizler uygulanmıştır.

2.2 Analizler

Örneklerin Su aktivitesi ölçümleri Higrolab 2 (Rotronik, İsviçre) su aktivitesi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin nem içeriği tayini gravimetrik yöntemle, AACC metot No:44.19'a göre (AACC 2002) gerçekleştirilmiştir. Pişirildikten sonra oda sıcaklığına kadar soğumuş kurabiye örneklerinin çap (mm) ve kalınlık (mm) değerleri 5 farklı kesitten dijital kumpas yardımıyla belirlenmiştir. Yayılma oranı ise bulunan çapın kalınlık değerine oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

Örneklerin üretim sonrası doku (tekstür) değişimlerinin belirlenmesi amacıyla tekstür analizleri TPA cihazı (TAXi Texture Analyser, Stable MicroSystems, Godalming, Surrey,UK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test hızı 0,2 mm/s ve test sonrası hızı 0.5 mm/s olarak ayarlanmıştır. Kurabiyelerin sertlik ve kırılmalık değerleri Newton (N) cinsinden belirlenmiştir.

Örneklerin L* (parlaklık), a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerlerinin ölçümü Minolta CR-400 (Osaka, Japonya) renk tayin cihazı kullanılarak yapılmıştır. Her örnek için 3 farklı noktadan 3 ölçüm yapılarak L*, a*, b* değerleri belirlenmiştir.

Kurabiye örnekleri için toplam lif tayini AACC Metot No: 32.07 (AACC 1990)'a göre yapılmıştır.

Örneklerin duyuşal kriterleri; renk, gevreklik/ağızda dağılma, tat, ve koku ve genel beğeni durumları açısından ön eğitim verilmiş panelistler ile değerlendirilmiştir. Örnekler beyaz florasan ışık altında, beyaz plastik tabaklarda rastgele 3 haneli rakamlarla kodlanarak servis edilmiştir. Değerlendirme için hedonik tip skala kullanılmış olup her bir özellik 1 ile 5 arasında puanlanmıştır (5: çok beğendim - 1: hiç beğenmedim)

İstatistiksel analiz için IBM SPSS Statistic (SPSS Inc. Chicago, IL, ABD) sürüm 23 kullanılmıştır. Verilere varyans analizi uygulanmış ve gruplar arasındaki farklılıkların ifade edilmesi için Dunken çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Üç farklı formülasyonla üretilen kurabiye örneklerinin çap, kalınlık ve yayılma oranı sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Kurabiyeler ve bisküvilerde kalite değerlendirmesinde çap değeri önemli bir kriterdir ve sayısal olarak bu değerin yüksek olması istenmektedir (Rogers *et al.* 1993). Çap, kalınlık ve yayılma oranı gibi değerler tekstürel gelişim için önemli olup birlikte buğday unundaki proteinlerden gluten ağlarının gelişimiyle açıklanabilir (Avcioglu 2014). Yayılma oranı çapın kalınlığa oranıdır. Elde edilen sonuçlara göre diyet lifi ilavesiyle yayılma

oranı azalmıştır. Benzer şekilde literatürde de portakal kabuğu ve portakal posası ilaveli bisküvilerde katkı oranının yükselmesiyle bisküvilerin kalınlığı artarken, genişlikleri ve yayılma oranlarında azalma rapor edilmiştir (Nassar *et al.* 2008).

Çizelge 1. Çap, kalınlık ve yayılma oranı sonuçları

Analizler	Kontrol	D5	D10
Çap (W; cm)	7.65±0.04 ^{A*}	7.69±0.05 ^A	7.56±0.05 ^B
Kalınlık (T; cm)	1.30±0.05 ^A	1.39±0.02 ^B	1.45±0.03 ^B
Yayılma Oranı (W/T)	5.85±0.06 ^A	5.55±0.04 ^B	5.23±0.03 ^B

(*Bir analize ait; aynı satırdaki büyük harflerin farklılığı, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir ($P<0.05$). (±değer: standart hata).

Örneklerin su aktivitesi değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre en yüksek su aktivitesi en yüksek lif reçeteli üründe elde edilmiş ve zamanla su aktivitelerinde düşüş tespit edilmiştir. Örneklerin aw değerleri 0.201 ile 0.239 arasında değişmektedir. Kurabiye örneklerinin en yüksek aw değeri 0.239 olarak belirlenmiştir. Bu değer, mikrobiyolojik çoğalmayla ilgili eşik kriter olan 0.6 değerinin altında olup ürünlerde mikrobiyolojik gelişmenin olmayacağını bir göstergesidir. Nitekim literatürde de benzer şekilde kurabiyeler için su aktivitesi analizlerinde 0.04-0.23 arasında değerler rapor edilmiştir (Yakıcı 2012).

Örneklerin nem değerlerinde lif ilavesiyle değişme olmamış, depolama sürecinde ise istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.05$) bir azalma tespit edilmiştir. Ayvanın pektin (suda çözünür), selüloz ve hemiselüloz (suda çözünmez) gibi bileşenlerce zengin olması onu iyi bir diyet lifi kaynağı yapmaktadır (Pereira *et al.* 2023). Beklendiği şekilde artan oranda lif ilavesiyle toplam lif içeriklerinde de artışlar tespit edilmiştir. Lifli katkı hazırlığı sırasında sulu fazın kullanılmaması; suda çözünür pektin gibi bileşenlerin kaybını engellemiş, dolayısıyla ayva lifi ilavesiyle %5.62’ye varan lif içerikli kurabiyeler elde edilmiştir. Literatürde ayva kabuklarının lif içeriklerinin incelendiği bir araştırmada ekstraksiyon sonucu ortaya çıkan katı fazın ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak % 52.46-65.55 oranında çözünür olmayan lif içerdiği,

ekstraksiyonun sonucu elde edilen çözelti fazına ise pektinin büyük oranda geçtiği rapor edilmiştir (Pereira *et al.* 2023).

Çizelge 2. Su aktivitesi(aw), toplam diyet lifi ve nem tayini sonuçları

Analizler	Örnekler	0.gün	20.gün
aw	Kontrol	0.226±0.002 ^{CA*}	0.201±0.001 ^{BB}
	D5	0.239±0.003 ^{BA}	0.218±0.004 ^{AB}
	D10	0.233±0.001 ^{AA}	0.217±0.003 ^{AB}
Nem(%)	Kontrol	7.8±1.5 ^{AA}	7.1±1.7 ^{BB}
	D5	8.2±0.9 ^{AA}	7.4±2.0 ^{AB}
	D10	8.4±2.1 ^{AA}	7.4±1.4 ^{AB}
Toplam Diyet Lifi(%)	Kontrol	0.81±0.04 ^{CA}	0.94±0.07 ^{CB}
	D5	3.05±0.3 ^{BA}	3.12±0.2 ^{BA}
	D10	5.49±0.3 ^{AA}	5.62±0.4 ^{AB}

(*Bir analize ait; aynı satırdaki büyük harflerin ve aynı sütundaki küçük harflerin farklılığı, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir ($P<0.05$). (±değer: standart hata).

Çizelge 3. Sertlik ve kırılmalık ölçümü sonuçları

Analizler	Örnekler	0.gün	20.gün
Sertlik(N)	Kontrol	22.32±1.7 ^{CA*}	31.23±3.2 ^{CB}
	D5	28.13±1.1 ^{BA}	34.38±1.3 ^{BB}
	D10	32.25±1.2 ^{AA}	36.13±0.7 ^{AB}
Kırılmalık(N)	Kontrol	20.83±0.9 ^{BA}	27.09±0.8 ^{BB}
	D5	21.87±2.1 ^{BA}	24.51±1.1 ^{AB}
	D10	25.01±0.9 ^{AA}	25.91±0.6 ^{AA}

(*Bir analize ait; aynı satırdaki büyük harflerin ve aynı sütundaki küçük harflerin farklılığı, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir ($P<0.05$). (±değer: standart hata).

Örneklerle ait sertlik ve kırılmalık değeri sonuçları Çizelge 3’de verilmiştir. 20 günlük depolama süresinin örneklerin sertlik ve kırılmalık değerleri üzerinde istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.05$) bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Başlangıca göre tüm örneklerin daha yüksek sertlik ve kırılmalık değerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bunun sebebinin; kurabiyelerin depolama süreci boyunca bir miktar nem kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde farklı un formülasyonlarıyla üretilen kurabiyelerin sertlik ve kırılmalık değerleri üzerine yapılan bir çalışmada da benzer bir durum rapor edilmiştir (Altındağ 2011). Elde edilen bulgulara göre diyet lifi ilavesinin de özellikle sertlik değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Bu artışın lifli yapının hamur dokusuna ve gluten ağlarına etkisi sonucu olduğu düşünülmektedir. Literatürde de benzer şekilde elma lifi ilave edilerek üretilmiş bisküvilerin sertlik

değerlerinde, artan elma lifi ilavesi ile artış rapor edilmiştir (Şeker 2005).

Çizelge 4. Renk ölçümü sonuçları

Analizler	Örnekler	0.gün	20.gün
L*	Kontrol	73.2±1.3 ^{CA*}	70.3±1.1 ^{CB}
	D5	63.5±1.3 ^{BA}	61.8±0.9 ^{BB}
	D10	51.9±1.1 ^{AA}	50.7±0.7 ^{AA}
a*	Kontrol	8.4±1.9 ^{CA}	9.2±0.9 ^{BA}
	D5	12.7±1.1 ^{BA}	11.1±1.4 ^{AA}
	D10	16.81±1.9 ^{AA}	17.3±1.3 ^{AA}
b*	Kontrol	34±1.2 ^{CA}	32.4±0.4 ^{BB}
	D5	39.4±1.5 ^{BA}	37.9±1.8 ^{AA}
	D10	45.6±1.8 ^{AA}	42.7.3±1.4 ^{AA}

(*)Bir analize ait; aynı satırdaki büyük harflerin ve aynı sütundaki küçük harflerin farklılığı, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir ($P<0.05$). (±değer: standart hata).

Kurabiyelerin renk ölçümü sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir. L* değerleri renklerde oluşan koyulaşma ile ilgilidir. Kurabiyelerin pişme sonrası renklerinde esmerleşme(koyulaşma) meydana gelmektedir. Bunun sebebinin, içerdikleri yüksek şeker miktarına bağlı olarak gerçekleşen karemelizasyon ve yapıdaki amino asitler ve şekerler arasında meydana gelen Maillard reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir (Alobo 2001) Dolayısıyla Maillard reaksiyonları, ekmek, kek, kurabiye, bisküvi gibi bir çok hububat ürününün lezzetine etkilidir. Bu çalışmada ayva kaynaklı diyet lifli katkı ilavesiyle L* parlaklık değerinin azalması, kurabiyelerin pişirilmesiyle beraber ayva kaynaklı bitkisel ilavenin de esmerleşmede etkili olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde diyet lifi ilavesiyle örneklerin +a* değerleri (kırmızılık) ve +b* değerleri (sarılık) de kontrol örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur. Literatürde de elma lifi ilaveli bisküvilerde benzer şekilde a* ve b* değerlerinde artış rapor edilmiştir (Şeker 2005).

Örneklerin duyu analizi sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir. Genel olarak skorlar incelendiğinde başlangıçta örnekler daha çok beğenilirken, depolama süreci sonunda tüm skorlarda düşme gözlemlenmiştir. Lif katkı kurabiyelerde pişme sonrası kontrol örneklerine nazaran L* değerlerindeki sonuçlar açısından daha fazla esmerleşme olmaktadır. Bu veri duyu analizlerinde renk kriteri ile beraber irdelendiğinde özellikle depolama süreci sonrasında bu esmerleşmenin

diyet lifi katkı örneklerde daha olumsuz yansıdığı ve skorların 3.45-3.61 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Kontrol örneklerinde ise bu değer 3.94 olarak daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 5. Duyusal analiz sonuçları

Analizler	Örnekler	0.gün	20.gün
Renk	Kontrol	4.17±0.3 ^{abA*}	3.94±0.1 ^{BA}
	D5	4.44±0.2 ^{BA}	3.61±0.1 ^{BB}
	D10	3.93±0.2 ^{AA}	3.45±0.2 ^{BB}
Gevreklik	Kontrol	4.26±0.4 ^{BA}	2.25±0.9 ^{BB}
	D5	4.29±0.2 ^{AA}	2.38±0.4 ^{BB}
	D10	4.21±0.5 ^{AA}	2.32±0.9 ^{BB}
Koku	Kontrol	3.23±0.3 ^{CA}	3.42±0.4 ^{BA}
	D5	4.31±0.3 ^{BA}	4.10±0.8 ^{AA}
	D10	4.42±0.1 ^{AA}	4.12±0.3 ^{AA}
Tat	Kontrol	4.23±0.2 ^{BA}	3.91±0.3 ^{AA}
	D5	4.37±0.2 ^{AA}	3.92±0.2 ^{AA}
	D10	4.66±0.2 ^{AA}	4.01±0.3 ^{BB}
Genel Beğeni	Kontrol	4.02±0.1 ^{BA}	3.46±0.4 ^{BB}
	D5	4.44±0.2 ^{AA}	3.55±0.2 ^{BB}
	D10	4.38±0.1 ^{AA}	3.50±0.3 ^{BB}

(*)Bir analize ait; aynı satırdaki büyük harflerin ve aynı sütundaki küçük harflerin farklılığı, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir ($P<0.05$). (±değer: standart hata).

Gevreklik açısından örneklerde başlangıç değerleri daha yüksek olmakla birlikte, depolama sonucu gevreklik değerlerinde muhtemel nem kaybına bağlı olarak anlamlı bir düşme tespit edilmiştir ($p<0.05$). Diyet lifli örnekler ile kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark tespit edilememiştir. Panelistler lif katkı örneklerde meyvemsi koku algıladıklarını belirtmiş ve bu da skorlarda kontrol örneklerine göre lifli örneklerin daha yüksek beğeni almalarına neden olmuştur. Literatürde farklı olarak buğday ve buğday kepeği, elma ve limondan elde edilen liflerle üretilmiş bisküvilerde benzer bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmadaki duyu analizi sonuçlarında lif miktarının artmasıyla bisküvinin duyu kalitesinin azaldığı görülmüştür (Uysal 2005). Bu çalışmaya göre ise başlangıçta tadı en beğenilen örnek ise yüksek lif katkı örnek olmuş, 4.66 skoruyla en yüksek beğeni almıştır. Burada üretim sonrası beğenilen meyvemsi kokuyla beraber tadın algılanmasının etkili olduğu düşünülmektedir. Genel beğeni skorları incelendiğinde tüm örnekler için genel beğeni depolama süreci sonunda düşmüştür. Başlangıç analizlerinde özellikle muhtemel renk kriterinin ve meyvemsi kokunun etkisiyle kısmen esmerleşmiş diyet lifi katkı

örnekler beğenilirken, depolama süreci sonunda meyvemsi kokunun da uzaklaşmasının da etkisiyle örneklerin genel beğeni skorları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmamıştır.

4. Sonuç

Gerçekleştirilen bu çalışmada, bitkisel kaynaklı bir atık olan ayva kabuklarının fonksiyonel özellikleri geliştirilmiş kurabiye üretiminde başarılı bir şekilde kullanılabilmesi ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre diyet lifi ilavesi kurabiyelerin temel kalite kriterlerinde olumsuz bir etkiye neden olmamış, özellikle duyu analizler açısından üretim sonrası kısmen algılanabilen meyvemsi aromaları sebebiyle daha çok tercih edilen ürün haline gelmişlerdir. Bu ve benzeri çalışmaların, biyoaktif bileşenler açısından zengin bitkisel atıkların değerlendirilerek fonksiyonel ürünlerin üretilmesine ve katma değeri yüksek ürünlere dönüşmesine ışık tutacağı düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

- AACC, 1990. Method No:32.07. American Association of Cereal Chemists, Approved Methods of AACC, St. Paul, MN, USA.
- AACC, 2002. Method No:44.19. American Association of Cereal Chemists, Approved Methods of AACC, St. Paul, MN, USA.
- Alobo, A. P., 2001, Effect of sesame seed flour on millet biscuit characteristics, *Plant Foods for Human Nutrition*, 56, 195-202.
- Altındağ, G., 2011. Karabuğday, mısır ve pirinç unundan üretilen kurabiyelerin bazı kalite özellikleri ve raf ömürlerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 137s.
- Avcioğlu, G, 2014. Buğday rüseyimli kurabiyelerin bazı kalitatif özelliklerinin ve raf ömrünün belirlenmesi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 168s.

- Bakht, R.S. Shah, B.L., Haleama S., Wei X. and , Jan M., 2020. Effects of prebiotic dietary fibers and probiotics on human health: With special focus on recent advancement in their encapsulated formulations. *Trends in Food Science & Technology*, **102**, 178-192.
- Dhingra, D., Michael, M., Rajput, H. and Patil, R.T., 2012. Dietary fibre in foods: areview. *Journal of Food Science and Technology*, **49(3)**, 255–266.
- Figuerola, F., Hurtado, A.M., Estevia, I. and Chiffelle, F., 2005. Fibre concentrations from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chemistry*, **91**, 375.
- Makki, E.C., Deehan, J., and Walter, F., 2018. The impact of dietary fiber on gut microbiota in host health and disease. *Cell Host & Microbe*, **23(6)**, 705-715.
- Michael, J.G. and Gleb, E.Y., 2019. Functional categorisation of dietary fibre in foods: Beyond 'soluble' vs 'insoluble'. *Trends in Food Science & Technology*, **86**, 563-568.
- Nassar, A.G., AbdEl-Hamied, A.A. and El-Naggar, E.A., 2008. Effect of citrus by-products flour incorporation on chemical, rheological and organoleptic characteristics of biscuits. *World Journal of Agricultural Sciences*, **4(5)**, 612-616.
- Pereira, A., Añibarro-Ortega, M., Kostić, M., Nogueira, A., Soković, M., Pinela, J. and Barros, L., 2023. Upcycling Quince Peel into Bioactive Ingredients and Fiber Concentrates through Multicomponent Extraction Processes. *Antioxidants*, **12**, 260.
- Ramirez-Santiago, C.L., Ramos-Solis, C., Lobato-Calleros, C., Peña-Valdivia, E.J., and Vernon-Carter J., 2010. Enrichment of stirred yogurt with soluble dietary fiber from *Pachyrhizus erosus* L. Urban: Effect on syneresis, microstructure and rheological properties. *Journal of Food Engineering*, **101 (3)**, 229-235.

Rogers, D.E., Hosenev, R.C., Lookhart, G.L., Curran S.P., Lin, W.D.A. and Sears, R.G., 1993. Milling and cookie baking quality of near-isogenic lines of wheat differing in kernel hardness. *Cereal Chemistry*, **70(2)**, 183-187.

Shuxin, Y, Bakht, R. S., Jing, L. , Hongshan, L., , Fuchao, Z., Fang, G. and Bin L., 2022. A critical review on interplay between dietary fibers and gut microbiota. *Trends in Food Science & Technology*, **124**, 237-249.

Smith, C.E. and Tucker, K.L., 2017. Health Benefits of Cereal Fibre: A Review of Clinical Trials, *Nutrition Research Reviews*, **24**, 118-131.

Şeker, İ.T, 2005. Kayısı ve elma besinsel liflerinin düşük yağ ve yüksek lif içeren bisküvi üretiminde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 199s.

Uysal, H, 2005. Farklı kaynaklardan elde edilen besinsel liflerinin bisküvi kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 101s.

Yakıcı, T, 2012. Farklı reçetelerle üretilen bisküvilerde aroma ve akrilamid oluşumu, Doktora Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 233s.

İyon Katkılı β -Trikalsiyum Fosfat Tozlarının Mikrodalga Destekli Sentez Tekniği ile Üretimi ve Antibakteriyellik Özelliklerinin İncelenmesi

Azade YELTEN COŞKUN^{1,2}, Yağmur GÖÇTÜ², Batur ERCAN²

¹ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34320 Avcılar, İstanbul.

² Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06800 Çankaya, Ankara.

Sorumlu yazar* e-posta: azade.yelten@iuc.edu.tr
yagmur.goctu@metu.edu.tr
baercan@metu.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6089-6257>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8312-3679>
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1657-1142>

Geliş Tarihi: 15 Şubat 2023 ; Kabul Tarihi: 27 Kasım 2023

Öz

β -trikalsiyum fosfat (β -TCP), ortopedi uygulamalarında sıklıkla kullanılmakta olan kalsiyum fosfat (CaP) esaslı biyoseramik malzemelerden biri olup biyoemilebilir karakterdedir ve implantasyon alanına bağlı olarak macun, kaplama, toz, granül vb. formlarda uygulanabilmektedir. β -TCP üretimi için genellikle tercih edilen yaş kimyasal yöntemlerde, üretim sürelerinin uzun ve çok adımlı olması ve proses parametrelerinin kontrol edilmesinde güçlükler yaşanması nedeniyle farklı sentez yollarının geliştirilmesi yönünde araştırmalar ağırlık kazanmıştır. Bu çalışmada, β -TCP tozları deneysel sürecin çok daha kısa ve pratik olması yönleriyle ön plana çıkan mikrodalga destekli sentez tekniği ile elde edilmiştir. Hazırlanan Ca ve P kaynak çözeltileri reaksiyona sokulduktan sonra mikrodalga ışımasına tabi tutulmuş, ışıma sonrası ürünün santrifüj edilmesiyle açığa çıkan yaş çökelti kurutulmuş ve nihai olarak 900°C'de ısıtım işlem görmesi sağlanmıştır. Böylelikle antibakteriyellik ve kemik gelişimini destekleme özellikleri sergilemesi beklenen Ce⁺³ ve SeO₃⁻² katkı β -TCP tozları üretilmiştir. Tozların karakterizasyonu kapsamında; X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile kimyasal faz analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ile mikroyapı ve elementel haritalama incelemeleri, vücut benzeri sıvı (Simulated Body Fluid, SBF) içerisinde 37°C'de 14 gün tutma suretiyle biyoaktivite davranışının belirlenmesi ve Staphylococcus aureus (S. aureus, ATCC 25923) kullanılarak yapılan bakteri etkileşim testleri doğrultusunda antibakteriyellik özelliklerinin tayin edilmesi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozlar, yüzeylerinde 1X SBF çözeltisinde 14 gün bekletilme sonucunda CaP esaslı birikintiler oluşturmuştur ve bu durum örneklerin biyoaktif karakterde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, iyon katkısına bağlı olarak bakteri koloni sayısında azalma tespit edilmesi de tozların antibakteriyellik özelliğine işaret etmektedir.

Anahtar kelimeler
 β -Trikalsiyum fosfat tozu;
Mikrodalga destekli sentez;
İyon katkılama;
Biyoaktivite davranışı;
Antibakteriyel özellikler

Investigation of Antibacterial Properties of Ion-Doped β -Tri-calcium Phosphate Powders Produced via Microwave-Assisted Synthesis Technique

Keywords
 β -Tri-calcium phosphate powders;
Microwave-assisted synthesis;
Ion-doping;
Bioactivity behavior;
Antibacterial properties

Abstract

CaP-based bioceramic materials are widely used in orthopedic applications. β -tri-calcium phosphate (β -TCP) is a bioresorbable member of the CaP-based compounds and can be implemented as putty, coating, powders, granules, etc. depending on the implantation area. β -TCP is usually produced with wet chemical synthesis systems. However, long synthesis durations, processes with multiple steps, and difficulties in controlling the process parameters yield the researches to develop novel production methods. Recently, the microwave-assisted synthesis technique has drawn attention due to its advantages such as being a shorter and more practical experimental procedure. In this study, β -TCP

powders were fabricated via the microwave-assisted synthesis method. Ca and P source solutions were prepared, and following their reaction microwave radiation was applied. The obtained product was centrifuged to separate the precipitate, and then this wet part was dried, and finally calcined at 900°C. In this way, Ce^{3+} and SeO_3^{-2} doped β -TCP powders, which may show antibacterial properties and induce bone regeneration were achieved. Chemical phase analysis with X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) observations to investigate the microstructure and elemental mapping, immersion in the Simulated Body Fluid (SBF) for 14 days at 37°C to determine the bioactivity behavior, and bacteria interaction studies by using *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923) to evaluate the antibacterial activity of the synthesized powders were done within characterization. Formation of the CaP-based precipitates on the surfaces of the powders depending on immersion in 1X SBF solution showed the bioactive character of the products. Moreover, a reduction in the number of bacterial colonies proved that the ion-doped powders exhibited antibacterial properties.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Kalsiyum fosfat (CaP) esaslı malzemeler, kemik, çene, yüz ve diş cerrahisinde kullanılan implantlarda ve kemik doku mühendisliği çalışmalarında yoğun olarak tercih edilmektedir. β -trikalsiyum fosfat (β -TCP, β - $Ca_3(PO_4)_2$) bileşiği de en sık kullanılan apatit ailesi üyelerinden biridir. CaP bileşiğinin vücut sıvısındaki çözünürlüğü (Ca/P) molar oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu oran, β -TCP için 1,5 olup malzemenin vücut sıvıları ile temas haline geçtiğinde daha hızlı emilim göstermesini sağlamaktadır. Nitekim β -TCP biyobozunur doku iskelesi uygulamaları için ideal bir biyoseramik malzeme olarak tanımlanmaktadır. β -TCP partikülleri vücut sıvıları ile çok hızlı tepki verme özelliğine sahip olduğu için hasarlı bölgede kemik doku gelişimini indükleyerek hastanın iyileşme sürecini kısaltmaktadır (Hench 1991, Hench 1998, Orvloskii vd. 2002, Ratner vd. 2004). β -TCP partikülleri, klinik uygulamalarda kemik içerisinde farklı sebeplerle oluşan boşluk ve çatlakları iyileştirebilmek için greft (dolgu malzemesi) olarak kullanılmakta olup yaş kimyasal çöktürme, sol-jel metodu, katı-hal reaksiyonları, hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir (Hench 1998, Kumta vd. 2005, Chaair vd. 2017, Yelten ve Yılmaz 2018, Bohner vd. 2020). Ancak bahsedilen yöntemler; uzun ve kompleks proses aşamaları, özellikle yaş metotlarda dikkate alınması gereken proses parametrelerinin çokluğu ve bu parametrelerin kontrolü noktasında karşılaşılan zorluklar, partikül boyutlarında heterojenlik ve aglomerasyon oluşma riski gibi üretimi kısıtlayıcı yönleri sahiptir. Öte taraftan mikrodalga destekli sentez yöntemi,

geleneksel metotların aksine daha kısa proses süreleri, saf, homojen ve mikron altı boyutlu partiküllerin üretimi, daha düşük enerji sarfiyatı ve üretim parametrelerinin daha rahat kontrol edilebilirliği gibi önemli avantajlar taşımaktadır (Sha vd. 2011, Nazir vd. 2013, Shavandi vd. 2015). Mikrodalga destekli sentez işlemi, CaP esaslı bileşiklerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılan geleneksel yaş kimyasal sentez proseslerine göre çok daha kısa süre içerisinde uniform partiküllerin elde edilmesine fırsat tanımaktadır. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile hedef reaksiyon sıcaklığına dakikalar içerisinde ulaşılarak reaksiyon tamamlanmakta olup ürün eldesi sağlanmaktadır. Söz konusu yöntemde ısı, mikrodalgaya maruz kalan malzemenin bünyesinde oluştuğu için malzemenin kendisi bir ısı kaynağı haline gelmektedir. Böylelikle, ısı tüm malzeme hacmine seri ve homojen bir şekilde ulaşmaktadır. Prosesin çok kısa bir zaman diliminde gerçekleşmesi sayesinde tane büyümesine ya da kabalaşmasına fırsat tanınmadan mikron altı boyutlu partiküllerin sentezlenmesi mümkün olmaktadır (Kalita ve Verma 2010, Sha vd. 2011, Shavandi vd. 2015, Zhou ve Bhaduri 2012, Sabu vd. 2019). Mikron altı boyutlu β -TCP partikülleri, implant operasyonu kapsamında enfeksiyon meydana gelme riskini en aza indirebilmek ve aynı zamanda kemik oluşumunu da hızlandırmak adına çeşitli elementler ile katkılandırılabilir. Seryum (Ce) içeren bileşiklerin bakteriyostatik özellikleri sayesinde implant uygulamalarında meydana gelebilecek olası enfeksiyonların önüne geçmesi beklenmektedir (Ciobanu vd. 2015, Gopi vd. 2014, Ciobanu vd. 2016). Selenyum (Se) ise vücutta kansere karşı

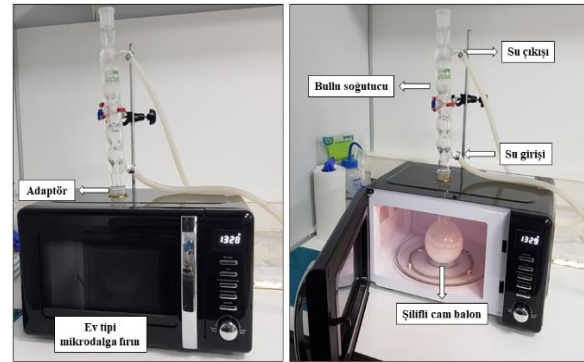
koruyucu, antioksidan ve antibakteriyel özellikler göstermekte olup çift yönlü bir biyolojik etki sunmaktadır. Hem kanser tedavisinde tümörün tekrar oluşumunu engelleme etkisi hem de antibakteriyel olması sebebiyle (Wei vd. 2017, Sun vd. 2017, Uskokovic vd. 2017) Se katkısına yönelik araştırmalar son zamanlarda artarak devam etmektedir. Bu çalışmada, mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak seryum (Ce^{+3}) ve selenit (SeO_3^{-2}) iyonları ile katkılandırılmış mikron altı boyutlu β -TCP partikülleri üretilmiştir. Antibakteriyel özellikler kazandırması sebebiyle söz konusu iyonlar ile katkılandırılan β -TCP partiküllerine kimyasal faz ve mikroyapı analizlerinin yanısıra *in vitro* (vücut dışı) biyoaktivite ve bakteri etkileşim testleri de yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

β -TCP (β - $Ca_3(PO_4)_2$) tozu üretimi mikrodalga destekli sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ev tipi bir mikrodalga fırın modifiye edilmiştir. Mikrodalga fırının üst kısmında bir delik açılarak reaksiyon sırasında kaybedilen suyun geri akışı (refluxing) için bullu soğutucu kullanılmış olup mikrodalga fırın, çalışma süresi boyunca su sirkülasyonu ile desteklenmiştir. Kalsiyum (Ca) kaynağı kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Sigma-Aldrich, ACS Reagent, 99%) ve fosfor (P) kaynağı ise diamonyum hidrojen fosfat ($(NH_4)_2HPO_4$, Sigma-Aldrich, ACS Reagent, $\geq 98\%$) çözeltileridir. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile β -TCP tozu üretimi için kullanılan deney düzeneğine ait fotoğraf Şekil 1'de yer almaktadır. Deneyin ilk etabında, Ca ve P kaynağı çözeltilerinden oluşan karışım, β -TCP fazının sitokiyometrisi ile uyumlu olarak (Ca/P) molar oranı 1,5 olacak şekilde hazırlanmıştır. Uygun miktarda sulu amonyak (Isolab, NH_4OH , 25%) ilavesi yapılarak karışımın pH değerinin 8 seviyesinde tutulması sağlanmıştır. Katkılama işlemi Ce^{+3} iyonlarının (molce %1) Ca^{+2} ve selenit (SeO_3^{-2}) iyonlarının (molce %1) ise fosfat (PO_4^{-3}) iyonlarıyla yer değiştirmesi doğrultusunda gerçekleştirilmektedir (Gopi vd. 2014, Wang vd. 2012). Bunun için Ce^{+3} kaynağı olan seryum (III) nitrat heksahidrat ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich, 99%

trace metals basis) Ca kaynağı çözeltilisine; (SeO_3^{-2}) kaynağı olan sodyum selenit ($Na_2(SeO_3)$, Sigma, 99%) ise P kaynağı çözeltilisine ilave edilmektedir. Böylelikle çözeltili konsantrasyonları; (Ca+Ce)/P ve Ca/(P+Se) molar oranı yine β -TCP fazının sitokiyometrisi ile uyumlu olarak 1,5'i koruyacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltili karışımı mikrodalga fırına alınmış ve 5 dakika 800 W mikrodalga gücü uygulanmıştır. Klasik yaş kimyasal çöktürme prosesleri *çekirdeklenme-agregatlaşma-aglomerasyon-büyüme* mekanizmasına dayanmaktadır (Mostafa 2005).

Bu bakımdan her ne kadar çöktürme prosesi sıcaklık etkisi altında gerçekleştirilebilir olsa da reaksiyon ve olgunlaştırma süreleri difüzyon sürecinden ötürü çok uzun olabilmekte ve aglomerasyon, anormal tane büyümesi gibi durumlara yol açabilmektedir (Yelten ve Yılmaz, 2018, Gungor Koc ve Ahmed, 2019, Samanta vd. 2019). Partiküler yapıdaki bir malzemeye absorbe olan mikrodalga enerjisi ise malzeme sıcaklığını çok kısa bir zaman diliminde yükseltmektedir. Isının malzemenin tüm hacmine hızlıca yayılması sayesinde partikül sentezi de oldukça seri bir şekilde gerçekleşmektedir (Kalita ve Verma 2010, Pasand vd. 2012, Hassan vd. 2016).



Şekil 1. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile β -TCP tozu üretimi için kullanılan deney düzeneği.

Bu bağlamda, ev tipi mikrodalga fırın, uygulayabileceği maksimum güçte (800 W) ve daha evvel yapılmış ön denemeler doğrultusunda belirlenen en kısa süre (5 dakika) çalıştırılarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga destekli sentez sonrasında reaksiyonun gerçekleştirildiği cam balon fırın dışına alınmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Santrifüj ile katı/sıvı kısım ayırma ve vorteks uygulayarak saf su ile yıkama adımlarından sonra elde edilen macun kıvamındaki ıslak ürün, etüvde 70-80°C'de kurutulmuştur. Kristalin β -TCP fazının elde edilebilmesi için ham durumdaki malzeme, havan ve tokmak yardımıyla manuel olarak öğütüldükten sonra 900°C'de 1 saat kalsine edilmiştir. Çalışmanın hedefinde mikrodalga destekli sentez tekniği ile mümkün olan en kısa sürede küçük ve uniform β -TCP partiküllerini üretebilmek yer almaktadır. Dolayısıyla kalsinasyon prosesinin neden olabileceği tane büyümesi/kabalaşması ve sinterlemenin başlaması gibi durumların önüne geçebilmek için kristalin β -TCP'nin tek faz olarak eldesine imkân tanıyan düşük kalsinasyon sıcaklığı ve kısa kalsinasyon süresi parametreleri ile çalışılmıştır (Oliveira vd. 2009, Othman vd. 2017, Simsek ve Avcı 2019, Bohner vd. 2020).

Isıl işlem neticesinde açığa çıkan kristalin yapıdaki toz örneklerin faz içeriğini tayin edebilmek için 10-70° difraksiyon açısı aralığında ve 2°/dk çekim hızı koşulunda X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede mikrodalga destekli sentez prosesi sonucunda oluşan CaP esaslı bileşikler tespit edilmiştir. Üretilmiş olan toz örneklerin mikroyapı ve elementel haritalama analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılmıştır. Toz örneklerin yüzeyi analiz öncesinde ince bir altın tabakası ile kaplanarak iletkenlik sağlanmıştır.

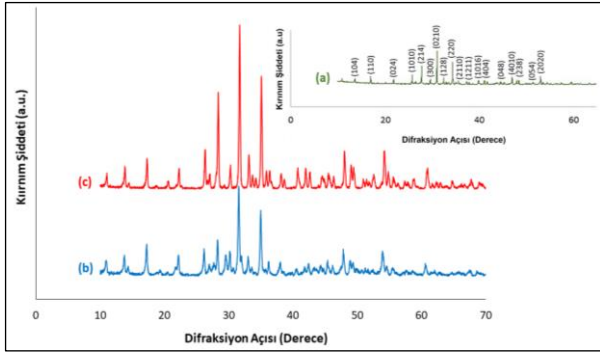
Tozların *in vitro* biyoaktivite davranışını belirleyebilmek için Prof. Tadashi Kokubo'nun (Kokubo ve Takadama 2006) protokolüne bağlı kalınarak vücut benzeri sıvı (Simulated Body Fluid, SBF) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltinin pH değeri 7,4 olup vücut sıvıları ile uyumludur. Toz örnekler SBF çözeltisinde vücut sıcaklığı olan 37°C'de 14 gün bekletilmiştir (Baino ve Yamaguchi 2020, Tabak 2023). Örneklerin SBF çözeltisindeki davranışı literatürde genellikle 7-14-21 gün zarfında değerlendirilmekte olup çalışma bağlamında ilk 14

günde malzeme yüzeyinde biriken CaP esaslı yapılar SEM ile incelenmiştir (Rattanachan vd. 2018, Alshemary vd. 2022). Dış atmosfer ile teması önlemek için kapakları kapalı şekilde 15 ml'lik tüplere konulan toz örneklerin içerisinde bekletildiği SBF çözeltileri periyodik olarak değiştirilmiş olup örneklerin yüzeylerinde apatit tabakası birikme durumu da yine SEM ile gözlemlenmiştir.

Tozların antibakteriyellik özelliği hakkında fikir edinebilmek için *Staphylococcus aureus* (S. aureus, ATCC 25923) kullanılarak bakteri etkileşim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Zira S. aureus, cerrahi alan enfeksiyonlarına (surgical site infections, SSIs) neden olan en yaygın bakteridir. Klinik ortamda en sık karşılaşılan bakteri olan S. aureus ortopedik ekipman enfeksiyonlarının ve enfeksiyona bağlı primer cerrahide başarısızlığın en önemli sebebidir (Saadatian-Elahi vd. 2008, Chen vd. 2013, Hardstock vd. 2020). Bu kapsamda, katkısız ve iyon katkılı β -TCP partiküllerinin S. aureus kolonileri üzerindeki etkisi agarlı besiyerleri üzerinde koloni sayımı yapmak suretiyle değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

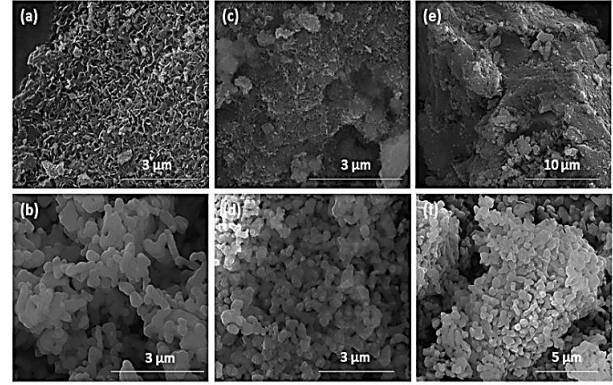
Şekil 2(a)'da verilen XRD sonuç grafiğine bakıldığında katkısız örnek için yalnızca β -TCP fazına (Whitlockite, syn. JCPDS Card No: 09-0169) ait pikler görülmektedir (Ebrahimi vd. 2012). Söz konusu fazın piklerine karşılık gelen Miller indislemeleri de grafik üzerinde yapılmıştır. Katkısız örnekte herhangi bir ikincil faz bulunmamaktadır. Yeniden üretimler gerçekleştirilerek ürün eldesinin tekrar edilebilirliği test edilmiş ve parametre optimizasyonunun uygunluğu doğrultusunda her denemede β -TCP'nin ana faz olduğu toz ürünlerin üretimi sağlanmıştır. İyon katkılı örneklerin yine Şekil 2'de yer alan XRD sonuç grafiğinde ise her iki örnek için de hakim faz β -TCP'dir. Ce^{+3} iyonu ile katkılanırılmış örnek (2b) kalsiyum seryum fosfat (Ca-Ce-(PO_4), #01-087-1161, #00-057-0028) kimyasal faz yapısında olmakla birlikte Ce(PO_4) (#01-084-0247) gibi yan fazların da varlığı belirlenmiştir. SeO_3^{-2} katkılı örnek (2c) için de yine β -TCP fazının karakteristik pikleri tespit edilmiştir.



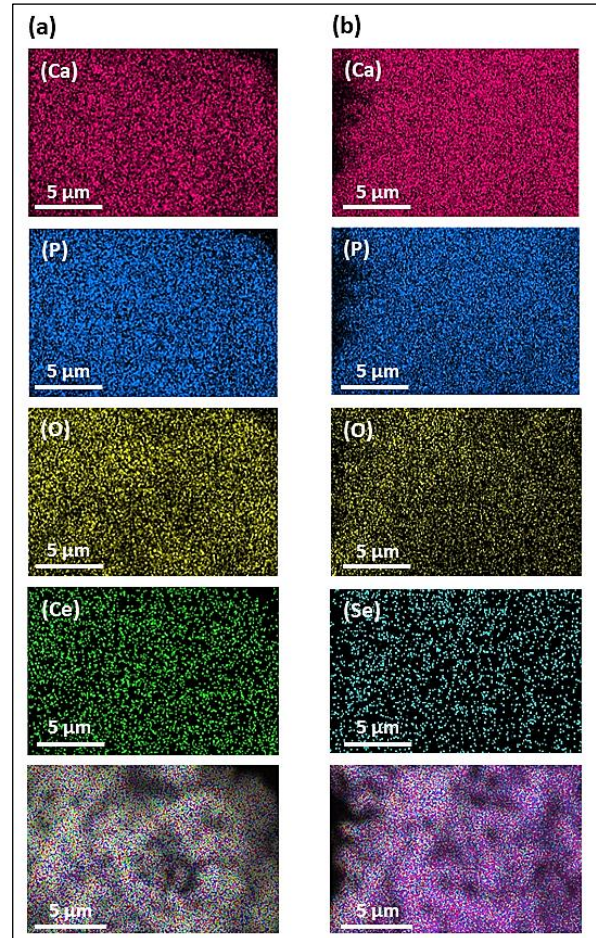
Şekil 2. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen (a) katkısız, (b) Ce^{+3} katkılı ve (c) SeO_3^{-2} katkılı β -TCP tozlarına ait XRD analizi sonucu.

