



e-ISSN: 2149-3367

e-ISSN: 2149-3367

CİLT / VOLUME: XXV

SAYI / NUMBER: 1

ŞUBAT / FEBRUARY 2025

**FEN  
ve  
MÜHENDİSLİK  
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



<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>

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

*Afyon Kocatepe University*  
*Journal of Science and Engineering*

Cilt / Volume 25  
Sayı / Number 1

e – ISSN: 2149-3367

ŞUBAT 2025

FEBRUARY 2025



## **Dergi Hakkında**

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.

Eski adıyla “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi”, 1999 yılında yılda 2 sayı olarak Türkçe ve İngilizce makalelerle yayın hayatına başlamıştır. Ocak 2013’ten itibaren isim değiştirilerek “Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi” olarak yayın hayatına devam etmiştir. Makale değerlendirme sürecinin şeffaflaştırılması ve optimizasyonu için Şubat 2013 itibarıyla çevrimiçi makale değerlendirme ve takip sistemi uygulamaya alınmıştır. Ocak 2015 itibaren yazarların başvuru işlemlerinin kolaylaştırılması, değerlendirme sürecindeki çalışmaların olabildiğince şeffaf takip edebilmesi, yazar ve editöryal ekip arasındaki iletişimin daha etkin kullanılabilmesi, yayımlanma sürecindeki düzenleme işlemlerinin kolaylaştırılması, okuyucuların yayımlanan makalelere daha kolay ulaşma imkânları gibi avantajlar sağlayan elektronik dergi (e-ISSN: 2149-3367) olarak yayımlanmaktadır. 2015 yılından itibaren yayımlanan sayılarla birlikte TRDizin’de (TÜBİTAK-ULAKBİM) indekslenerek mühendislik ve temel bilimler konularında makaleler yayımlamaya devam etmektedir. Ocak 2020 yılından itibaren AKÜ FEMÜBİD yılda 6 sayı (Şubat, Nisan, Haziran, Ağustos, Ekim ve Aralık) olarak Türkçe ve İngilizce makaleleri Dergi Park aracılığıyla online olarak kabul etmektedir.

Makale göndermek isteyen yazarlarımız, dergi internet sayfamızdan (<https://dergipark.org.tr/tr/pub/akufemubid>) kayıt yaptırarak, özgün bilimsel araştırma makalelerini çevrimiçi olarak gönderebilir ve süreci takip edebilirler. Dergimize yayımlanmak üzere başvurusu yapılan makaleler Dergi Park arayüzü ile en az iki hakem (çift taraflı kör hakemlik sistemi) tarafından değerlendirilmektedir. Yazıları değerlendiren hakemlerin adları yazarlara bildirilmez. Hakemler de yazarların adlarını göremez.

## **Derginin Amacı**

Ulusal ve uluslararası temel bilimler ve mühendislik ile ilgili çeşitli disiplinler üzerine çalışan akademisyenler, araştırmacılar ve öğrencilerin Türkçe ve İngilizce yayın yapabilmesini sağlamak, ayrıca bu alanda nitelikli akademik yayınların toplumsal ve bilimsel gelişime katkı sağlaması için bir ortam sunmak amacıyla gütülmektedir.

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. Ayrıca, lisansüstü tezlerden hazırlanan yayınlar veya bu tezlerin bir alt çalışması olarak hazırlanan özgün ve daha önce hiçbir yerde yayımlanmamış olan araştırma makaleleri kabul edilmektedir.

## **Dergideki Yayın Çeşitliliği**

Özellikle araştırma makaleleri, orijinal modelleme ve matematiksel çalışmalar, disiplinlerarası mühendislik uygulamalarını içeren çalışmalar ve son teknoloji araştırmaları dergimize kabul edilmektedir. Teknik notlar, derlemeler, editöre mektuplar ve kısa bildirimler kabul edilmemektedir. Lütfen gönderiminizi yaparken seçenekler listesinden uygun makale türünü seçtiğinizden emin olunuz. Özel sayılara başvuru yapan yazarların, özel sayı makale türünü bu listeden seçtiklerinden emin olmaları gerekmektedir.