Mikrodalga destekli sentez ile üretilen katkısız ve iyon katkılı β -TCP tozlarına ait SEM (FEI Nova Nano 430) görüntüleri Şekil 3'te yer almaktadır. Görüntülerde örneklerin hem ham yani ısıl işlem görmemiş, hem de 900°C 'de kalsine edilmiş mikroyapı özellikleri dikkat çekmektedir. Katkısız ham β -TCP tozlarının plaka ya da pul olarak tanımlanabilecek bir partikül şekline sahip olduğu görülmektedir. 900°C 'de 1 saat süresince gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında olgunlaşmaya (kristallenme) bağlı olarak partiküllerin küresele yakın bir morfoloji kazandığı gözlemlenmektedir. Katkısız β -TCP tozlarına benzer şekilde Ce^{+3} ve SeO_3^{-2} katkılı örneklerde de ham tozlar ile kalsine olan tozlar partikül şekli, boyutu ve topaklanma durumu bakımından birbirinden belirgin bir şekilde ayrılmaktadır. Ham tozların partikül şekli plaka ya da pul olarak tanımlanabilirken kalsine tozların partikül şekli ise küresele yakındır. Katkılı β -TCP tozlarında katkı elementinin (Ce ve Se) dağılımını inceleyebilmek için SEM-EDS (Hitachi SU3500-Oxford Instruments x-act) analizi kullanılarak elementel haritalama yapılmıştır ve sonuçları Şekil 4'te sunulmuştur. EDS haritalaması katkı iyonlarının β -TCP yapısında homojen şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır (Abdulaah vd. 2023, Tao vd. 2023). Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen katkısız, Ce^{+3} katkılı ve SeO_3^{-2} katkılı β -TCP tozlarının SBF çözeltisi içerisinde 37°C 'de 14 gün bekletilme sonrasında yüzeyleri üzerinde zamana bağlı olarak biriken çökeltilerin SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Gözlemlere göre katkısız ve iyon katkılı örnek gruplarının her birinde CaP esaslı çökelti biriktirme

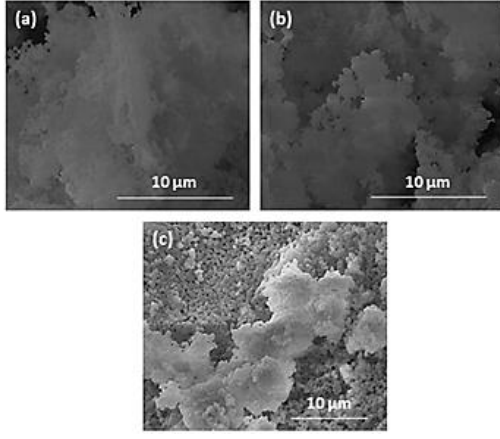
eğilimi yakın seviyelerdedir. Aglomere tabakalar şeklinde biriken bu yapıların toz yüzeyini kaplamış olduğu görülmektedir ki bu durum, örneklerin biyoaktif karakterine işaret etmektedir.



Şekil 3. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen (a,b) katkısız β -TCP tozlarına, (c,d) Ce^{+3} katkılı ve (e,f) SeO_3^{-2} katkılı tozlara ait SEM görüntüleri. (a, c, e: ham tozlar; b, d, f: kalsine tozlar)

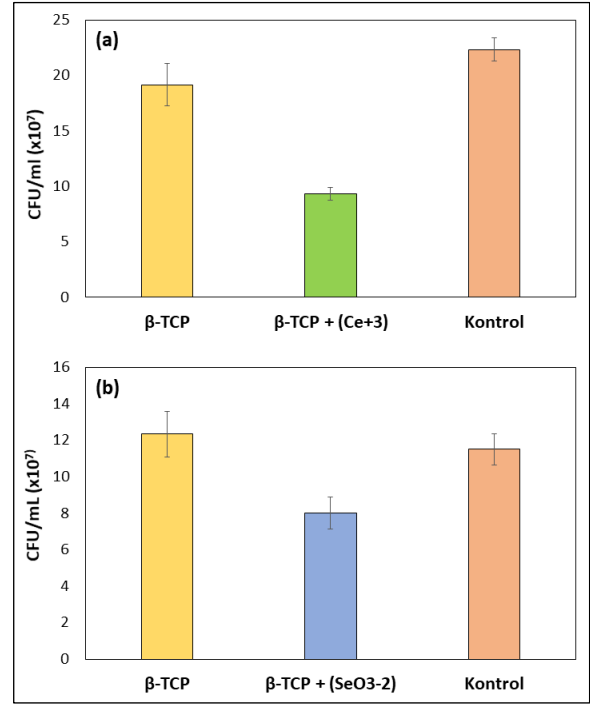


Şekil 4. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen (a) Ce^{+3} katkılı ve (b) SeO_3^{-2} katkılı β -TCP tozlarına ait SEM-EDS elementel haritalama analizi.



Şekil 5. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen (a) katkısız, (b) Ce^{+3} katkılı ve (c) SeO_3^{-2} katkılı β -TCP tozlarının SBF çözeltisi içerisinde $37^\circ C$ 'de 14 gün bekletilmesi sonrasında yüzeyleri üzerinde zamana bağlı olarak biriken çökeltiler.

Bakteri etkileşim test sonuçları (Şekil 6) ise Ce^{+3} katkılı ve SeO_3^{-2} katkılı tozların antibakteriyel özellik gösterdiğini doğrulamaktadır. Zira mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen Ce^{+3} katkılı ve SeO_3^{-2} katkılı tozların koloni sayıları katkısız β -TCP tozlarının koloni sayılarına göre çok daha düşüktür. Ce^{+3} katkılı örnekler bakteri gelişimini neredeyse yarı yarıya azaltmışken, SeO_3^{-2} katkılı numuneler daha az bir etki göstermiştir. Dolayısıyla Ce katkısının koloni oluşumunu azaltma noktasında daha etkili olduğu açıkça fark edilmektedir. Bu noktada katkı iyonlarının β -TCP'deki iyonlar ile yapısal benzerliğe sahip olma/olmama durumu, farklı katkı iyonlarının farklı antibakteriyel etki mekanizmaları göstermesi ve malzemenin emilim kinetiği üzerindeki davranışları gibi faktörler etkili olmaktadır (Albulescu vd. 2019, Maqbool vd. 2021, Kamphof vd. 2023). Örneklerin antibakteriyellik özellikleri, katkı iyonlarını birbirleri ile kıyaslamaktan ziyade katkılama yapılmış β -TCP örneğini kendi test grubundaki kontrol örneği ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Kontrol numuneleri, bakterinin besi yeri içerisinde katkısız β -TCP veya antibakteriyel ajan katkılı β -TCP tozu olmadan büyüdüğü örneklerdir (Duan vd. 2021, Stipnice vd. 2022). Kontrol numuneleri ile kıyaslandığı zaman katkısız β -TCP örneklerinin herhangi bir antibakteriyel ajan içermediği halde de kontrol grubuna göre benzer ya da daha iyi bir antibakteriyellik davranışı gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6. Mikrodalga destekli sentez tekniği ile üretilen katkısız β -TCP, (a) Ce^{+3} katkılı ve (b) SeO_3^{-2} katkılı tozların koloni sayıları. (0,01 g/ml konsantrasyon) (CFU: colony forming unit)

4. Tartışma ve Sonuç

Biyoemilebilir bir malzeme olan β -TCP, antibakteriyel özellikler sergilemesi hedeflenerek Ce^{+3} ve SeO_3^{-2} iyonları ile katkılanmıştır. Katkılı β -TCP partiküllerinin üretimi için proses parametre kontrolü daha pratik bir metot olan mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılmıştır.

Mikrodalga destekli sentez prosesi diğer geleneksel yaş kimyasal üretim metotlarına nazaran daha az aşamalı olma, mikron altı boyutlu ve uniform partikül elde etme gibi avantajlarıyla ilgi çekmektedir.

Çalışma kapsamında, katkısız, Ce^{+3} katkılı ve SeO_3^{-2} katkılı β -TCP partikülleri mikrodalga destekli sentez tekniği kullanılarak dakikalar içerisinde üretilmiştir.

XRD sonuçları katkısız ve iyon katkılı toz örneklerdeki ana fazın β -TCP (Whitlockite) olduğunu göstermiştir.

Mikroyapı analizlerinden kalsine β -TCP partiküllerinin küresele yakın bir şekle sahip olduğu görülmüştür.

EDS elementel haritalama analizleri doğrultusunda

katkı iyonlarının β -TCP yapısında homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir.

Katkısız ve iyon katkılı örnek gruplarının her biri, biyoaktif karakterleri doğrultusunda vücut benzeri sıvı içerisinde 14 gün bekletmeye bağlı olarak CaP esaslı çökelti biriktirme eğilimi sergilemiştir.

S. aureus kullanılarak gerçekleştirilen bakteri etkileşim çalışmaları sonucunda Ce^{+3} katkılı ve SeO_3^{-2} katkılı örneklerin katkısız β -TCP'ye göre daha düşük koloni sayılarına sahip olması iyon katkılı numunelerin antibakteriyel özelliklerine işaret etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2021-34751. SEM-EDS elementel haritalama analizi için verdiği destekten ötürü Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi Alüminyum Test, Eğitim ve Araştırma Merkezi'ne (FSMVÜ ALUTEAM) de teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Abdulaah, H.A., Al-Ghaban, A.M., Anaee, R.A., Khadom, A.A. ve Kadhim, M.M., 2023. Cerium-tricalcium phosphate coating for 316L stainless steel in simulated human fluid: Experimental, biological, theoretical, and electrochemical investigations, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, **13(1)**, 115-126.

Albulescu, R., Popa, A.-C., Enciu, A.-M., Albulescu, L., Dudau, M., Popescu, I.D., Mihai, S., Codrici, E., Pop, S., Lupu, A.-R., Stan, G.E., Manda, G. ve Tanase, C., 2019. Comprehensive *In Vitro* Testing of Calcium Phosphate-Based Bioceramics with Orthopedic and Dentistry Applications, *Materials*, **12**, 3704.

Alshemary, A.Z., Muhammed, Y., Salman, N.A., Hussain, R., Motameni, A., Gurubuz, R., Alkaabi, M.H.H. ve Abdolahi, A., 2022. In vitro degradation and bioactivity of antibacterial chromium doped β -tricalcium phosphate bioceramics, *Ceramics-Silikáty*, **66(3)**, 347-353.

Baino, F. ve Yamaguchi, S., 2020. The use of simulated body fluid (SBF) for assessing materials bioactivity in the context of tissue engineering: Review and challenges, *Biomimetics*, **5**, 57.

Bohner, M., Le Gars Santoni, B. ve Döbelin, N., 2020. β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties, *Acta Biomaterialia*, **113**, 23-41.

Chaaier, H., Labjar, H. ve Britel, O., 2017. Synthesis of β -tricalcium phosphate, *Morphologie*, **101**, 120-124.

Chen, A.F., Wessel, C.B. ve Rao, N., 2013. Staphylococcus aureus screening and decolonization in orthopaedic surgery and reduction of surgical site infections, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **471**, 2383-2399.

Ciobanu, G., Bargan, A.M. ve Luca, C., 2015. New cerium (IV)-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Preparation and characterization, *Ceramics International*, **41**, 12192-12201.

Ciobanu, C.S., Popa, C.L., Predoi ve D., 2016. Cerium-doped hydroxyapatite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **81(4)**, 433-446.

De Oliveira, D.M.P, Prants, W.T., Camargo, N.H.A. ve Gemelli, E., 2009. Synthesis and characterization of powders calcium phosphate for biomedical applications, *Seventh International Latin American Conference on Powder Technology*, November 08-10, Atibaia, SP, Brazil, 1021-1026.

Duan, M., Ma, S., Song, C., Li, J. ve Qian, M., 2021. Three-dimensional printing of a β -tricalcium phosphate scaffold with dual bioactivities for bone repair, *Ceramics International*, **47(4)**, 4775-4782.

Ebrahimi, M., Monmaturapoj, N., Suttapreyasri, S. ve Pripatnanont, P., 2012. The fabricated Collagen-based nano-hydroxyapatite / β -tricalcium phosphate scaffolds, *Advanced Materials Research*, **506**, 57-60.

Gopi, D., Ramya, S., Rajeswari, D., Karthikeyan, P. ve Kavithad, L., 2014. Strontium, cerium co-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Synthesis, characterization, antibacterial activity towards prokaryotic strains and *in vitro* studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **451**, 172-180.

Gungor Koc, S. ve Ahmed, R.W., 2019. Fabrication and characterization of nano-TCP doped with various ions for bone implant applications, *Journal of the Institute of Science and Technology*, **9(4)**, 2181-2189.

Hardtstock, F., Heinrich, K., Wilke, T., Mueller, S. ve Yu, H., 2020. Burden of Staphylococcus aureus infections

- after orthopedic surgery in Germany, *BMC Infectious Diseases*, **20**, 233.
- Hassan, M.N., Mahmoud, M.M., El-Fattah, A.A. ve Kandil, S., 2016. Microwave-assisted preparation of Nano-hydroxyapatite for bone substitutes, *Ceramics International*, **42(3)**, 3725-3744.
- Hench, L.L., 1991. Bioceramics: from concept to clinic, *Journal of the American Ceramic Society*, **74(7)**, 1487-1510.
- Hench, L.L., 1998. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **81(7)**, 1705-1728.
- Kalita, S.J. ve Verma, S., 2010. Nanocrystalline hydroxyapatite bioceramic using microwave radiation: Synthesis and characterization, *Materials Science and Engineering: C*, **30**, 295-303.
- Kamphof, R., Lima, R.N.O., Schoones, J.W., Arts, J.J., Nelissen, R.G.H.H., Cama, G. ve Pijls, B.G.C.W., 2023. Antimicrobial activity of ion-substituted calcium phosphates: A systematic review, *Heliyon*, **9**, e16568.
- Kokubo, T. ve Takadama H., 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*, **27(15)**, 2907-2915.
- Kumta, P.N., Sfeir, C., Lee, D.H., Olton, D. ve Choi, D., 2005. Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization. *Acta Biomaterialia*, **1**, 65-83.
- Maqbool, M., Nawaz, Q., Rehman, M.A.U., Cresswell, M., Jackson, P., Hurle, K., Detsch, R., Goldmann, W.H., Shah, A.T. ve Boccaccini, A.R., 2021. Synthesis, characterization, antibacterial properties, and *in vitro* studies of selenium and strontium co-substituted hydroxyapatite, *International Journal of Molecular Sciences*, **22**, 4246.
- Mostafa, N.Y., 2005. Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes, *Materials Chemistry and Physics*, **94(2-3)**, 333-341.
- Nazir, R., Khana, A.S., Ahmed, A., Ur-Rehman, A., Chaudhry, A.A., Ur Rehman, I. ve Wong, F.S.L., 2013. Synthesis and in-vitro cytotoxicity analysis of microwave irradiated nano-apatites. *Ceramics International*, **39(4)**, 4339-4347.
- Orlovskii, V.P., Komlev, V.S. ve Barinov, S.M., 2002. Hydroxyapatite ve hydroxyapatite-based ceramics, *Inorganic Materials*, **38(10)**, 973-984.
- Othman, R., Mustafa, Z., Kien, P.T., Ishak, N.F., Shaaban, A. ve Mohd Noor, A.F., 2017. Parameters affecting the synthesis of β -tricalcium phosphate powder using a wet precipitation method, *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, **11(4)**, 3197-3205.
- Pasand, E.G., Nemati, A., Solati-Hashjin, M., Arzani, K. ve Farzadi, A., 2012. Microwave assisted synthesis & properties of nano HA-TCP biphasic calcium phosphate, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **19(5)**, 441-445.
- Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. ve Lemons, J.E., 2004. Biomaterials science: a multidisciplinary endeavor, Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. ve Lemons, J.E. (Eds.), *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, second ed., Elsevier Academic Press, New York-London, 1-9.
- Rattanachan, S.T., Suksaweang, S., Jiang, T.-X., WidELITZ, R.B., Chuong, C.-M. ve Srakaew, N. La-ong, 2018. Self-setting calcium phosphate enhanced with osteoconduction and bioactivity for bone cement, *Chiang Mai Journal of Science*, **45(5)**, 2132-2139.
- Saadatian-Elahi, M., Teysou, R. ve Vanhems, P., 2008. Staphylococcus aureus, the major pathogen in orthopaedic and cardiac surgical site infections: A literature review, *International Journal of Surgery*, **6(3)**, 238-245.
- Sabu, U., Logesh, G., Rashad, M., Joy, A. ve Balasubramanian, M., 2019. Microwave assisted synthesis of biomorphic hydroxyapatite, *Ceramics International*, **45**, 6718-6722.
- Samanta, S.K., Chanda, A. ve Nandi, S.K., 2019. Physical and mechanical characterization of crystalline pure β -tri calcium phosphate & its dopants as bone substitutes, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **577**, 012138.
- Sha, L., Liu, Yuyan, Zhang, Qing, Hu, Min ve Jiang, Y., 2011. Microwave-assisted co-precipitation synthesis of high purity β -tricalcium phosphate crystalline powders, *Materials Chemistry and Physics*, **129**, 1138-1141.
- Shavandi, A., El-Din A. Bekhit, A., Ali, A., Sun, Z. ve Ratnayake, J.T., 2015. Microwave-assisted synthesis of high purity β -tricalcium phosphate crystalline powder from the waste of Green mussel shells (*Perna canaliculus*), *Powder Technology*, **273**, 33-39.

- Simsek, Y.E. ve Avcı, S., 2019. Synthesis and characterization of hydroxyapatite produced by microwave assisted precipitation technique, *Acta Physica Polonica A*, **135(5)**, 974-976.
- Stipniece, L., Skadins, I. ve Mosina, M., 2022. Silver-and/or titanium-doped β -tricalcium phosphate bioceramic with antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, *Ceramics International*, **48(7)**, 10195-10201.
- Sun, J., Zheng, X., Li, D. Fan, H., Song, Z., Ma, H., Hua, X. ve Hui, J., 2017. Monodisperse selenium-substituted hydroxyapatite: Controllable synthesis and biocompatibility, *Materials Science and Engineering: C*, **73**, 596-602.
- Tabak, Y., 2023. Biyomimetik bir yaklaşım ile β -TCP/kitosan için EPD kaplama, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, **13(2)**, 347-362.
- Tao, Z.-S., Li, T.-L. ve Wei, S., 2023. Co-modified 3D printed β -tricalcium phosphate with magnesium and selenium promotes bone defect regeneration in ovariectomized rat, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **34**, 7.
- Uskoković, V., Iyer, M.A. ve Wu V.M., 2017. One ion to rule them all: combined antibacterial, osteoinductive and anticancer properties of selenite-incorporated hydroxyapatite, *Journal of Materials Chemistry. B, Materials for Biology and Medicine*, **5(7)**, 1430-1445.
- Wang, Y., Ma, J., Zhou, L., Chen, J., Liu, Y., Qiu, Z. ve Zhang, S., 2012. Dual functional selenium-substituted hydroxyapatite, *Interface Focus*, **2**, 378-386.
- Wei, L., Pang, D., He, L. ve Deng, C., 2017. Crystal structure analysis of selenium-doped hydroxyapatite samples and their thermal stability, *Ceramics International*, **43**, 16141-16148.
- Yelten, A. ve Yılmaz S., 2018. Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders, *Ceramics International*, **44(8)**, 9703-9710.

Silika Aerojelin Hidrofobik Polistiren Nanoliflerin Termal Özellikleri Üzerine Etkisi

Refik ARAT¹

¹ İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.

e-posta: refik.arat@istanbul.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-5330-1478>

Geliş Tarihi: 28 Şubat 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Öz

Bu çalışmada, tetraetilen ortosilikat (TEOS) öncülünden sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen silika aerojelleri (SA) içeren, elektroğirme yöntemiyle üretilmiş hidrofobik polistiren (PS) bazlı nanoliflerin yapısal, morfolojik, ıslanabilirlik ve termal özellikleri sırasıyla FTIR, SEM, su temas açısı, DSC ve TGA analizleriyle incelenmiştir. FTIR analizi, SA'nın fiziksel bağlarla PS matrise dağıldığını, polimerin moleküler yapısını değiştirmedini göstermiştir. SEM görüntülerinde SA miktarının artmasıyla birlikte nanolif çaplarında azalma, buna karşın topak oluşumunda ve yüzey pürüzlülüğünde artış görülmüştür. Ayrıca, yapısındaki Si-OH grupları nedeniyle artan SA miktarına bağlı olarak hidrofobik PS nanoliflerin su temas açılarında azalma meydana gelmiştir. Termal özelliklere bakıldığında, SA miktarının artmasıyla beraber PS bazlı nanoliflerin camsı geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelmiştir. Bu durum SA'ların plastikleştirici gibi davranarak polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi arttırmasından ve zincir hareketlerini kolaylaştırmasından kaynaklanmıştır. Diğer taraftan SA miktarı arttıkça nanoliflerin termal dayanımları artmış, maksimum bozunma sıcaklıkları 33°C ötelenmiştir. Sonuçta SA katkısı, PS bazlı nanoliflerin hidrofobik özelliğini düşürse de plastikleştirici etkisiyle PS'nin işlenebilir sıcaklığını azaltmış, termal kararlılığını arttırmış ve daha geniş yüzey alanına sahip daha ince nanoliflerin eldesine imkan vermiştir.

Anahtar kelimeler

Polistiren; Silika
Aerojel; Elektroğirme;
Nanolif

Effect of Silica Aerogel on Thermal Properties of Hydrophobic Polystyrene Nanofibers

Abstract

In this study, the structural, morphological, wettability and thermal properties of hydrophobic polystyrene (PS) based electrospun nanofibers, which contains the silica aerogels (SA) synthesized from tetraethylene orthosilicate (TEOS) precursor by sol-gel reaction, were investigated by FTIR, SEM, water contact angle, DSC and TGA analyzes, respectively. FTIR analysis showed that the SA dispersed into the PS matrix by physical bonds and did not change the molecular structure of the polymer. The SEM images displayed that the nanofiber diameters decreased with increasing SA amount, while agglomeration and surface roughness increased. In addition, the water contact angle of the hydrophobic PS nanofibers decreased due to the increased amount of SA containing the Si-OH groups in its structure. Considering the thermal properties, the glass transition temperature of PS based nanofibers decreased with the increase of SA amount. This is due to the fact that the SA act as plasticizers, increasing the free volume between polymer chains and facilitating the chain movements. On the other hand, as the amount of SA increased, the thermal stability of the nanofibers increased, and the maximum decomposition temperature was shifted by 33°C. As a result, the SA additives facilitated the processability of the PS matrix thanks to their plasticizing effect, and increased the thermal stability of the nanofibers. Even though the additives reduced the hydrophobic properties of the nanofibers, provided the formation of thinner fibers with larger surface areas.

Keywords

Polystyrene; Silica
Aerogel;
Electrospinning;
Nanofiber

1. Giriş

Bir kaza sonucu veya doğrudan okyanuslara/denizlere karışan petrol türevleri, çevresel sorunlara neden olduğu kadar okyanus canlılıklarına ve dolaylı olarak insan sağlığına karşı ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Peterson vd. 2003, Allan vd. 2012). Bunun yanında gerekli arıtma yapılmadan çevreye bırakılan endüstriyel ve evsel atık suları, temiz su kaynakları için ayrı bir tehdit unsurudur (Kujawinski vd. 2011, Bidgoli vd. 2019). Yağlı atık suların arıtılmasında fiziksel absorpsiyon, kimyasal reaktiflerin kullanımı, biyolojik arıtma, elektrokimyasal yöntemler, hibrit teknolojiler vb. geleneksel yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Du vd. 2019, Liu vd. 2020). Hidrofobik emici membranlar, basit ve çevreye ikincil kirlilik riski oluşturmaması nedeniyle fiziksel absorpsiyon yönteminde en çok tercih edilen malzemelerdendir (Ye vd. 2021, Kang vd. 2021). Poliakrilonitril (PAN), poliviniliden florür (PVDF), poliimid (PI), poliüretan (PU), polisülfon (PSF) ve polistiren (PS) gibi çeşitli polimer türleri atık suların arıtılmasında membran malzemeleri olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Saleh vd. 2016, Gao vd. 2016, Ma vd. 2017, Zhang vd. 2017, Modi vd. 2019, Moatmed vd. 2019).

Polimer membranların performansını artırmak amacıyla kimyasal modifikasyon, yüzey işleme veya nanopartikül (NP) ilavesi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Cao vd. 2013, Wang vd. 2015, Esfahani vd. 2019). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, silika NP, ZnO NP ve manyetik NP gibi nanokatkıların polimerik matriste karıştırılmasıyla elde edilen nanokompozit membranların gözenekliliğinde, geçirgenliğinde ve ayırma verimliliğinde artış olduğunu göstermiştir (Kamgar vd. 2018, Zhang vd. 2014, Huang vd. 2017, Ge vd. 2015). Membranın kimyasal bileşiminin yanı sıra, üretim süreci de mekanik özellikler, gözeneklilik ve geçirgenlik dahil üzere membran özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Padaki vd. 2015). Daha önce yapılan bazı çalışmalarda, yağ/su ayırma işlemi için basit döküm yöntemiyle hazırlanmış ince film membranlar ve sprey kaplama yöntemiyle kaplanmış pamuklu kumaşlar ya da paslanmaz çelik ve bakır ağlar kullanılmıştır (Lee vd.

2013, Yang vd. 2013, Zhou vd. 2013). Ancak bu membranlar istenilen ayırma kapasitesine sahip olmamakla birlikte yeniden kullanılabilirlikten uzaktır.

Bunların dışında elektroçirilmiş nanolif membranlar, iyi esneklik özellikleri, yüksek spesifik yüzey alanı ve düzgün gözenekli yapısı sayesinde yağ, ağır metal iyonları ve boyalar gibi organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. (Ramakrishna vd. 2006, Wang vd. 2019). Örneğin Lee vd (2013) tarafından yapılan çalışmada, yağ/su ayırımında elektroçirilmiş PS nanoliflerle kaplanmış paslanmaz çelik ağlar kullanılmıştır. Ding vd (2019) ise yaptıkları çalışmada, ticari olarak satın aldıkları nanosilika partiküllerini PS matriste karıştırmış, elektroçirme yöntemiyle gözenekli yapıda süperhidrofobik mikro/nano lifler hazırlamışlardır. Morfolojik, ıslanabilirlik ve yağ emilim kapasitesi özellikleri incelenen nanolif membranların viskozitesi yüksek yağlara karşı yüksek emilim gösterdiği vurgulanmıştır. Yakın zamanda yapılan diğer bir çalışmada ise Doğan vd. (2022), PS matriste ZnO, MoO₃, NiO, SiO₂, ve TiO₂ katkılarını karıştırarak elektroçirme yöntemiyle kompozit nanolifler üretmişlerdir. Katkı türüne göre su temas açılarında değişkenlik gözlenen PS bazlı nanoliflerin yağ emilim kapasiteleri göz önüne alındığında, MoO₃ ve SiO₂ katkılarını içeren nanoliflerin ayçiçek yağını emme kapasitelerinin saf PS nanoliflere göre sırasıyla %35 ile %46 daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada yukarıda belirtilen çalışmalardan farklı olarak ticari bir ürün kullanmak yerine TEOS öncülü üzerinden sol-jel reaksiyonuyla silika aerojel sentezlenmiştir. DMAc:THF (1:1, v/v) çözücü karışımında hazırlanan PS çözeltisine, polimer miktarının %5, %15 ve %30 oranlarında silika aerojel katılmış, bu çözeltilerden elektroçirme yöntemiyle kompozit nanolifler elde edilmiştir. Önceki çalışmalarda da vurgulandığı gibi yağ emilim kapasitelerinin yüksek olması beklenen PS bazlı hidrofobik nanoliflerin; yapısal, morfolojik ve ıslanabilirlik özelliklerinin yanı sıra termal özellikleri incelenmiş, silika aerojel katkısının PS matrisin termal davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Silika aerojel sentezi için gerekli olan; tetraetilen ortosilikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; reagent grade, %98; 208,33 g/mol; TEOS), n-hekzan (C_6H_{14} ; Emplura, 86,18 g/mol), hidroklorik asit (HCl; ACS reagent, %37; 36,46 g/mol), amonyum hidrokisit çözeltisi (NH_4OH ; ISO reagent, ~%25 amonyak içeriği; 35,05 g/mol), mutlak etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ACS reagent; 46,07 g/mol; EtOH) çözeltileri Merck Milipore firmasından temin edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı granül halindeki polistiren (PS; ürün kodu 3450, $1,04 \text{ g/cm}^3$) Total France firmasından alınmıştır. Elektroğirme yöntemiye nanolif üretmek için PS çözeltileri, Sigma-Aldrich firmasından temin edilen *N,N*-Dimetil asetamid ($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$; susuz, %99,8; 87,12 g/mol; DMAc) ve tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; ReagentPlus®, $\geq 99,0\%$; 72,11 g/mol; THF) çözeltileriyle hazırlanmıştır.

2.1 Silika aerojel sentezi

TEOS öncülü üzerinden sol-jel reaksiyonu kullanılarak silika aerojel (SA) sentezi gerçekleştirilmiştir (Li vd. 2016). Buna göre TEOS, EtOH, H_2O ve 0,1M HCl oda sıcaklığında 10dk karıştırılmış; ardından 12 saat boyunca 45°C su banyosunda bekletilerek TEOS'un hidrolizi sağlanmıştır. Süre sonunda reaksiyona 0,5M NH_4OH eklenmiş ve 10dk daha karıştırmaya devam edilmiştir. Oluşan alkosol bir behere aktarılmış ve üzerine mutlak etanol ilave edilerek oda sıcaklığında ağzı kapalı halde 24 saat bekletilerek alkojel oluşumu sağlanmıştır. Dekante edilen etanol yerine n-hekzan çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında bir 24 saat daha beklenmiş, böylece çözücü değişimi (solvent exchange) yapılmıştır. Vakum filtrasyonu ile ayrılan alkojelin 80°C etüvde gece boyunca kurutulmasıyla silika aerojel elde edilmiştir. Bu reaksiyonda kullanılan reaktantların mol oranları: TEOS:EtOH: H_2O :HCl: NH_4OH = 1:9,6:2,16: $1,6 \times 10^{-3}$: $9,7 \times 10^{-3}$ şeklindedir (Li vd. 2016).

2.2 PS/SA nanoliflerin üretilmesi

Nanolif üretimi elektroğirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk önce ağırlıkça %15'lik PS çözeltisi, hacimce 1:1 oranda alınan

DMAc ve THF çözücü karışımında oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak hazırlanmıştır (Nitanan vd. 2012). 3 ayrı behere alınan 10'ar mL PS çözeltisine sırasıyla polimer miktarının %5, %15 ve %30'u oranında sentezlenen SA ilave edilmiştir. Ardından oda sıcaklığında 2 saat yüksek hızda karıştırma yapılarak aerojelin polimer çözeltisinde homojen dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan PS/SA-5, PS/SA-15 ve PS/SA-30 çözeltileri; 2mL/saat akış hızında, 17kV gerilim uygulanarak 120dk boyunca elektroğirilmiştir. Elektroğirme, Optosense OPT100 system marka cihazda yapılmıştır. Kontrol grubu olarak saf PS çözeltisi de aynı parametreler kullanılarak elektroğirilmiştir.

2.3 SA ve PS/SA nanoliflerin karakterizasyonu

Sentezlenen silika aerogellerin karakterizasyonunda Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA) ve dinamik ışık saçılması (dynamic light scattering, DLS) yöntemleri kullanılmıştır. FTIR analizleri, $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte Shimadzu IRAffinity-1S marka spektrometrede yapılmıştır. TGA analizi ise Netzsch TG209 Tarsus cihazı ile yapılmıştır. Analiz, oda sıcaklığından 900°C 'ye, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 50mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu ölçümleri Malvern NanoZS90 Particle Sizer marka DLS cihazında yapılmıştır. Bu analizde silika aerogellerin dispersiyonu izo-propil alkolde yapılmıştır. Ayrıca, Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Barrett–Joyner–Halenda (BJH) yöntemleriyle sentezlenen silika aerogellerin spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı (PSD) ve ortalama gözenek çapı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. ASAP 2020 Micromeritics (USA) cihazıyla yapılan bu ölçümler, 77 K'de birkaç farklı kısmi basınç aralığında (0,05–0,3) gerçekleştirilmiştir.

PS/SA nanoliflerin yapısal karakterizasyonu FTIR analizi ile yapılmıştır. Termal özellikleri ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve TGA analizi ile belirlenmiştir. DSC analizleri, TA Ins. DSC25 marka cihazda 30°C ile 120°C sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızlarında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC

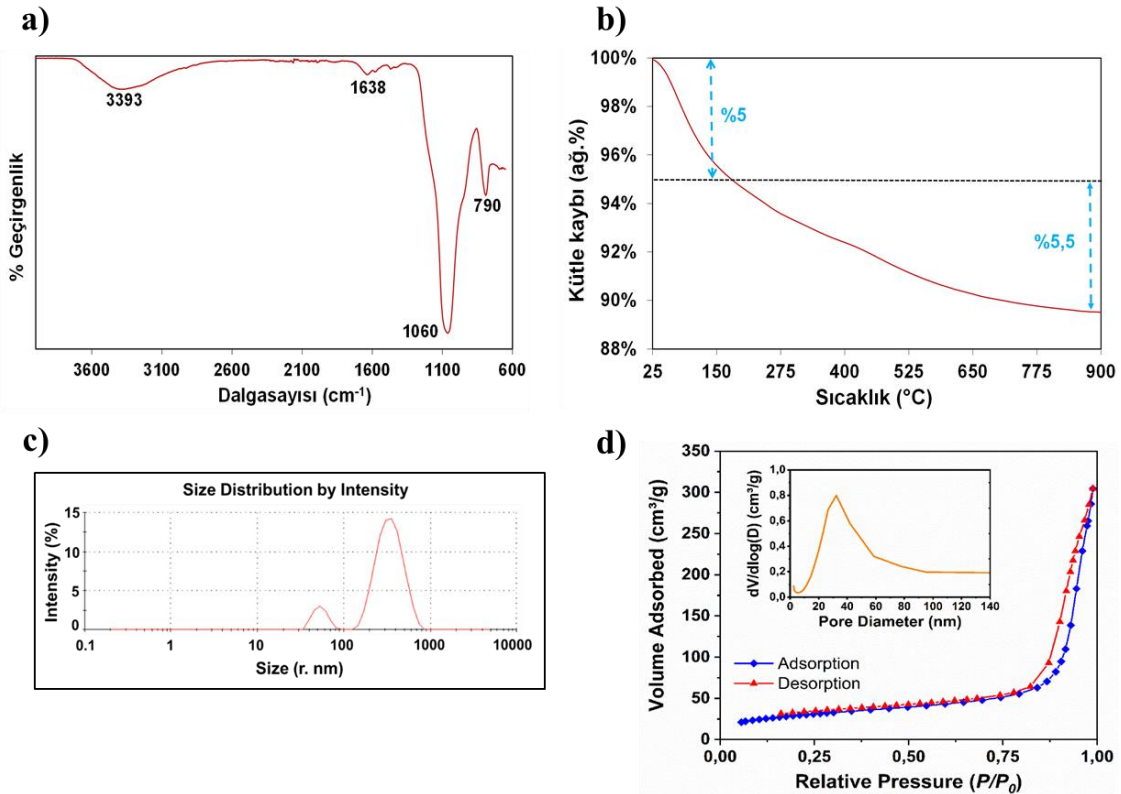
ölçümleri 2 tekrarlı yapılmış, ikinci döngüden alından datalar çalışmada verilmiştir. TGA analizleri ise oda sıcaklığından 600°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında, 50mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (FEG, HR-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca nanoliflerin ıslanma davranışı, BS EN 828:2013 standardına göre Theta Lite Optik Tansiyometre TL 101 kullanılarak su damlası ile yüzey arasındaki temas açısının ölçülmesiyle değerlendirilmiştir. Her numune için, numune yüzeyinde farklı konumlarda 6 µl hacme sahip beş damla su bırakılmış ve damlacıkların her iki tarafı, Sessile Drop yöntemi kullanılarak beş saniye içinde ölçülmüştür. Temas açılarının ortalama değerleri standart sapmalarla rapor edilmiştir.

3. Bulgular

3.1. Sentezlenen SA'nın karakterizasyonu

Sol-jel reaksiyonuyla TEOS öncülünden sentezlenen silika aerogellerin FTIR, TGA, DLS ve BET analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a'da görülen FTIR spektrumunda silika

aerojelin Si-OH gerilimleri, 3393 ve 1638 cm^{-1} 'de görülmektedir (Nadargi vd. 2009, Li vd. 2016). Siloksan bağlarının (Si-O-Si) simetrik gerilmeleri ise 1060 cm^{-1} 'de görülmektedir (Rao vd. 2003). Şekil 1b' de silika aerojelin TGA eğrisi görülmektedir. Buna göre silika aerojelin yüzeyinde kalan su molekülleri ve organik çözücüler, 200°C'ye kadar ağırlıkça %5 kütle kaybıyla buharlaşarak uzaklaşmaktadır (Shafi ve Zhao 2020). Sıcaklığın yükselmesiyle 900°C'ye kadar devam eden %5,5 kütle kaybı ise aerogel yüzeyindeki Si-CH₃ gruplarının oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Li vd. 2014, Lei vd. 2018). 900°C'de oluşan kömürleşme miktarı ise ağırlıkça %89,5 olarak belirlenmiştir. Buna göre yapısında bazı safsızlıkların bulunmasına rağmen, termal olarak kararlı silika aerojelin başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Şekil 1c'de izo-propil alkol içerisinde dispers edilen silika aerogellerin DLS yöntemiyle elde edilen partikül boyutu dağılımları görülmektedir. Buna göre alkolde Brownian hareketiyle dağılmış silika partiküllerinin ortalama hidrodinamik çapı 235 nm olarak belirlenmiştir



Şekil 1. Sol-jel reaksiyonuyla TEOS öncülünden sentezlenen silika aerojelin; a) FTIR spektrumu, b) TGA eğrisi, c) DLS analiziyle partikül boyutu dağılımı, d) N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı

Şekil 1d'de silika arojel BET analizinden elde edilen N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları (PSD) görülmektedir. Buna göre arojel, IUPAC sınıflandırmasına göre yarık/kesik şekilli gözenekler oluşturan plaka benzeri partikül kümelerine karşılık gelen H3 histerezis döngüsüne sahip, mezo-gözenekli malzemelere ait tip-IV izotermi göstermektedir (Li vd. 2016). Ayrıca arojel, Çizelge 1'de verildiği gibi ortalama çapı 32,3 nm olan geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Ancak yüksek gözenek çapına sahip olmasına rağmen, arojelin BET yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 101,8 m^2/g ve 0,74 cm^3/g gibi nispeten düşük değerlerde kalmıştır.

Çizelge 1. Silika arojelin yüzey-gözenek özellikleri.

Örnek	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm^3/g)
Silika	101,76±9,84	32,29±1,4	0,74±0,21
Aerojel (SA)			

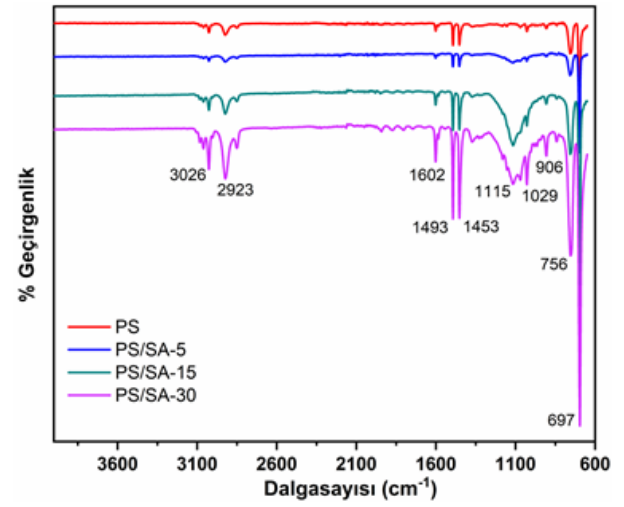
3.2. PS/SA nanoliflerin karakterizasyonu

Şekil 2'de elektroçirme yöntemiyle elde edilen saf PS nanolifleri ile silika arojel içeren PS nanoliflerin FTIR spektrumları verilmiştir. Saf PS'nin FTIR spektrumunda 3026 ve 2923 cm^{-1} 'de asimetrik C-H ve CH_2 gerilmeleri, fenil halkasının C-C gerilmeleri 1493 ve 1453 cm^{-1} 'de, C-H gerilmeleri ise 756 ve 697 cm^{-1} 'de görülmektedir (Nitanan vd. 2012).

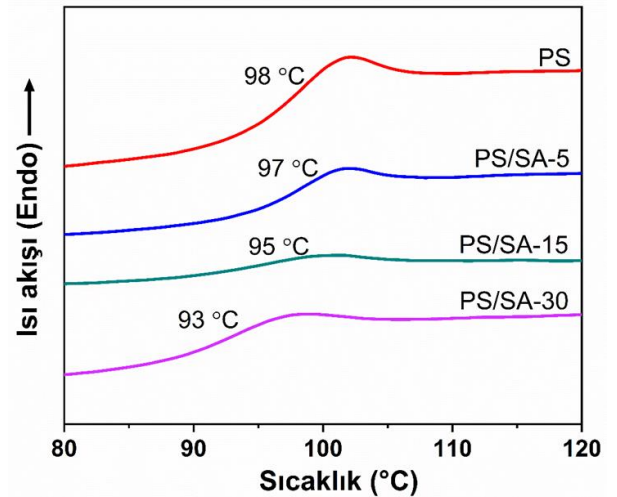
Silika arojel içeren PS nanoliflerin FTIR spektrumlarında ise PS'nin fonksiyonel gruplarına ek olarak, silika arojelin 1602 cm^{-1} 'deki Si-OH gerilmeleri ve 1115 cm^{-1} 'deki simetrik Si-O-Si gerilmeleri görülmektedir. Silika arojel miktarı arttıkça arojelin Si-OH ve siloksan bağ titreşimlerinin şiddeti artmıştır (Dai vd. 2020, Arat vd. 2022).

DSC analizleri 30°C – 120°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızında iki ısıtma-soğutma döngüsü olacak şekilde yapılmış saf PS ve PS/SA nanoliflerin DSC eğrileri ve bu eğrilerden

elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Şekil 3'te verilmiştir. Buna göre saf PS nanoliflerin T_g değeri 98°C olarak belirlenmiştir. PS nanoliflerin yapısında silika arojel miktarının artmasıyla beraber T_g değerlerinde düşüş görülmektedir. Silika arojel içeriği en yüksek olan PS nanoliflerin camsı geçiş sıcaklığı saf PS'ye göre 5°C azalmıştır (93°C). Bu sonuç, polimer zincirleri arasında dağılan silika arojelin, zincirler arasındaki serbest hacmi arttırdığını ve plastikleştirici gibi davrandığını göstermektedir. Böylece polimer zincirlerinin hareketi kolaylaşmış ve camsı geçiş sıcaklıkları azalmıştır (Halim vd. 2017).



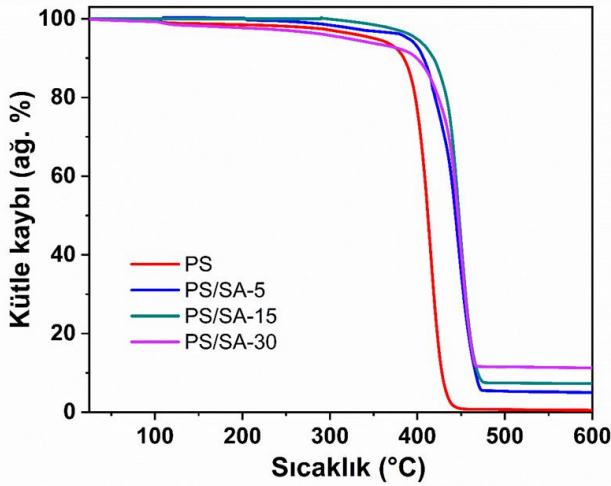
Şekil 2. Nanoliflerin FTIR spektrumları.



Şekil 3. Nanoliflerin DSC eğrileri.

Şekil 4'te saf PS ve PS/SA nanoliflerin TGA eğrileri verilmiştir. Çizelge 2'de ise bu eğrilerden elde edilen nanoliflerin termal bozunmaya başladığı %10

kütle kaybı sıcaklığı (T_{10}) ile maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve 600°C'deki kalıntı miktarları verilmiştir. TGA analiz sonuçlarından saf PS nanoliflerin tek basamakta termal olarak tamamen bozunmaya uğradığı, termal bozunmanın başladığı %10 kütle kaybı sıcaklığının (T_{10}) 385°C, maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 412°C olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Fayed vd (2021) tarafından sunulan saf PS nanoliflerin TGA analiziyle uyum göstermektedir.



Şekil 4. Nanoliflerin TGA eğrileri.

Çizelge 2. PS nanoliflerin termal özellikleri

Nanolif	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	600°C'deki kalıntı
PS	385	412	0,5
PS/SA-5	408	442	5,0
PS/SA-15	420	445	7,3
PS/SA-30	400	445	11,2

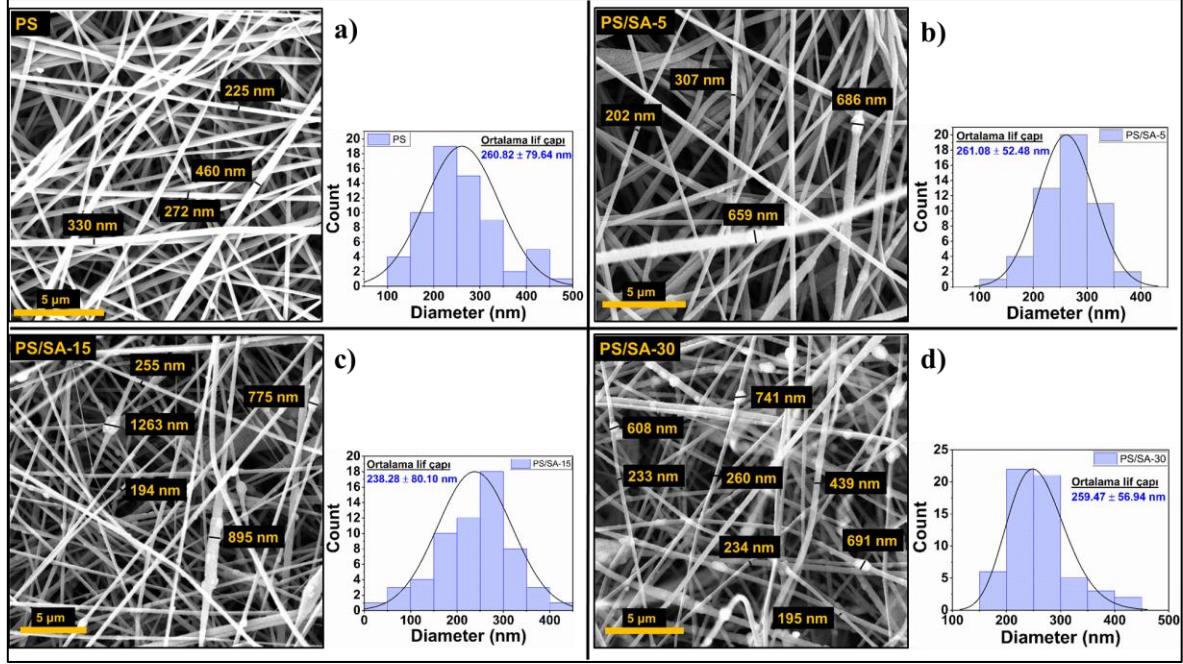
Silika aerojel içeren PS nanoliflerin termal özellikleri incelendiğinde, silika aerojel miktarının artmasıyla beraber PS nanoliflerin maksimum bozunma sıcaklıklarının 33°C kadar ötelenerek 412°C'den 445°C'ye yükseldiği görülmektedir. Termal bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{10}) göz önüne alındığında, silika aerojel içeren PS nanoliflerin bozunma başlangıç sıcaklıklarının, saf PS nanoliflere göre (385°C) daha yüksek sıcaklıklara öteleniği görülmektedir. Bu sonuç, düşük ısı iletkenliğine ve mükemmel termal kararlılığa sahip silika aerojelin, polipropilen (PP) (Motahari vd. 2015), epoksi (Maghsoudi ve Motahari 2018) ve PAN (Arat vd. 2022) gibi polimer kompozitlerinde olduğu gibi PS matrisin de termal stabilitesini arttırdığını

göstermektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı en fazla ötelenen nanolif, yapısında %15 silika aerojel içeren PS nanolifler (PS/SA-15) olmuştur. Bu örneğin termal bozunması 420°C'ye kadar ötelenmiştir. %5 ve %30 silika aerojel içeren PS nanoliflerin (PS/SA-5 ve PS/SA-30) termal bozunma başlangıçları ise sırasıyla 408 ve 400°C'ye ötelenmiştir. Buna göre silika aerojel miktarları arasında PS/SA nanoliflerin termal dayanımlarını geliştiren optimum oran %15 olmuştur. Bu oran, PS nanoliflerin hem termal bozunma başlangıç sıcaklığını hem de maksimum bozunma sıcaklığını en çok yükselten miktar olmuştur. 600°C'deki kalıntı miktarlarına bakıldığında beklendiği gibi silika aerojel miktarının artmasıyla beraber PS nanoliflerin kalıntı miktarları da artmıştır.

Nanoliflerin morfolojileri SEM analiziyle incelenmiş, elde edilen görüntüler ve bu görüntülerden rastgele seçilen en az 50 nanolifin ImageJ yazılımı ile belirlenen lif çapı dağılımları ve ortalama çap değerleri Şekil 5'te verilmiştir. Buna göre saf PS nanoliflerin ortalama çapı $260,82 \pm 79,64$ nm olarak belirlenmiştir (Şekil 5a). Elektroçizme parametreleri her bir örnek için sabit olduğundan, silika aerojel katkısının PS nanoliflerin kalınlıkları üzerine etkisi açıkça görülmektedir. %5 oranında silika aerojel içeren PS liflere (PS/SA-5) bakıldığında ortalama lif çapının saf PS ile neredeyse aynı olduğu söylenebilir ($261,08 \pm 52,48$ nm). Bunun yanında silika aerojel partiküllerinin, bir taraftan tek bir lif yüzeyinde kümelenerek 686 nm çapında bir topak oluşturduğu; diğer taraftan ise lif yüzeyine homojen dağılarak lif çapını 659 nm'ye arttırdığı görülmektedir (Şekil 5b). Katkı miktarının düşük olmasına bağlı olarak silika aerojelin bu örnekte ortalama lif çapına etkisi sınırlı olmuştur. Diğer taraftan katkı miktarının %15'e çıkmasıyla beraber (PS/SA-15 örneğinde) ortalama lif çapının $238,28 \pm 80,10$ nm'ye düştüğü görülmektedir (Şekil 5c). Histogramdan da görüleceği üzere seçilen liflerin neredeyse yarıdan fazlası 250 nm altında kalınlığa sahiptir. Buradan silika aerojel partiküllerinin, PS çözeltisinin fiziksel özelliklerini değiştirerek polimer zincirleri arasında elektrostatik itme kuvvetlerine neden olduğu ve sonucunda elektroçizme sırasında polimer zincir dolaşıklığını

azaltarak daha ince liflerin elde edilmesine neden olduğu söylenebilir (Yanılmaz vd. 2016). Bunun dışında, artan silika aerojel miktarına bağlı olarak partiküllerin nanolif yüzeylerinin farklı bölgelerinde

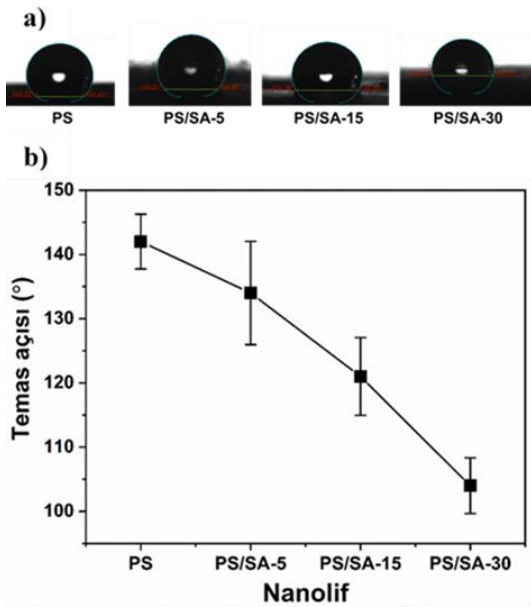
çeşitli büyüklüklerde topaklar halinde biriktiği görülmektedir.



Şekil 5. Nanoliflerin SEM görüntüleri ve nanolif çap dağılımları; a) PS, b) PS/SA-5, c) PS/SA-15 ve d) PS/SA-30.

Benzer durum PS/SA-30 örneğinde de söz konusudur. Aynı büyütme oranlarında verilen SEM görüntülerinden de açıkça görüleceği üzere, SA miktarının artmasıyla beraber elektroğirilmiş PS nanoliflerin çapları, saf PS'ne göre azalmış, topak oluşumu artmıştır.

Nanoliflerin ıslanma özellikleri, su damlasının lifler üzerindeki temas açıları ölçülerek incelenmiştir. Şekil 6'da nanoliflerin su damlası temas görüntüleri ve ortalama temas açıları verilmiştir. Buna göre saf PS nanolifler en yüksek temas açısıyla (142°) en yüksek hidrofobikliğe sahip örnek olmuştur. Nanoliflere katılan silika aerojel miktarının artmasıyla beraber nanoliflerin temas açıları azalma (veya hidrofobik özelliğin azalması ve hidrofilik karakterin artması) meydana gelmiştir. Bu durum silika aerojel yapısında bulunan Si-OH gruplarından kaynaklanmaktadır. PS/SA nanoliflerde silika aerojel miktarının artmasıyla beraber yüzeyde artan Si-OH grupları, suyun -OH gruplarıyla benzerlik göstermiş ve yüzeyin hidrofobluğunu azaltmıştır.



Şekil 6. Nanoliflerin; a) Su damlası temas görüntüleri, b) Ortalama su temas açıları.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada TEOS öncülü kullanılarak sol-jel reaksiyonuyla silika aerojel sentezlenmiş; ve bu aerojelin, DMAc:THF (1:1, v/v) çözücü karışımında ağırlıkça %15 konsantrasyonda hazırlanan PS çözeltisine farklı oranlarda katılmasıyla hazırlanan

PS/SA çözeltilerinden elektroğirme yöntemiyle nanolifler üretilmiştir. Fizikokimyasal özellikleri incelenen silika arojelin, gözenek çapı büyük ancak

yüzey alanı küçük mezo-gözenekli yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanında sentezlenen arojelden %5, %15 ve %30 oranlarında içeren PS bazlı nanoliflerin yapısal, termal, morfolojik ve ıslanabilme özellikleri araştırılmıştır. Yapısal analiz sonucuna göre silika arojelin PS matrisine fiziksel bağlandığı, polimerin moleküler yapısını bozmadığı görülmüştür. Nanoliflerin termal özelliklerinden camsı geçiş sıcaklığının, silika arojel miktarının artmasıyla beraber azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, polimer zincirleri arasında dağılan silika arojelin, zincirler arasındaki serbest hacmi arttırarak zincir hareketini kolaylaştırdığını ve plastikleştirici gibi davrandığını göstermektedir. Diğer taraftan silika arojel miktarı arttıkça nanoliflerin termal dayanımları artmış, maksimum bozunma sıcaklıkları 33°C ötelenmiştir. Ek olarak, katkı miktarının artmasına bağlı olarak nanolif çaplarında azalma; topak oluşumunda ve yüzey pürüzlülüğünde ise artış gözlenmiştir. Son olarak yapısındaki Si-OH grupları nedeniyle silika arojelin, PS nanoliflerin hidrofobik özelliğini azalttığı görülmüştür. Her ne kadar silika arojel katkısı PS matrisin hidrofobluğunu düşürse de plastikleştirici etkisi sayesinde polimerin işlenebilirlik sıcaklığını azaltmış, termal dayanımını arttırmış, daha küçük çapta dolayısıyla daha geniş yüzey alanına sahip liflerin eldesine olanak sağlamıştır. Gelecekte, silika arojelin PS matrisin termal stabilitesini arttırdığı gibi hidrofobikliğini de geliştirici yönde etki etmesi amacıyla uygun ajanlarla yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalar yapılabilir.

5. Kaynaklar

- Allan, S.E., Smith, B.W., and Anderson, K.A., 2012. Impact of the deepwater horizon oil spill on bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in gulf of Mexico coastal waters. *Environmental Science & Technology*, **46(4)**, 2033-2039.
- Arat, R., Baskan, H., Ozcan, G., Altay, P., 2022. Hydrophobic silica-aerogel integrated

polyacrylonitrile nanofibers. *Journal of Industrial Textiles*. **51(3_suppl)**, 4740S-4756S.

- Bidgoli, H., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., 2019. A hydrophobic/oleophilic chitosan-based sorbent: Toward an effective oil spill remediation technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7, 5**, 103340.
- Cao, Y., Zhang, X., Tao, L., Li, K., Xue, Z., Feng, L., and Wei, Y., 2013. Mussel-inspired chemistry and Michael addition reaction for efficient oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(10)**, 4438-4442.
- Dai, Z., Yan, F., Qin, M., and Yan, X., 2020. Fabrication of flexible SiO₂ nanofibrous yarn via a conjugate electrospinning process. *e-Polymers*, **20(1)**, 600-605.
- Ding, Y., Xu, D., Shao, H., Cong, T., Hong, X., Zhao, H., 2019. Superhydrophobic-superoleophilic SiO₂/Polystyrene porous micro/nanofibers for efficient oil-water separation. *Fibers and Polymers*, **20(10)**, 2017-2024.
- Doğan, K., Hussaini, A.A., Erdal, M.O., Yıldırım, M., 2022. Examining the hydrophobic properties of electrospun oxide-induced polystyrene nanofibers for application in oil-water separation. *International Advanced Researches and Engineering Journal*, **06(02)**, 100-105.
- Du, Y., Si, P., Wei, L., Wang, Y., Tu, Y., Zuo, G., Yu, B., Zhang, X., Ye, S., 2019. Demulsification of acidic oil-in-water emulsions driven by chitosan loaded Ti₃C₂T_x. *Applied Surface Science*, **476**, 878-885.
- Esfahani, M.R., Aktij, S.A., Dadaghian, Z., Firouzjaei, M.D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I.C., Abolhassani, M., Greenlee, L.F., Esfahani, A.R., Sadmani, A., Koutahzadeh, N., 2019. Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, **213**, 465-499.
- Fayed, A.S., Abu-Hasel, K.A., Mahdy, S.M., Ali, A.A., 2021. Morphological, mechanical, and thermal characterization of electrospun three-dimensional graphite nanoplatelets/polystyrene ultra-fine fibril composite fabrics. *Polymer Composites*, **42**, 1462-1472.
- Gao, Q.L., Fang, F., Chen, C., Zhu, X.Y., Li, J., Tang, H.Y., Zhang, Z.B., Huang, X.J., 2016. A facile approach to silica-modified polysulfone microfiltration

- membranes for oil-in-water emulsion separation. *RSC Advances*, **6**, 41323-41330.
- Ge, B., Zhu, X., Li, Y., Men, X., Li, P., Zhang, Z., 2015. Versatile fabrication of magnetic superhydrophobic foams and application for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **482**, 687-692.
- Halim, Z.A.A., Yajid, M.A.M., Idris, M.H., Hamdan, H., 2017. Dispersion of polymeric-coated aerogel particles in unsaturated polyester composites: Effects on thermal-mechanical properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **39(8)**, 1093-1101.
- Huang, Q., Liu, M., Mao, L., Xu, D., Zeng, G., Huang, H., Jiang, R., Deng, F., Zhang, X., Wei, Y., 2017. Surface functionalized SiO₂ nanoparticles with cationic polymers via the combination of mussel inspired chemistry and surface initiated atom transfer radical polymerization: Characterization and enhanced removal of organic dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, **499**, 170-179.
- Kamgar, A., Hassanajili, S., Karimpourfard, G., 2018. Fe₃O₄@SiO₂@MPS core/shell nanocomposites: The effect of the core weight on their magnetic properties and oil separation performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6(2)**, 3034-3040.
- Kang, L., Shi, L., Zeng, Q., Liao, B., Wang, B., Guo X., 2021. Melamine resin-coated lignocellulose fibers with robust superhydrophobicity for highly effective oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, **279**, 119737.
- Kujawinski, E.B., Soule, M.C.K., Valentine, D.L., Boysen, A.K., Longnecker, K., and Redmond, M.C., 2011. Fate of dispersants associated with the deepwater horizon oil spill. *Environmental Science & Technology*, **45(4)**, 1298-1306.
- Lee, M.W., An, S., Latthe, S.S., Lee, C., Hong, S., Yoon, S.S., 2013. Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(21)**, 10597-10604.
- Lei, C., Hu, Z., Zhang, Y., Yang, H., Li, J., Hu, S., 2018. Tailoring structural and physical properties of polymethylsilsesquioxane aerogels by adjusting NH₃-H₂O concentration. *Microporous Mesoporous Materials*, **258**, 236-243.
- Li, Z., Cheng, X., He, S., Huang, D., Bi, H., Yang, H., 2014. Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH₄OH concentration. *Materials Letters*, **129**, 12-15.
- Li, Z., Cheng, X., He, S., Shi, X., Gong, L., Zhang, H., 2016. Aramid fibers reinforced silica aerogel composites with low thermal conductivity and improved mechanical performance. *Composites: Part A*, **84**, 316-325.
- Liu, X., Tian, F., Zhao, X., Du, R., Xu, S., Wang, Y.Z., 2020. Recycling waste epoxy resin as hydrophobic coating of melamine foam for high-efficiency oil absorption. *Applied Surface Science*, **529**, 147151.
- Ma, W., Guo, Z., Zhao, J., Yu, Q., Wang, F., Han, J., Pan, H., Yao, J., Zhang, Q., Samal, S.K., De Smedt, S.C., Huang, C., 2017. Polyimide/cellulose acetate core/shell electrospun fibrous membranes for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, **177**, 71-85.
- Maghsoudi, K., & Motahari, S., 2018. Mechanical, thermal, and hydrophobic properties of silica aerogel-epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(3)**, 45706.
- Moatmed, S.M., Khedr, M.H., El-dek, S.I., Kim, H.Y., El-Deen, A.G., 2019. Highly efficient and reusable superhydrophobic/superoleophilic polystyrene@Fe₃O₄ nanofiber membrane for high-performance oil/water separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(6)**, 103508.
- Modi, A., and Bellare, J., 2019. Efficiently improved oil/water separation using high flux and superior antifouling polysulfone hollow fiber membranes modified with functionalized carbon nanotubes/graphene oxide nanohybrid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(2)**, 102944.
- Motahari, S., Motlagh, G.H., & Moharramzadeh, A., 2015. Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/Silica Aerogel Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **54:9**, 1081-1091.
- Nadargi, D.Y., Kalesh, R.R., Rao, A.V., 2009. Rapid reduction in gelation time and impregnation of hydrophobic property in the tetraethoxysilane (TEOS) based silica aerogels using NH₄F catalyzed single step sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, **480(2)**, 689-95.
- Nitanan, T., Opanasopit, P., Akkaramongkolporn, P., Rojanarata, T., Ngawhirunpat, T., Supaphol, Pitt., 2012. Effects of processing parameters on

- morphology of electrospun polystyrene nanofibers. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29(2)**, 173-181.
- Padaki, M., Murali, R.S., Abdullah, M.S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M.A., Hilal, N., Ismail, A.F., 2015. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*, **357**, 197-207.
- Peterson, C.H., Rice, S.D., Short, J.W., Esler, D., Bodkin, J.L., Ballachey, B.E., and Irons, D.B., 2003. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science*, 302, **5653**, 2082-2086.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R., 2006. Electrospun nanofibers: solving global issues. *Materials Today*, **9(3)**, 40-50.
- Rao, A.V., Kulkarni, M.M., Amalnerkar, D.P., Seth, T., 2003. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Applied Surface Science*, **206(1-4)**, 262-270.
- Saleh, T.A., and Gupta, V.K., 2016. Nanomaterial and Polymer Membranes, Chapter 1 - An Overview of Membrane Science and Technology. Editor(s): Tawfik Abdo Saleh, Vinod Kumar Gupta, Elsevier, 1-23.
- Shafi, S., & Zhao, Y., 2020. Superhydrophobic, enhanced strength and thermal insulation silica aerogel/glass fiber felt based on methyltrimethoxysilane precursor and silica gel impregnation. *Journal of Porous Materials*, **27**, 495-502.
- Wang, J.C., Lou, H., Cui, Z.H., Hou, Y., Li, Y., Zhang, Y., Jiang, K., Shi, W., Qu, L., 2019. Fabrication of porous polyacrylamide/polystyrene fibrous membranes for efficient oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, **222**, 278-283.
- Wang, Z., Jiang, X., Cheng, X., Lau, C.H., Shao, Lu, 2015. Mussel-inspired hybrid coatings that transform membrane hydrophobicity into high hydrophilicity and underwater superoleophobicity for oil-in-water emulsion separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7(18)**, 9534-9545.
- Yang, Y., Ding, Z., Liu, L., 2013. Fabrication of superhydrophobic and super-oleophilic membranes and their separation of oil-water mixture. *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)/Journal of Beijing University of Chemical Technology (Nat. Sci. Ed.)*, **40**, 21-25.
- Yanilmaz, M., Lu, Y., Zhu, J., Zhang, X., 2016. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **313**, 205-212.
- Ye, S., Wang, B., Pu, Z., Liu, T., Feng, Y., Han, W., Liu, C., Shen, C., 2021. Flexible and robust porous thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide monolith with special wettability for continuous oil/water separation in harsh environment. *Separation and Purification Technology*, **266**, 118553.
- Zhang, X., Huang, Q., Deng, F., Huang, H., Wan, Q., Liu, M., Wei, Y., 2017. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. *Applied Materials Today*, **7**, 222-238.
- Zhang, X., Wang, Y., Liu, Y., Xu, J., Han, Y., Xu, X., 2014. Preparation, performances of PVDF/ZnO hybrid membranes and their applications in the removal of copper ions. *Applied Surface Science*, **316**, 333-340.
- Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Guo, F., Zhu, X., Men, X., Ge, B., 2013. Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5(15)**, 7208-7214.

Isıl İşlem Parametrelerinin Lityum Disilikat-Wollastonit Esaslı Cam-Seramiklerin Kristallenme Davranışı ve Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Berk HASIRCI¹, Bahadır AYDIN^{2*}, Hüseyin Özkan TOPLAN¹, Nil TOPLAN¹

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Bölümü, İstanbul.

Sorumlu yazar e-posta * : bahadiraydin@sakarya.edu.tr

berk.hasirci@ogr.sakarya.edu.tr

toplano@sakarya.edu.tr

toplana@sakarya.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3414-4224>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7694-8664>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3928-2733>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4130-0002>

Geliş Tarihi: 11 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Lityum-disilikat;
Wollastonit;
Cam-seramik;
Mekanik özellikler;
Mikroyapı;

Bu çalışmanın temel amacı, uygulanan ısıl işlem parametrelerinin $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sisteminden döküm yoluyla elde edilen lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramiklerin kristallenme davranışı, mikroyapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine olan etkilerini değerlendirmektir. Cam seramik numunelerin faz içeriği ve mikroyapısı, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Numunelerin bulk yoğunlukları Arşimet prensibi ile belirlenirken mekanik özellikler bir Vickers mikrosertlik test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. XRD analizleri 850°C 'de 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemler neticesinde lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarının camların kristalizasyon işleminden sonra yapıda gelişen temel kristal fazlar olduğunu göstermiştir. SEM analizleri ayrıca cam-seramiklerin mikroyapılarının yüzeyden merkeze doğru büyüme eğilimi gösteren çubuksu lityum disilikat ve lamelar wollastonit kristallerinden oluştuğunu ve kristalit boyutunun artan ısıl işlem sıcaklığı ve süreleri ile artma eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur. Isıl işlem sıcaklıkları ve sürelerinin artması ayrıca kristalinitenin gelişmesi ile sonuçlanırken, 800°C 'de 5 saatlik ısıl işlem parametresinde optimum mekanik özellikler ve yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Effect of Heat-treatment Parameters on Crystallization Behavior and Properties of Lithium Disilicate-Wollastonite Glass-Ceramics

Abstract

Keywords

Lithium disilicate;
Wollastonite;
Glass-ceramic;
Mechanical properties;
Microstructure

The main purpose of this study is to evaluate the effect of heat-treatment parameters on the crystallization behavior, microstructure, physical and mechanical properties of lithium disilicate-wollastonite glass-ceramics obtained by melting method from the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system. The phase content and microstructure of the glass-ceramic samples were characterized by an X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and EDS analysis. The bulk densities of samples were determined via the Archimedes principle, while mechanical properties were measured using a Vickers microhardness tester. XRD analyses showed that lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) and wollastonite (CaSiO_3) were the main crystalline phases developed in the glass structure after heat treatment at 850°C for 5 hours. SEM analyses also revealed that the microstructure of glass-ceramics consisted of lamellar wollastonite crystals and rod-like lithium disilicate crystals that tended to grow from the surface to the bulk, and the crystallite size increased with increasing heat-treatment temperature and times. Increasing the heat treatment temperatures and durations also resulted in the improvement of crystallinity and optimum mechanical properties and density values were obtained in the heat treatment parameter performed at 800°C for 5 hours.

1. Giriş

Cam-seramikler uygun bileşime sahip cam kompozisyonlarının kontrollü ısıl işlem prosesi sonrasında elde edilen çok kristalli malzemeler olup, S. D. Stokey tarafından keşfedilmesinden bu yana bünyesinde çökelen fazlara özgü sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır (Abo-Mosallam ve Mahdy 2019). Elde edilen nihai malzeme camsı matris içerisinde gömülü bir ya da daha çok kristalin fazdan meydana gelirken, bu sayede ana cam bileşimine kıyasla gelişmiş aşınma dayanımı, kimyasal direnç, sertlik, eğme dayanımı ve biyoaktivite gibi özellikler sağlanabilmektedir (Li vd. 2018).

Sahip oldukları biyoyumluluk ve doğal dişe yakın estetik özellikleri ile lityum disilikat, lösit, florapatit ve feldspatik cam-seramikler dental restoratif malzemeler olarak son yıllarda öne çıkmaktadır (El-Meliegy ve Van Noort 2011). Dental alanda kullanım alanı bulan diğer cam-seramik sistemleri ile karşılaştırıldığında lityum disilikat esaslı cam-seramikler üstün mekanik özellikleri, işlenebilirlik kabiliyeti, kimyasal direnci, ışık geçirgenliği vb. özellikleri ile önemli avantajlara sahiptir. Özellikle, gerçekleştirilen nihai ısıl işlemler sonrasında camsı matriste lityum metasilikat (Li_2SiO_3) fazından katı hal dönüşümü ile uygun en-boy oranında elde edilebilen birbirine kenetli yapıdaki lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) kristalleri, bu sistemde dentinden daha yüksek mertebedeki 400 MPa seviyelerinde eğme dayanımlarına ulaşılmasını imkanı kılmaktadır. Bu sistemdeki cam-seramiklerde üretildikleri başlangıç kompozisyonuna ve kullanılan çekirdeklendirici ajanlara bağlı olarak yüzey ve hacim kristalizasyon mekanizması baskın gelmektedir. Çekirdeklendirici olarak kullanılabilen " P_2O_5 " bileşiği lityum disilikat cam-seramiklerinde lityum ortofosfat (Li_3PO_4) çökeltileri oluşturarak heterojen çekirdeklenme bölgeleri meydana getirir ve düşük sıcaklıklarda lityum disilikat kristallerinin oluşumunu teşvik eder. Literatürde yer alan çalışmalar bu sistem cam-seramiklerinde uygun çekirdeklendirici yüzdesinin molce 1 ila 2.5 aralığında olması gerektiğini ortaya koyarken, daha yüksek P_2O_5 yüzdelерinin oluşan lityum disilikat kristallerinin küresel morfolojide

çökmesine yol açtığını ve bu durumun ise mekanik özellikleri önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymuştur (Höland vd. 2006, Zheng vd. 2008).

Wollastonit (CaSiO_3) molce 1:1- $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ oranına sahip bir kalsiyum-inosilikat minerali olup; sahip olduğu biyo-bozunurluk, mükemmel biyoaktivite, non-toksiste ve biyoyumluluğu sayesinde yapay kemik implantı ve doku yenilenmesinde ortopedi alanında son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Yapay vücut sıvısı, ağız ortamı, hücre kültür ortamı ve in vivo ortamlarda yüzeylerinde kolay bir şekilde apatit tabakası oluşturması sebebiyle wollastonit seramikler ve cam-seramikler, implant-konakçı doku arasındaki sıkı bağlanmada önemli rol üstlenmektedirler (Hossain vd. 2020).

Mevcut çalışmanın amacı, wollastonit kristallerinin lityum disilikat kristalleri ile birlikte camsı matris içerisinde çökeltmesiyle iki fazlı lityum disilikat-wollastonit cam-seramiklerinin üretilebilirliğinin araştırılması ve camsı yapıdan cam-seramiğe dönüşüm için uygulanan ısıl işlem koşullarının bu sistem cam-seramiklerinin nihai özellikleri üzerine olan etkisinin detaylı bir şekilde incelenmesidir. Normal koşullarda biyoinert yapıda olan lityum disilikat cam-seramiklerine bu sistemde çökeltebilecek wollastonit kristallerinin katkısıyla biyoaktif özellik kazandırılabilceği öngörülmektedir. Dolayısıyla mevcut çalışma gelecekte canlı dokularla biyolojik olarak bağlanabilecek lityum disilikat esaslı biyoaktif dental restoratif malzemelerin üretilebilmesi için ön çalışmalar niteliğindedir.

2. Materyal ve Metot

Mevcut çalışmada, lityum disilikat-wollastonit (LSW) kodlu camların üretilmesinde analitik saflıktaki kimyasallardan CaCO_3 (Merck, CAS-No:471-34-1), Al_2O_3 (Merck, CAS-No:1344-28-1), K_2CO_3 (Carlo Erba, CAS-No:584-08-7), Li_2CO_3 (Tekkim, CAS-No:554-13-2) ve SiO_2 (Nanokar, CAS-No:7631-86-9) kullanılırken, çekirdeklendirici katkısı olarak molce %1 oranında P_2O_5 (ABCR, CAS-No:1314-56-3) kullanılmıştır. Başlangıç bileşimi $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ sisteminden

türetilerek lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)-wollastonit (CaSiO_3) 1:1 molce faz oranını karşılayacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonda K_2O ergitici özelliği için Al_2O_3 ise üretilen camın kararlılığının arttırılması amacıyla kullanılmıştır. Homojenizasyonun sağlanabilmesi için hassas bir şekilde tartımı gerçekleştirilen başlangıç tozları döküm işlemi öncesinde 200 dev/dk hızda 24 saat kuru olarak bilyalı bir değirmen aracılığıyla öğütmeye tabi tutulmuştur. Belirtilen süre sonunda bilyalı değirmenden alınan toz karışımları platin pota kullanılarak asansörlü bir fırında (MSE-Furnace) ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergitme işlemleri $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada karbonatlı bileşiklerde bulunan karbondioksitin uçurulması için toz karışımları 900°C 'de 1 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuş, sonrasında ise 1450°C sıcaklığa yine aynı ısıtma hızında çıkılarak ergimenin tamamlanması için 2 saat beklenilmiştir. Belirtilen süre sonunda ergiyik camın hızlı bir şekilde grafit kalıba döküm işlemleri gerçekleştirilmiş ve ardından şekillendirilen LSW camı 600°C 'ye ön ısıtılmış tav fırınına yerleştirilerek iç gerilmelerin giderilmesi sağlanmıştır. Üretilen LSW kodlu cam bileşiminin ısıtma parametrelerinin belirlenebilmesi için Diferansiyel Termal Analiz (DTA, Netzsch STA 449) gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada referans malzeme olarak alümina kullanılmış ve oda sıcaklığından 1100°C sıcaklığa kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında çıkılarak analiz tamamlanmıştır. Şekillendirilen ilk cam örneğinden uygun boyutlarda kesilerek üretilen cam numunelere, DTA analizinde tespit edilen endotermik ve ekzotermik piklerin verileri doğrultusunda $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında üç kademeli bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada cam matriste uygun çekirdeklerin oluşturulabilmesi için oda sıcaklığından camı geçiş sıcaklığı bölgesine tekabül eden 500°C sıcaklığa çıkılarak 1 saat süreyle beklenilmiş, süre sonunda ara verilmeden birinci ekzotermik pik referans alınarak lityum disilikat fazının öncü fazı olan lityum metasilikat fazının yapıda çökeltilebilmesi için 600°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta yine 1 saat süreyle beklenilmiştir. Ardından numuneler, hedeflenen lityum disilikat ve wollastonit fazlarının yapıda elde edilebilmesi için

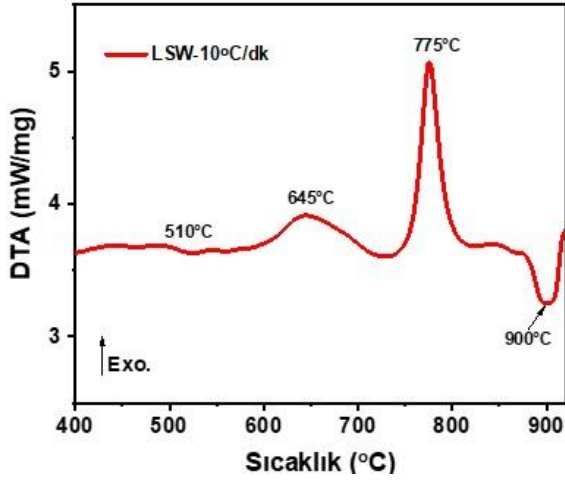
ikinci ekzotermik pik sıcaklığı dikkate alınarak ve belirlenen parametrelere de bağlı olarak 750, 800 ve 850°C sıcaklıklarda 1 ve 5 saatlik nihai ısıtma işlemlere tabi tutularak LSW kodlu cam-seramikler üretilmiştir. 900°C 'de gözlemlenen ikinci endotermik pik hazırlanan kompozisyona ait ergime sıcaklığının göstergesi olduğundan LSW cam-seramikleri için 850°C maksimum ısıtma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Cam-seramiklerin üretilmesi için 500°C ve 600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemleri üretilen bütün örnekler için ortak parametre olduğundan, lityum disilikat ve wollastonit fazlarının yapıda çökeltilebilmesi için uygulanan üçüncü çevrim (750°C , 800°C ve 850°C sıcaklıklarda 1 ve 5 saat süre) bu aşamadan sonra nihai ısıtma işlemi parametresi olarak makalede bahsedilecektir. Üretilen başlangıç cam yapısının ve takip eden ısıtma işlemleri neticesinde elde edilen cam-seramiklerin faz yapıları X-ışınları kırınım analizi (XRD, RIGAKU D/Max/2200/PC) kullanılarak tanımlanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060LV) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) üretilen cam-seramiklerin mikroyapısının, oluşan kristallerin morfolojisinin ve cam matris içinde dağılımının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu amaç için numuneler metalografik olarak hazırlanarak, %5'lik HF çözeltisi ile 30 s dağlanmış ve görüntülemeler parlatılmış-dağlanmış yüzeylerden gerçekleştirilmiştir. LSW kodlu cam-seramiklerin mekanik özellikleri bir Vickers mikrosertlik cihazı (Leica Vmht Mot) kullanılarak 50 g yük altında 10 s bekleme süresinde elde edilen 5 ölçümün ortalaması alınarak ölçülmüştür. Fiziksel özelliklerden kütle (bulk) yoğunluk ölçümleri ise Arşimet prensibi ile saf su ortamında gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Şekil 1'de $45\ \mu\text{m}$ altındaki LSW kodlu cam tozlarından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi sonucu verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere cam tozuna ait DTA eğrisi camı geçiş sıcaklığını (T_g) ve ergime sıcaklığını (T_m) temsil eden iki endotermik pik sergilerken, kristallenme sıcaklıklarına (T_p) işaret eden iki ayrı

ekzotermik pik göstermektedir. Üretilen LSW camı için camsı geçiş sıcaklığı 510°C olarak tespit edilirken, 645°C'de görülebilecek olan birinci ekzotermik pik lityum metasilikat (Li_2SiO_3) öncü fazının kristallenme pikidir. Yaklaşık 775°C sıcaklıkta tespit edilen ikinci ekzotermik pik lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) kristalin fazının oluşumu ile ilgilidir. LSW cam kompozisyonuna ait DTA analizinde 900°C'de tespit edilen ikinci endotermik pik ise bu kompozisyon için ergime sıcaklığını temsil etmektedir.



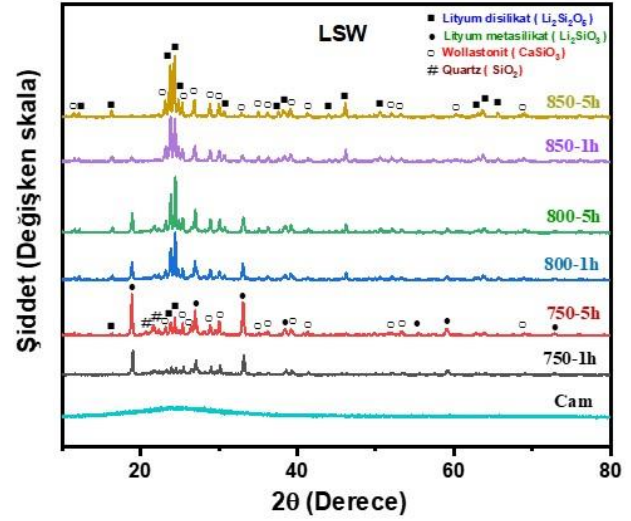
Şekil 1. LSW cam tozlarının 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA analizi sonuçları.

Literatürde yer alan çalışmalarda üretilen lityum disilikat sistemi cam-seramikleri için hazırlanan kompozisyona da bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları 450-485°C sıcaklık aralığında, lityum metasilikat fazının kristallenme pik sıcaklıkları ise 603-740°C aralığında rapor edilmiştir. Lityum disilikat fazına ait kristallenme pik sıcaklıkları ise gerçekleştirilen diğer çalışmalarda yaklaşık 734-895°C aralığında değişim göstermiştir (Höland vd. 2006, Zhao vd. 2019).

3.2 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

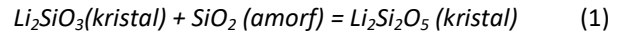
Şekil 2'de LSW kodlu cama ve ısıtım sonrası elde edilen nihai cam-seramiklere ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. XRD analizlerinden döküm yöntemiyle elde edilen başlangıç cam numunesinin yaklaşık $2\theta=25^\circ$ 'lerde silikat camlarda amorf yapının bir göstergesi olarak tanımlanan geniş bir pik sergilediği gözlemlenmektedir. 750°C'de 1 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıtım sonrasında

cam-seramik bünyesinde tespit edilen başlıca fazlar lityum metasilikat (Li_2SiO_3 -ICDD no. 00-029-0829), lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – ICDD no. 01-040-0376), wollastonit-1A (CaSiO_3 - ICDD no. 96-900-8152) ve az miktarda kuvars (SiO_2 -ICDD no.01-046-1045)'dir. Isıl işlem sıcaklığının 800°C'de 1 saate çıkartılmasıyla birlikte, lityum metasilikattan lityum disilikata dönüşüm reaksiyonu hızlanmış ve artan ısıtım sıcaklık ve süreleriyle birlikte lityum metasilikat fazına ait pik şiddetleri kademeli olarak azalırken, 850°C'de gerçekleştirilen 5 saatlik ısıtım sonrasında lityum metasilikatın difraksiyon pikleri artık gözlemlenememiştir.



Şekil 2. LSW kodlu cama ve cam numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtım sonrası elde edilen LSW kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri

Lityum metasilikat fazı lityum disilikat fazının öncü fazı olup aşağıda verilen reaksiyon ile lityum disilikata dönüşmektedir (Ye vd. 2019):



XRD analizlerinde yaklaşık $2\theta=20.6^\circ$, 21.6° açılarında tespit edilen kuvars fazına ait difraksiyon piklerinin şiddetinin ısıtım sıcaklığının ve süresinin artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilirken, 850°C'de gerçekleştirilen 1 saatlik ısıtım sonrasında yapıdan tamamen kaybolmuştur. Lityum disilikat esaslı cam-seramiklerde kuvars fazının çökmesine literatürde yer alan daha önceki çalışmalarda (Höland vd. 2006, Zheng vd. 2008) da rastlanılmış olup, bu durum yapıda oluşan öncü lityum metasilikat kristalin fazlarının heterojen çekirdeklenme bölgeleri sağlayarak, kuvars fazının çekirdeklenmesini tetiklemesi ile

açıklanmıştır (Zhao vd. 2019). Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte bu fazın yapı içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. LSW kodlu cam-seramiklerin XRD sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, bileşimlerin tamamında ulaşılması hedeflenen lityum disilikat ve wollastonit kristalin fazları elde edilebilmiştir.

Üretilen cam-seramik numunelerin kristallenme yüzdesi (KY), XRD analizlerinde difraksiyon piklerindeki kristalin bölgenin alanının (A_K) toplam alana (A_T =kristal bölgenin alanı + amorf bölgenin alanı) oranlanmasıyla aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır (Daguano vd. 2019):

$$KY\% = (A_K/A_T) \times 100 \quad (2)$$

Gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrasında cam-seramik bünyelerde tespit edilen kristalin fazlar, kristallenme yüzdesi ile birlikte Çizelge 1’de verilmiştir. LSW kodlu cam-seramiklerde 750°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında % 35.71 değerinde kristallenme yüzdesi tespit

edilirken, artan ısıl işlem sıcaklık ve süreleri ile kristalinite kademeli bir artış göstererek 850°C’de 5 saatlik ısıl işlem sonrasında % 57.56’lık en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum LSW cam-seramiklerinin XRD analizleri ile beraber değerlendirildiğinde uyumlu bir görüntü çizmektedir. Düşük ısıl işlem sıcaklıklarında yapıda çökelmiş olan lityum metasilikat kristalleri, ısıl işlem sıcaklığının artması ve katı hal reaksiyonunun tamamlanması için yeterli süre verilmesi sonucunda, camsı matristeki amorf ve kristalin SiO₂ ile reaksiyona girerek bu yapıları tüketmekte ve lityum disilikat kristallerini meydana getirmektedir. Artan sıcaklık ve süre ile birlikte XRD analizlerinde lityum disilikat fazına ait difraksiyon piklerinin şiddeti ve yoğunluklarında görülen artış bu durumu desteklemektedir. Aynı zamanda yeni wollastonit kristallerinin oluşumu ve büyümesi için de bu durumda sıcaklık ve süre elverişli koşullar yaratmakta, dolayısıyla da kristalinite değerleri gelişmektedir.