**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*

**EDİTÖRLER / EDITORS-IN-CHIEF**

---

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

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

**YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSISTANT EDITORS-IN-CHIEF**

---

Can BAŞARAN Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)  
*cbasaran@aku.edu.tr*

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)  
*iyavuz@aku.edu.tr*

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

**İLETİŞİM VE DESTEK/ CONTACT AND SUPPORT**

Afyon Kocatepe Üniversitesi,  
Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Ahmet Necdet Sezer Kampusu,  
03200, Afyonkarahisar/Türkiye

Telefon/Phones: 444 03 03 / 1472-1473  
Belgegeçer/Fax: 0 272 218 14 62  
e-posta/e-mail: fmbd@aku.edu.tr

## ALAN EDİTÖRLERİ/ EDITORIAL BOARD

---

Ayça H. ATLI	Statistics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>aturkan@aku.edu.tr</i>
Bekir ORUNCAK	Physics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>boruncak@aku.edu.tr</i>
Can BAŞARAN	Geological Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>cbasaran@aku.edu.tr</i>
Emre AKARSLAN	Renewable Energy Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>akarслан@aku.edu.tr</i>
Erhan ÜNAL	Internet and Info. Technol. Management, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>eunal@aku.edu.tr</i>
Fatih ÖZDİNÇ	Management Information Systems, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>fozdinc@aku.edu.tr</i>
Fatma KAYNARCA	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>fkaynarca@aku.edu.tr</i>
G. Emre GÜRAKSIN	Computer Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>emreguraksin@aku.edu.tr</i>
Güray SONUGÜR	Mechatronics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>gsonugur@aku.edu.tr</i>
Hakan TERZİ	Molecular Biology and Genetics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>hterzi@aku.edu.tr</i>
İ. Sinan ATLI	Metallurgical and Materials Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>sinanatli@aku.edu.tr</i>
Mehmet KILINÇ	Food Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>mkilinc@aku.edu.tr</i>
Mürüvvet KURT	Chemistry, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>muruvvetduz@aku.edu.tr</i>
Nevzat OLGUN	Software Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>nolgun@aku.edu.tr</i>
Oğuzhan ALAGÖZ	Chemical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>oalagoz@aku.edu.tr</i>
Ömer F. GÜLER	Mechanical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>ofguler@aku.edu.tr</i>
Ömer G. NARİN	Geomatics Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>gokberknarin@aku.edu.tr</i>
Ramazan EROL	Mathematics and Science Education, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>rerol@aku.edu.tr</i>
Recep KURTULUŞ	Materials Science and Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>rkurtulus@aku.edu.tr</i>
Şükrü A. BAYDIR	Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>abaydir@aku.edu.tr</i>
Şükrü TORTOP	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>stortop@aku.edu.tr</i>
Tolga ÖZER	Electric-Electronic Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>tolgaozer@aku.edu.tr</i>
Tuğba YALÇIN UZUN	Mathematics, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>tyalcin@aku.edu.tr</i>
Uğur FİDAN	Biomedical Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>ufidan@aku.edu.tr</i>
Veli BAŞARAN	Civil Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>vbasaran@aku.edu.tr</i>
Z. Ebru SAYIN	Mining Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye) <i>zerkan@aku.edu.tr</i>

## **DANIŞMA KURULU / ADVISORY BOARD**

---

Prof.Dr. Mustafa Bakkal	İstanbul Technical University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kemal Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Jose Manuel Torralba	IMDEA Materials Institute, Spain
Prof.Dr. Bekir Yalçın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Tai Keun Kwak	Daejin University, Korea
Prof.Dr. Atilla Evcin	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Yüksel Oğuz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Karl-Henrich Grote	Otto Von Guericke University, Germany
Prof.Dr. Ömer Hazman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Yıldız	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Evren Yasa	The University of Sheffield, UK
Prof.Dr. İbrahim Mutlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. İbrahim Hakkı Cığerci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Oğuzhan Yılmaz	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Mustaque Hossain	Kansas State University, USA
Prof.Dr. İsmail Sedat Büyüksağış	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cevat İnal	Konya Technical University, Turkey
Prof.Dr. Regita Bendikiene	Kaunas University of Technology, Lithuania
Prof.Dr. Harun Dıraman	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ersin Kıvrak	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Halil Zeki Gök	Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Yılmaz	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Hüseyin Ali Yalın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Bojan Zlender	University of Maribor, Slovenia
Prof.Dr. İsmail Zorluer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Mustafa Kurt	Marmara University, Turkey
Prof.Dr. Yusuf Kayalı	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Taher Abuain	University of Tripoli, Libya
Prof.Dr. Abdurrahman Karabulut	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Ulvi Şeker	Gazi University, Turkey
Prof.Dr. Ahmet Serteser	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Fatih Onur Hocoaoğlu	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Levent Özcan	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cemal Çifci	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc. Prof.Dr. Ahmad Azmin Mohamad	Universiti Sains Malaysia, Malaysia
Prof. Dr. Afife Binnaz Hazar	Yıldız Technical University, Turkey
Prof.Dr. Kubilay Aslantaş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Prof.Dr. Cahit Gürer	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Engin Taş	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ahmet Yönetken	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Gür Emre Güraksın	Afyon Kocatepe University, Turkey
Assoc.Prof.Dr. Ziya Ozgur Yazici	Afyon Kocatepe University, Turkey