Çizelge 1. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem sonrası elde edilen cam ve cam-seramik yapılarda tespit edilen fazlar, kristallik yüzdesi, bulk yoğunluk değerleri ve Vickers sertlik değerleri

Numune	Tespit Edilen Fazlar	Kristallik Yüzdesi	Bulk Yoğunluk Değeri (g/cm ³)	Vickers Sertlik Değeri (HV _{0.05})
Cam	Amorf	Amorf	2.565	-
750°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	35.71	2.573	540 ± 21.56
750°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	45.52	2.586	575 ± 19.02
800°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	47.15	2.585	565 ± 32.56
800°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	48.63	2.602	590 ± 34.58
850°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃	52.32	2.582	570 ± 27.22
850°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , CaSiO ₃	57.56	2.556	560 ± 41.11

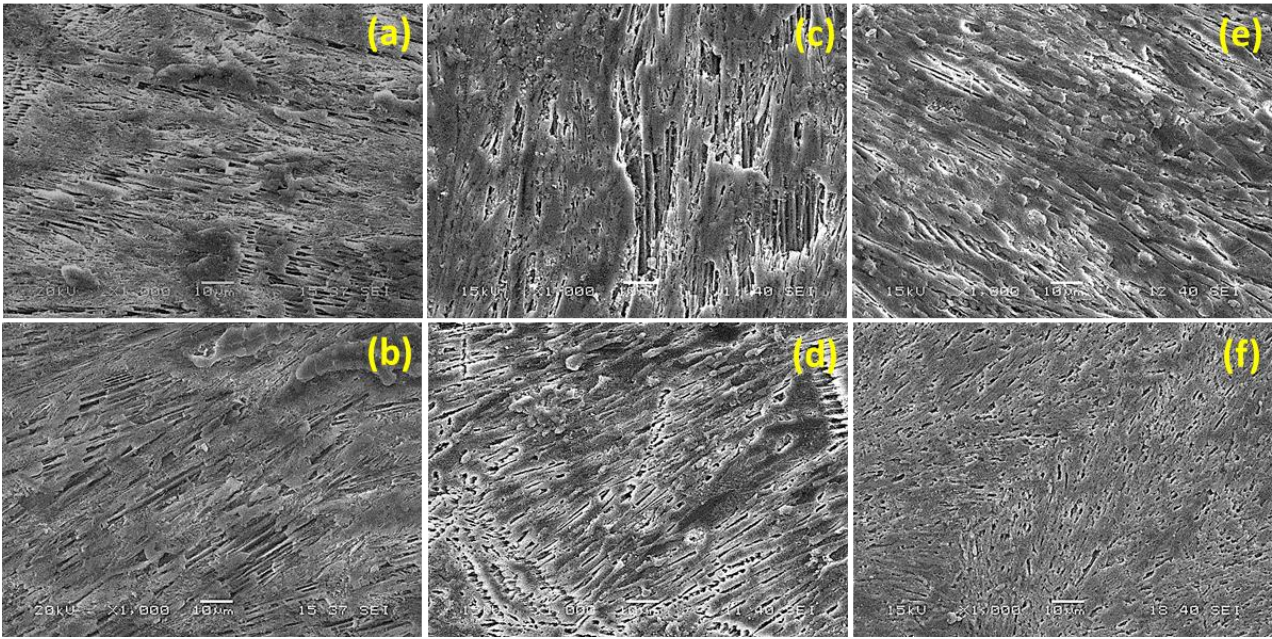
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

LSW kodlu cam-seramiklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri numunelerin kesitinden gerçekleştirilmiş olup Şekil 3’te 1000X büyütmede karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SEM görüntülerinden LSW kodlu cam-seramiklerin, camsı matriste gömülü halde çubuksu bir formda tercihli olarak yüzeyden hacme (bulk) doğru büyüyen uzamış lityum disilikat kristal morfolojisi sergilediği görülmektedir. Isıl işlem sıcaklık ve

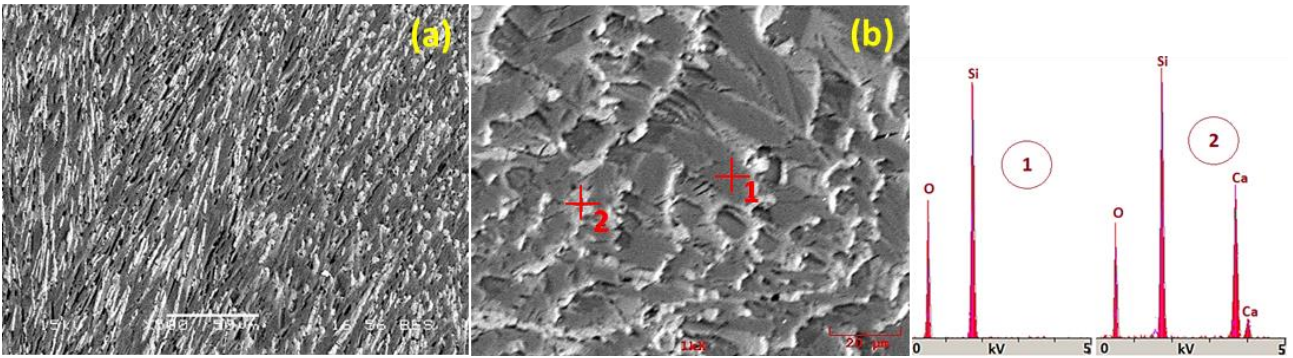
sürelerinin yükseltilmesi lityum disilikat kristallerinin boyutlarının artmasıyla sonuçlanırken, literatürde yer alan çoğu çalışmanın aksine döküm yoluyla üretilen LSW kodlu cam-seramiklerde birbirine kenetli olarak bilinen lityum disilikat kristal mikroyapısı tam anlamıyla elde edilememiştir. Bu durumun malzemenin olası zayıf mekanik özellikler (düşük eğme dayanımı) sergilemesine sebep olabileceği düşünülmektedir. Gerçekleştirilen ısıl işlemler neticesinde cam-seramik bünyelerde elde edilmesi amaçlanan diğer

bir kristalin faz olan wollastonit fazının ayırt edilebilmesi amacıyla, Şekil 4'te 850°C'de 5 saat süreyle nihai ısıl işlem uygulanan LSW kodlu cam-seramik numunenin 500X büyütmedeki geri saçılan elektron (BES) görüntüsü, 1000X büyütmedeki BES görüntüsü ve noktasal EDS analizleri ile birlikte verilmiştir. Analizlerden çubuksu formdaki lityum disilikat kristallerinin arasında açık renkli olarak görülebilen lamelar yapıdaki düzenli dağılmış kristaller wollastonit fazını temsil etmektedir. EDS analizlerinde "1" numara ile işaretlenen bölgenin yüksek "Si" ve "O" elementlerini içerdiği tespit

edilirken, "2" numaralı açık renkli bölgeden alınan EDS analizlerinde ise yüksek "Ca", "Si" ve "O" elementleri tespit edilmiştir. Bilindiği üzere "Li" elementi EDS analizleri ile tespit edilememektedir. Bu sebeple yüksek silisyum ve oksijen elementlerinin varlığı bu bölge için lityum disilikat kristallerinin oluşumunu ifade ederken, "2" numaralı bölgede tespit edilen yüksek kalsiyum elementinin varlığı molce 1:1 oranında CaO:SiO oranına sahip wollastonit (Hossain vd. 2020) kristalinin oluşumuna işaret etmektedir.



Şekil 3. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabi tutulan LSW kodlu cam-seramik numunelerin SEM görüntüleri, (a) 750°C-1h, (b) 750°C-5h, (c) 800°C-1h, (d) 800°C-5h, (e) 850°C-1h, (f) 850°C-5h



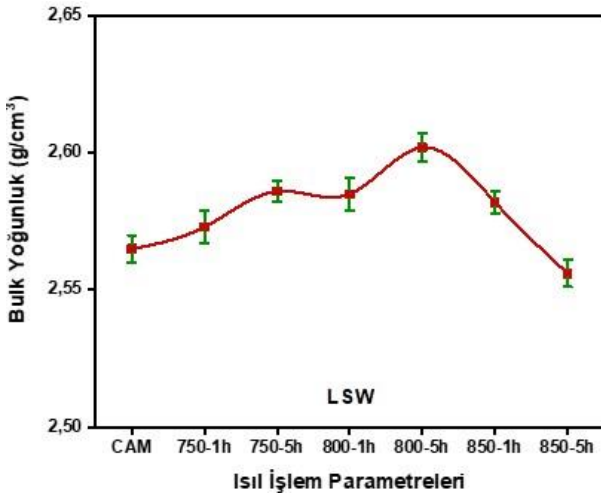
Şekil 4. 850°C'de 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan LSW kodlu cam-seramiğin a) 500X büyütmedeki BES görüntüsü, b) 1000X büyütmedeki BES görüntüsü ve belirlenen noktaların EDS analizleri

3.4 Yoğunluk Ölçümleri

Üretilen LSW kodlu camların ve nihai cam-seramik numunelerin yoğunluk ölçümleri saf su ortamında Arşimet prensibi kullanılarak eşitlik (3) yardımıyla hesaplanmıştır (Zheng et al. 2021):

$$\rho = \frac{M_{kuru}}{(M_{kuru} - M_{yaş})} \times \rho_{su} \quad (3)$$

Bu eşitlikte ρ (g/cm^3) numunenin bulk yoğunluğu, ρ_{su} (g/cm^3) ölçülen sıcaklıkta saf suyun yoğunluğu iken, M_{kuru} ve $M_{yaş}$ sırasıyla numunenin havada ve sudaki ağırlığıdır. Şekil 5'te ve Çizelge 1'de LSW kodlu camların ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen cam-seramik numunelerin bulk yoğunluk değerleri verilmiştir. Isıl işlem öncesi cam numunede 2.56 g/cm^3 lük yoğunluk değeri elde edilirken, camsı yapıdan cam-seramiğe dönüşüm sonrasında yoğunluk değerlerinde 800°C -5 saatlik ısıl işlem parametresine kadar kademeli bir artış gözlemlenmiş ve 2.60 g/cm^3 lük maksimum yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Daha fazla artan ısıl işlem sıcaklıklarında (850°C 'de 1 saat ve 5 saat) yoğunluk değerleri yine kademeli olarak azalmıştır.



Şekil 5. LSW kodlu cam ve ısıl işlem sonrası cam-seramik numunelerin bulk yoğunluk değerleri

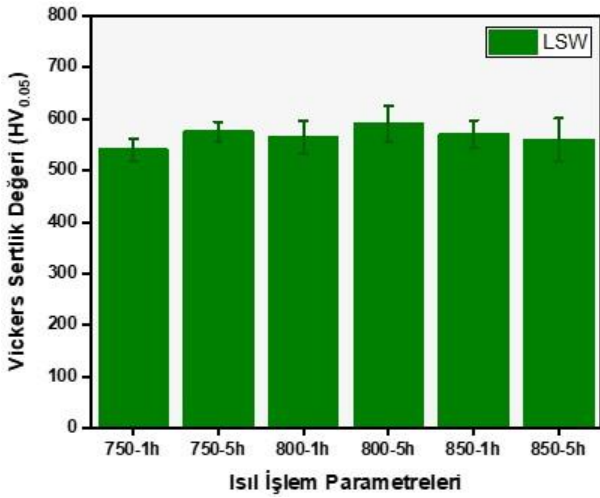
Cam-seramiklerde yoğunluktaki gelişim camsı matriste meydana gelen kristalizasyon ile ilişkilendirilir. Bu durum cam-seramiklerde mekanik özelliklerin gelişimi ile de paralellik gösterir. Kristalizasyon işlemi sırasında cam-seramik yapılarda yer alan camsı faz ile kristallerin kenetlenerek yoğunlaşması temel olarak viskoz akış

mekanizması ile meydana gelmektedir. Bu durum da aslında yapıda yer alan camsı fazın miktarıyla doğrudan alakalıdır. Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm sırasında camsı matriste çökelen ve sıcaklığın etkisiyle büyüyen kristalin fazlar yoğunlaşmanın tam olarak sağlanmasında bazı durumlarda negatif etkiye sahiptir. Bu etkiler; a) cam-seramik dönüşümü sırasında yapıdaki SiO_2 'nin tüketilerek camsı faz miktarının azalması ve b) camsı fazın viskozitesini artırması olarak özetlenebilir (Kraipok vd. 2021). LSW kodlu cam-seramiklerde ısıl işlem sıcaklığının ve süresinin artmasıyla yoğunlukta belirli bir seviyeye kadar meydana gelen gelişim camsı matriste kristalin fazların çökmesi ve bunların süreye ve sıcaklığa bağlı olarak büyümesi ile ilgilidir. Bununla birlikte ısıl işlem sıcaklığının daha fazla artırılması LSW kodlu cam-seramiklerde olası aşırı tane büyümesi, yapıdaki camsı faz miktarının azalması ve viskozitenin artması sebebiyle camsı matris ile büyüyen kristaller arasında tam anlamıyla bir kenetlenme sağlanamaması sebebiyle yoğunluk değerlerinde azalmayla sonuçlanmıştır.

3.5 Vickers Mikrosertlik Ölçümleri

Çizelge 1'de LSW kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerdeki ısıl işlemi ile üretilen LSW kodlu cam-seramiklerin ölçülen Vickers mikrosertlik değerleri, Şekil 6'da ise bu değerlerin karşılaştırmalı gösterimi verilmiştir. Sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda LSW kodlu cam-seramikler için mikrosertlik değerleri ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağımlı olarak 540 ila $590 \text{ HV}_{0.05}$ aralığında değişim göstermektedir. LSW kodlu bileşimler içerisinde 800°C 'de 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan cam-seramik numune en yüksek sertlik değerini ($590 \text{ HV}_{0.05}$) sergilemiştir. LSW cam-seramiklerindeki mikrosertlik değerleri belirli bir sinterleme parametresine kadar (800°C -5h) artarken daha sonrasında ise kademeli olarak azalma eğilimi göstermektedir. Literatürde gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar lityum disilikat cam-seramiklerinde artan ısıl işlem sıcaklıkları ile sertlik değerlerinin artış gösterdiğini ortaya koymaktadır (Kraipok vd. 2021). Bu durum aslında artan ısıl işlem sıcaklıkları ile birlikte kristal boyutlarının büyümesine dayandırılmaktadır. Küçük yapıdaki kristaller ideal

boyuttaki çubuksu lityum disilikat kristallerine kıyasla daha zayıf mekanik özellikler gösterirler. Bununla birlikte cam-seramiklerde sertlik değerleri üzerinde etkin olan ikinci bir faktör ise porozite miktarıdır. Optimum sonuçların elde edilebilmesi için minimum porozite ve uygun/yeterli kristal boyutlarına sahip homojen birbirine kenetli mikroyapılara ulaşılması gerekmektedir. Yetersiz yoğunlaşma ve yüksek porozite, sertlik değerlerinde önemli ölçüde düşüğe sebep olur (Monteiro vd. 2022). Bir önceki bölümde yer alan LSW kodlu cam-seramiklere ait bulk yoğunluk değerleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilecek olursa, özellikle LSW kodlu cam-seramikler için maksimum yoğunluk değerlerine 800°C'de 5 saatlik ısıtma işlemi sonucunda ulaşıldığı görülmektedir. Bahsi geçen cam-seramik örnekleri için en yüksek sertlik değeri de yine aynı ısıtma işlem parametresinde elde edilebilmiştir. Mevcut çalışmada üretilen cam-seramikler için sertlik değerlerinin porozite miktarından önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6. LSW cam-seramik numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri

Literatürde yer alan çalışmalarda; Zhao ve arkadaşlarının reaktif sinterleme yöntemiyle ürettikleri lityum disilikat cam-seramiklerinin kristallenme davranışını ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, hazırlanan bileşime göre mikrosertlik değerlerini 5.48-5.92 GPa (558.8-603.7 HV) aralığında tespit etmişler ve düşük sertlik değerlerine yapıdaki porozite mevcudiyetinin sebep olduğunu ortaya koymuşlardır (Zhao vd.

2014). Sun ve ark. lityum disilikat cam-seramiklerinin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine ısıtma işlem parametrelerinin ve süresinin etkisini incelediği bir diğer çalışmada ise sertlik değerlerini 6.60-7.21 GPa (673-735.2 HV) aralığında tespit ederlerken, artan sinterleme sıcaklık ve sürelerinin sertlik değerleri üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Sun vd. 2021). Literatürde bahsi geçen aynı sistemdeki cam-seramikler ile karşılaştırıldığında üretilen LSW kodlu cam-seramikler benzer/uyumlu mikrosertlik değerleri göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Mevcut çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sisteminden lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramikler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizlerinde üretilen cam-seramik örneklerin tamamında lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarına ulaşılabılırken, düşük ısıtma işlem sıcaklıkları ve sürelerinde bahsedilen bu fazların yanı sıra lityum metasilikat (Li_2SiO_3) ve kuvars (SiO_2) fazlarına ait minör piklere de rastlanılmıştır. 850°C'de 5 saat olarak gerçekleştirilen ısıtma işlemleri neticesinde ise cam-seramik yapıların XRD analizlerinde sadece lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarına ait pikler tespit edilirken, en yüksek kristalinite miktarı yine 850°C'de 5 saatlik ısıtma işlemleri neticesinde elde edilebilmiştir. 750°C'de 1 saat olarak gerçekleştirilen başlangıç ısıtma işlem parametresinden 800°C'de 5 saatlik ısıtma işlem parametresine kadar bulk yoğunluk ve mikrosertlik değerlerinde kademeli bir artış not edilirken, ısıtma işlem sıcaklığının ve süresinin daha fazla artırılması cam-seramik bünyelerde meydana gelen porozite miktarını ve boyutlarını artırarak, mekanik ve fiziksel özelliklerde düşme eğilimine yol açmıştır.

5. Kaynaklar

Abo-Mosallam, H. A., and Mahdy, E. A., 2019. Crystallization behavior and properties of fluorcanasite–lithium disilicate glasses for potential use in dental application. *Ceramics International*, **45(17)**, 21144-21149.

- Daguano, J. K., Milesi, M. T., Rodas, A. C., Weber, A. F., Sarkis, J. E., Hortellani, M. A. and Zanotto, E. D., 2019. In vitro biocompatibility of new bioactive lithia-silica glass-ceramics. *Materials Science and Engineering: C*, **94**, 117-125.
- El-Meliegy, E. and Van Noort, R., 2012. Glasses and glass ceramics for medical applications. Springer science and business media, 167-218.
- Hossain, S. S., Yadav, S., Majumdar, S., Krishnamurthy, S., Pyare, R., and Roy, P. K., 2020. A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes. *Ceramics International*, **46(1)**, 833-843.
- Höland, W., Apel, E., van't Hoen, C., and Rheinberger, V., 2006. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352(38-39)**, 4041-4050.
- Kraipok, A., Mamanee, T., Ruangsuriya, J., and Leenakul, W., 2021. Investigation of phase formation and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic doped CeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **561**, 120772.
- Li, D., Li, X. C., Meng, M., Wei, R., He, L., and Zhang, S. F., 2018. Strengthening of a lithium disilicate glass-ceramic by rapid cooling. *Ceramics International*, **44(10)**, 11650-11657.
- Monteiro, R. H., Alves, M. F. R. P., Strecker, K., dos Santos, C., and Elias, C. N., 2022. Effect of preheating and isothermal holding time on the crystallization, densification and properties of a sintered lithium silicate glass-ceramic. *Ceramics International*, **48(4)**, 5590-5600.
- Sun, Y., Ma, L., Cui, J., Feng, L., Zhang, Z., Yang, Y. and Wang, T., 2021. Effects of heat-treatment temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **553**, 120502.
- Ye, J., Wen, C., Wu, J., Wen, N., Sa, B., and Zhang, T., 2019. Mechanical and bioactive properties of lithium disilicate glass-ceramic mixtures synthesized by two different methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **509**, 1-9.
- Zhao, T., Qin, Y., Zhang, P., Wang, B., and Yang, J. F., 2014. High-performance, reaction sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Ceramics International*, **40(8)**, 12449-12457.
- Zhao, T., Li, A. J., Qin, Y., Zhu, J. F., Kong, X. G., and Yang, J. F., 2019. Influence of SiO₂ contents on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics by reaction sintering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **512**, 148-154.
- Zheng, F., Li, M., Wang, J., Xi, C., Fu, J., Zhen, Q. and Liu, J. L., 2021. Effective utilization of extracted titanium tailing to prepare high performance glass-ceramic and their formation mechanism. *Ceramics International*, **47(12)**, 17391-17399.
- Zheng, X., Wen, G., Song, L., and Huang, X. X., 2008. Effects of P₂O₅ and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, **56(3)**, 549-558.

Malva neglecta Leaves Extract / Biodegradable Diblock Copolymer Blend Biocomposites: Physicochemical and Antioxidant Properties

Sibel SELÇUK PEKDEMİR^{1*}^{1*} Fırat University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Elazığ, Türkiye

e-posta: sibelselcuk85@gmail.com

ORCID ID: <http://orcid.org/https://orcid.org/0000-0002-8643-7590>

Geliş Tarihi: 20 Ağustos 2023

Kabul Tarihi: 27 Kasım 2023

Abstract

In this study, it is aimed to prepare a 1:1 ratio PLA blend with PEG-*b*-PCL diblock copolymer, which is intended to be used as a drug release and biomaterial, and to obtain a biocomposite film with *M.neglecta* extract in different ratios. The obtained biocomposite films were first characterized by the ATR-IR spectrum and the characteristic functional group signals of the polymers were determined. The thermal analysis results show that the plant extract reduces the thermal stability of the polymer blend. Calorimetric measurements can be interpreted as plant-doped biocomposite films decrease the T_g temperature of the polymer blend, that is, increase the interchain free volume of the polymers. It was observed that swelling degree and moisture content of the plant treated polymer blend biocomposite films decreased with increasing plant percentage, while water solubility increased. It was observed that the plant extract slightly improved this feature of the PEG-*b*-PCL/PLA blend film, which showed shape memory. Due to the phenolic compounds in the structure of *M. neglecta*, it increased the antioxidant activities of the biocomposite films by adding it to the polymer blend.

Keywords

M.neglecta; poly ϵ -caprolactone; shape memory polymer; biocomposite; swelling degree; antioxidant activity

Malva neglecta Yaprak Özü / Biyobozunur Diblock Kopolimer Karışım Biyokompozitleri: Fizikokimyasal ve Antioksidan Özellikler

Öz

Bu çalışma ilaç salınımı ve biyomalzeme olarak kullanılması hedeflenen PEG-*b*-PCL diblok kopolimeri ile 1:1 oranında PLA blendinin hazırlanarak farklı oranlarda *M.neglecta* ekstraktıyla biyokompozit film elde edilmesini hedeflenmektedir. Elde edilen biyokompozit filmleri öncelikle ATR-IR spektrumu ile karakterize edilmiş ve polimerlerin karakteristik fonksiyonel grup sinyalleri belirlenmiştir. Termal analiz sonuçları, bitki ekstraktının polimer blendin termal kararlılığını azalttığını göstermektedir. Kalorimetrik ölçümler ise bitki katkılı biyokompozit filmlerin, polimer blendin T_g sıcaklığını düşürdüğü yani polimerlerin zincirler arası serbest hacmini artırması şeklinde yorumlanabilir. Bitki ile etkileştirilmiş polimer blend biyokompozit filmlerinin şişme derecesi ve nem içeriğinin artan bitki yüzdesiyle azaldığı görülürken, sudaki çözünürlüğünün ise arttığı görüldü. Şekil hatırlama özelliği gösteren PEG-*b*-PCL/PLA blend filminin bu özelliğini bitki ekstraktının da az da olsa iyileştirdiği görülmüştür. *M. neglecta* yapısında bulunan fenolik bileşiklerden dolayı, polimer blende katkılanmasıyla, biyokompozit filmlerin antioksidant aktivitelerinin artmasını sağlamıştır.

Anahtar kelimeler

M.neglecta; poli ϵ -kaprolakton; şekil hatırlamalı polimer; biyokompozit; şişme derecesi; antioksidan aktivite

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

Malva neglecta is a self-growing perennial herbaceous plant from the Malvaceae family. It is widely used both medicinally and as food (Güder 2008; Ingole et al. 2020). This traditionally used

herb contains alkaloids, tannins, saponins, hydroxycinnamic acids, phenolics, organic acids, protein, fats and (Hassanpour Amnieh et al. 2018; Pinela et al. 2016). Roots, stems, leaves, flowers and seeds are used medicinally (Aziz et al. 2016). Due to its rich content, it is especially beneficial as

soothing plants in inflammation, wound healing, urinary, digestive and respiratory systems (Al-Snafi 2019).

Biodegradable polyesters such as poly lactic acid (PLA) and poly ϵ -caprolactone (PCL) have received great attention over the past two decades (Mennati et al. 2021). PLA is a versatile biodegradable polymer derived from renewable resources such as corn and sugar beet (Lipinsky and Sinclair 1986; Pekdemir, S. et al. 2022). The very good shape memory behavior of PLA is one of the reasons why it was preferred in this study (Leonés et al. 2019; Yilmaz et al. 2023). PCL is a linear chain polyester with hydrophobic properties, is biocompatible and has low immunogenicity. Due to these properties, it has been preferred in many recent studies. Approved by the Foods and Drugs Administration (FDA), PCL is a highly advantageous polymer in drug delivery systems (Brandt et al. 2019; Labet and Thielemans 2009; Sinha et al. 2004). Especially in studies such as drug delivery systems, situations where lipophilic property is a disadvantage may occur. In this case, the presence of hydrophilic molecules is needed to maintain the hydrophilic and hydrophobic ratio balance. Thus, a promising method has been developed that can change the physical and chemical properties by giving the polymer structure an amphiphilic property by the interaction of PCL and hydrophilic molecules (Li and Tan 2014; Piazza et al. 2018).

Polyethylene glycol (PEG), which has hydrophilic properties, is among the most preferred polymers due to its biological compatibility, water solubility and non-toxicity (Grossen et al. 2017; Ozer et al. 2017). At the same time, another reason why PEG is preferred is that it is a very good plasticizer (Pekdemir et al. 2023). For this reason, it has been widely used in food, pharmaceutical and medical sectors, cosmetic products and many areas of industry for many years (Pekdemir et al. 2023). PCL-*b*-PEG copolymer is produced by adding PEG chains to PCL with suitable solvents (Du et al. 2007; Fairley et al. 2008). Since the hydrophilic part of the amphiphilic block copolymers is PEG and the hydrophobic part is PCL, it is possible to show the targeted effect in medical applications and especially in drug release studies (Huang et al.

2015). In this way, the curative effect of the drugs can be increased and the toxicity to normal cells can be reduced (Dash and Konkimalla 2012; Woodruff and Hutmacher 2010).

This study aimed to produce an innovative material for drug release and medical applications, which is compatible with the environment and health, with the interaction of biodegradable polymers with plant extract. For this reason, PCL-*b*-PEG/PLA biocomposite films treated with *Malva neglecta* plant extract were prepared. The films were characterized by ATR-IR, TGA, DSC. In addition, shape memory effects and physical properties of biofilms doped with blend and plant extract were also investigated.

2. Material and Method

2.1 Material

The ϵ -caprolactone monomer, stannous octate [Sn(oct)₂] catalyst and poly ethylene glycol (PEG) initiator were purchased from Sigma-Aldrich. High molecular weight poly lactic acid (PLA) was obtained from ABG filament, Ankara, Turkey. Toluene, hexane and chloroform (purity \geq 99.9) solvents were purchased from Merck and used as received. In addition, the ultrasonic homogenizer that ensures the homogeneity of the composites was supplied from Fytronix company, Turkey.

2.2 Preparation of *Malva neglecta* ethanolic extract

Firstly, the collected plant was dried in a place out of the sun and ground into powder with the help of a blender. 10 g powdered plant was placed in 100 mL absolute ethanol and mixed for a while in a magnetic stirrer and then put in a shaker incubator at 35 °C for 24 hours (Pekdemir et al. 2020). After the incubation, the plant solution was filtered with Whatman filter paper no. 1 and the process was continued until the solvents were completely removed in the vacuum evaporator at 40 °C. The plant extract obtained with ethanol solvent was kept at -20 °C until experimental studies to be used.

2.3 Synthesis of PEG-*b*-PCL copolymer

Synthesis of PEG-*b*-PCL diblock copolymer was carried out by ring-opening polymerization under

conditions previously mentioned in the literature (Angarita et al. 2020; Arias et al. 2021). During the synthesis, ϵ -caprolactone was used as monomer, Sn(oct) as catalyst and PEG as initiator. 10 mmol ϵ -caprolactone was placed in a round bottom flask and stirred in 12 mL of toluene on a magnetic stirrer. Then, 0.25 mmol PEG and 2 drops Sn(oct)₂ were added to the reaction flask, respectively. The reaction was carried out under magnetic stirring and an inert atmosphere at 110 °C for 24 hours. The block copolymer was precipitated in ice-cold hexane and dissolved in chloroform. The solution precipitation process was repeated 3 times, thereby removing unreacted monomers and catalyst residues.

2.4 Preparation of (PCL-b-PEG)/PLA Blends

1:1 ratio by weight (PCL-b-PEG)-PLA blend was obtained by solvent casting method. For this purpose, 0.25 g (PCL-b-PEG) was dissolved in 5 mL chloroform by mixing in a magnetic stirrer. Then, 0.25 g of PLA was added and the mixing of the polymer blend was continued for 3 hours. The polymer blend solution, which was carefully poured into the Petri dish, was dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h.

2.5 Preparation of (PCL-b-PEG)-PLA blend / Malva neglecta composites

(PCL-b-PEG)-PLA blend composites were prepared by using different ratios of *M. neglecta* extract. To prepare the polymer blend composite film containing 10% *M. neglecta* plant extract initially, 0.05 g was weighed and mixed in 5 mL of chloroform in a magnetic stirrer. 1:1 ratio (PCL-b-PEG)-PLA blend solution was prepared in a separate beaker and added to the plant extract solution. The polymer blend / plant extract composite solution, which was stirred for 2 hours on a magnetic stirrer, was briefly dispersed in the ultrasonic homogenizer and poured into the petri dish. Composites were prepared with 25% *M. neglecta* extract using the same method. The composite solutions poured into the Petri dish were dried in a vacuum oven at 35 °C for 24 h, and thus (PCL-b-PEG)-PLA blend composite films containing *M. neglecta* were obtained (Figure 1).



Fig 1. (PCL-b-PEG)/PLA blends with different ratios of *M. neglecta* extract

2.6 Moisture content, swelling degree, and water solubility

The initial weight (W_o) of the 2x2 cm cut film samples was taken to determine the moisture content (M_t) of the biocomposite membranes. Afterwards, it was dried to a constant weight at 100 °C and weighed again (W_t) (Zhang et al. 2019) and then the following equation was applied:

$$M_t(\%) = (W_o - W_t)/W_o \times 100 \quad (1)$$

Studies to determine the water solubility and swelling degree were carried out simultaneously. The initial weights (W_d) of the 2x2 cm cut film samples were taken. The samples were then placed in containers filled with distilled water and shaken for 24 hours. After that, the samples were removed from the water, dried with clean filter paper and weighed (W_{sd}). Swelling degrees were calculated using Equation 2 (El-Hefian et al. 2010). Afterwards, the samples were dried to a constant weight at 100 °C and re-weighed (W_s). Water solubility was also calculated using Equation 3 (Liu et al. 2017)

$$\text{Swelling degree } (\%) = (W_{sd} - W_d)/W_d \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Water solubility } (\%) = (W_d - W_s)/W_d \times 100 \quad (3)$$

2.7 Antioxidant Activity

It is important to investigate the antioxidant properties of biocomposites prepared with organic materials (Akhtar et al. 2012; Vieira et al. 2022). Therefore, the antioxidant activity of plant-based biocomposite membranes was tested according to the method of Yang and co-workers (Yang, J. et al. 2019). According to this method, samples were transferred into tubes containing 4.0 ml of methanolic 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (0.1 M) solution and incubated for 60 minutes at 25 °C in the dark. The absorbance of the samples was

then recorded at 517 nm by a UV spectrophotometer. All analyzes were performed in 3 repetitions. The following equation 4 was used to calculate the antioxidant activity.

$$\text{Antioxidant activity (\%)} = \left[\frac{A_c - A_b}{A_c} \right] \times 100 \quad (4)$$

A_c is the absorbance of the DPPH solution without sample added, and A_b is the absorbance of the DPPH solution remaining in the sample tube.

3. Results

3.1 ATR-IR Results

ATR-IR spectra of pure polymer blend and composites prepared with plant extract are shown in the figure 2. The signals occurring at 2881 cm^{-1} and 2948 cm^{-1} belong to $-\text{CH}$ symmetrical and asymmetric stretching vibrations, respectively (Pekdemir et al. 2023). The very sharp and strong signal seen at 1750 cm^{-1} is attributed to the characteristic $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration of PLA (Niksarlıoğlu et al. 2023; Yang et al. 2023). The signal belonging to the $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration of the PCL seen in the shoulder shape was seen at 1720 cm^{-1} (Taşgin et al. 2023). The absorption peaks at $1357, 1182, 1086$ and 1045 cm^{-1} show $-\text{CH}$ bending vibration, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ symmetrical and asymmetrical stretching vibration of ester groups and $\text{O}-\text{H}$ bending vibrations, respectively (Ghafouri et al. 2022; Yang et al. 2020). For composites prepared with the *M.neglecta* extract, the spectra are similar to that of the blend and show characteristic bands of PLA and PCL. Unlike these signals, it was observed that the signal at 1622 cm^{-1} increased with increasing plant extract ratio, which can be attributed to the presence of a deformed aromatic ring, amino acids and flavonodes in the structure of the plant (Mabasa et al. 2021).

3.2 Thermal Analysis

In Figure 3, calorimetric measurements of pure (PCL-*b*-PEG)-PLA blend and composites containing *M. neglecta* extract in different ratios were performed with Perkin Elmer Differential Scanning Calorimetry (DSC) under N_2 gas at a flow rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. DSC curves showed a very strong signal

around 60°C . It is known that this signal belongs to the melting temperature (T_m) of PCL and PEG and the glass transition temperature (T_g) of PLA, and they are all in the same region (Gürler et al. 2023; Pekdemir et al. 2023; Yilmaz et al. 2023). In composites, the decrease of this signal from $57.7 \text{ }^\circ\text{C}$ to $55.7 \text{ }^\circ\text{C}$ as the plant ratio increases can be interpreted as the increase in the distance between the polymer chains of the plant extract, that is, the free volume (Pekdemir et al. 2023). The signal that appeared at $180 \text{ }^\circ\text{C}$ belongs to the T_m temperature of PLA and it was seen that the plant did not affect this temperature much (Bijarimi et al. 2016).

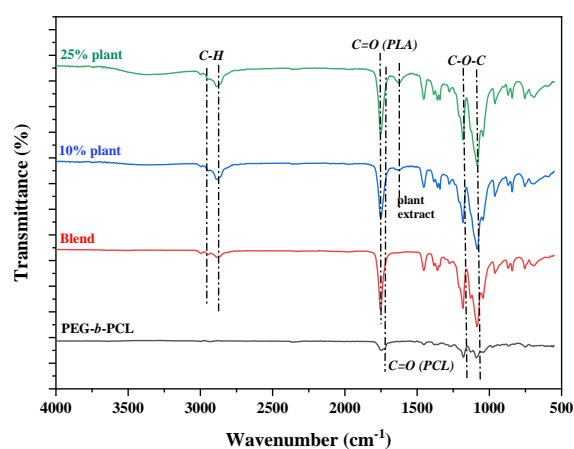


Fig 2. ATR-IR spectra of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend/*M. neglecta* composites

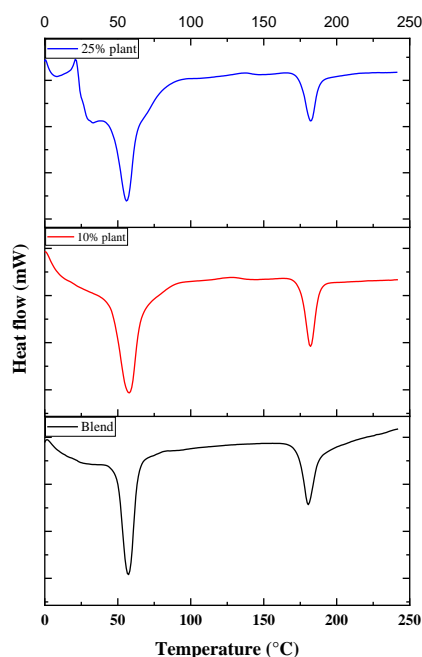


Fig 3. DSC curves of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend/ *M. neglecta* composites

The change in mass loss of polymer blend composites was investigated with Shimadzu TG-50 under N₂ gas with a flow rate of 10 °C/min and The change in mass loss of polymer blended composites was investigated with Shimadzu TGA-50 under N₂ gas at a flow rate of 10 °C/min and the obtained TGA curves were shown in Figure 4. In the TGA curve of the (PCL-*b*-PEG)-PLA blend, it was observed that the initial decomposition temperature (T_i) was 172 °C and the degradation took place in a single step. After the *M.neglecta* extract was added, it was observed that the composites underwent a two-stage degradation and the T_i values decreased. This situation can be interpreted as the plant lowering the thermal stability of the polymer (Pekdemir et al. 2021; Pekdemir et al. 2022). Residue amounts of pure polymer blend and composites containing 10% and 25% plant extract at 500 °C were determined from the TGA curves as 4.5, 5.7 and 9.3, respectively.

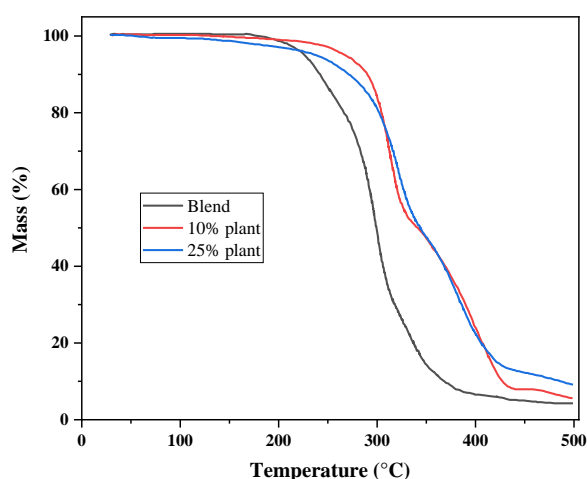


Fig 4. TGA curves of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend/*M. neglecta* composites

3.3 Moisture content, swelling degree, and water solubility

Moisture content, water solubility, and swelling degrees of polymer blends and biocomposites with plant extract are shown in Figure 5. While the moisture content of the polymer blend film was higher, the moisture content of the films decreased with the addition of plant extract. The fact that the presence of OH and amino groups in the plant content can reduce the bonding presence of water

molecules by interacting with the polymer, which explains the result we obtained (Souza et al. 2017). By looking at the water solubility and swelling degrees of the biocomposites, their water resistance and stability in water were determined. As shown in Figure 5, an increase in the water solubility of the films was observed with the addition of plant extract. It is seen that the water solubility of the biocomposite containing 10% plant is equivalent to the blend, while there is a significant increase in the water solubility of the biocomposite containing 25% plant extract. This is thought to be due to the weak interaction between the functional groups of the polymer blend and the plant extracts. In addition, in terms of swelling degree, it is seen that polymer blend film exhibits higher swelling values than films containing plant extracts (El Mouzahim et al. 2023). Similar results were found in studies with chitosan combined with plant extract (Souza et al. 2017).

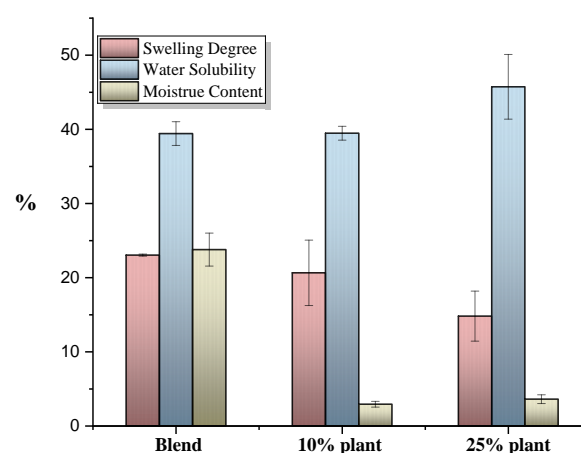


Fig 5. Moisture content, water solubility and swelling degree of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend/*M. neglecta* composites

3.4 Shape memory Property

After doping the plant extract on the blend prepared with shape recovery polymers PLA and PCL-*b*-PEG, it was examined how it affected these properties (Figure 6). Pure blend and composite materials containing 20% plant extract were cut into a straight strip. The cut strip samples were spirialized at a temperature above their T_g . It was observed that they kept this temporary shape when left to room conditions. Then, it was determined that the samples, which were brought

to a temperature above T_g , kept their old strip shape and returned to this shape. One of the remarkable features was that the plant extract improved the shape memory property of the polymer blend (Pekdemir et al. 2022).

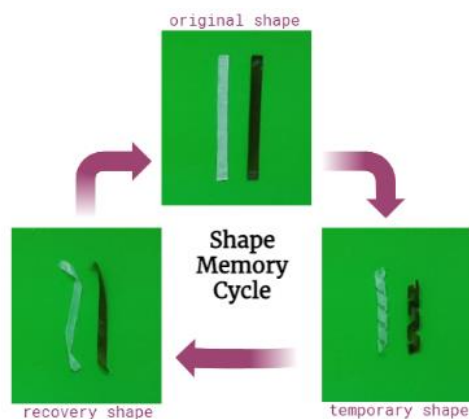


Fig 6. Shape memory cycle of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend/*M. neglecta* composites

3.5 Antioxidant Activity

The antioxidant abilities of the samples were tested with the DPPH radical capture method, and the DPPH radical scavenging activity of biocomposite membranes containing *M. neglecta* plant extract is shown in Figure 7. It is thought that the good antioxidant activity of *M. neglecta* is caused by the phenolic components in its content, and this is due to the electron transfer or hydrogen donation of the hydroxyl groups in its structure to free radicals (DEVECİ et al. 2016; Khalid and Saleem 2018). As seen in figure 7, it was determined that the DPPH radical scavenging activity of the blend without the plant extract was significantly low, whereas the biocomposite membranes gained a certain DPPH radical scavenging capacity with the inclusion of the plant extract, and even this antioxidant activity increased with the increase of the plant content. BHT was used as a positive control. It was observed that the biocomposite containing 25% plant extract had a good antioxidant activity compared to the control.

4. Conclusion

PEG-*b*-PCL/PLA blend biocomposite films prepared by using *M. neglecta* extract at different ratios were prepared by solution casting method. When the

ATR-IR spectra of the prepared biocomposite films were examined, the C=O stretching vibration, which is the characteristic signal of PLA and PCL, was seen at 1750 cm^{-1} . It was seen in the DSC curves that the decrease of the signal belonging to the T_g of PLA at 57.7 °C and T_m of PCL to 55.7 °C can be interpreted as the increase in the free volume between the polymer chains of the plant extract. The fact that *M. neglecta* extract reduces the thermal stability of the polymer blend can be explained by the decrease in T_i value.

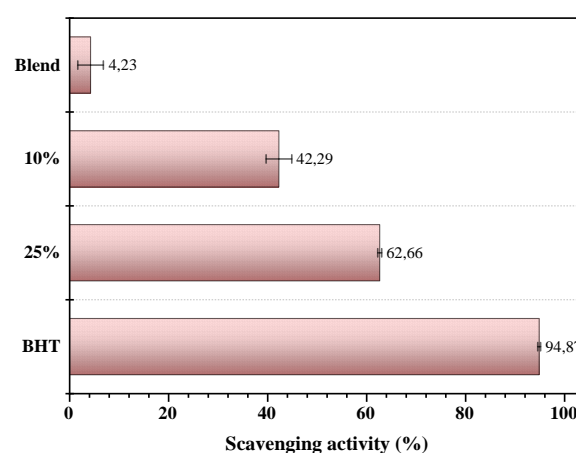


Fig 7. DPPH radical scavenging activity of (PCL-*b*-PEG)-PLA blend / *M. neglecta* composites

Since the presence of hydroxy and amine groups in the structure of the plant would not allow the bonding of water molecules, the plant extract reduced the moisture content of the polymer blend. Likewise, it was observed that the swelling degrees of polymer blend films doped with plant extract were lower. However, due to the weak interaction between the functional groups of the polymer and plant molecules, it was determined that the water solubility of the polymer blend increased with the increasing percentage of the plant and reached up to 46 %. It was concluded that when the plant extract was added to the blend, which consists of polymers with shape memory properties, this property was slightly improved. Finally, when the DPPH antioxidant capacities of biocomposites are examined, the fact that the biocomposite film containing 25% *M. neglecta* extract contains 62.66 % radical scavenging activity can be interpreted as showing an antioxidant activity close to BHT control.

5. References

- Akhtar, M.J., Jacquot, M., Jasniewski, J., Jacquot, C., Imran, M., Jamshidian, M. and Desobry, S., 2012. Antioxidant capacity and light-aging study of HPMC films functionalized with natural plant extract. *Carbohydrate Polymers*, **89(4)**, 1150-1158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.088>.
- Al-Snafi, A.E., 2019. Medical benefit of Malva neglecta-A review. *IOSR Journal of Pharmacy*, **9(6)**, 60-67.
- Angarita, A.V., Umaña-Perez, A. and Perez, L.D., 2020. Enhancing the performance of PEG-b-PCL-based nanocarriers for curcumin through its conjugation with lipophilic biomolecules. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **35(4-5)**, 399-413. <https://doi.org/10.1177/0883911520944416>
- Arias, E.R., Angarita-Villamizar, V., Baena, Y., Parra-Giraldo, C. and Perez, L.D., 2021. Phospholipid-conjugated peg-b-pcl copolymers as precursors of micellar vehicles for amphotericin b. *Polymers*, **13(11)**, 1747. <https://doi.org/10.3390/polym13111747>
- Aziz, M.A., Adnan, M., Khan, A.H., Rehman, A.U., Jan, R. and Khan, J., 2016. Ethno-medicinal survey of important plants practiced by indigenous community at Ladha subdivision, South Waziristan agency, Pakistan. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, **12(53)**. <https://doi.org/10.1186/s13002-016-0126-7>
- Bijarimi, M., Ahmad, S., Rasid, R., Khushairi, M. and Zakir, M., 2016. *Poly (lactic acid)/Poly (ethylene glycol) blends: Mechanical, thermal and morphological properties*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings, **1727(1)**. <https://doi.org/10.1063/1.4945957>
- Brandt, J.V., Piazza, R.D., Dos Santos, C.C., Vega-Chacón, J., Amantéa, B.E., Pinto, G.C. and Primo, F.L., 2019. Synthesis and colloidal characterization of folic acid-modified PEG-b-PCL Micelles for methotrexate delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **177**, 228-234. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.008>
- Dash, T.K. and Konkimalla, V.B., 2012. Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. *Journal of Controlled Release*, **158(1)**, 15-33. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.09.064>
- DEVECİ, H.A., Gökhan, N., ali KIRPIK, M., HARMANKAYA, A. and YILDIZ, Y., 2016. Fenolik bileşik içeren bitkisel antioksidanlar. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **9(1)**, 26-32.
- Du, Z.-X., Xu, J.-T. and Fan, Z.-Q., 2007. Micellar morphologies of poly (ε-caprolactone)-b-poly (ethylene oxide) block copolymers in water with a crystalline core. *Macromolecules*, **40(21)**, 7633-7637. <https://doi.org/10.1021/ma070977p>
- El-Hefian, E.A., Nasef, M.M. and Yahaya, A.H., 2010. The preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) blended films. *E-journal of chemistry*, **7(4)**, 1212-1219. <https://doi.org/10.1155/2010/626235>
- El Mouzahim, M., Eddarai, E., Eladaoui, S., Guenbour, A., Bellaouchou, A., Zarrouk, A. and Boussen, R., 2023. Food packaging composite film based on chitosan, natural kaolinite clay, and Ficus. carica leaves extract for fresh-cut apple slices preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, **233**, 123430. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123430>
- Fairley, N., Hoang, B. and Allen, C., 2008. Morphological Control of Poly (ethylene glycol)-block-poly (ε-caprolactone) Copolymer Aggregates in Aqueous Solution. *Biomacromolecules*, **9(9)**, 2283-2291. <https://doi.org/10.1021/bm800572p>
- Ghafouri, S.E., Mousavi, S.R., Khakestani, M., Mozaffari, S., Ajami, N. and Khonakdar, H.A., 2022. Electrospun nanofibers of poly (lactic acid)/poly (ε-caprolactone) blend for the controlled release of levetiracetam. *Polymer engineering & science*, **62(12)**, 4070-4081. <https://doi.org/10.1002/pen.26167>
- Grossen, P., Witzigmann, D., Sieber, S. and Huwyler, J., 2017. PEG-PCL-based nanomedicines: A biodegradable drug delivery system and its application. *Journal of Controlled Release*, **260**, 46-60. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.05.028>
- Güder, A. (2008). *Urtica dioica L. ve Malva neglecta Wallr. bitkilerinin ve karışımlarının antioksidant aktivitesinin belirlenmesi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gürler, N., Pekdemir, M.E., Torğut, G. and Kök, M., 2023. Binary PCL-waste photopolymer blends for biodegradable food packaging applications. *Journal of Molecular Structure*, **1279**, 134990. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134990>
- Hassanpour Amnieh, A., Jooyandeh, H., Nasehi, B. and Hojjati, M., 2018. Investigation on physicochemical and rheological properties of malva leaves gum (Malva neglecta). *Journal of Food Technology and Nutrition*, **15(2)**, 19-30. https://jftn.srbiau.ac.ir/article_11638_dc685103cce91cdd3c0050c559620c02.pdf?lang=en
- Huang, Y., Li, L. and Li, G., 2015. An enzyme-catalysed access to amphiphilic triblock copolymer of PCL-b-PEG-b-PCL: Synthesis, characterization and self-assembly properties. *Designed Monomers and Polymers*, **18(8)**, 799-806. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1078113>

- Ingole, R.D., Thalkari, A.B., Karwa, P.N. and Shinde, P.S., 2020. A god gifted plant. *Research Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, **12(4)**, 227-230. [10.5958/0975-4385.2020.00038.2](https://doi.org/10.5958/0975-4385.2020.00038.2)
- Khalid, S. and Saleem, U., 2018. Phytochemical and pharmacological importance of Malva neglecta: An updated review. *PharmacologyOnLine*, **2**, 52-62.
- Labet, M. and Thielemans, W., 2009. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical society reviews*, **38(12)**, 3484-3504. <https://doi.org/10.1039/B820162P>
- Leonés, A., Sonseca, A., López, D., Fiori, S. and Peponi, L., 2019. Shape memory effect on electrospun PLA-based fibers tailoring their thermal response. *European Polymer Journal*, **117**, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.014>
- Li, Z. and Tan, B.H., 2014. Towards the development of polycaprolactone based amphiphilic block copolymers: molecular design, self-assembly and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, **45**, 620-634. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.003>
- Lipinsky, E. and Sinclair, R., 1986. Is lactic acid a commodity chemical. *Chemical Engineering Progress*, **82(8)**, 26-32. <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8777347>
- Liu, J., Liu, S., Wu, Q., Gu, Y., Kan, J. and Jin, C., 2017. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film. *Food hydrocolloids*, **73**, 90-100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.035>
- Mabasa, X., Mathomu, L., Madala, N., Musie, E. and Sigidi, M., 2021. Molecular spectroscopic (FTIR and UV-Vis) and hyphenated chromatographic (UHPLC-qTOF-MS) analysis and in vitro bioactivities of the Momordica balsamina leaf extract. *Biochemistry Research International*. <https://doi.org/10.1155/2021/2854217>
- Mennati, A., Rostamizadeh, K., Manjili, H.K., Mousavi, M.A., Zhiani, M., Sabouri, I. and Danafar, H., 2021. Synthesis of methoxy poly (ethylene glycol)-poly (ϵ -caprolactone) diblock copolymers hybridized with DDAB cationic lipid as the efficient nanocarriers for in vitro delivery of lycopene into MCF-7 breast cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **66**, 102806. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102806>
- Niksarlıoğlu, S., Akman, F., Pekdemir, M.E., Kuzu, S.Y., Kaçal, M.R. and Yılmaz, M., 2023. An extensive investigation on gamma shielding properties of PLA/Gd₂O₃ nanocomposites. *Radiation Physics and Chemistry*, **208**, 110936. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.110936>
- Ozer, I., Tomak, A., Zareie, H.M., Baran, Y. and Bulmus, V., 2017. Effect of molecular architecture on cell interactions and stealth properties of PEG. *Biomacromolecules*, **18(9)**, 2699-2710. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00443>
- Pekdemir, M.E., Aydın, D., Selçuk Pekdemir, S., Erecevit Sönmez, P. and Aksoy, E., 2023. Shape Memory Polymer-Based Nanocomposites Magnetically Enhanced with Fe₃O₄ Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **33**, 1147-1155. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02566-3>
- Pekdemir, M.E., Kaya, M., Coşkun, M., Aydoğdu, Y., Kök, M. and Kuzu, S.Y., 2023. Physicochemical properties of magnetically enhanced shape memory polymer composites doped with NiMnGa. *Journal of Polymer Research*, **30(8)**, 293. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03679-6>
- Pekdemir, M.E., Kök, M., Kanca, M.S., Özen Öner, E., Pekdemir, S., İnci, Ş. and Tatar, B., 2023. B₂O₃ reinforced polylactic acid/thermoplastic polyethylene glycol shape memory composites. *Polymers for Advanced Technologies*, **34(2)**, 605-612. <https://doi.org/10.1002/pat.5912>
- Pekdemir, M.E., Pekdemir, S., İnci, Ş., Kırbağ, S. and Çiftci, M., 2021. Thermal, magnetic properties and antimicrobial effects of magnetic iron oxide nanoparticles treated with Polygonum cognatum. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **45(5)**, 1579-1586. <https://doi.org/10.1007/s40995-021-01167-4>
- Pekdemir, S., Çiftci, M. and Karatepe, M., 2020. Elazığ'da yetişen Polygonum cognatum Meissn (madımak) bitki ekstraktlarının in vitro biyolojik aktiviteleri ve bazı fitokimyasal bileşenlerinin belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **18**, 368-378. <https://doi.org/10.31590/ejosat.690867>
- Pekdemir, S., Özen Öner, E., Pekdemir, M.E., Dalkılıç, S. and Kadioğlu Dalkılıç, L., 2022. An investigation into the influence of C. moschata leaves extract on physicochemical and biological properties of biodegradable PCL/PLA blend film. *Journal of Polymers and the Environment*, **30(9)**, 3645-3655. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02460-y>
- Piazza, R.D., Brandt, J.V., Gobo, G.G., Tedesco, A.C., Primo, F.L., Marques, R.F.C. and Junior, M.J., 2018. mPEG-co-PCL nanoparticles: The influence of hydrophobic segment on methotrexate drug delivery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **555**, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.076>

- Pinela, J., Barros, L., Antonio, A.L., Carvalho, A.M., Oliveira, M.B.P. and Ferreira, I.C., 2016. Quality control of gamma irradiated dwarf oxidant parameters. *Molecules*, **21(4)**, 467.
<https://doi.org/10.3390/molecules21040467>
- Sinha, V., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R. and Trehan, A., 2004. Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International journal of pharmaceuticals*, **278(1)**, 1-23.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.01.044>
- Souza, V.G.L., Fernando, A.L., Pires, J.R.A., Rodrigues, P.F., Lopes, A.A. and Fernandes, F.M.B., 2017. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. *Industrial Crops and Products*, **107**, 565-572.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.056>
- Taşgin, Y., Pekdemir, M.E., Yilmaz, M., Kanca, M.S. and Kök, M., 2023. Physical and shielding properties of Er₂O₃ rare earth oxide compound content on PCL/PEG blend. *Polymer bulletin*.
<https://doi.org/10.1007/s00289-023-04818-1>
- Vieira, I.R.S., de Carvalho, A.P.A.d. and Conte-Junior, C.A., 2022. Recent advances in biobased and biodegradable polymer nanocomposites, nanoparticles, and natural antioxidants for antibacterial and antioxidant food packaging applications. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, **21(4)**, 3673-3716.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12990>
- Woodruff, M.A. and Hutmacher, D.W., 2010. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in polymer science*, **35(10)**, 1217-1256.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- Yang, J., Li, M., Wang, Y., Wu, H., Zhen, T., Xiong, L. and Sun, Q., 2019. Double cross-linked chitosan composite films developed with oxidized tannic acid and ferric ions exhibit high strength and excellent water resistance. *Biomacromolecules*, **20(2)**, 801-812.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01420>
- Yang, W., Qi, G., Ding, H., Xu, P., Dong, W., Zhu, X. and Ma, P., 2020. Biodegradable poly (lactic acid)-poly (ϵ -caprolactone)-nanolignin composite films with excellent flexibility and UV barrier performance. *Composites Communications*, **22**, 100497.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100497>
- Yang, Z., Yang, Z., Zeng, J., Yang, J. and Cao, X., 2023. Preparation and Properties of Biodegradable Shape Memory Polylactic Acid/Poly (ϵ -caprolactone) Blends under Volume Elongational Deformation. *Macromolecular Materials and Engineering*, **308(1)**, 2200342.
<https://doi.org/10.1002/mame.202200342>
- Yilmaz, M., Pekdemir, M.E. and Öner, E.Ö., 2023. Evaluation of Pb doped Poly (lactic acid)(PLA)/Poly (ethylene glycol)(PEG) blend composites regarding physicochemical and radiation shielding properties. *Radiation Physics and Chemistry*, **202**, 110509.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110509>
- Zhang, X., Liu, Y., Yong, H., Qin, Y., Liu, J. and Liu, J., 2019. Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. *Food hydrocolloids*, **94**, 80-92.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.009>

Elektroçekim Yöntemiyle Üretilen Biyouyumlu Katkılar İçeren PLA Bazlı Nanolifli Yüzeylerde Mikroyapı İncelemeleri

Nihat TOSUN^{1*}, Dilan ŞEN ULUSAL¹, Gül TOSUN²

¹ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 23200 Elazığ.

² Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 23200 Elazığ.

Sorumlu yazar e-posta*: ntosun@firat.edu.tr
sendilan9372@gmail.com
gultosun@firat.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6211-5044>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8004-8375>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-8828-827X>

Geliş Tarihi: 15 Mart 2023 ; Kabul Tarihi: 15 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Elektroçekim; Nanolif;
Polilaktik asit;
Hidroksiapatit;
Titanium dioksit.

Bu çalışmada, tıbbi ve biyomalzeme olarak kullanılmak üzere biyouyumluluk oranları iyi olan farklı özelliklere sahip titanyum dioksit (TiO₂), hidroksi apatit (HA) ve polilaktik asit (PLA) kullanılarak farklı konsantrasyon ve karışım oranlarında farklı çözeltiler hazırlanmış ve bu farklı çözeltilerden sabit proses parametrelerinde elektro çekim yöntemi kullanılarak nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Üretilen nanolif örtülerin karakteristik özellikleri, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve EDX analizleri ile belirlendi. Deney sonuçlarından, HA veya TiO₂ miktarındaki artışın boncuk oluşumunu ve lif çaplarını arttırdığı tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde tüm deney sonuçlarında olağandışı bir farklılık rastlanmamıştır.

Microstructure Investigations on PLA-Based Nanofiber Surfaces Containing Biocompatible Additives Produced by Electrospinning Method

Abstract

Keywords

Electrospinning;
Nanofiber; Polylactic acid; Hydroxyapatite;
Titanium dioxide.

In this study, different solutions with different concentrations and mixing ratios were prepared using titanium dioxide (TiO₂), hydroxyapatite (HA) and polylactic acid (PLA) with good biocompatibility rates for use as medical and biomaterials, and nanofibrous surfaces were produced from these different solutions using electrospinning method in fixed process parameters. The characteristic properties of the nanofiber surfaces produced were determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and EDX analysis. From experimental results, it was determined that the increase in the amount of HA or TiO₂ increased the bead formation and fiber diameters. When the FT-IR analysis results were examined, no unusual difference was found in all test results.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Nanoteknoloji; atomların ve moleküllerin en küçük birimlerini ifade etmek ve maddeyi atom boyutu ile kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır. Nanoteknolojik çalışmalarda, nano boyutlara inildikçe yüzey alanı/hacim oranı artmakta ve malzemelere eşsiz özellikler kazandırılmaktadır. Nanoteknoloji ve nanolifler, hem araştırmacıların hem de ticari firmaların günümüzde oldukça ilgi gösterdiği alanlar arasında yerini almıştır.

Nanoliflerin, geleneksel liflere kıyasla çok daha küçük çap, son derece yüksek yüzey alanı/hacim oranı, düşük yoğunluk, yüksek gözenek hacmi, küçük gözenek boyutu, üstün sertlik ve çekme dayanımı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı, nanolif kullanım alanları da gitgide artmakta ve yaygınlaşmaktadır. Kullanılan polimerin çeşidine bağlı olarak, üstün özelliklere sahip olan bu nanoliflerden üretilen yüzeylerin membran, doku mühendisliği, diş hekimliği uygulamaları, kompozit yapılar, koruyucu giysiler, tıbbi tekstiller,

antimikrobiyal maskeler, biyosensörler ve ses yalıtımlı paneller, hava ve araç filtreleri gibi birçok uygulama alanında kullanımı yaygın olarak gerçekleşmiş ve geliştirilmeye devam etmektedir (Çallıoğlu 2013).

Nanolifler, şablon sentezi, faz ayrımı, kendinden düzenleme, eriyik püskürtme, elektro lif çekme (elektro-eğirme) gibi yöntemlerle üretilmektedir. Elektro lif çekme (Elektro-eğirme) polimerler, kompozitler ve seramikler gibi çeşitli malzemelerden çapları 3 nm ila 1 µm aralığında değişen kalınlıklarda sürekli nanoelyaf elde edilebilen en etkili bir üretim yöntemidir (Huang vd. 2003, Andradı 2008). Elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerle ilgili üzerine en çok araştırma yapılan konu, biyomedikal uygulama alanlarıdır. Özellikle umut vaat eden araştırma konuları ise; doku mühendisliğinde kullanılan nanolif bazlı üç boyutlu doku iskeleleri (scaffold), kontrollü ilaç salınımı için nanolif araçların tasarımı ve nanolifli yara örtü malzemeleridir. Yapılan araştırmalarda, nanolifli yüzeylerin, insan cildinde oluşan yara ve yanıkların tedavisinde kullanımının mümkün olduğu görülmüştür. Elektro çekim ile üretilen nanolifli yüzeyler, gözenekli yapı ve küçük gözenek boyutları, çok geniş yüzey alanı, yara üzerinde etkin bir kapama, iyi oksijen geçirgenliği ve bakteriyel ajanlara karşı bariyer olma özelliği sergilemiştir (Huang vd. 2003, Li ve Younan 2004, Üstündağ ve Karaca 2009).

Biyomalzeme yüzeyinde yapılacak nanotopografik desenlemeyle, hücre davranışlar kontrol edilebilmektedir (Badamia et al. 2006). Biyomühendislik canlı dokuları yeniden inşa edilirken, uygun hücre kaynağı, biyobozunur iskele ve uygun hücre kültürü gibi temel elemanlara ihtiyaç duyulur (Yoshimoto et al. 2003). Biyobozunur polimerlerden hazırlanmış, üç boyutlu gözenekli yapıya ve büyük yüzey alanına sahip birbiri ile bağlantılı nanolifli iskelelerin, doku mühendisliği, ilaç geliştirilmesi, ilaç salım sistemleri, yara iyileştirici özellikteki yara örtüleri ve gen terapisi gibi birçok alanda uygulaması bulunmaktadır (Jiang et al. 2005, Arslan 2007). Doku mühendisliğinde poliglolik asit, poliL-kaprolakton, PLGA (polilaktik glikolik asit), kollajen

ve polilaktik asit gibi polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal dokuların oluşturulması sürecinde, hücre dışı matrisin yerine geçebilecek geçici doku destekleri olarak nanolifler kullanılmaktadır. Bu nanoliflerden oluşturulan destekler, doğal hücre dışı matrisin bileşimindeki makromoleküllerin boyutlarıyla olan benzerliği nedeniyle doku gelişimine yardımcı olmaktadır (Arslan 2007).

Yapılan geniş çaplı literatür araştırması incelendiğinde; çeşitli araştırmacılar tarafından elektro çekim yöntemi kullanılarak birtakım araştırmalar yapıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, başarılı bir elektro çekimi yöntemi için viskozite, çözelti konsantrasyonu, voltaj ve besleyici toplayıcı arası mesafe gibi farklı elektro çekim parametrelerinin (Doshi and Reneker 1995, Deitzel vd. 2001, Kleinmeyer vd. 2002, Frenot and Chronakis 2003, Van der Schueren vd. 2011, Çallıoğlu 2013, Swain vd. 2013, Çakmak 2014, Duygulu 2020, Uslu 2020, Yıldız vd. 2021), şırınga sayısının (Dosunmu vd. 2006, Krucinska vd. 2010, Özmen ve Aksoy 2020), toplayıcı tipinin (Mülazım ve Canpolat 2017), kutuplama yöntemi (Kılıç vd., 2008), püskürtme şekillerinin (Badıllı ve Tarımcı 2009), iletkenlik ve besleme hızının (Wu vd. 2009) lif morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Üstündağ ve Karaca (2009) tarafından yapılan çalışmada, elektro çekim yöntemi kullanılarak PVA/NaAlg karışımıyla ürettikleri liflerin yara örtüsü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yara örtüsü olarak kullanılmak istenen bu lifli yüzeylere oksijen geçirgenliği, su emicilik testi, kalınlık gibi testler uygulanmıştır. Üretilen lifli yüzeyler tavşan yaraları üzerine denemiştir ve tavşanlardan alınan doku örnekleri değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, örtülerin yara küçültme çapı bakımından önemli bir etki yarattığı kanısına varılmıştır. Çağlayan (2019) tarafından yapılan çalışmada ise, polikaprolakton (PCL), ipek fibroin (İF) ve yara iyileştirme özelliğiyle tanınan kurkumin (KR) kimyasalları kullanılarak, elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin oluşturduğu yara örtülerinin ilaç salım sisteminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, PLA (Polylactic Acid), HA (hidroksi apatit) ve Titanyum

dioksit (TiO₂) hiçbir araştırmada birlikte kullanılmadığı ve bu kimyasalların kullanılarak tıbbi tekstil malzemesi olarak herhangi bir çalışmanın yapılmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, PLA, HA ve TiO₂ içeren farklı kompozisyonlarda çözeltiler hazırlanıp elektro çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeylerin özellikleri incelendi. Üretilen nanoliflerin oluşturduğu örtüler, yara örtüsü veya tıbbi malzeme olarak kullanılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada, biyouyumluluk oranları iyi olan titanyum dioksit (TiO₂), hidroksi apatit (HA) ve polilaktik asit (PLA) belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu kimyasalların farklı oranlardaki karışım kompozisyonları ile elde edilen çözeltiler kullanılarak elektro çekim yöntemiyle nanolifli örtülerin üretimi yapıldı. Deneysel çalışmalarda polimer olarak Purapol LX175 marka granül PLA kullanıldı. Kumru Kimya/Türkiye firmasından temin edilen PLA'nın kimyasal formülü (C₃H₄O₂)_n olup özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. PLA'nın özellikleri

Yoğunluk	1,24 g/cm ³
Erime akış indeksi (210°C)	8 g/10 dak
Erime akış indeksi (190°C)	3 g/10 dak
Stereokimyasal saflık	96 (% L-izomer)
Görünüm	Kristal beyaz peletler
Artık monomer	maks. %0,3
Su / nem	maks. 400 ppm
Erime sıcaklığı	155 °C
Cam geçiş sıcaklığı	55-60 °C

Hem doğal yollarla hem de sentetik olarak üretilebilen HA, kemiklerde ve diş minesinde bulunan bir mineraldir. Günümüzde sıklıkla kemik yerine kullanılmaktadır. Biyouyumluluğu yüksek olan bir mineral olmasından ötürü deneysel çalışmada kullanılmıştır. Kullanılan HA'nın özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

TiO₂ (Titanyum dioksit) biyouyumluluğu ve korozyon direnci yüksek, antibakteriyel özelliğe sahip ve kolay şekillendirilebilen bir malzemedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO₂ özellikleri

Tablo 3'te verilmiştir. TiO₂ ve HA tozları Nanografi/Türkiye firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 2. HA'nın özellikleri

Ortalama partikül boyutu	50 nm
Renk	Beyaz
Saflık	%99,95
Kurutma kaybı	%2,21
PH (%1 sulu çözelti)	6,95
Ağır metaller	<%0,001
Çözünürlük	Ca/P:1,68
Kalsiyum	%27,4
Fosfor	%12,5
Sodyum	%0,3
Alüminyum	%0,035
Demir	%0,05
Sülfat	%0,048
Erime noktası	1650 °C
Ağırlık	3,16 g/cm
Formül	[Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃] _x

Çizelge 3. TiO₂'nin özellikleri

Parçacık boyutu	200 nm
CAS	13463-67-7
Saflık	%99,5
Özgül ağırlık	4,1 g/cm ³
Kütle yoğunluğu	1,1 g/cm ³
105°C'de kayıp	%0,6
Yağ soğurması	18/100 cm ³ /g
Su gereksinimi	25/100 cm ³ /g

2.2. Metot

Yapılan deneysel çalışmalarda 0.01 g hassasiyete sahip Lante Mh Hassas cep terazisi, Velp Arex marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltiler ısıtma yapılmadan 800 rpm devir sayısında hazırlandı. İlk önce ağırlıkça %8 PLA çözeltisinin hazırlanması için gerekli PLA tartıldı ve çözücü olarak kloroform eklendi. Çözdürme işlemi laboratuvar şartlarında 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak yapılmıştır. Ağırlıkça %4 HA çözeltisinin oluşturulması için HA tartıldı ve üzerine çözücü olarak DMF (Dimetil Formamid) eklendi ve karıştırıldı. Ağırlıkça %4 TiO₂ çözeltisini oluşturmak için gerekli TiO₂ tartıldı ve çözücü olarak DMF eklenerek karıştırıldı. PLA içerisine sonradan eklenen karışımlardan sonra en az 1 saat

boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Nanolifler üretilirken farklı çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler Çizelge 4'te görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan çözücüler Life Biotek Medikal/Türkiye firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 4. Hazırlanan çözelti kompozisyonları

Deney No.	Çözelti Parametreleri		
	%8 PLA	%4 TiO ₂	%4 HA
1	10	-	-
2	9,8	0,2	-
3	9,8	-	0,2
4	9,6	0,2	0,2
5	9,4	0,2	0,4
6	9,4	0,4	0,2

Çizelge 4'teki çözeltiler kullanılarak, Fytronix marka elektrospinning (elektroçekim) cihazında yüzeylerin üretimi gerçekleştirildi. Cihazda güç kaynağı, besleme ünitesi ve topraklanmış silindir toplayıcı mesafesi ayarlanabilir iğne düzesi ve üretim aşamasının canlı izlenebildiği bir kamera sistemi bulunmaktadır.

DeneySEL çalışmada besleme ünitesinde besleme yapmak için 10 ml kapasitede plastik şırıngalar kullanıldı. Silindir toplayıcı üzerine altlık malzemesi olarak alüminyum folyo yerleştirilmiş ve oluşan nanolif örtüleri, bu altlık alüminyum folyo üzerine toplanması sağlanmıştır. Yapılan ön denemelerde iyi bir lif oluşumu toplayıcı tambur devri 10 rpm, 12 cm iğne-düze arası mesafe, 15 kV voltaj ve 50 µl/dak çözelti besleme hızında elde edilmiştir. Bu nedenle bu parametreler tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

3. Bulgular ve Tartışma

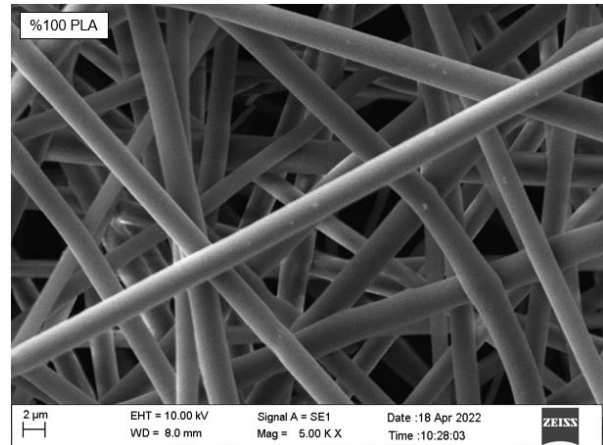
Tablo 1'teki çözeltiler kullanılarak belirtilen deney şartlarında üretilen polimer yüzeylerinin SEM ile mikroyapı incelemeleri, EDX ve FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) analizleri yapıldı. Bu analizler Fırat Üniversitesi Merkez Laboratuvarında yapıldı. 12 cm iğne-düze arası mesafe, 15 kV voltaj ve 50 µl/dak çözelti besleme hızında üretilen bir nanolifli örtü Şekil 1'de görülmektedir.



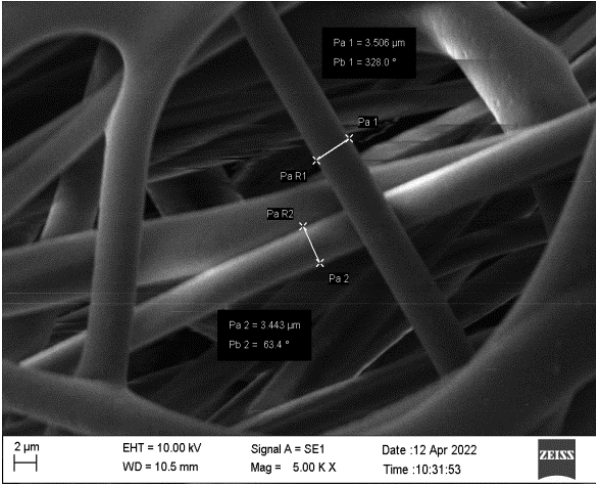
Şekil 1. Elektro çekim yöntemi ile üretilen nanolifli örtü

%100 PLA (%8 PLA) kullanılarak üretilen D1 nolu numuneye ait SEM görüntüsü Şekil 2'de görülmektedir. %100 PLA kullanılan Şekil 2'deki görüntülerde, lif oluşumunun gerçekleştiği, fakat bu parametreler ve konsantrasyon ile liflerdeki boncuk oluşumunun meydana gelmediği görülmektedir. Şekil 2'deki görsellenmiş olan SEM görüntüsü %100 PLA içeren D1 nolu numuneye aittir.

%98 PLA ve %2 TiO₂ karışımın çözeltisinden iğne-düze arası mesafe 12 cm, 15 kV voltaj ve 50 µl/dak çözelti besleme hızında üretilen D2 numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 3'te 100X ve 5KX büyütmede TiO₂'in homojen bir şekilde dağıldığı ve lifler üzerinde boncuklanmaya sebep olmadığı görüldü. Bu deneydeki asıl amaç, TiO₂'in PLA ile birlikte homojen dağılmasını sağlamaktır. Görsellerde bunun sağlandığı görülmektedir.



Şekil 2. D1 nolu numunenin SEM görüntüsü



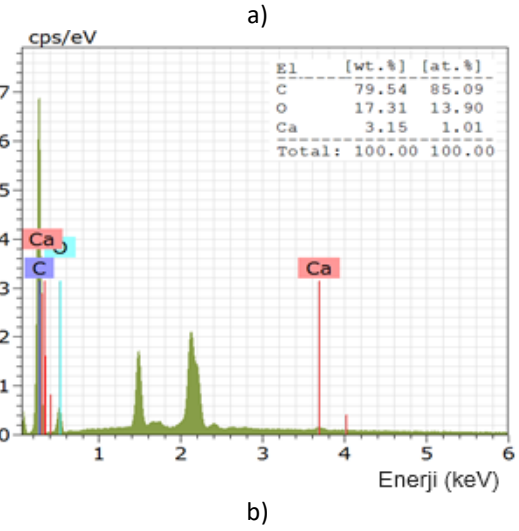
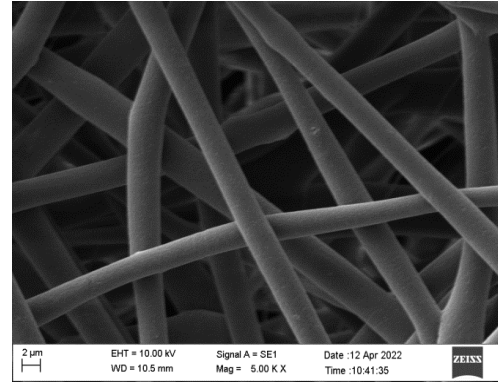
Şekil 3. D2 nolu numunenin SEM görüntüsü

D3 numunesi için %98 PLA ya %2 HA karıştırılmıştır. Cihaz parametreleri sabit tutulmuştur. Şekil 4'teki SEM analizi sonuçları incelendiğinde, HA'nın PLA ile homojen dağılımlı lifler oluşturduğu gözlemlenmiştir. HA, lifler üzerinde kalıntı bırakmayarak üniform lifler oluşmasını sağlamıştır. HA'nın PLA ile birlikte homojen lifler oluşması istenilen sonuca ulaşıldığını göstermektedir. Şekil 4'teki D3 numunesine ait malzemenin iç yapısında hangi elementlerin olduğunu görüntüleme olanağı sağlayan EDX analizinde, lif üzerinden alınan örmekten C, O ve Ca pikleri görüntülenmiştir. Numuneler, analiz için hazırlanırken paladyum (Pd), Silisyum (Si) ve Altın (Au) tozlarıyla kaplanmış olduğu için analiz sonuçlarında bu piklere de rastlanılmıştır. Ayrıca EDX analizlerindeki Al piklerinin sebebi, altlık olarak kullanılan Al folyodan kaynaklı bir durumdur.

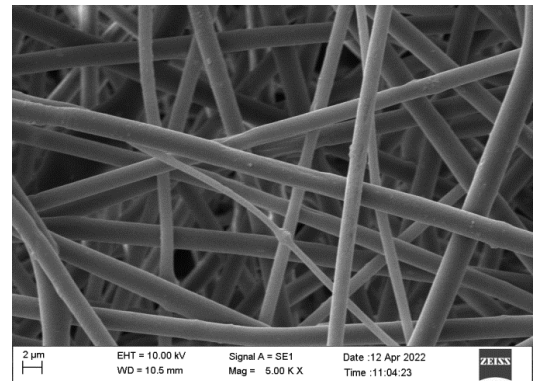
Çözeltide %96 PLA, %2 HA ve %2 TiO₂ kullanılıp cihaz parametreleri sabit tutularak üretilen D4 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi PLA ile birlikte HA ve TiO₂'nin homojen bir şekilde dağıldığı ve üniform lifler elde edildiği görülmektedir. HA ve TiO₂'in lifler üzerinde hiçbir olumsuz etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

D6 numunesi için %94 PLA, %4 TiO₂ ve %2 HA kullanılmıştır. Cihaz parametreleri sabit tutularak üretilen D6 numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7 incelendiğinde, cihaz parametreleri sabit tutularak TiO₂ miktarının

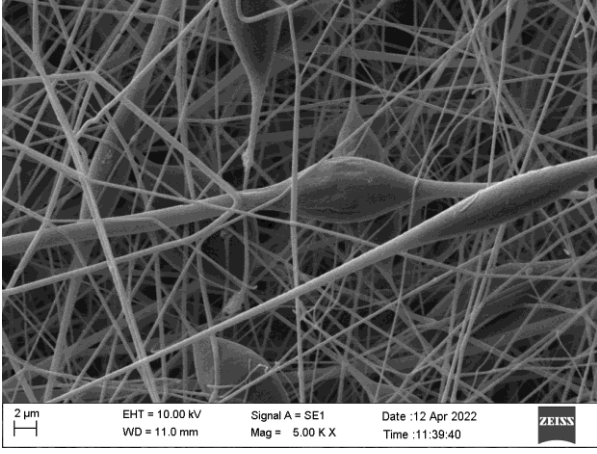
arttırılmasıyla üretilen numunedeki liflerde boncuk oluşumu artmıştır. Bu deney numunelerinde istenilmeyen bir durum olduğu için TiO₂ oranının %2 olarak kalmasının lif örtüleri için daha sağlıklı sonuçlar doğuracağı anlaşılmıştır. Şekil 8'deki EDX analizinde boncuklar üzerinden alınan örmekten C, O, Ti ve Ca piklerine rastlanılmıştır.



Şekil 4. D3 nolu numunenin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizi



Şekil 5. D4 nolu numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6. D5 nolu numunenin SEM görüntüsü

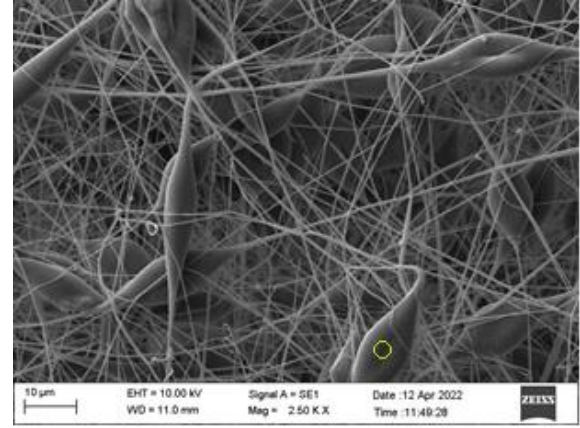
D5 numunesi için %94 PLA, %4 HA ve %2 TiO₂ kullanılmıştır. Cihaz parametreleri sabit tutularak üretilmiş olan D5 numunesinin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. D5 numunesi için HA miktarının artırılması boncuk oluşumuna sebep olmuştur.

FT-IR analizinde, numunenin moleküler yapısında oluşan fonksiyonel gruplar tespit edilir. Kimyasal yapılarında oluşan değişimin veya oluşan etkileşimin incelemesi yapılır. Bu sebeple numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analizi spektrumları 4000-550 cm⁻¹ bant genişliğinde ele alınmıştır. %100 PLA içeren D1 nolu numuneye ait ve %96 PLA, %2 HA ve %2 TiO₂ içeren D4 nolu numuneye için alınmış olan FT-IR spektrum sonuçları Şekil 8'deki grafiklerde gösterilmiştir.

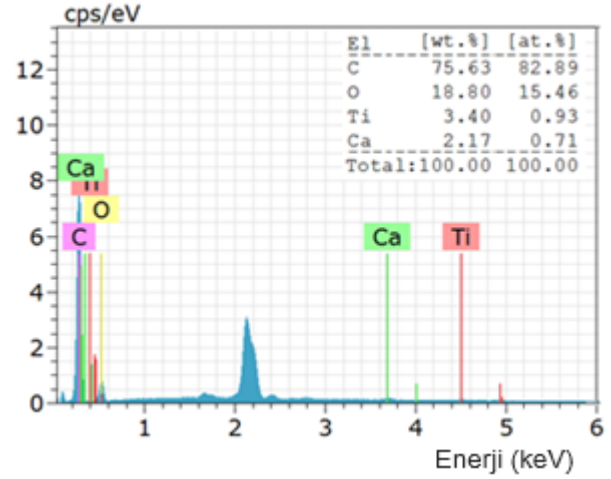
FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde tüm deney sonuçlarında olağandışı bir farklılığa rastlanmamıştır. 3100-3400 cm⁻¹ bandında karşılaşılan piklerin N-H veya -OH (hidroksil) gerilmesine ait olduğu söylenebilir (Uslu,2020).

Fakat üretilen numunelerin analizlerinde böyle bir pik aralığına rastlanmamıştır. 2993-2997 cm⁻¹ bant aralığındaki piklerin ise C-H (alkil) gerilmelerinden kaynaklandığı söylenebilir. 650-1550 cm⁻¹ gerilme bandı aralığında oluşmuş piklerin ise sırasıyla C-O, C-N, C-C ve N=O gerilmelerine ait olduğu bilinmektedir. Farklılık olarak oluşan piklerde bazı 2000-2500 cm⁻¹ bant aralığında pik oluşmaması ve bunun açığa çıkan karbonil grubu olmadığına göstergesidir. Birbirinden oldukça farklı piklerin oluşmamasının sebebi, analizi yapılan deney

numunelerinin moleküler yapısını koruduğunu ve numuneyi oluşturmuş bileşenlerde yalnızca fiziksel bir reaksiyon gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir.

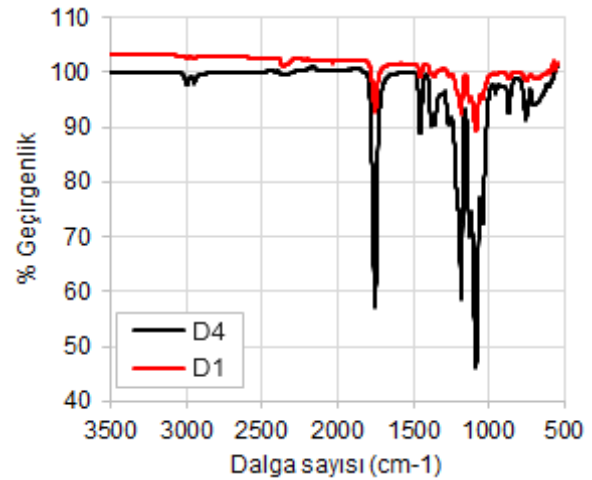


a)



b)

Şekil 7. D6 nolu numunenin a) SEM görüntüsü ve b) EDX analizi



Şekil 8. D1 ve D4 nolu numunelerin FT-IR spektrumu

4. Sonuç

Bu çalışmada elektro çekim yöntemiyle nano boyutta liflerin üretilmesi ile ilgili deneysel bir çalışma yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, biyouyumluluğu yüksek olan TiO₂ ve HA gibi katkılar PLA polimeri içerisine ilave edilmiştir. Farklı kombinasyonlarda çözeltiler hazırlanarak elektro çekim yöntemiyle nanolifli yüzeyler (örtüler) üretilmiştir. Elde edilen yüzeylerin mikroyapı karakterizasyonu SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde SEM analizine göre PLA ile birlikte kullanılan HA ve TiO₂ katkıları ile homojen bir şekilde lif oluştuğu gözlemlenmiştir. HA ve TiO₂ katkılarının liflerde olumsuz etki yaratmadığı aksine biyouyumluluk bakımından iyi sonuçlar doğuracağı öngörülmüştür. HA veya TiO₂ miktarındaki artışın boncuk oluşumunu ve lif çaplarını arttırdığı tespit edilmiştir. FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde tüm deney sonuçlarında olağandışı bir farklılığa rastlanmamıştır.

Teşekkür

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından MF.20.34 protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

- Andrady, A.L., 2008. Science and Technology of Polymer Nanofibers, Wiley Pres, New Jersey.
- Arslan, Y.E., 2007. Elektrodöndürme Tekniğiyle Olusturulan Polimer Nano-Liflerin Memeli Hücresi Etkileşimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 51s.
- Badami, A.S., Kreke, M.R., Thompson, M.S., Riffle, J.S., Goldstein, A.S., 2006. Effect of Fiber Diameter on Spreading, Proliferation, Anddifferentiation of Osteoblastic Cells on Electrospun Poly(Lactic Acid) Substrates. *Biomaterials*, **27**, 596–606. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.084>
- Badilli, U. ve Tarımcı, N., 2009. Elektro-Püskürtme Yöntemi ve Nanoteknolojideki Uygulamaları. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, **38 (2)**, 117-135. https://doi.org/10.1501/Eczfak_0000000521

- Çağlayan, B., 2019. Elektrolif Çekim Yöntemiyle Üretilen Nanoliflerin Yara Örtülerinde İlaç Salınım Sistemi Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir, 99s.
- Çakmak, Y., 2014. Elektrostatik Lif Çekim Yöntemiyle Bor Katkılı Nanolif Yüzey Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta, 97s.
- Çallıoğlu, F.C., 2013. Silindirik Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi. *Tekstil ve Mühendis*, **20(91)**, 35-49.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer J., Harris D., Beckett N.C., 2001. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, **42(1)**, 261-272. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
- Doshi, J., Reneker D.H., 1995. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics*, **35(2-3)**, 151-160. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8)
- Dosunmu, O.O., Chase, G.G., Kataphinan, W., Reneker, D.H., 2006. Electrospinning of Polymer Nanofibres from Multiple Jets on a Porous Tubular Surface. *Nanotechnology*, **17(4)**, 1123-1127. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/046>
- Duygulu, N., 2020. Elektro Eğirme Yöntemiyle Nano Boyutlu TiO₂ Parçacık Katkılı PLA Nanofiber Üretimi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, **10 (1)**, 7-18.
- Frenot, A., Chronakis, I.S., 2003. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **8(1)**, 64-75.
- Huang, Z.M., Y.Z. Zhang, M. Kotaki, Ramakrishna, S., 2003. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composite Science and Technology*, **63(15)**, 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- Jiang, H., Hu, Y., Li, Y., Zhao, P., Zhu, K., Chen, W., 2005. A Facile Technique to Prepare Biodegradable Coaxial Electrospun Nanofibers for Controlled Release of Bioactive Agents. *Journal of Controlled Release*, **108**, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2005.08.006>
- Kılıç, A., Oruç, F., Demir, A., 2008. Effects of Polarity on Electrospinning Process. *Textile Research Journal*, **78(6)**, 532-539.

- Kleinmeyer, J., Deitzel J. M., Harris D., Tan N.C.B., 2001. Electrospinning of Polymer Nanofibers with Specific Surface Chemistry. *Polymer*, **42(1)**, 261-272.
- Krucinska, I., Gliscinska, E., Chrzanowski, M., Komisarzczyk, A., 2010. Multi-Nozzle Laboratory Stand For Electrospinning Process. Autex 2010, 10th World Textile Conference Proceedings, pp. 25, June 21-23, Vilnius, Lithuania.
- Li, D., Xia, Y., 2004. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel. *Advanced Materials*, **16(14)**, 1151-1170.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
- Mülazım, İ. ve Canpolat, M.F., 2017. Farklı Tipteki Toplayıcı Plakaların Elektrostatik Çekim ile Elde Edilen Nanoliflerin Morfolojisi Üzerine Etkilerinin Araştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **29 (1)**, 161-170.
- Özmen, G., Aksoy, S.A., 2020. Eş Eksenli Elektro Lif Çekim Yöntemiyle Termal Enerji Depolama Özellikli Kompozit Nanolif Üretimi Üzerine Bir Araştırma. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **8(4)**, 1248 – 1259.
- Swain S. K., Dash S., Behera C., Kisku S. K., Behera L., 2013. Cellulose Nanobiocomposites with Reinforcement of Boron Nitride: Study of Thermal, Oxygen Barrier and Chemical Resistant Properties. *Carbohydrate Polymers*, **95(2)**, 728-732.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.080>
- Uslu, E., 2020. Elektro Eğirme Yöntemiyle Üretilen Farklı Nanoelyaflarla Takviye Edilmiş Polimer Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, 113s.
- Üstündağ, G.C. ve Karaca, E., 2009. Poli (vinil alkol)/sodyum alginat karışımlarından elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeylerin incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **14(1)**, 159-172.
- Van Der Schueren, L., Schoenmaker, B.D., Kalaoglu Altan Ö.İ., Clerck, K.D., 2011. An Alternative Solvent System for the Steady State Electrospinning of Polycaprolactone. *European Polymer Journal*, **47(6)**, 1256-1263.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.02.025>
- Wu, Y., Mackay, A., Mcdaniel, J.R., Chilkoti, A., Clark, R. L., 2009. Fabrication of Elastin- Like Polypeptide Nanoparticles for Drug Delivery by Electrospraying. *Biomacromolecules*, **10(1)**, 19-24.
<https://doi.org/10.1021%2Fbm801033f>
- Yıldız, A., Demir, C., Bayramol, D.V., Ağırhan, A.Ö., 2021. Fe3O4@HA@Ag Nanokompozitlerin Hazırlanması,

Observations of Repeating Earthquakes at a Single Seismic Station Near Lake Sapanca

Diğdem ACAREL^{1*}

¹ Gebze Technical University, Institute of Earth and Marine Sciences, Kocaeli

*Corresponding Author e-mail: digdemacarel@gmail.com ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3179-6342>

Geliş Tarihi: 23 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 12 Kasım 2023

Abstract

The North Anatolian Fault Zone (NAFZ), which forms the plate boundary between Anatolian Plate and Eurasian Plate, is one of the most active transform fault zones in the world. Following two consecutive magnitude $M>7$ earthquakes in 1999, an intensified monitoring of western portion of NAF is commenced. Dense networks of onshore/offshore seismic, acoustic, geodetic sensors and surface creep and strain sensors were installed. A single seismic sensor among these, which is located at the midpoint of 1999 ruptures, near Lake Sapanca, exhibits some unusual seismic activity. On a fault segment where creep is known to be present, a series of minor seismic events was observed with identical locations and a recurrence time of three years. These events are quite short in duration and highly similar in their waveforms. Using a single station approach, their angle of incidence and back azimuth were found to coincide with the location of two $M2.3$ and $M2.1$ events. At this stage, it is not clear whether these events reflect fault creep at seismogenic depth. Nevertheless, these initial observations emphasize the necessity of monitoring this segment more densely, where recurrent minor earthquakes are likely to be observed.

Keywords

Lake Sapanca; North Anatolian Fault; Creep; Repeating Earthquakes; Single Seismic Station

Sapanca Gölü Yakınında Tek Bir Sismik İstasyonda Tekrarlayan Deprem Gözlemleri

Öz

Kuzey Anadolu Fay Zonu (KAFZ), Anadolu ve Avrasya plakaları arasındaki levha sınırını oluşturur ve dünya üzerindeki en aktif transform faylarından biridir. 1999'da meydana gelen iki $M>7$ depremin ardından, KAF'ın batı kısmı yoğun bir şekilde izlenmeye başlanmıştır. Karada/denizde yoğun ağlarla sismik, akustik, jeodezik, yüzey kripi ve gerinimi ölçen sensörler kurulmuştur. Bu sensörler arasında, 1999 kırılmalarının merkezinde, Sapanca Gölü yakınlarında bulunan tek bir sismik sensör, bazı olağandışı sismik aktiviteler kaydetmiştir. Krip gözlemlenen bir fay segmentinde, aynı konumlarda, üç yıllık tekrarlama süresi ile küçük sismik olaylar gözlemlenmiştir. Bu olaylar oldukça kısa sürelidir ve dalga formları açısından oldukça benzerdir. Tek istasyon yaklaşımı kullanılarak, bu olayların çıkış açısı ve geri azimut açısının $M2.3$ ve $M2.1$ büyüklüğündeki depremlerin konumuna denk geldiği bulunmuştur. Bu aşamada, bu olayların sismojenik derinlikte kripi yansıtıp yansıtmadığı belirsizdir. Bununla birlikte, bu ilk gözlemler, tekrarlayan depremler gözlenen bu segmentin daha yoğun bir şekilde izlenmesinin gerekliliğini vurgulamaktadır.

Anahtar kelimeler

Sapanca Gölü; Kuzey Anadolu Fayı; Krip; Tekrarlayan Depremler; Tek Bir Sismik İstasyon

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Introduction

The sudden release of accumulated tectonic stress along locked segments of major plate boundaries, resulting in large earthquakes and subsequent seismic hazard and risk, is the main interest of seismic studies. Recently, identifying creeping zones based on the observation of repeating earthquakes and episodic tremor and slip, attract considerable interest in order to derive more

reliable seismic hazard assessments as key input for risk mitigation and reduction strategies.

The North Anatolian Fault Zone (NAFZ), which accommodates the westward motion of Anatolian Plate with respect to stable Eurasia, is one of the most active bounding strike-slip faults in the world. Following the 1912 Ganos earthquake in the western Marmara region, this 1600 km long right

lateral strike slip fault has first ruptured in 1939 near Erzincan marking the beginning of a series of $M > 7$ events migrating towards the Sea of Marmara in the west. In 1999, two large earthquakes occurred in Izmit-Gölcük ($M7.4$) and Düzce ($M7.1$), three months apart. The Izmit rupture is 140 km long and subdivided in four segments. The Düzce earthquake rupture is 40 km long, extending the rupture towards east (Barka *et al.* 2002). Subsequent to these two devastating earthquakes, the number of onshore and offshore sensors was increased around Sea of Marmara to better estimate the risk associated with the expected future major earthquake. As a result, many striking observations are made. On the western portion of the NAF propagating in Sea of Marmara, the Main Marmara Fault, repeating earthquakes were observed between the years 2008 and 2015 (Schmittbuhl *et al.* 2016). Later, spanning the years between 2006 and 2010, repeating earthquakes located in Central Basin were observed (Bohnhoff *et al.* 2017) (Figure 1a, yellow star). At the intersection of Izmit and Düzce earthquake ruptures, Uchida *et al.* (2019) observed repeating earthquakes in 2007 and 2013. Utilizing three ocean bottom seismometers deployed in the Western high, offshore Tekirdağ, similar observations were made (Yamamoto *et al.* 2019). Observations on the Main Marmara Fault are limited due to the sparseness of geodetic data and seismic activity. Yet the depth of seismogenic zone is determined to be approximately 18 km (Wollin *et al.* 2018). The last major earthquake along the Marmara section of the NAFZ including the Princes' Islands Segment south of Istanbul occurred in 1766. The absence of microseismicity (Bohnhoff *et al.* 2013) and geodetic studies there indicate a locked status (Ergintav *et al.* 2014) with the locking depth being located at ~ 10 km. This segment alone is able to produce an $M \sim 7$ earthquake (Hergert and Heidbach 2010, Bohnhoff *et al.* 2013). Recently, employing borehole strain sensors, an ultra-slow earthquake (equivalent to a $M \sim 5.8$ earthquake) was observed offshore Yalova (Martinez-Garzon *et al.* 2019), (see also Figure 1a, red star). In INSAR (Interferometric Synthetic Aperture Radar) studies, shallow aseismic creep is observed in the eastern

of the Marmara section of the NAFZ, in the Izmit and Ismetpasa segments. Çakır *et al.* (2012) observed aseismic creep at the surface rupture between the Izmit and Akyazı fault sections based on InSAR analysis of Envisat satellite images between the years 2003-2009. This result is interpreted as post-seismic fault creep since no similar observation exists prior to the earthquake. Aslan *et al.* (2019) report that this segment still exhibits aseismic creep at a decaying rate 19 years after the earthquake. A month-long creep event is reported in December 2016 with an amplitude of approximately 10 mm, which indicates an irregular aseismic creep behavior (Aslan *et al.* 2019). The eastern part of Izmit rupture attracted less attention whilst the west (Sea of Marmara, e.g., Main Marmara Fault, Princes' Islands Segment) is sampled densely with variety of sensors. We recognized a salient behavior in one seismic sensor while searching for a correlation between the observed shallow creep and seismic activity. The seismic instrument employed in this study is located at the northeast of Lake Sapanca in Serdivan, in the close proximity of 1999 Izmit rupture. Lake is a pull-apart basin formed as a result of the dextral strike-slip character of NAF. Observed seismic activity is framing two micro earthquakes occurred to the south of lake. In this study, we investigate the reasons due to this seismic activity. One of the Event-clusters (Event-2-cluster in 2015) observed in this study coincides with one of these bursts (see Figure13a in Aslan *et al.* 2019). However, there is no creep data available for the other Event-cluster occurred in 2018. Both activities are not correlated with any other triggering source such as environmental anomalies or nearby power plants. Our results are limited since these observations are made only in one station.

2. Data and Analysis

Data analyzed in this study are recorded at a single seismic instrument, SAUV, which is located at the NE of Lake Sapanca, at 40.7401°N 30.3271°E (Figure 1b).

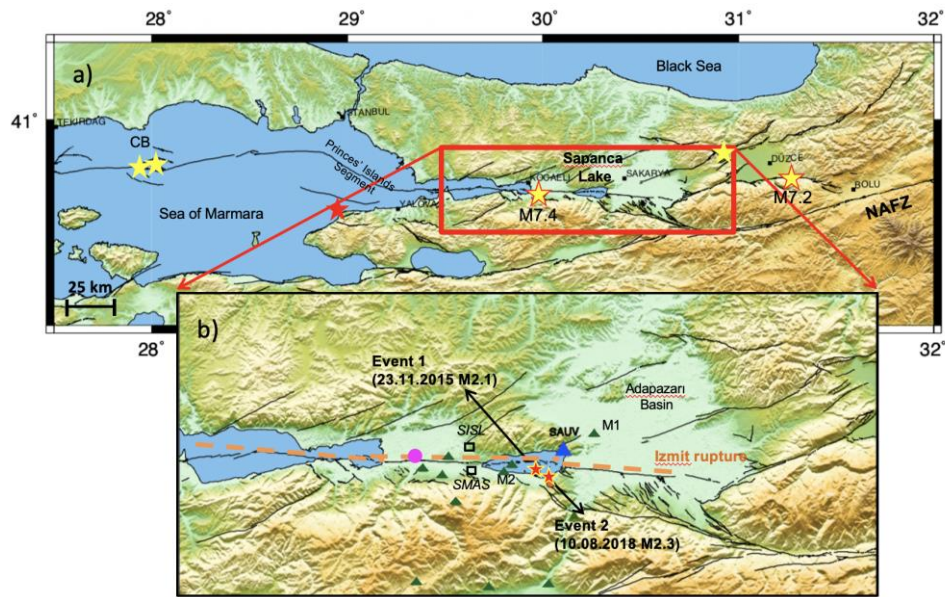


Figure 1. a) Hypocenters of 1999 Izmit-Gölcük and Düzce earthquakes are shown in yellow stars with red frames. Slow earthquake, magnitude M5.8, observed offshore Yalova Lake and repeating earthquakes observed in Central Basin on the Main Marmara Fault and on Düzce segment are shown in red and yellow stars, respectively. b) The blue triangle stands for the seismic sensor, SAUV, green triangles for the meteorological stations, and pink circle for the observed creep event. (NAFZ: North Anatolian Fault Zone, CB: Central Basin). As seen above, the seismic station SAUV is located on the 1999 Izmit rupture. Black squares represent the locations of GPS stations SMAS and SISL.

The seismic instrument is equipped with a Güralp CMG-6T sensor. Data are sampled at 100 Hz. Seismic activity observed in continuous waveform recordings allowed to identify two seismic sequences that occurred three years apart, but on the exact same location. The first cluster occurred on 23.11.2015 (hereafter Event 1), framing a period before and after an earthquake of M2.1 that was located at 40.7067°N/30.2685°E, according to the catalogue provided by Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute (KOERI). The second cluster, occurred on 10.08.2018 (hereafter Event 2), again related to an earthquake at 40.62865°N 30.2995°E of M2.3, according to KOERI (Figure 1b, red stars framed in yellow). Both hypocenters are located in the south of Lake Sapanca. Raw data recorded on the vertical component can be seen in Figure 2, with respective frequency-time plots. Most of the energy is focused at frequency range 5-20 Hz. Event 2 occurred at 00:10:11 UTC on 10.08.2018, at a depth of 5.7 km. Two events were

detected preceding the main event and 15 more events occurred after.

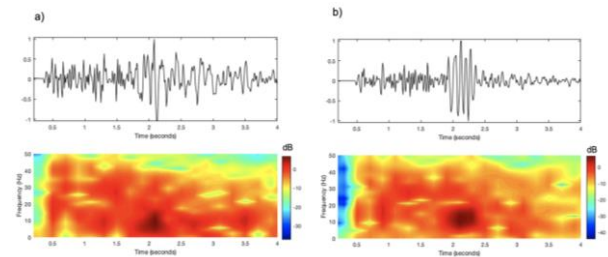


Figure 2. Two events observed at seismic station SAUV are shown. a) Upper panel: raw data recorded at SAUV on 23.11.2015. The waveforms are normalized. Lower panel: time-frequency plot. b) Same as a) for second event occurred on 10.08.2018.

The first event is detected two hours before the main event and the activity lasted for two hours. The Event 1 occurred at 03:47:20 UTC on 23.11.2015, at a depth of 5.7 km. The total number of events detected in the vicinity, on this day is 37 in total, 15 of them were preceding the main event. The sequence starts 20 minutes before and lasts

one hour after the occurrence of the main event. The length of the waveforms is in average 4 seconds long and S-P differential time is approximately 1.5 seconds. Figure 3 shows the waveforms exhibiting good correlation. Interestingly, the main event –Event 1- is not among these waveforms, since the waveform cross-correlation coefficient calculated with the other waveforms is small, reflecting that the waveforms are not identical. Waveforms are detected manually. Such activity is only observed if the main event occurred close to station SAUV, in and around Lake Sapanca. The observed events occurred at nighttime. Since there are several small-scale hydroelectric power plants in the near vicinity, along Sakarya River, signal to noise ratio of waveforms is comparatively low during daytime. It is an acknowledged fact that quarries are active during daytime and out of the area of observed seismic activity (Townsend 2014). To better determine the similarity of waveforms, we calculated the coherence between the 3-second-long signals framing the P- and S-wave onsets. An unfiltered waveform is divided into six segments with a 50% overlap and magnitude squared coherence is calculated, $(coh(\omega) = |P_{xy}(\omega)|^2 / P_{xx}(\omega)P_{yy}(\omega))$, where P_{xy} is the cross power spectral density, P_{xx} and P_{yy} are power spectral densities of two time series (x and y) at frequency ω . The coherence of Event 1

with the cluster on the same day and Event-2-cluster is calculated (Figure 4a, b). The coherence of Event 2 with the cluster on the same day and the Event-1-cluster is calculated (Figure 4c, d).

Within the frequency band of 2-10 Hz, the waveforms in the clusters exhibit high similarity with the corresponding main events. The two main M2.3 and M2.1 events might have triggered the same patch producing waveforms with high coherence (0.8-0.9) in the frequency band of 2-10 Hz. Another method to investigate the similarity between the waveforms is cross-correlation (Uchida and Bürgmann 2019). The correlation coefficients ($C(\tau) = \int_1^N f_x(t)f_y(t + \tau)$; where f_x and f_y are two waveforms, N number of samples and τ lag time.) are calculated between approximately 3-second-long waveform filtered between 2-10 Hz. As seen in Figure 5, the preceding events exhibit high correlation coefficients with the main event. As the occurrence time increases the correlation coefficient between the main event and the waveform decreases. In Event-1 cluster, one preceding event has a CC (cross-correlation) coefficient of 0.62 and the final 8 events have CC coefficients varying between 0.58 and 0.75. In Event-2 cluster the CC coefficients are varying between 0.7 and 0.9, only the last one is 0.56.

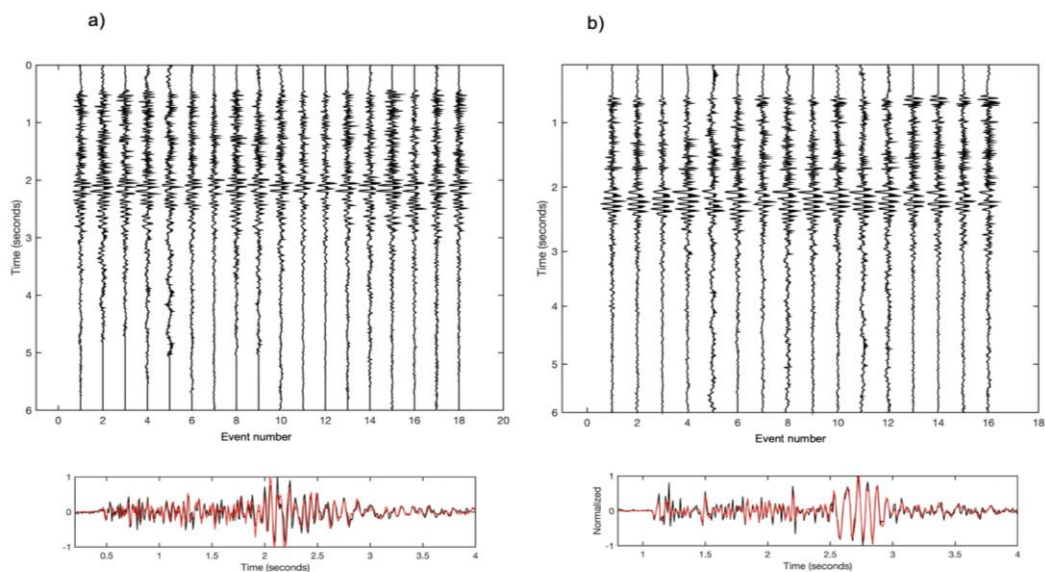


Figure 3. The two observed cluster of events. Data are band-pass filtered between 1-25 Hz. a) Upper panel: Event-1-cluster, Lower panel: Stack of events before the main event (in black) and after the main event (in red), b) Same as a) but for Event-2-cluster.

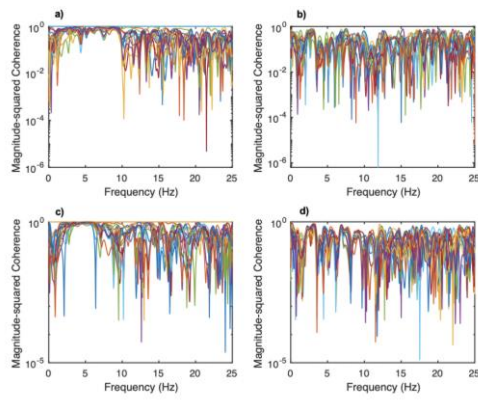


Figure 4. Coherency plots. Coherence between Event 1 and a) each event in Event-1-cluster and b) Event-2-cluster. Coherence between Event 2 and c) each event in Event-2-cluster and d) Event-1-cluster. Waveforms are unfiltered. Each colored solid line represents the coherence between a pair.

3. Correlation with environmental data

Environmental anomalies such as temperature variations, atmospheric pressure changes may produce additional unwanted transient/noise in data. It is essential to avoid temperature variations in long period seismometers using isolation techniques. Seismic instrument SAUV is equipped with a Gralp CMG-6T sensor in which thermal isolation is important, which there is no information on that. Especially, atmospheric pressure changes are difficult to avoid since they are indistinguishable (Townsend 2014). To determine whether the observed events are associated with an environmental anomaly, we investigate temperature, rainfall and pressure data during the month October in 2015 and the month August in 2018. Two close meteorological stations are considered (Figure 1b, M1 and M2). The total pressure, rainfall and temperature data per day recorded at stations M1 and M2 are shown in Figure 6. The earthquakes are indicated with a red arrow. Since the meteorological data are sampled with lower rate (hourly), it is difficult to state a correlation. Amount of rain exhibits an increase on the previous and same day with Event 2. On the day of Event 1, there is no variation in rainfall and temperature trend. On the other hand, it can be clearly seen that there is a variation in atmospheric pressure in both stations. Especially, a sharp variation in pressure data is observed in the closest station (M1) on Event 2-day. However, this information is not enough to draw a conclusion on

the correlation between atmospheric pressure and seismic observations.

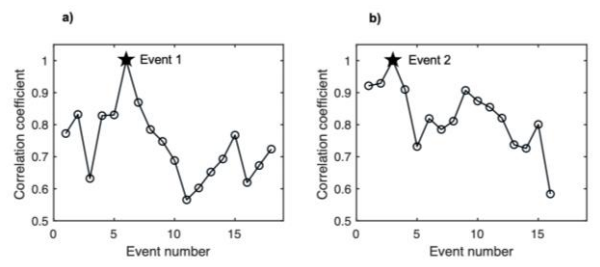


Figure 5. Cross-correlation coefficients calculated for each waveform a) in Event-1 cluster with Event 1 (black star) and b) in Event-2 cluster with Event-2 (black star). Events within each cluster is sorted according to their occurrence time. Waveforms are band-pass filtered between 2-10 Hz.

4. Epicenter estimation using single-station data

In seismology, usually seismic phase observations from several, well-distributed stations are needed to locate earthquakes. Since, our observations are limited to only one station, we perform a basic implementation of one three-component sensor to determine epicenters (the surface projection of the hypocenter which is the 'real' location at depth). P-wave particle motion is polarized in vertical plane containing the station and earthquake epicenter. The back azimuth of an event, the direction angle from epicenter to station, can be calculated using the amplitude ratio, $atan(A_{EW}/A_{NS})$, of E-W and N-S horizontal components (Nakamura 1988, Lockmann and Allen 2005). To get the correct back azimuth, the first motion polarity of the P wave on the vertical component is also determined since there is an ambiguity of 180° .

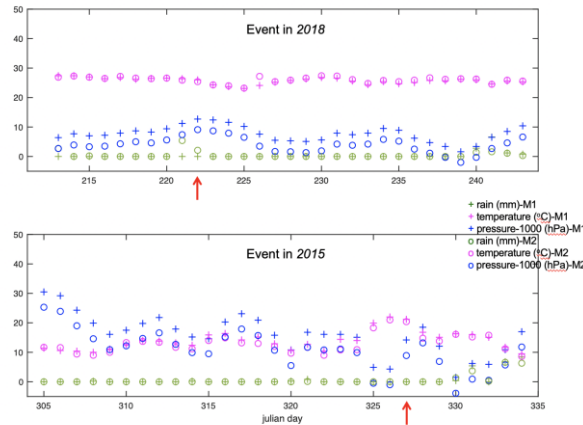


Figure 6. Temperature, rain and atmospheric pressure data recorded in M1 and M2 stations shown in Figure 1b. Red arrow indicates the day of the main events in 2015 and 2018.

Similarly, the apparent angle of incidence can be calculated, $atan(A_R/A_Z)$, where $A_R = \sqrt{A_{EW}^2 + A_{NS}^2}$ and A_Z is the amplitude of the vertical component (Havskov and Ottemöller 2010). With the known locations of Event 2 and station SAUV, the azimuth can be calculated as 203° . Using this single station approach, a value of 189° is found.

The particle motions of the small events observed in this study are not stable since they are recorded at a station located on a tectonically complex region. Therefore, this technique is applied to a stack of clusters. For Event-2-cluster, the two small events before the main event and the ones following are stacked. The back azimuth direction estimates of 203° (approximately, 40.6407N 30.2717E) and 206° (approximately, 40.6495N 30.2688E) are found, respectively. In case of Event 1, with known locations of the event and station, the azimuth is calculated to be 213° . In Event-1-cluster, the sum of the events preceding the main event and the ones following are stacked and 190° (approximately, 40.6400N 30.3038E) is found for both (Figure 6). Moreover, taking into account the S-P times of the observed seismic events, we can estimate a region where these small events may be occurring. The velocity model in Karabulut *et al.* (2011) is taken into account (depth(km)/ V_p (km/s): 0/3.27; 12/6.15; 24/6.84; 36/7.89). The estimated region for these events likely to originate from is shown as circles with a radius determined using the well-known formula $R = t_{S-arrival} - t_{P-arrival} (V_p V_s / (V_p - V_s))$ in Figure 7.

For Event 2, the S-P times vary between 1.27 and 1.44 seconds (Figure 7, red circles). For Event 1, S-P times vary between 1.28 and 1.37 seconds (gray circles). According to the formulations of Savage (1990), the deformation at the surface produced during the earthquake cycle can be calculated considering an elastic half space model. If the locking depth (D) of the fault is approximately 17km (Schmittbuhl *et al.* 2016) in Izmit-Sapanca segment, surface deformation can be estimated as $D/3$. The approximate region for surface deformation along the fault is denoted by black dashed lines in Figure 7. The calculated back azimuths and hypocenter locations of stacked events suggest, that the recorded seismicity likely originates from the same area as corresponding main events and located approximately within the surface deformation zone (Figure 7). In such a setting, one can identify recurrent slip on the same seismic patch using repeating earthquakes, providing information on fault creep if sufficient data exist.

5. Discussion and Conclusions

In pursuit of the shallow creep observation along Izmit-Sapanca segment, we analyzed seismic waveforms in order to find a correlation with the seismic activity. The number of stations is less in this region compared to Sea of Marmara segments where a magnitude $M > 7$ earthquake is expected.

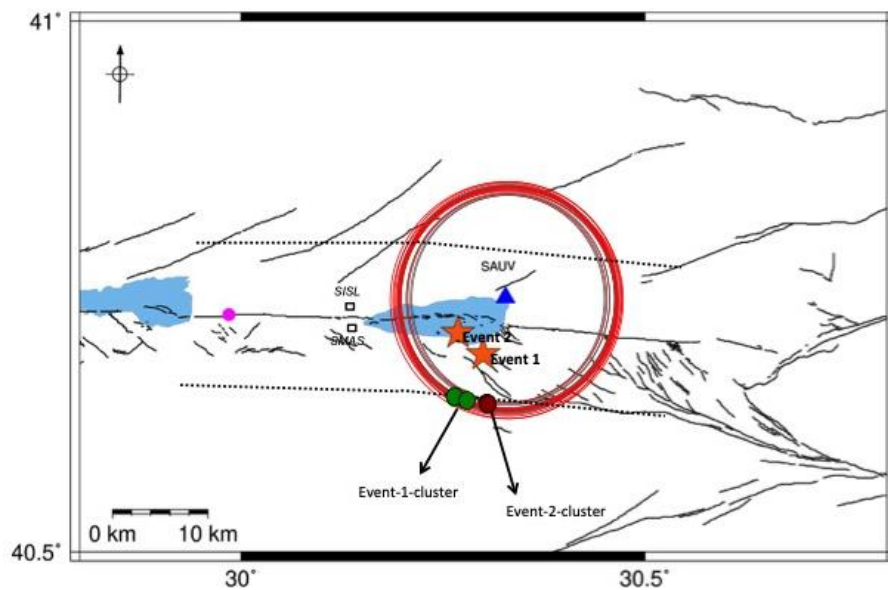


Figure 7. The estimated regions for the Event-1- (red circles) and Event-2-cluster (gray circles). The approximate region for surface deformation along the fault is also shown (black dashed lines). The dark green and red filled circles represent the estimated locations (back azimuths) of each event in the clusters, in Event-1 and Event-2, respectively.

With a careful and thorough analysis of recordings of a seismic sensor located at the center of 1999 Izmit earthquake rupture, two clusters of repeating events are recognized related to additional microearthquakes in the same area (Event-1 and Event-2) of magnitudes 2.1 and 2.3. Since, they are only observed in one station, possible investigations are limited. Data between the years 2013 and 2018 are scanned and only one station (SAUV) exhibits such an activity. Employing one three-component station (SAUV), we calculate the direction of angle from the epicenter to station and determine that the source of these events is located at the south of the lake within the deformation zone (Figure 7). Moreover, the correlation coefficient between the 3-second-long waveforms of the main event and events in the corresponding cluster is calculated within the frequency band 2-10 Hz. The events which occurred closer in time to the main event exhibit high CC coefficient (>0.7) with one exception in Event-1 cluster. Within the same frequency band, the coherency values vary between 0.8 and 0.9. The timing of Event-1-cluster coincides with a

creep anomaly, reflecting that the energy release on Izmit-Sapanca segment may take place both aseismically and seismically. Repeater sources, which are not located on major plate boundaries, cause small-scale stress perturbations. These sources are tides and slow slip, linked to the presence of fluids. Another source for repeating seismicity that can cause low stresses is a weak host rock in a fractured or less consolidated part of shallow crust (Frank *et al.* 2016). The seismic station SAUV is located on the alluvial deposits near Adapazarı Basin. Using a dense array of almost 70 seismic sensors, deployed in the region between the years 2012 and 2013, Altuncu-Poyraz *et al.* (2016) observed a foreshock/aftershock activity related to a M4.1 earthquake in Serdivan. They identified an unmapped NW-SE trending secondary fault located to the north of Izmit-Sapanca segment near station SAUV. It is important to detect the full seismic cycle pre-, main and aftershocks even at the smallest magnitude in order to understand the triggering process and how seismic activity will proceed in earthquake prone regions. Therefore, to better estimate the characteristics of the fault zone

and make more reliable seismic risk assessments, this region needs to be monitored densely, as well as Sea of Marmara segments.

6. References

- Altuncu-Poyraz, S., Teoman M.U., Türkelli, N., Kahraman, M., Cambaz, D., Mutlu, A., Rost, S., Houseman, G.A., Thompson, D.A., Cornwell, A., Utkucu, M., Gülen, L., 2015. New constraints on micro-seismicity and stress state in the western part of the North Anatolian Fault Zone: Observations from a dense seismic array, *Tectonophysics*, **656**, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.06.022>.
- Aslan, G., Lasserre, C., Cakir, Z., Ergintav, S., Özarpci, S., Dogan, U., et al., 2019. Shallow creep along the 1999 Izmit earthquake rupture (Turkey) from GPS and high temporal resolution interferometric synthetic aperture radar data (2011–2017). *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **124**, 2218–2236. <https://doi.org/10.1029/2018JB017022>.
- Barka, A., Akyüz, H. S., Altunel, E., Sunel, G., Çakir, Z., Dikbas, A., Yerli, B., Armijo, R., Meyer, B., de Chabaliér, J. B., Rockwell, T., Dolan, J., Hartleb, R., Dawson, T., Christofferson, S., Tucker, A., Fumal, T., Langridge, R., Stenner, R., Lettis, W., Bachhuber, J., and Page, W., 2002. The Surface Rupture and Slip Distribution of the 17 August 1999 Izmit Earthquake (M 7.4), North Anatolian Fault, *Bulletin of Seismological Society of America*, **92**, 43–60, <https://doi.org/10.1785/0120000841>.
- Bohnhoff, M., Dresen, G., Ellsworth, W.L., Ito, H., 2010. Passive seismic monitoring of natural and induced earthquakes: Case studies, future directions and socio-economic relevance, in *New Frontiers in Integrated Solid Earth Sci., Int. Yr. Planet Earth*, 261–285, eds Cloetingh, S., Negendank, J., Springer, https://doi.org/10.1007/978-90-481-2737-5_7.
- Bohnhoff, M., Bulut, F., Dresen, G., Malin, P. E., Eken, T., Aktar, M., 2013. An earthquake gap south of Istanbul. *Nature Communications*, **4**, 1999. <https://doi.org/10.1038/ncomms2999>.
- Cakir, Z., Ergintav, S., Ozener, H., Dogan, U., Akoglu, A. M., Meghraoui, M., Reilinger, R., 2012. Onset of aseismic creep on major strike-slip faults., *Geology*, **40** (12), 1115–1118. <https://doi.org/10.1130/G33522.1>.
- Ergintav, S., R. E. Reilinger, R. Çakmak, M. Floyd, Z. Cakir, U. Doğan, R. W. King, S. McClusky, and H. Özener, 2014. Istanbul's earthquake hot spots: Geodetic constraints on strain accumulation along faults in the Marmara seismic gap, *Geophysical Research Letters*, **41**, 16, 5783–5788. <https://doi.org/10.1002/2014GL060985>.
- Frank, W.B., Shapiro, N.M., Husker, A.L., Kostoglodov, V., Campillo, M., 2016. Repeating seismicity in the shallow crust modulated by transient stress perturbations, *Geology*, **786**, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.09.003>.
- Havskov, J. and Ottemöller, L., 2010. Location. In *Routine Data Processing in Earthquake Seismology*, 101–149. The Netherlands: Springer. ISBN: 978-90-481-8696-9. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-8697-6>.
- Hergert, T. and Heidbach, O., 2010. Slip-rate variability and distributed deformation in the Marmara Sea fault system, *Nature Geoscience*, **3**(2), 132–135. <https://doi.org/10.1038/ngeo739>.
- Hussain, E., Wright, T.J., Walter, R.J., Bekaert, D., Hooper, A., Houseman, G.A., 2016. Geodetic observations of postseismic creep in the decade after the 1999 Izmit earthquake, Turkey: implications for a shallow slip deficit, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **121**(4), 2980–3001. <https://doi.org/10.1002/2015JB012737>.
- Karabulut, H., Schmittbuhl, J., Ozalaybey, S., Lengliné, O., Komec-Mutlu, A., Durand, V., Bouchon, M., Daniel, G., Bouin, M., 2011. Evolution of the seismicity in the eastern Marmara Sea a decade before and after the 17 August 1999 Izmit earthquake, *Tectonophysics*, **510**, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.07.009>.
- Lockmann A.B., Allen, R.M., 2005. Single station earthquake characterization or early warning, *Bulletin of Seismological Society of America*, **6**, 2029–2039. <https://doi.org/10.1785/0120040241>.
- Martínez-Garzón, P., Bohnhoff, M., Mencin, D., Kwiatek, G., Dresen, G., Hodgkinson, K., Nurlu, M., Kadiroglu, F.T., Kartal, R.F., 2019. Slow strain release along the eastern Marmara region offshore Istanbul in conjunction with enhanced local seismic moment release. *Earth and Planetary Science Letters*, **510**, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.001>.

- Nakamura, Y., 1988. On the Urgent Earthquake Detection and Alarm System (UrEDAS), Proc. 9th World Conference on Earthquake Engineering VII, Tokyo, Japan, 2-9 August 1988, 673-678.
- Savage, J. C., 1990. Equivalent strike-slip earthquake cycles in half-space and lithosphere-asthenosphere earth models, *Journal of Geophysical Research*, **95**, 4873-4879.
<https://doi.org/10.1029/JB095iB04p04873>.
- Schmittbuhl, J., Karabulut, H., Lengline, O., Bouchon, M., 2016. Long- lasting seismic repeaters in the central basin of the main marmara fault, *Geophysical Research Letters*, **43** (18), 9527-9534
<https://doi.org/10.1002/2016GL070505>.
- Townsend, B., 2014. Symmetric Triaxial Seismometers. In: Beer, M., Kougioumtzoglou, I., Patelli, E., Au, IK. (eds) *Encyclopedia of Earthquake Engineering*, 1-19. Springer, Berlin, Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-36197-5_194-1.
- Uchida, N and Bürgmann, R., (2019) Repeating earthquakes, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **47**(1), 305-332.
<https://doi.org/10.1146/annurev-earth-053018-060119>.
- Uchida, N., 2019. Detection of repeating earthquakes and their application in characterizing slow fault slip, *Progress in Earth and Planetary Sciences*, **6**, 40,
<https://doi.org/10.1186/s40645-019-0284-z>
- Wollin, C., Bohnhoff, M., Vavrycuk, V., Martínez-Garzón, P., 2018. Stress inversion of regional seismicity in the Sea of Marmara region, Turkey. *Pure and Applied Geophysics*, **176**, 1269-1291.
<https://doi.org/10.1007/s00024-018-1971-1>.

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 065901 (1542-1550)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 065901 (1542-1550)

DOI: 10.35414/akufemubid.1287525

Araştırma Makalesi / Research Article

Katı Zerreler İçeren Bir Akışkan Hüzmesinin Plakaya Doğru Akışının Sayısal Yöntemlerle Modellenmesi

Bahar ALANBEL ERSİN*, Derya KARABULUT, Faruk ÖRTEŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Sorumlu yazar e-posta: abahar@iuc.edu.tr

derya.karabulut@iuc.edu.tr

faruk.ortes@iuc.edu.tr

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9249-2502>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1903-9525>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4802-3810>

Geliş Tarihi: 25 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 15 Kasım 2023

Öz

Belli bir profilde katı zerreler barındıran viskoz bir akışkanın hareketli bir plakaya doğru akışı farklı mühendislik alanlarını ilgilendiren problemleri kapsamaktadır. İki fazlı durma noktası akışı olarak modellenen bu fenomen birçok uygulama alanındaki problemlerin çözümünde de kullanışlıdır. Bu sebeple küresel katı zerreler içeren Newtonian bir akışkanın hareketli bir yatay plakaya doğru gerçekleştirdiği akışın manyetik alan etkisi altındaki davranışının modellenmesi ve davranış üzerinde etkili olan parametrelerin belirlenmesi ile bu etkilerin ölçüklerinin tespiti gereklidir. Bunun için akışkan ve zerre faz için kütle korunumu ve hareket denklemleri uygun benzerlik dönüşümleri kullanılarak adi diferansiyel denklem takımına dönüştürülmüş ve elde edilen denklemlere bvp4c algoritması uygulanarak sayısal çözümler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre akışkan-zerre etkileşim parametresi arttıkça zerre ve akışkanın hız bileşenlerinin büyüklükleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Ayrıca hem manyetik parametrenin hem de akışkan-zerre etkileşim parametresinin artışı plaka üzerindeki kayma gerilmesi değerlerini artırmaktadır.

Anahtar kelimeler

Benzerlik Dönüşümleri,
Durma Noktası Akışı,
İki Fazlı Akış

Numerical Modeling of the Flow of a Fluid Jet Containing Solid Particles towards the Plate

Abstract

The flow of a viscous fluid containing solid particles in a certain profile and towards a moving plate covers the problems of different engineering fields. This phenomenon, modeled as a two-phase stagnation point flow, is also useful in solving problems in many application areas. For this reason, it is necessary to model the behavior of a Newtonian fluid containing spherical solid particles towards a moving horizontal plate under the influence of magnetic field and to determine the parameters that affect the behavior and to determine the scales of these effects. For this purpose, conservation of mass and equations of motion for fluid and granular phase were reduced to an ordinary differential equation system using appropriate similarity transformations and the equations were solved numerically employing bvp4c method. According to the obtained results, as the fluid-particle interaction parameter increases, the magnitude of the particle and fluid velocity components converged to each other. In addition, the increase in both the magnetic and the fluid-particle interaction parameters increases the shear stress magnitudes on the plate.

Keywords

Similarity Solutions,
Stagnation Point Flow,
Dusty Fluid

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Farklı formlardaki katı zerrelerin akış karakteristiğine etkisi akış esnasındaki hız ve sıcaklık gibi özelliklerin değişimleri ile sonuçlanmaktadır. Katı zerreler

içeren bir akışkanın tabaka üzerindeki hareketi bu değişimlerin tespiti ve anlaşılması bakımından önem kazanmaktadır. Farklı yoğunluk ve büyüklüklerdeki zerrelerin yer aldığı bir akışın uygulamada elektronik bileşenlerin soğutulması,

jeotermal sistemler, nükleer reaktörler gibi endüstri uygulamaları ile kan akışının göz önüne alındığı biyomedikal alanlar gibi çok çeşitli sahalarda karşılığı bulunmaktadır. Bu sebeple zerre içeren akışların davranışlarının anlaşılması ve gerçek akışa uygun olarak modellenmesi birçok alan bakımından kritik bir ihtiyaçtır.

Hareketli plakalar üzerinde meydana gelen akışlar pek çok akışkan modeli için sıklıkla incelenmektedir. Ancak doğada bu akışkanlar için varsayılan tek fazlı akış oldukça nadirdir. Genel olarak karşılaşılan akışlar toz parçacıkları ve yabancı maddeler içeren akışkanların gerçekleştirdiği akışlardır. Bunlara örnek olarak kanal içindeki akışlar, kan akışı, toz gibi katkılar içeren hava akışları gösterilebilir.

Durma noktası akışları oldukça yaygın olan kullanımları sebebiyle akışkanlar dinamiğinin ilgi çeken konuları olmuş ve bu akışlar için 2-boyutlu, 3-boyutlu ve eksenel simetrik gibi durumlara dair çalışmalar literatürde mevcuttur (Hiemenz 1911, Homann 1936, Howarth 1951). Ayrıca içeriğinde katı zerreler bulunan bir akışkan için durma noktası akışının 2-boyutlu düzlemdeki akışı çeşitli kabuller altında incelenmiştir (Glauert 1956, Datta and Mishra 1980). Zerrelerin geometrisi, büyüklüğü ve fiziksel özellikleri akışın karakteristiği üzerinde etkili olmaktadır. Buna bağlı olarak zerrelerin türbülans, akış hızı ve akış esnasındaki ısı transferini değiştirdikleri kabul edilmektedir. Biyoloji ve fizik gibi temel bilimlerde akışkan vasıtasıyla zerrelerin taşındığı akışlarda karışımın davranışı araştırma konusu olmuştur. Zira zerrelerin akışkan viskozitesi üzerine etkileri ve akışkan iç sürtünmesinin hareket üzerindeki etkileri dikkat çeken konular olmuştur (Stokes 1851). Benzer zerre ve akışkan ataletinin etkileşimleri ile zerreler arasındaki etkileşimlerin katı-gaz veya katı-sıvı içerikli akışlarda meydana getirdikleri değişiklikler de araştırılmıştır (Saffman 1956, Torobin and Gauvin 1959a, Torobin and Gauvin 1959b, Torobin and Gauvin 1959c, Torobin and Gauvin 1960a, Torobin and Gauvin 1960b, Torobin and Gauvin 1961).

Akışkanlar hareketleri esnasında bir takım etkilere maruz kalabilmektedir ve bunlardan bir tanesi de manyetik alan tesiridir. Bu etki altında meydana

gelen akışlar Manyetohidrodinamik (MHD) akış olarak da bilinir. Newtonian bir akış için manyetik alan etkisinin incelendiği çalışmalar mevcuttur (Bilgiç *et al.* 2016, Kalpana *et al.* 2019). Manyetik alan etkisi durma noktası akışlarında göz önüne alınmıştır ve literatürde bu akışlar için sayısal çözümler bulunmaktadır (Ariel 1994, Na 1979). Bunların yanında viskoz bir akışkanın durma noktası civarındaki MHD akışı problemi (Neuringer and Mcilroy 1958), hareketli plaka üzerindeki Newtonian bir akışkan için MHD etkisinde ve durma noktası şartları için hız değişimleri, elektrik iletken sıkıştırılmaz viskoz bir akışkan için hareketli bir plaka üzerindeki durma noktası akışı gibi durumlar araştırılmıştır (Wang 1973, Demir and Barış 2016). Katı zerreler içeren Newtonian bir akışkan için 2-boyutlu durma noktası akışının incelenmesi iki fazlı akış kabulü yapılarak gerçekleştirilmiştir (Datta and Mishra 1980). Yine içerisinde katı zerreler barındıran bir akışkan için plaka üzerinde 2-boyutlu ve MHD durma noktası akışı da göz önüne alınmış ve akış üzerinde etkili parametreler ortaya konmuştur (Ramesh *et al.* 2012). Katı zerreler içeren bir akışkanın gerdirme yüzeyine doğru bir durma noktası akışı için de akış üzerindeki etkili faktörler bulunabilmiştir (Mohaghegh and Rahimi 2016). Buna göre akış üzerinde hız oranı, akışkan zerre etkileşim parametresi ve Prandtl sayısı gibi parametreler etkili olmaktadır.

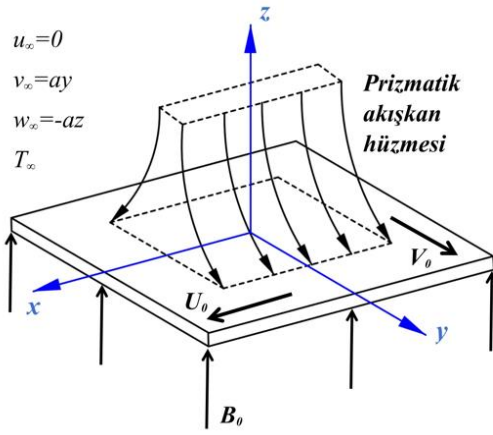
Katı zerreler içeren akışkanların daimi rejimdeki ve farkı etkiler altındaki durma noktası akışları ile ilgili hatırı sayılır miktarda çalışma bulunmasına rağmen katı zerreler içeren bir akışkanın hareketli bir plakaya doğru, manyetik alan etkisinde gerçekleştirdiği bir durma noktası akışının modellenmesi ve akış karakteristiği üzerine etki eden parametrelerin belirlenmesine dair çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Böylesi bir modelin geliştirilmesi ile aynı zamanda plaka üzerinde meydana gelen gerilmelerin tespiti mümkün olabilecektir.

Bu çalışmada hareketli bir plakaya doğru hareket eden, katı zerreler içeren akışkanın manyetik alan etkisi altındaki durma noktası akışının modellenmesi ve model ile ilgili parametrelerin akış alanı üzerindeki etkilerinin tespiti amaçlanmıştır. Bu amaçla akışkanın hareket denklemleri

oluşturulmuş ve ilgili sınır koşulları uygulanarak sayısal çözümler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile akışkan ve zerre fazın hızları ve akışkan zerre etkileşim parametresinin akış karakteristiği üzerindeki etkileri kantitatif olarak gösterilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneysel Sonsuz büyüklükte bir plaka xy yatay düzlemine konumlandırılmıştır ve sabit U_0 hızı ile x eksenine, sabit V_0 hızı ile y eksenine doğrultusunda hareket etmektedir. Hareketini $-z$ doğrultusunda gerçekleştiren prizmatik akışkan hüzmesi $z = 0$ 'da plakaya çarparak plaka üzerinde yayılmaktadır ve z eksenine doğrultusunda sabit bir B_0 manyetik alanı uygulanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Akışın şematik görünümü

Çalışmada incelenen akış daimi ve laminerdir. Akışkan elektrik iletkenliğe sahip sıkıştırılamayan Newtonian bir akışkandır ve akış esnasında tüm özelliklerinin sabit kaldığı kabul edilmiştir. Katı zerreler üniform boyutta rijit kürelerdir ve birim hacimde aynı hız vektörüne sahiptirler. Zerrelerin karışım içindeki yoğunluğu birbirleri ile etkileşmeyecekleri kadar seyrek ancak zerre yoğunluk oranı, konuma bağlı olarak değişmektedir. Katı zerrelerin akışkan içinde kapladığı hacim, etkisi ihmal edilebilecek küçüklüktedir ve zerreler manyetik alandan etkilenmemektedir. Zerreler ve akışkan arasındaki ilişki Stokes yasası ile temsil edilen sürüklenmedir. Akışkana etkiyen elektromanyetik kuvvetler dışındaki hacim kuvvetleri ihmal edilebilecek mertebededir.

Yukarıda verilen kabuller doğrultusunda akışkan fazı ve zerre fazı için kütle korunumu denklemi, u ve v_p sırasıyla akışkan ve zerre fazın hız vektörleri olmak üzere, aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho_p v_p) = 0 \quad (2)$$

Burada; ∇ Nabla operatörü ve ρ_p karışımın birim hacmindeki zerre kütesidir. Saffman (Saffman 1956), Marble (Marble 1962) tarafından verilen lineer momentum korunumu denklemleri, akışkan fazı ve zerre fazı için yukarıda verilen kabuller doğrultusunda özelleştirilerek sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$u \cdot (\nabla \cdot u) = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 u + \frac{\sigma}{\rho} (u \times B) \times B + \quad (3)$$

$$\frac{\rho_p}{\rho \tau_v} (v_p - u)$$

$$(v_p \cdot \nabla v_p) = -\frac{1}{\tau_v} (v_p - u) \quad (4)$$

ρ , μ ve σ sırasıyla akışkanın yoğunluğu, dinamik viskozitesi ve elektriksel iletkenlik katsayısı, p basınç ve τ_v zerre gevşeme süresidir. Akış alanına uygulanan sabit şiddetli manyetik alan vektörü $B = \{0, 0, B_0\}$ şeklindedir.

Akışkan fazın hızının plaka üzerinde ve plakadan yeterince uzakta aldığı değerler ile zerre fazın hız ve yoğunluğunun plakadan yeterince uzakta aldığı değerler problemin sınır şartlarıdır. Akışkan fazın plaka üzerindeki hızı kaymama şartından, plakadan yeterince uzakta ise, potansiyel teoriden faydalanarak aşağıdaki şekilde yazılır.

$$z \rightarrow \infty; u = 0, v = ay, w = -az \quad (5)$$

$$z = 0; u = U_0, v = V_0, w = 0$$

$$z \rightarrow \infty; u_p = 0, v_p = ay, w_p = w \quad (6)$$

Yukarıda tanıtılan problemde akışkanın hız bileşenleri için kullanılan benzerlik dönüşümleri Libby (Libby 1974) tarafından daha önce uygulanan dönüşümlerdir ve aşağıdaki şekildedir.

$$u = f(z) \quad (7)$$

$$v = g(z) + yh'(z)$$

$$w = -h(z)$$

Burada $f(z)$, $h(z)$, $g(z)$ bilinmeyen benzerlik fonksiyonlarıdır.

Karışımındaki katı fazı oluşturan zerreler ile ilgili benzerlik dönüşümleri ise literatürdeki çalışmalar (Ramesh et al. 2012, Mohaghegh and Rahimi 2016, Prasannakumara 2015) göz önünde bulundurularak önerilmiştir ve $F(z)$, $N(z)$, $H(z)$ bilinmeyen fonksiyonlar olmak üzere zerre fazı için aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$u_p = F(z)$$

$$v_p = G(z) + yN(z)$$

$$w_p = H(z)$$

$$\rho_p = K(z)$$

(8)

Yukarıda verilen benzerlik dönüşümlerinin (1)-(4) denklemlerinde yazılması ile problemin çözümü bir adi diferansiyel denklem sisteminin çözümüne indirgenir. Akışkan için kütle korunumu denklemi benzerlik dönüşümü ile kendiliğinden sağlanırken zerre faz için aşağıdaki diferansiyel denklem elde edilir.

$$KH' + K'H + KN = 0 \quad (9)$$

(7) ve (8) benzerlik dönüşümleri ile (3) denkleminin x, y, z doğrultularındaki bileşenlerinden sırasıyla aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = vf'' + hf' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} f + \frac{1}{\rho \tau_v} K(F - f) \quad (10)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = vg'' + hg' - gh' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} g + \frac{1}{\rho \tau_v} K(G - g) + y\{vh''' + h''h - (h')^2 - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} h' + \frac{1}{\rho \tau_v} K(N - h')\} \quad (11)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} = -vh'' - h'h + \frac{1}{\rho \tau_v} K(H + h) \quad (12)$$

(12) ve (10) sırasıyla x ve z 'ye göre türetilip eşitlenirse aşağıdaki şekilde bulunur.

$$vf'' + hf' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} f + \frac{1}{\rho \tau_v} K(F - f) = C_1 \quad (13)$$

Benzer şekilde (11) ve (12) sırasıyla z ve x 'e göre türetilip eşitlenirse, elde edilen eşitliğin bütün y

değerlerinde geçerli olması için aşağıdaki eşitlikler sağlanmalıdır.

$$vg'' + hg' - gh' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} g + \frac{1}{\rho \tau_v} K(G - g) = C_2 \quad (14)$$

$$vh''' + h''h - (h')^2 - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} h' + \frac{1}{\rho \tau_v} K(N - h') = C_3 \quad (15)$$

C_1, C_2 ve C_3 keyfi integrasyon sabitleri (13), (14) ve (15) denklemlerinin $z \rightarrow \infty$ da yazılması ile elde edilir. Bilinmeyen fonksiyonların ve türevlerinin $z \rightarrow \infty$ durumunda aldığı değerler (5)-(8) yardımı ile elde edilir ve bu şartlar kullanılarak integrasyon sabitleri hesaplanmış olur.

$$C_1 = 0, C_2 = 0, C_3 = -a^2 \left(1 + \frac{\sigma B_0^2}{\rho a}\right) \quad (16)$$

İntegrasyon sabitlerinin (13), (14) ve (15) denklemlerinde yerine yazılması ile aşağıdaki diferansiyel denklemler elde edilir.

$$vf'' + hf' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} f + \frac{1}{\rho \tau_v} K(F - f) = 0 \quad (17)$$

$$vg'' + hg' - gh' - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} g + \frac{1}{\rho \tau_v} K(G - g) = 0 \quad (18)$$

$$vh''' + h''h - (h')^2 - \frac{\sigma B_0^2}{\rho} h' + \frac{1}{\rho \tau_v} K(N - h') + a^2 \left(1 + \frac{\sigma B_0^2}{\rho a}\right) = 0 \quad (19)$$

(7), (8) benzerlik dönüşümleri ile (4) denkleminin x, y, z doğrultularındaki bileşenlerinden sırasıyla

$$HF' + \frac{1}{\tau_v} (F - f) = 0 \quad (20)$$

$$HG' + GN + \frac{1}{\tau_v} (G - g) + y\{HN' + N^2 + \frac{1}{\tau_v} (N - h')\} = 0 \quad (21)$$

$$HH' + \frac{1}{\rho \tau_v} (H + h) = 0 \quad (22)$$

denklemleri elde edilir.

(21) denkleminin bütün y değerlerinde geçerli olabilmesi için aşağıdaki eşitlikler sağlanmalıdır.

$$HG' + GN + \frac{1}{\tau_v} (G - g) = 0 \quad (23)$$

$$HN' + N^2 + \frac{1}{\tau_v}(N - h') = 0 \quad (24)$$

Elde edilen denklem sistemi; (17)-(19), (20)-(22), (23) ve (24) numaralı denklemlerde görüldüğü gibi 12. mertebeden adi diferansiyel sistemidir. İlgili 12 sınır şartı ise (5) ve (6) ile verilen koşulların (7) ve (8) denklemlerinde yazılması ile elde edilir.

$$\begin{aligned} \lim_{z \rightarrow \infty} f &= 0, f(0) = U_0, \lim_{z \rightarrow \infty} g = 0, \\ g(0) &= V_0 \\ \lim_{z \rightarrow \infty} h' &= a, h(0) = 0, h'(0) = 0 \\ \lim_{z \rightarrow \infty} F &= 0, \lim_{z \rightarrow \infty} G = 0, \\ \lim_{z \rightarrow \infty} N &= a, \lim_{z \rightarrow \infty} H = -\lim_{z \rightarrow \infty} h \\ \lim_{z \rightarrow \infty} K &= \rho_{p\infty} \end{aligned} \quad (25)$$

Elde edilen denklem sistemi (17)-(19), (20), (22)-(24) ve ilgili sınır şartlarına (25); yeni parametre η olmak üzere

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{\frac{\bar{v}}{a}}\eta, y = \sqrt{\frac{\bar{v}}{a}}y^* \\ f &= U_0f^*, g = V_0g^*, h = \sqrt{av}h^* \\ F &= U_0F^*, G = V_0G^*, H = \sqrt{av}H^*, \\ N &= aN^*, K = \rho K^* \end{aligned} \quad (26)$$

boyutsuzlaştırmasının uygulanması ile elde edilen denklem takımı ve sınır koşulları aşağıdaki gibi yazılır. Buradan itibaren boyutsuz büyüklükleri gösteren "*" simgesi yazım kolaylığı nedeniyle kullanılmayacaktır ve tüm büyüklükler boyutsuzdur.

$$KH' + K'H + KN = 0 \quad (27)$$

$$f'' + hf' - Haf + \beta_v K(F - f) = 0 \quad (28)$$

$$g'' + hg' - gh' - Hag + \beta_v K(G - g) = 0 \quad (29)$$

$$h''' + h''h - (h')^2 + Ha(1 - h') + \beta_v K(N - h') + 1 = 0 \quad (30)$$

$$HF' + \beta_v(F - f) = 0 \quad (31)$$

$$HH' + \beta_v(H + h) = 0 \quad (32)$$

$$HG' + GN + \beta_v(G - g) = 0 \quad (33)$$

$$HN' + N^2 + \beta_v(N - h') = 0 \quad (34)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} f = 0, f(0) = 1, \lim_{\eta \rightarrow \infty} g = 0, \\ g(0) = 1$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} h' = a, h(0) = 0, h'(0) = 0 \quad (35)$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} F = 0, \lim_{\eta \rightarrow \infty} G = 0,$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} N = 1, \lim_{\eta \rightarrow \infty} H = -\lim_{\eta \rightarrow \infty} h$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} K = \frac{\rho_{p\infty}}{\rho}$$

Elde edilen denklem sisteminde boyutsuz parametreler; $Ha = \frac{\sigma B_0^2}{\rho a}$ manyetik parametre ve $\beta_v = \frac{1}{\tau_v a}$ akışkan zerre etkileşim parametresidir.

3. Bulgular

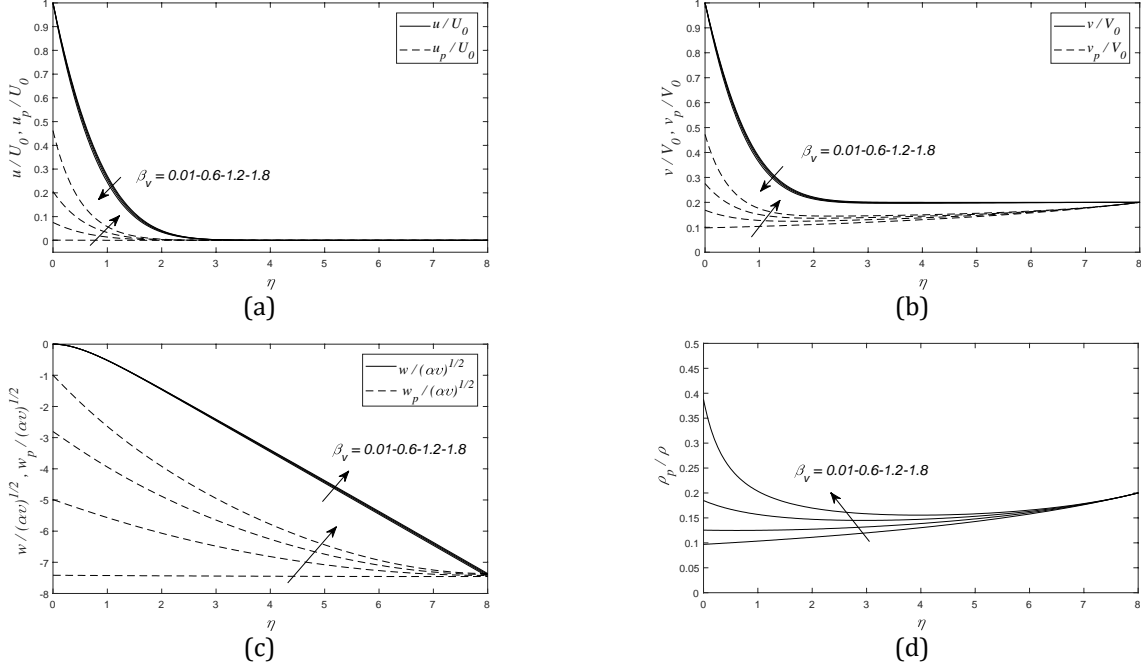
Çalışmada katı zerreler içeren Newtonian bir akışkan için iki fazlı durumdaki hareket denklemleri elde edilmiş ve sayısal yöntemler kullanılarak çözümlere ulaşılmıştır. Sayısal çözüm için "bvp4c" (boundary value problem 4 collocation) algoritması nümerik hesaplamalarda sağladığı avantajlar ve uygulama kolaylığı hesaba katılarak tercih edilmiştir. Benzerlik dönüşümleri aracılığıyla adi diferansiyel denklem sistemine (27)-(34) indirgenen hareket denklemleri için ilgili sınır koşulları (35) uygulanarak bu çözümler sağlanmıştır. Sınır koşullarındaki sonsuzluk ifadesi, uygun bir sonlu değer olan $\eta_\infty = 8$ olarak seçilmiştir. Bu değer akışın karakteristiğinin görülebilmesi açısından kritik bir faktör olarak değerlendirilmektedir ve çözümler üzerinde yeterli hassasiyeti sağlamaktadır. Çözümler kapsamında göz önüne alınan hız bileşenlerinin boyutsuz ifadeleri ile Ha ve β_v parametrelerine bağlı grafikler Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmiştir.

$$\begin{aligned} \frac{u}{U_0} &= f(\eta) \\ \frac{v}{V_0} &= g(\eta) + \frac{ay}{v_0} h'(\eta) \\ \frac{w}{\sqrt{av}} &= -h(\eta) \\ \frac{u_p}{U_0} &= F(\eta) \\ \frac{v_p}{v_0} &= G(\eta) + \frac{ay}{v_0} N(\eta) \\ \frac{w_p}{\sqrt{av}} &= H(\eta) \\ \rho_p &= K(z) \end{aligned} \quad (36)$$

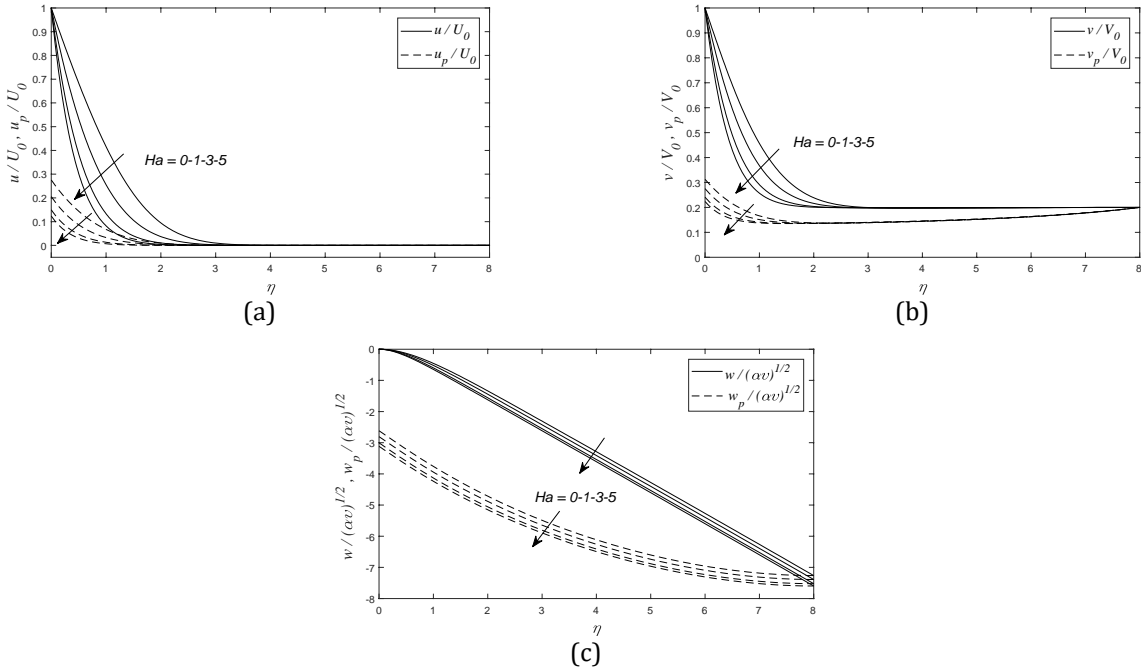
Hız grafiklerinde (Şekil 2) görülmektedir ki; diğer parametreleri sabit tutmak koşuluyla, β_v parametresinin artırılması, akışkanın x ve y doğrultularındaki hızlarını azaltmakta buna karşılık zerre fazın aynı doğrultulardaki hızlarını arttırmaktadır. Beklendiği şekilde β_v

parametresinin değişiminden zerre fazın hız bileşenleri daha fazla etkilenmektedir. Zerre fazın gevşeme süresinin (τ_v) azalması β_v değerini arttıracaktır bunun sonucunda $\tau_v \rightarrow 0$ durumunda akışkan fazın ve zerre fazın hızları aynı olacaktır. Zerre gevşeme süresi değerinin sıfıra yaklaşması ile

zerrelerin akışkan hareketine uyum sağlama süresinin kısaldığı bilinmektedir bu durum grafikte görülen akışkan ve zerre fazın hızlarının $\tau_v \rightarrow 0$ durumunda birbirine yakın değerler alması ile uyumludur.



Şekil 2. $(ay/V_0) = 0.2$, $Ha = 1$ iken β_v parametresinin (a) hızların x doğrultusundaki bileşenleri (b) hızların y doğrultusundaki bileşenleri (c) hızların z doğrultusundaki bileşenleri (d) zerre yoğunluk oranı fonksiyonu üzerindeki etkisi



Şekil 3. $(ay/V_0) = 0.2$, $\beta_v = 1.2$ iken Ha parametresinin (a) hızların x doğrultusundaki bileşenleri (b) hızların y doğrultusundaki bileşenleri (c) hızların z doğrultusundaki bileşenleri.

Şekil 2d'de, β_v nin büyük değerlerinde, ρ_p/ρ oranı zerre fazın hız sınır tabaka yapısının gelişmeye başladığı $\eta \sim 1,5$ noktasından itibaren artış gösterdiği gözlemlenmektedir.

Şekil 3'ten Ha parametresinin artışının hem akışkan hem de zerre fazı için x ve y doğrultularındaki hız bileşenlerinin azalmasına sebep olduğu ancak z doğrultusundaki hızların arttığı görülmektedir.

Plaka üzerindeki kayma gerilmesinin x ve y doğrultularındaki bileşenleri, sıkıştırılmayan Newtonian bir akışkan için gerilme tansörünün ilgili bileşenlerinden yazılır.

$$\begin{aligned} \tau_{wx} &= -\frac{t_{xz}}{\mu U_0 \sqrt{a/v}} \Big|_{z=0} = -f'(0) \\ \tau_{wy} &= -\frac{t_{yz}}{\mu V_0 \sqrt{a/v}} \Big|_{z=0} = -g'(0) - \frac{ay}{V_0} h''(0) \end{aligned} \quad (37)$$

Çizelge 1. Ha ve β_v parametrelerinin çeşitli değerleri için plaka üzerindeki kayma gerilmesi değerleri ($(ay/V_0) = 0.2$)

Ha	β_v	τ_{wx}	τ_{wy}
0	0.01	0.57111106	0.5652384
	0.6	0.6147700	0.5967232
	1.2	0.6731437	0.6424434
	1.8	0.7521174	0.7184508
1	0.01	1.1127478	0.9448425
	0.6	1.1410525	0.9685343
	1.2	1.1815742	1.0033782
	1.8	1.2424703	1.0618780
3	0.01	1.7888317	1.4595124
	0.6	1.8078472	1.4767192
	1.2	1.8364496	1.5024171
	1.8	1.8825012	1.5460241
5	0.01	2.2778133	1.8424027
	0.6	2.2930841	1.8565598
	1.2	2.3165381	1.8778874
	1.8	2.3553747	1.9143156

Ha sayısının arttırılması hem x hem de y doğrultularındaki kayma gerilmesi değerlerini arttırmaktadır. Ha sayısının sabit tutularak β_v 'nin arttırılmasının da kayma gerilmesi değerlerinin

artmasına sebep olduğu Çizelge 1'de görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, katı zerreler içeren Newtonian bir akışkanın manyetik alan etkisi altında iki fazlı durma noktası akışı sayısal yöntemlerle incelenmiş ve ilgili parametrelerin akış üzerindeki etkileri grafik olarak sunulmuştur. Elde edilen sayısal sonuçlar göstermiştir ki; akışkan zerre etkileşim parametresinin arttırılması ile, beklendiği şekilde, akışkan ve zerre fazın hız bileşenlerinin değerleri birbirine yaklaşmaktadır. Zerre fazın hız bileşenleri akışkan zerre etkileşim parametresinin değişimine daha duyarlıdır. İncelenen akışta, zerre fazın hız sınır tabakası kalınlığı akışkan fazın hız sınır tabakası kalınlığından her zaman küçüktür. Akışkana zerre eklenmesi veya akışkan zerre etkileşim parametresinin artması durumunda plaka üzerindeki kayma gerilmesi değerleri artmaktadır. Manyetik parametrenin akışkan fazın hız bileşenleri üzerindeki etkileri literatürdeki çalışmalar ile uyumludur, parametrenin artışı, akışkan fazın x ve y doğrultularındaki hız bileşenlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Parametrenin zerre faz üzerindeki etkileri aynı yönlü ancak göreceli olarak daha azdır.

Teşekkür

Bu çalışmaya sağladığı değerli katkılarından dolayı Prof.Dr. Serdar BARIŞ'a teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

- Ariel, P. D., 1994. Hiemenz flow in hydromagnetics. *Acta Mechanica*, **103 (1-4)**, 31-43.
- Bilgiç, B., Alanbel Ersin, B., Barış, S. 2016. Three-Dimensional Hydromagnetic Flow Arising In a Porous Flat Slider. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, **5 (6)**, 118-122.
- Datta, N. and Mishra, S. K., 1980. Two-dimensional stagnation point flow of a dusty fluid near an oscillating plate. *Acta Mechanica*, **36 (1-2)**, 71-78.

- Datta, N. and Mishra, S. K., 1980. Two-dimensional stagnation point flow of a dusty fluid near an oscillating plate. *Acta Mechanica*, **36 (1–2)**, 71–78.
- Demir, M. Ş. and Barış, S., 2016. MHD stagnation flow of a Newtonian fluid towards a uniformly heated and moving vertical plate. *Journal of Applied Fluid Mechanics*, **9 (3)**, 1735–3645.
- Glauert, M. B., 1956. The laminar boundary layer on oscillating plates and cylinders. *Journal of Fluid Mechanics*, **1 (1)**, 97–110.
- Hiemenz, K., 1911. Die grenzschicht an einem in den gleichförmigen flüssigkeitsstrom eingetauchten geraden kreiszylinder. *Dinglers Polytechnisches Journal*, **326**, 321–324.
- Homann, F., 1936. Der einfluss grosser zahigkeit bei der strömung um den zylinder und um die kugel. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics. (ZAMM)*, **16 (3)**, 153–164.
- Howarth, L., 1951. The boundary layer in three dimensional flow. Part II: The flow near a stagnation point. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.*, **42 (335)**, 1433–1440.
- Kalpana, G., Madhura, K. R., Kudenatti, R. B., 2019, Impact of temperature-dependant viscosity and thermal conductivity on MHD boundary layer flow of two-phase dusty fluid through permeable medium. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. **22 (2)**, 416-427.
- Libby, P. A., 1974. Wall shear at a three-dimensional stagnation point with a moving wall. *AIAA Journal*, **12 (3)**, 408–409.
- Marble, F. E., 1962. Dynamics of a gas containing small solid particles. *Proc. 5th AGARD Colloq. Combust. Propuls.*, 175–213.
- Mohaghegh, M. R. and Rahimi, A. B., 2016. Three - dimensional stagnation-point flow and heat transfer of a dusty fluid toward a stretching sheet. *Journal of Heat Transfer*, **138 (11)**, 112001
- Na, T. Y., 1979. Computational methods in engineering boundary value problems, *New York Academic Press*, ISBN: 0125126506.
- Neuringer, J. L. and McIlroy, W., 1958. Incompressible two-dimensional stagnationpoint flow of an electrically conducting viscous fluid in the presence of a magnetic field. *Journal of Aerospace Engineering*, **25 (3)**, 194–198.
- Prasannakumara, B. C., Gireesha, B. J. and Manjunatha, P. T., 2015. Melting phenomenon in MHD stagnation point flow of dusty fluid over a stretching sheet in the presence of thermal radiation and non-uniform heat source/sink. *International Journal of Computational Methods in Engineering Science and Mechanics*, **16 (5)**, 265–274.
- Ramesh, G. K., Gireesha, B. J. and Bagewadi, C. S., 2012. MHD flow of a dusty fluid near the stagnation point over a permeable stretching sheet with non-uniform source/sink. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **15 (17–18)**, 4900–4907.
- Saffman, P. G., 1956. On the motion of small spheroidal particles in a viscous liquid. *Journal of Fluid Mechanics*, **1 (5)**, 540–553.
- Stokes, G. G., 1851. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, **9**, 8–106.
- Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1959a. Fundamental aspects of solid-gas flow part:I Introductory concepts and idelized sphere motion in viscous regime. *Canadian Journal of Chemical Engineering.*, **37 (4)**, 129–141.
- Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1959b. Fundametal aspects of solid-gas flow part: II the sphere wake in steady laminar fluids. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **37 (5)**, 167–176.
- Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1959c. Fundamental aspects of solid-gas flow part: III Accelerated motion of a particle in a fluid. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **37 (6)**, 224–236.
- Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1960a. Fundamental aspects of solids-gas flow part:IV The effects of particle rotation, roughness and shape. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **38 (5)**, 142–153.
- Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1960b. Fundametal aspects of solid-gas flow part :V The effects of fluid

turbulence on the particle drag coefficient. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **38 (6)**, 189–200.

Torobin, L. B. and Gauvin, W. H., 1961. Fundamental aspects of solids-gas flow part:VI Multiparticle behavior in turbulent fluids. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **39 (3)**, 113–120.

Wang, C. Y., 1973. Axisymmetric stagnation flow towards a moving plate. *AIChE Journal*, **19 (5)**, 1080–1081.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kekik (*Thymus Vulgaris L.*) Özütü Kullanarak Biyosentezlenmiş Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkisinin AraştırılmasıCansu GÜNEŞ^{1*}, Ahmet AVCI²¹İzmir Meslek Yüksekokulu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye²Mekatronik Mühendisliği, KTO Karatay Üniversitesi, Konya, TürkiyeSorumlu yazar ¹e-posta: cansu.gunes@deu.edu.tr²e-posta: ahmet.avci@karatay.edu.trORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8870-0962>ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1946-6260>

Geliş Tarihi: 29 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 13 Kasım 2023

Öz

Nano boyutlu metaller, bakterilere karşı direnç oluşturma noktasında etkili birer antibakteriyel ajan olarak bilinir. Bu ajanlar özellikle insanlık için ciddi bir tehdit oluşturan ilaca dirençli bakterilerle mücadele etmek için doğal kökenli alternatifler oluşturmaktadır. Gümüş nanopartiküllerin (AgNP'ler) iyi derecede antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır. AgNP'lerin biyosentezi diğer nanopartikül üretim yöntemlerine kıyasla daha güvenli, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, biyosentez yöntemi kullanılarak *Thymus Vulgaris L.* sulu özütüyle enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül (eAgNP) üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. AgNP'lere kekik bitkisinin antiseptik, antimikrobiyal ve antioksidatif özelliklerinin kazandırılması amaçlanmıştır. eAgNP üretimini sağlayacak optimum bitki özütü ve AgNO₃ konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre analizi ile belirlenerek bulunan oranlar doğrultusunda yeşil sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen eAgNP'ler UV-Vis spektral analizi, FT-IR, XRD analizi ve TEM görüntü analizi ile karakterize edilmiştir. eAgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesi *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri kullanılarak disk difüzyon metodu ile araştırılmıştır. TEM analizi ile biyosentezlenmiş eAgNP'lerin bitki özütü ile enkapsülasyonunun gerçekleştiği ve 6-70 nm boyut aralığında küresel bir şekle sahip olduğu bulunmuştur. eAgNP'leri çevreleyen bitki kaynaklı fitokimyasalların varlığı FT-IR ile, AgNP oluşumu ise XRD analizi ile kanıtlanmıştır. 5 mg/mL'lik bir konsantrasyonda disklere emdirilen eAgNP'ler, *E. coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı sırasıyla 20.5 mm ve 23.2 mm ortalama inhibisyon çapları ile antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Sonuçlar, oldukça güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahip, çevre dostu eAgNP'lerin *Thymus Vulgaris L.* özütü kullanılarak hazırlanabileceğini ve biyomalzeme alanında önemli bir potansiyel oluşturabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler

Antibakteriyel aktivite;
Biyosentez;
Enkapsülasyon; Gümüş
nanopartikül; *Thymus
vulgaris l.*

Investigation of Antibacterial Effect of Biosynthesized Silver Nanoparticles Using Thyme (*Thymus Vulgaris L.*) Extract**Abstract**

Nano-sized metals are known as effective antibacterial agents at the point of creating resistance against bacteria. These agents are alternatives of natural origin to struggle drug-resistant bacteria, which pose a serious threat to humanity. Silver nanoparticles (AgNPs) have been proven to have good antimicrobial activity. Biosynthesis of AgNPs is accepted as a safer, lower cost, and more environmentally friendly method compared to other nanoparticle production methods. In this study, silver nanoparticles (eAgNPs) encapsulated with *Thymus Vulgaris L.* aqueous extract were successfully produced using the biosynthesis method. It is aimed to bring in the antiseptic, antimicrobial, and antioxidative properties of the thyme plant to AgNPs. The optimum plant extract and AgNO₃ concentration that is required for eAgNP production were determined by UV-vis spectrophotometer analysis and green synthesis was carried out in line with the ratios found. The synthesized eAgNPs were characterized by UV-Vis spectral analysis, FT-IR, XRD analysis, and TEM analysis. The antimicrobial activity of eAgNPs was investigated using a disc diffusion method against *E. coli* and *S. aureus*. It has been confirmed that the encapsulation of biosynthesized eAgNPs with the plant extract was successfully carried out by TEM analysis and spherical-shaped biosynthesized nanoparticles had a size range of 6-70 nm. The presence of plant-

Keywords

Antibacterial activity;
Biosynthesis;
Encapsulation; Silver
nanoparticles; *Thymus
vulgaris l.*

derived phytochemicals surrounding eAgNPs was confirmed by FT-IR and the formation of AgNP was analyzed by XRD spectrum. Biosynthesized eAgNPs adsorbed into discs at a concentration of 5 mg/mL showed antimicrobial activity against *E. coli* and *S. aureus* with mean inhibition diameters of 20.5 mm and 23.2 mm, respectively. The results introduced that eco-friendly eAgNPs with strong antimicrobial activity can be prepared using *Thymus Vulgaris L.* plant extract and may create a significant potential in the field of biomaterials.

1. Giriş

Nano boyutlardaki (1-1000 nm) malzemelerin, onlara aynı dökme malzemelerden farklı alışılmışın dışında özellikler kazandıran yüzey/hacim oranlarının yüksek olması nedeniyle tıbbi, farmasötik, imalat ve malzeme, çevre, elektronik, gibi çeşitli uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır (Castillo-Henríquez vd. 2020).

Nanopartiküller ise 1–100 nm veya daha küçük boyutta çap uzunluğuna sahip nanomalzemelerdir. Gümüş nanopartiküller, antioksidan, antibakteriyel, antikanser, antienflamatuvar, antimikrobiyal ve antifungal gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle metalik nanopartiküller arasında daha fazla araştırılmıştır. Çeşitli soy metaller arasında gümüş diğer metallerle kıyaslandığında, antibakteriyel katalitik özellikleri ve insan vücuduna toksik olmaması sebepleriyle nanopartikül olarak tıp alanında sıklıkla tercih edilmektedir (Roy vd. 2017). AgNP'lerin hazırlanması için fiziksel, kimyasal veya biyolojik olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. AgNP'lerin biyolojik yöntemlerle sentezlenmesi, işlem kolaylığı, toksik kimyasal kullanımı gerektirmemesi, daha az enerji gereksinimi duyulması, çevre dostu ve düşük maliyetli olması sebepleriyle fiziksel ve kimyasal yöntemlere üstünlük sağlar (Zhang vd. 2020). Bu biyolojik yöntem, bakteri, mantar, alg ve bitki özleri gibi canlı bir sistemin nanopartikül sentezi için metallerin indirgenmesinden sorumlu olduğu 'yeşil sentez' olarak bilinir (Patel vd. 2023).

Bu çalışma Lamiaceae familyasının bir üyesi olan *Thymus Vulgaris L.* (yaygın olarak kekik olarak bilinir) ekstraktını kullanarak enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül üretimini amaçlamaktadır. Aromatik bir bitki olan *Thymus vulgaris L.*, Antiseptik, karminatif, antimikrobiyal ve antioksidatif özellikleri ile bilinir. Kekik bitkisi özellikle etkin antibakteriyel ve antioksidan

özelliklerinden dolayı yara iyileşme potansiyelini artırması nedeniyle (Pandiyan vd. 2022) bu çalışmada eAgNP sentezlenmesi için seçilmiştir. Kekik özütünde bulunan flavenoidler ve terpenoidler gibi kimyasallar gümüş tuzlarını gümüş nanopartiküllere indirgemekten sorumlu olan doğal indirgeyici ajan gibi davranır (De Melo vd. 2020). Kekik ekstraktının bir bileşeni olan timol, terpenoid grubuna ait bir fitokimyasaldır ve Ag⁰ indirgenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, eAgNP üretimini sağlayacak optimum bitki özütü, gümüş nitrat konsantrasyon değerleri bulunarak biyosentez ile enkapsüle olmuş gümüş nanopartikül üretimi amaçlanmıştır. Üretimi tamamlanan eAgNP'lerin karakterizasyonu için UV-Vis spektrofotometre analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi, X Işını Kırınımı (XRD) analizi ve Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile morfolojik ve boyut analiz gerçekleştirilmiştir. eAgNP'lerin antibakteriyel etkisi disk difüzyon metodu kullanılarak gram pozitif ve gram negatif bakterilerine karşı analiz edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

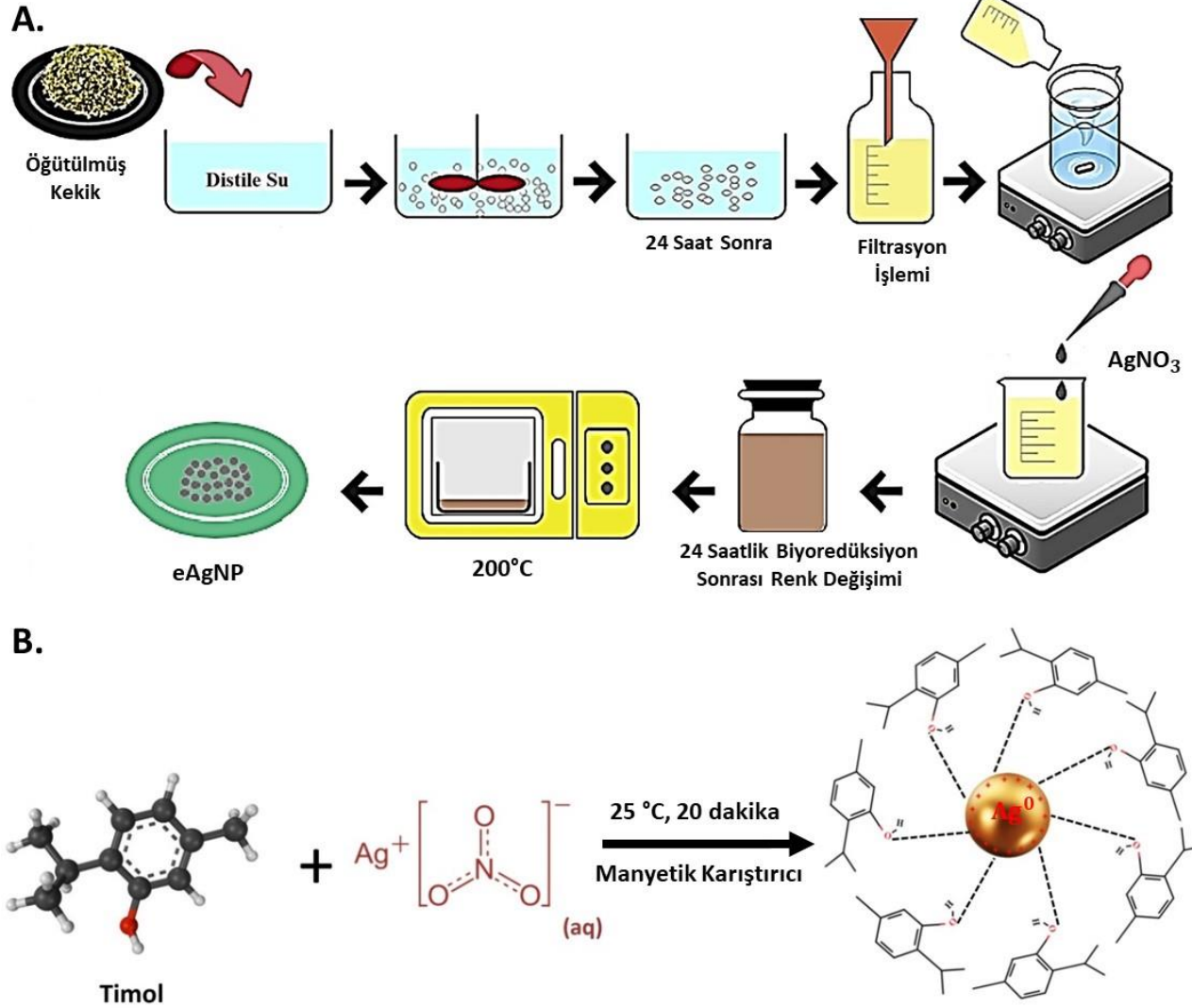
eAgNP sentezi için kullanılan AgNO₃ (169.87 g mol⁻¹) Nanokar Nanotechnology firmasından, 150 gram kurutulmuş kekik ise Dağcıoğlu Specierly firmasından satın alınmıştır. Çalışma kapsamında etüv (Binder, VD 23) ve UV-vis spektrofotometre (HITACHI, U-3900) kullanılmıştır. Antibakteriyel test için *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922, Gram negatif), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 29213, Gram pozitif) bakterileri Necmettin Erbakan Üniversitesi Tıp Fakültesi'nden temin edilmiştir.

2.2 Yöntem

Kekik özütü hazırlamak için 20 g bitki dal ve yapraklarından oluşan kuru kekik distile su ile

yıkılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Büyük parçalar halindeki kekik, küçük parçalara ayrılmak üzere öğütülerek toz haline getirildi. Bu toz haline getirilmiş kekik, 1000 ml distile suya eklenerek bitkideki fitokimyasalları aktive etmek için 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda filtre kâğıdı yardımıyla süzülerek kekik ekstraktı elde edildi. Ortaya çıkan

süzüntü, biyosentez için kullanılmak üzere düşük sıcaklıkta saklandı. Diğer bir yandan, 0.01 M AgNO_3 solüsyonu elde etmek için 250 ml deiyonize suya 0.422 g AgNO_3 ilave edilerek homojen bir kıvama gelene kadar manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı.



Şekil 1. A. *Thymus Vulgaris L.* kullanılarak biyosentezlenmiş gümüş nanopartikül sentezinin deneysel aşamaları B. AgNP'lerin *Thymus Vulgaris L.* bitkisinin indirgeyici ajanı timol ile kimyasal etkileşimini gösteren temsili diyagram (Güneş Çimen vd. 2022)

Bu çalışmada yeşil sentez için nanopartikül oluşumunu sağlayacak gerekli oranın bulunması amacıyla AgNO_3 konsantrasyonu ve bitki özütü konsantrasyonu parametreleri oda koşulları altında optimize edilmiştir. Kekik ile enkapsüle olmuş AgNP sentezi için en uygun bitki özütü ve AgNO_3 oranını bulmak amacıyla Tablo 1'de verilen farklı konsantrasyonlarda bitki özütü ve AgNO_3 solüsyonları hazırlandı. UV-Vis spektrofotometre

kullanılarak her bir solüsyonun dalga boyu-absorbans değerleri 300-800 nm aralığında ölçüldü. Her bir çözelti için elde edilen absorbans-dalga boyu eğrilerinde gümüşün açığa çıktığı dalga boyu üzerindeki absorbans değerleri kıyaslanarak nanopartikül üretimini sağlayacak optimum bitki özütü ve AgNO_3 oranı belirlendi.

Çizelge 1. Konsantrasyon optimizasyonu için hazırlanan çözelti oranları

No.	Çözelti oranları
S1	5 ml özüt/1 ml AgNO ₃ /4 ml saf su
S2	5 ml özüt/2 ml AgNO ₃ /3 ml saf su
S3	5 ml özüt/3 ml AgNO ₃ /2 ml saf su
S4	5 ml özüt /4 ml AgNO ₃ /1 ml saf su
S5	5 ml özüt/5 ml AgNO ₃
S6	1 ml özüt/5 ml AgNO ₃ /4 ml saf su
S7	2 ml özüt/5 ml AgNO ₃ /3 ml saf su
S8	3 ml özüt /5 ml AgNO ₃ /2 ml saf su
S9	4 ml özüt /5 ml AgNO ₃ /1 ml saf su

UV-vis spektrofotometre analizi ile bulunan oranlar doğrultusunda Şekil 1.A'da verilen süreçler takip edilerek eAgNP sentezi gerçekleştirildi. İlk olarak, 4 ml distile su ve 1 ml kekik özütünden oluşan karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılırken 5 ml AgNO₃ çözeltisi pastör pipet yardımı ile damlacıklar halinde eklendi. Karışım çözeltisi, 10 dk. boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gümüş nitratin fotoaktivasyonunu önlemek için alüminyum folyo ile sarılarak 37 °C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı ve reaksiyon sonunda çözelti renginin sarımsı renkten kırmızımsı kahverengi rengine dönüştüğü gözlemlendi. Bu karışım çözeltisi cam petri kaplarına dökülerek 200 °C etüvde su buharlaştırıldı. Petri kabının yüzeyinde biriken çözülden kalan katılar bir cam lamel kullanılarak kazındı. Buharlaştırma prosedürünün sonunda kekik özütü ile enkapsüle olmuş gümüş nanopartiküller elde edildi. Bu deneysel süreç sonunda sentezlenen eAgNP'lerin Şekil 1.B'deki konfigürasyonda gösterildiği gibi kekik bitkiinde indirgeyici ve stabilize edici rol oynayan timol bileşeninin gümüş molekülünün etrafını çevreleyerek gümüşün etrafında enkapsülasyonu gerçekleştirdiği varsayılmaktadır (Güneş Çimen vd. 2022).

Nanopartiküllerin boyut ve şeklini belirlemek için TEM (JEOL 2100) analizi 70 kV voltaj altında uygulandı. Sentezlenen eAgNP'lerin kristalografik yapısı, 45 kV gerilimde ve 40 mA akımda Cu-K_α ışını ile yapılan XRD (PANalytical EMPYREAN) analizi kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçüm esnasında tarama hızı 1° dakika⁻¹, tarama aralığı 5°-80° ve adım boyutu 0.05° olarak ayarlandı. XRD

modelindeki enstrümantal katkıları ortadan kaldırmak için standart bir Lab6 örneği kullanıldı. eAgNP'lerin fonksiyonel gruplarının tespiti için 600–4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR (Thermo Scientific–Nicolet iS20) analizi yapıldı.

Sentezlenen eAgNP'lerin antibakteriyel aktivitesi, disk difüzyon yöntemi ile *E. coli* ve *S. aureus* suşlarına karşı test edildi. Test numunesi olarak, ultrasonik karıştırıcı yardımıyla homojenize edilen 5 mg mL⁻¹ eAgNP/distile su karışımınının 12 mm çapında kesilmiş filtre kâğıtlarına emdirilmesiyle elde edilen diskler kullanıldı.

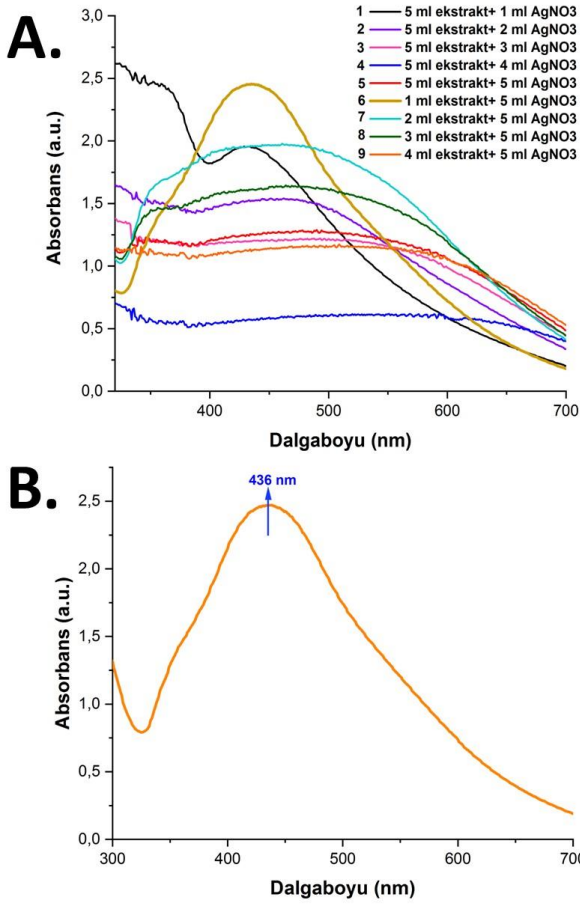
Bakteriler petri kaplarına ekilmeden önce Mueller Hinton Agar (MHA) besiyerleri hazır hale getirilerek bakteri kültür ortamı tamamlandı. Bakteri koloni konsantrasyonu, ekilecek bakteri yoğunluğunun hücre dansitometresi ile ölçülmesiyle 0.5 McFarland standartlarına uygun seviyeye getirildi. Standarda uygun ayarlanan bakteri süspansiyonları, bir drigalski spatula yardımı ile Muller Hinton agar plakalarına yayıldı. Bakteri ekiminin yapıldığı bu petri kapların yüzeylerine 12 mm çapındaki eAgNP diskleri her iki bakteri türü için de yerleştirildi. Daha sonra bakteri kültürleri 37°C'de 48 saat inkübe edildi ve inkübasyon sonucunda disk çevresinde meydana gelen inhibisyon halkası çapları Image J arayüzü vasıtası ile belirlendi.

3. Bulgular

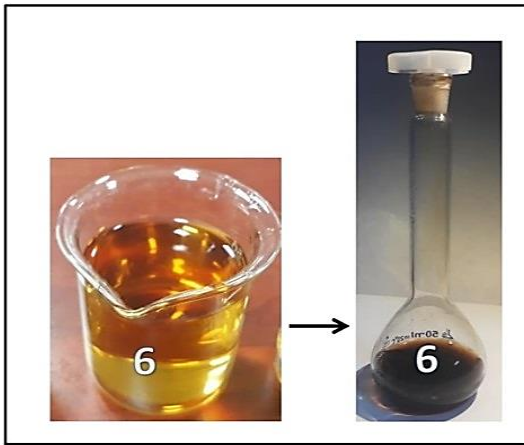
3.1 UV-vis Spektroskopi ile Bitki Özütü ve AgNO₃ Çözelti Konsantrasyonu Optimizasyonu

UV-vis spektroskopi ile dalgaboyu-absorbans ölçümü yapılmak için hazırlanan 9 farklı solüsyon içerisinde 24 saatlik reaksiyon sonrası renk değişimi açık sarı renginden kırmızımsı kahverengiye en belirgin şekilde 6. çözültide gözlemlendi (Şekil 3).

UV-vis spektrofotometrede 300-700 nm dalga boyu aralığında taranan her bir solüsyona ait absorbans değerleri Şekil 2.A'da verilmiştir. Her bir solüsyona ait spektrum eğrileri karşılaştırıldığında 2.47 absorbans değeri ile gümüş nanopartiküllerin varlığına atfedilen 440-450 nm aralığında 436 nm'de (Şekil 2.B) güçlü ve tek bir tepe noktası oluşumunun '5 ml AgNO₃/1 ml kekik ekstraktı/4 ml distile su' çözeltisinde ortaya çıktığı görülmüştür.



Şekil 2. A. Kekik özütü/ AgNO₃ oranına bağlı Dalga boyu-Absorbans spektrumları B. AgNP oluşumu gösteren çözeltinin Dalga boyu- Absorbans spekturnu

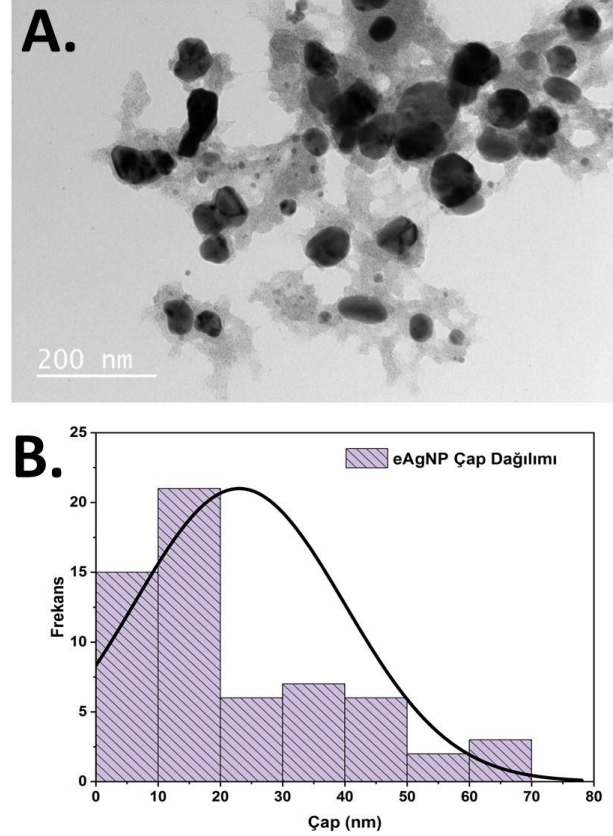


Şekil 3. 24 saat reaksiyon sonrası kekik ekstraktı/AgNO₃ çözeltisinde gözlenen renk değişimi

3.2 TEM Görüntü Analizi

TEM görüntü analizi sonucu elde edilen bulgulara göre eAgNP'lerin morfolojisinin aglomereye uğramış yapılar ihmal edildiğinde çoğunlukla küresel olduğu görülmektedir (Şekil 4.A). TEM

görüntüleri üzerinden seçilen 65 adet nanopartikül değerlendirilerek Image J yazılımı ile hesaplanan çap ölçümü sonuçlarına göre nanopartikül çaplarının yaklaşık 6-70 nm aralığında değişim gösterdiği ve ortalama çaplarının 23 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.B).



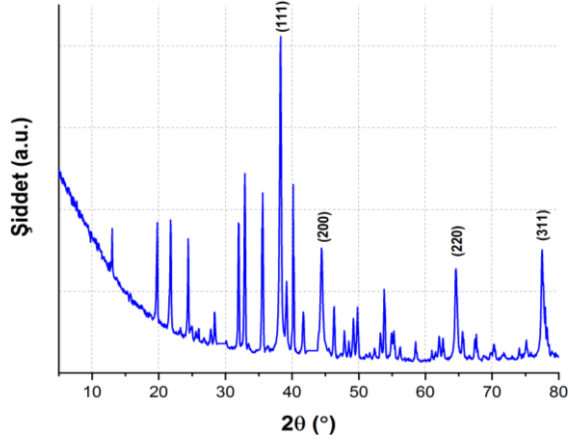
Şekil 4. eAgNP'lerin A. TEM görüntüsü B. boyut dağılım histogram grafiği

3.3 XRD Analizi

Şekil 4, sentezlenmiş eAgNP'lerin XRD desenini göstermektedir. $2\theta=5-80^\circ$ aralığında 38.27° , 44.4° , 64.53° ve 77.45° lerinde tepe noktaları oluşumu gözlemlendi, bu da metalik AgNP'lerin yüzey merkezli kübik (ymk) yapısından kaynaklanan (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine denk gelmekte olup eAgNP'lerin bu kristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Gauss fonksiyonu kullanılarak XRD deseni fit edilmiş ve böylece tepe noktalarının pozisyonu ve maksimum yarı tam genişlik (MYTG) değerleri elde edilmiştir (Polat vd. 2020). XRD spektrumunda eAgNP'lerin kristal boyutu aşağıda verilen Debye-Scherrer denkleminde göre ortalama 27.4 nm olarak hesaplanmıştır (Thakur vd. 2019):

$$B = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

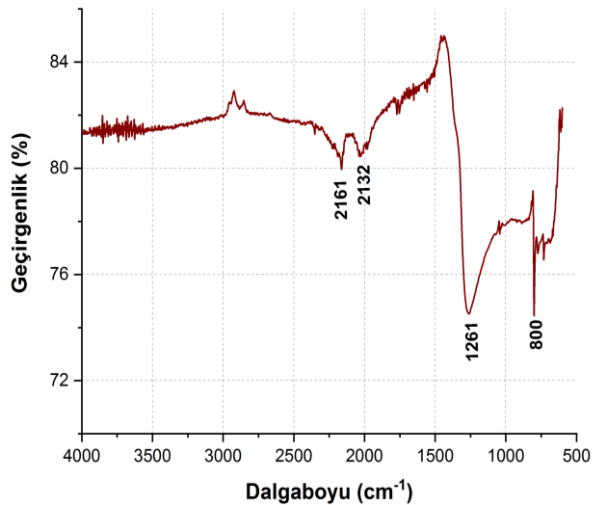
Burada, B ortalama kristal boyutunu, λ X-ışını dalga boyunu, β MYTG değerini ve θ tepe noktasının XRD kırınım açısını ifade etmektedir.



Şekil 5. eAgNP'lerin XRD grafiği

3.4 FT-IR Analizi

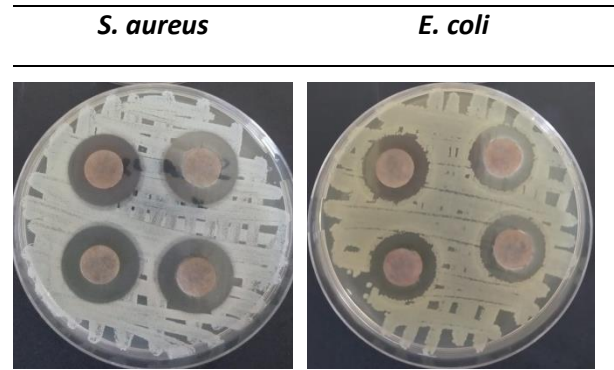
eAgNP'lerin FT-IR spektrumları Şekil 6'da verildiği gibi 600-4000 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. eAgNP'lerin FTIR spektrumu, 1261 cm^{-1} tepe noktasında O-H deformasyonunu ve C-O gerilme titreşimini (Agnieszka Nowak vd. 2013), 2132 cm^{-1} tepe noktasında CH alkin gruplarının gerilme titreşimini, 2161 cm^{-1} tepe noktasında alifatik grupların NEC gerilme titreşimini, 800 cm^{-1} tepe noktasında ise viniliden gruplarının CH_2 düzlem dışı deformasyon titreşimini tanımlamaktadır (Gholami vd. 2018; Manukumar vd. 2020).



Şekil 6. eAgNP'lerin FT-IR spektrumu

3.5 Antibakteriyel Aktivite Testi

E. coli ve *S. Aureus* bakteri suşlarına karşı 37 °C'de 24 saat inkübasyon sonrası antibakteriyel etkinliği test edilen eAgNP emdirilmiş disklerin oluşturduğu inhibisyon halkası çapları Şekil 7'deki gibi oluşum göstermiştir. Ortalama inhibisyon halkası çapının Image J yazılımı kullanılarak hesaplanması sonucunda, eAgNP'nin *S. aureus* bakterisine karşı ortalama inhibisyon halkası çapı 23.2 mm olmuştur. *E. coli* bakterisine karşı ortalama 20.5 mm çapında bir inhibisyon halkası oluşturmuştur. Disklerin çevresinde oluşan inhibisyon halkaları çapları dikkate alındığında *S. aureus* bakterisinde inhibisyon halkasının çapı 22.2 ile 24.5 mm arasında değişirken, *E. coli*'ye karşı meydana gelen inhibisyon halkasının çapı ise 19.2 ile 21.6 mm arasında değişmektedir.



Şekil 7. *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı eAgNP emdirilmiş disklerin gösterdiği antibakteriyel aktivite (Güneş Çimen vd. 2022)

4. Tartışma ve Sonuç

Gümüş iyonlarının eAgNP'ye biyosentez yolu ile indirgenmesi, kekik özütünün AgNO_3 sulu çözeltisine eklenmesinden sonra oluşan renk değişikliği ile doğrulanmıştır. Başlangıçta açık sarı olan çözelti rengi 24 saatlik inkübasyondan sonra açık sarıdan kırmızımsı kahverengiye dönüşmüştür. Bitkisel meyve ekstraktı kullanarak AgNP sentezlenen farklı bir çalışmada da bitki ekstraktı eklendiğinde renksiz gümüş nitrat çözeltisinin renginin koyu kahverengiye dönüşmesi ile fiziksel değişim gözlenmiştir (Chakravarty vd. 2022). Dönüşen kahverengi rengi AgNP'lerin karakteristik bir özelliği olan yüzey plazmon

rezonansının (SPR) uyarılması ile açıklanmaktadır (Banerjee vd. 2014). Bunun sebebi bitki hücrelerinde bulunan ve metal iyonlarını azaltan ikincil metabolitlerin varlığıyla açıklanabilir (Manivasagan vd. 2013).

AgNP'lerin Ag⁰ nanopartiküllerine indirgenliğini tespit etmek için UV-vis spektrofotometrede her bir AgNO₃/*Thymus Vulgaris L.* sulu çözeltisi/saf su konsantrasyonuna karşılık gelen çözeltilerin absorpsiyon spektrumu kaydedilmiştir. Elde edilen absorpsiyon dalga boyu spektrumunda gümüş oluşumunu gösteren SPR tepe noktası değerinin 436 nm'de konumlandığı gözlemlenmiştir. SPR tepe noktası değerinin yaklaşık 420-450 nm olduğu biyosentez yöntemi ile AgNP sentezini konu alan birçok farklı çalışmada da ortaya koyulmuştur (Khalil vd. 2022; Manivasagan vd. 2013; Singh vd. 2018; Usmani vd. 2019).

TEM analizi sonucu elde edilen eAgNP görüntüleri incelenerek nanopartiküllerin morfolojik olarak küresel bir şekle sahip olduğu ve ortalama nanopartikül çapının 23 nm ile AgNP oluşumunu doğruladığı görülmüştür. TEM görüntülerinde gözlenen farklı şekil yapıları, eAgNP'lerin indirgenme reaksiyonu boyunca çökmesi sonucu aglomere olmasıyla açıklanabilir. Kekik özütünün eAgNP sentezi için kullanıldığı farklı bir çalışma da elde edilen nanopartikül çaplarının ortalama 24-56 nm arasında değiştiğini bildirmektedir (Rakaa vd. 2020). Benzer bir şekilde, *Vitis vinifera* ekstraktı kullanarak AgNP sentezlenen farklı bir çalışmada elde edilen TEM görüntüleriyle nanopartikül boyutlarının 30-65 nm arasında değiştiği bulunmuştur (Hashim vd. 2020). Bu çalışma, diğer çalışmalardan elde edilen bulgulara kıyasla nanopartikül boyutlarının 6-70 nm arası bir aralıkta olmak üzere gümüşün enkapsülasyonunu sağlayan yeşil sentez metodu ile oldukça küçük çaplarda eAgNP sentezlenebildiğini ortaya koymaktadır. Nanopartikül boyutlarında meydana gelen bu azalma bakteri ile etkileşimin artmasına sebep olarak enfeksiyon ihtimalini düşürmektedir (Khurana vd. 2014). Sentezlenen eAgNP'lerin iyi derecede antibakteriyel etki göstermesi gümüş ve kekik bitki ekstraktının antimikrobiyal özelliklerinin

yanı sıra, üretilen bu eAgNP çaplarının oldukça küçük boyutlarda olmasından kaynaklı olabilir.

XRD sonuçları, karakteristik gümüş tepe noktalarının 2θ=38.27°, 44.4°, 64.53° ve 77.45° pozisyonlarında konumlanması ile AgNP oluşumunun sağlandığını ve sentezlenen eAgNP'lerin kristal yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Yeşil sentez ile AgNP sentezlenen farklı çalışmalarda da XRD spektrumunda aynı kırınım düzlemi oluşumlarına rastlanmıştır (Asif vd. 2022; Yılmaz Öztürk vd. 2020). XRD spektrumunda dağılmış diğer tepe noktaları, eAgNP'lerin dışında meydana gelen biyolojik oluşumların varlığından kaynaklanabilir. Ayrıca, elde edilen kırınım tepelerinin bant genişliğinin fazla olması, küçük kristal boyutlarından kaynaklanabilir (Asif vd. 2022). Buna ek olarak, 2θ=13° ve 2θ=19.7° 'de oluşan majör tepe noktaları timol bileşeni ve AgNP arasındaki kompleks oluşumundan kaynaklanan tetragonal kristal yapıya atfedilmektedir (Aytac vd. 2017). Gümüş karakteristik tepe noktaları üzerinden Debye-Scherrer denkleminde göre eAgNP'lerin ortalama kristal boyutları 27.4 nm olarak hesaplanmıştır. FT-IR sonuçları 1261 cm⁻¹ tepe noktasında fenol grubunda bulunan benzen halkasının, 2132 cm⁻¹ tepe noktasında alkin gruplarının, 2161 cm⁻¹ tepe noktasında alifatik grupların, 800 cm⁻¹ tepe noktasında vinilidenlerin, 731 cm⁻¹ tepe noktasında birincil aminlerin varlığını göstererek timol bileşeninin içerisindeki moleküllerin varlığını ortaya koymuştur (A. Nowak vd. 2012). *Desmodium gangeticum* ekstraktı kullanarak AgNP sentezlenen farklı bir çalışmada da bulunan tepe noktaları bitki moleküllerinden kaynaklı aromatik ve fenol gruplarının varlığına atfedilip, tüm fonksiyonel gruplar, gümüş nanopartiküllerini kaplayan bitkisel fonksiyonel protein grupları ve metabolitlerin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir (Manikkannan vd. 2013).

Disk difüzyon yöntemi ile elde edilen inhibisyon halkası çapı, *Thymus Vulgaris L.* tarafından sentezlenen eAgNP'lerin agar plakaları üzerinde uygun laboratuvar koşullarında antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Gümüş nanopartiküllerin antimikrobiyal mekanizması, AgNP'lerin bakteriler ile hücre duvarı arasına

bağlanması sonucu hücre zarı geçirgenliğini etkileyerek bakteri içinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretiminin artması, protein denatürasyonu, bakteri hücrelerinden metabolitlerin ve protonların sızması ve DNA replikasyonunun engellenmesiyle açıklanmaktadır (Alsammarraie vd. 2018; Wasilewska vd. 2023). Tüm bu etkileşimler bakteri hücre ölümü ile sonuçlanmaktadır. AgNP'ler ise nano boyutlarından dolayı bakteri hücreleriyle etkileşim için daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Sentezlenen eAgNP'lerin TEM görüntü analizinde ortalama 23 nm çapa sahip olması ve patojenlere karşı güçlü bir antibakteriyel aktivite göstermesi boyutları özellikle 50 nm'den küçük olan nanopartiküllerin hücre duvarına tutunmasının ve hücre duvarını parçalamasının daha kolay olmasıyla ilişkilendirilebilir (Balciunaitiene vd. 2021). Ayrıca, eAgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesinin gram pozitif bakterisi *S. aureus* ile karşılaştırıldığında gram negatif bakterisi *E. coli*'ye göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum kekik moleküllerinin *S. aureus*'un zarında fosfat iyonlarının sızmasına neden olması ile açıklanabilir (Boskovic vd. 2015). Elde edilen bulgular, daha önce farklı bitki özleri tarafından sentezlenen AgNP'lerin antimikrobiyal özelliklerini konu alan diğer benzer çalışmalarla uyumludur. *Thymus kotschyanus* ekstraktı ile indirgenen AgNP'lerin antibakteriyel aktivitesinin araştırıldığı bir çalışmada, *S. aureus* bakterisi için 10.3 mm inhibisyon halkası çapı gözlenirken, *E. coli* bakterisi için 7.3 mm inhibisyon halkası çapı gözlenmiştir (Gholami vd. 2018). AgNP'lerin kekik ekstraktı ile sentezlendiği başka bir çalışmada, *S. aureus* bakterisinin *E. coli*'ye kıyasla daha fazla antibakteriyel aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır (RakaaObaid 2020). Bu çalışmada sentezlenen ortalama 23 nm çaplarında eAgNP'lerin de *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı önemli ölçüde gösterdiği antibakteriyel etki, sentezlenen eAgNP'lerin antibakteriyel ajan olarak biyomedikal uygulamalarda kullanımının önünü açma potansiyeline sahiptir.

Özetle, ortalama 23 nm çapa sahip olduğu görülen eAgNP'ler, *Thymus Vulgaris L.* sulu özütü kullanılarak biyoredüksiyon yöntemi ile UV-vis spektrofotometrede yapılan optimizasyon ölçümleri neticesinde gözlemlenen renk değişimine

bağlı optimum konsantrasyon oranları kullanılarak üretilmiştir. Gümüş nitratin eAgNP'ye indirgenmesi UV-vis spektrofotometrede 436 nm dalga boyunda gözlemlenen tepe noktası ile, FTIR analizinde timol bileşenine ait fenol ve alifatik grupların ve benzen halkasının varlığı ile, XRD tekniğinde gözlemlenen gümüş 111, 200, 220, 311 kırınım düzlemlerinin varlığı ile doğrulanmıştır. Sentezlenen eAgNP'lerin önemli insan patojenlerine (*E. coli*, *S. aureus*) karşı sırasıyla gösterdiği 20.5 nm, 23.2 nm inhibisyon çapı ile oldukça güçlü bir antimikrobiyal aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Nanoteknolojik araştırmaların artması ile sentezlenen eAgNP'ler fonksiyonel biyomedikal ve endüstriyel ürünlerin geliştirilmesinde kullanım potansiyeline sahiptir. Gelecek çalışmalarda atık suların dezenfekte edilmesi, zararlı atık boyaların absorpsiyonu, filtrasyonu için membran uygulamalarında kullanılması gibi ekolojik çalışmaların yanı sıra, biyomedikal alanda diyabetik yaralarda iyileşmeyi hızlandıracak yara örtülerinde antibakteriyel ajan olarak, ilaç salım sistemlerinde nano boyutlarından dolayı hedeflenebilirliği artırarak taşıyıcı matris olarak, anti-kanser ajan olarak, biyolojik implantlarda antibakteriyel kaplama malzemesi olarak ve gümüşün antifungal özelliğinden dolayı mantar önleyici ilaç fabrikasyonunda kullanım potansiyeli araştırılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından Yüksek Lisans Tez Projesi olarak desteklenen projenin bulgularının bir kısmını içermektedir (Proje No: 211319018).

5. Kaynaklar

- Al-Radadi, N. S. (2022). Laboratory scale medicinal plants mediated green synthesis of biocompatible nanomaterials and their versatile biomedical applications. *Saudi Journal of Biological Sciences*, **29(5)**, 3848-3870
- Alao, I. I., Oyekunle, I. P., Iwuozor, K. O., & Emenike, E. C. (2022). Green synthesis of copper nanoparticles and investigation of its anti-microbial properties. *Advanced Journal of Chemistry-Section B*, **4(1)**, 39-52.
- Alsammarraie, F. K., Wang, W., Zhou, P., Mustapha, A. ve Lin, M. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using turmeric extracts and

- investigation of their antibacterial activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **171**, 398-405.
- Asif, M., Yasmin, R., Asif, R., Ambreen, A., Mustafa, M. ve Umbreen, S. (2022). Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs), Structural Characterization, and their Antibacterial Potential. *Dose Response*, **20(2)**, 15593258221088709.
- Aytac, Z., Ipek, S., Durgun, E., Tekinay, T. ve Uyar, T. J. F. c. (2017). Antibacterial electrospun zein nanofibrous web encapsulating thymol/cyclodextrin-inclusion complex for food packaging. *Food chemistry*, **233**, 117-124.
- Balciunaitiene, A., Viskelis, P., Viskelis, J., Streimikyte, P., Liaudanskas, M., Bartkiene, E., . . . Lele, V. (2021). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extract of *Artemisia absinthium L.*, *Humulus lupulus L.* and *Thymus vulgaris L.*, Physico-Chemical Characterization, Antimicrobial and Antioxidant Activity. *Processes*, **9(8)**, 1304.
- Banerjee, P., Satapathy, M., Mukhopahayay, A., Das, P. J. B. ve Bioprocessing. (2014). Leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles from widely available Indian plants: synthesis, characterization, antimicrobial property and toxicity analysis. *Bioresources and Bioprocessing*, **1**, 1-10.
- Boskovic, M., Zdravkovic, N., Ivanovic, J., Janjic, J., Djordjevic, J., Starcevic, M. ve Baltic, M. Z. J. P. F. S. (2015). Antimicrobial activity of thyme (*Tymus vulgaris*) and oregano (*Origanum vulgare*) essential oils against some food-borne microorganisms. *Procedia Food Science*, **5**, 18-21.
- Castillo-Henríguez, L., Alfaro-Aguilar, K., Ugalde-Álvarez, J., Vega-Fernández, L., Montes de Oca-Vásquez, G. ve Vega-Baudrit, J. R. J. N. (2020). Green synthesis of gold and silver nanoparticles from plant extracts and their possible applications as antimicrobial agents in the agricultural area. *Nanomaterials*, **10(9)**, 1763.
- Chakravarty, A., Ahmad, I., Singh, P., Ud Din Sheikh, M., Aalam, G., Sagadevan, S. ve Ikram, S. (2022). Green synthesis of silver nanoparticles using fruits extracts of *Syzygium cumini* and their bioactivity. *Chemical Physics Letters*, **795**, 139493.
- De Melo, A. P. Z., Maciel, M. V. d. O. B., Sganzerla, W. G., da Rosa Almeida, A., de Armas, R. D., Machado, M. H., . . . Barreto, P. L. M. (2020). Antibacterial activity, morphology, and physicochemical stability of biosynthesized silver nanoparticles using thyme (*Thymus vulgaris*) essential oil. *Materials Research Express*, **7(1)**, 015087.
- Gholami, M., Shahzamani, K., Marzban, A. ve Lashgarian, H. E. J. I. n. (2018). Evaluation of antimicrobial activity of synthesised silver nanoparticles using *Thymus kotschyanus* aqueous extract. *IET nanobiotechnology*, **12(8)**, 1114-1117.
- Güneş Çimen, C., Dündar, M. A., Demirel Kars, M. ve Avci, A. (2022). Enhancement of PCL/PLA Electrospun Nanocomposite Fibers Comprising Silver Nanoparticles Encapsulated with *Thymus Vulgaris L.* Molecules for Antibacterial and Anticancer Activities. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **9**, 3717-3732.
- Hashim, N., Paramasivam, M., Tan, J. S., Kernain, D., Hussin, M. H., Brosse, N., . . . Raja, P. B. (2020). Green mode synthesis of silver nanoparticles using *Vitis vinifera's* tannin and screening its antimicrobial activity / apoptotic potential versus cancer cells. *Materials Today Communications*, **25**, 101511.
- Khalil, M. A., El-Shanshoury, A. E.-R. R., Alghamdi, M. A., Alsalmi, F. A., Mohamed, S. F., Sun, J. ve Ali, S. S. (2022). Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Marine Actinobacterium *Nocardioopsis dassonvillei* and Exploring Their Therapeutic Potentials. *Frontiers in Microbiology*, **12**, 705673.
- Khurana, C., Vala, A. K., Andhariya, N., Pandey, O. ve Chudasama, B. J. J. o. B. M. R. P. A. (2014). Antibacterial activity of silver: the role of hydrodynamic particle size at nanoscale. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **102(10)**, 3361-3368.
- Manikkannan, T., Umapathi, B., Behera, S., Panda, P. ve Mishra, B. (2013). Biosynthesis of silver nanoparticle from leaf extract of *Desmodium gangeticum (L.) DC.* and its biomedical potential. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **116**, 424-427.
- Manivasagan, P., Venkatesan, J., Senthilkumar, K., Sivakumar, K. ve Kim, S.-K. (2013). Biosynthesis, antimicrobial and cytotoxic effect of silver

- nanoparticles using a novel *Nocardiopsis* sp. MBRC-1. *BioMed research international*, 2013.
- Manukumar, H., Yashwanth, B., Umesha, S. ve Rao, J. V. J. A. J. o. C. (2020). Biocidal mechanism of green synthesized thyme loaded silver nanoparticles (GTAgnPs) against immune evading tricky methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* 090 (MRSA090) at a homeostatic environment. *Arabian Journal of Chemistry*, **13(1)**, 1179-1197.
- Nowak, A., Kalemba, D., Krala, L., Piotrowska, M. ve Czyzowska, A. (2012). The effects of thyme (*Thymus vulgaris*) and rosemary (*Rosmarinus officinalis*) essential oils on *Brochothrix thermosphacta* and on the shelf life of beef packaged in high-oxygen modified atmosphere. *Food Microbiol*, **32(1)**, 212-216.
- Nowak, A., Kalemba, D., Piotrowska, M. ve Czyzowska, A. J. A. J. o. M. R. (2013). Effects of thyme (*Thymus vulgaris L.*) and rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) essential oils on growth of *Brochothrix thermosphacta*. *Afr. J. Microbiol. Res*, **7**, 3396-3404.
- Pandiyan, I., Sri, S. D., Indiran, M. A., Rathinavelu, P. K., Prabakar, J. ve Rajeshkumar, S. (2022). Antioxidant, anti-inflammatory activity of *Thymus vulgaris*-mediated selenium nanoparticles: An in vitro study. *J Conserv Dent*, **25(3)**, 241-245.
- Patel, R. R., Singh, S. K. ve Singh, M. (2023). Green synthesis of silver nanoparticles: methods, biological applications, delivery and toxicity. *Materials Advances*, **4(8)**, 1831-1849.
- Polat, G., Erdal, Z. A. ve Kalay, Y. E. (2020). Design of novel non-equiatomic Cu-Ni-Al-Ti composite medium-entropy alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **29**, 2898-2908.
- Rakaa, J. M. ve Obaid, A. S. J. I. J. o. P. (2020). Biosynthesis of silver nanoparticles using *Thyme vulgaris* leaves extract and its antibacterial activity. *Iraqi Journal of Physics*, **18(46)**, 1-12.
- Roy, P., Das, B., Mohanty, A. ve Mohapatra, S. J. A. N. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* leaf extract and its antimicrobial study. *Applied Nanoscience*, **7(8)**, 843-850.
- Singh, H., Du, J., Singh, P. ve Yi, T. H. (2018). Ecofriendly synthesis of silver and gold nanoparticles by *Euphrasia officinalis* leaf extract and its biomedical applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, **46(6)**, 1163-1170.
- Thakur, B. K., Kumar, A. ve Kumar, D. (2019). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles using *Azadirachta indica* leaf extract and evaluation of their antibacterial activity. *South African Journal of Botany*, **124**, 223-227.
- Usmani, A., Mishra, A., Jafri, A., Arshad, M. ve Siddiqui, M. A. (2019). Green synthesis of silver nanocomposites of *Nigella sativa* seeds extract for hepatocellular carcinoma. *Current Nanomaterials*, **4(3)**, 191-200.
- Wasilewska, A., Klekotka, U., Zambrzycka, M., Zambrowski, G., Świącicka, I. ve Kalska-Szostko, B. (2023). Physico-chemical properties and antimicrobial activity of silver nanoparticles fabricated by green synthesis. *Food Chemistry*, **400**, 133960.
- Yılmaz Öztürk, B., Yenice Gürsu, B. ve Dağ, İ. (2020). Antibiofilm and antimicrobial activities of green synthesized silver nanoparticles using marine red algae *Gelidium corneum*. *Process Biochemistry*, **89**, 208-219.
- Zhang, D., Ma, X. L., Gu, Y., Huang, H. ve Zhang, G. W. (2020). Green Synthesis of Metallic Nanoparticles and Their Potential Applications to Treat Cancer. *Front Chem*, **8**, 799.