## **DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS**

---

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

## **MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR**

---

İbrahim YAVUZ Automotive Engineering, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)

*iyavuz@aku.edu.tr*

İsmail YILDIZ İncehisar Vocational School, Afyon Kocatepe University, (Türkiye)

*iyildiz@aku.edu.tr*

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### FEN BİLİMLERİ / SCIENCE

#### BİYOLOJİ / BIOLOGY (10)

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Aralıklı Oruç ile Birlikte Genç Kan Plazma Uygulamasının Yaşlı Bağırsak Mikrobiyotası Üzerindeki Etkileri**

Effects of Intermittent Fasting Combined With Young Blood Plasma Administration on Aged Gut Microbiota

Hüseyin Allahverdi, Burcu Baba

011001(1-9)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Kahramanmaraş (Türkiye) İli Monokotil Petaloid Geofitleri**

Monocotyl Petaloid Geophytes of Kahramanmaraş Province, Türkiye

Yusuf Ziya Kocabaş, Ahmet İlçim

011002(10-25)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Examination of the Inhibition Effect of Extracts of Berberis crataegina Fruit on Elastase, Xanthine Oxidase, Tyrosinase, and Calcium Oxalate Crystal**

Berberis crataegina Meyve Ekstraktlarının Elastaz, Ksantin Oksidaz, Tirozinaz ve Kalsiyum Oksalat Kristali Üzerindeki İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi

Leyla Ercan

011003(26-38)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Afyonkarahisar'dan Toplanan Antep Fıstıklarında (Pistacia vera L.) Fungus İzolasyonu, Aflatoksin ve Okratoksin A. Varlığının Belirlenmesi**

Fungal Isolation and Determination of The Presence of Aflatoxin/Ochratoxin in Pistachios (Pistacia vera L.)

Dilek Akyıl

011004(39-46)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Acute Toxic effects of Disposable Personal Hygiene Products on Daphnia magna**

Tek Kullanımlık Kişisel Hijyen Ürünlerinin Daphnia magna Üzerindeki Akut Toksik Etkileri

Şeyda Erdoğan

011005(47-52)

---

#### KİMYA / CHEMISTRY (12)

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Development of High-Surface-Area Alumina-Supported Catalysts for the Generation of Hydrogen from NaBH<sub>4</sub>**

NaBH<sub>4</sub>'ten Hidrojen Üretimi için Yüksek Yüzey Alanlı Alümina Destekli Katalizörlerin Geliştirilmesi

Meltem Karaismailoğlu Elibol

011201(53-58)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Etilen Glikol Dimetakrilatın, Sodyum Aljinat, Kitosan ve Polivinil Alkol Üzerine Farklı Başlatıcılar Kullanılarak Aşılması ve Karakterizasyonu**

Grafting and Characterization of Ethylene Glycol Dimethacrylate on Sodium Alginate, Chitosan and Polyvinyl Alcohol Using Different Initiators

Gülcan Geyik

011202(59-69)

---



---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Farmasötik Formülasyonlarda ve Saf Formda Ketiapin Miktar Tayini İçin Operatör ve Çevre Dostu Analitik Tekniklerin Geliştirilmesi ve Validasyonu**

Development and Validation of Operator and Environmentally Friendly Analytical Techniques for Quetiapine Quantification in Pharmaceutical Formulations and Pure Form

**İbrahim Demir, İbrahim Bulduk, Hüseyin Enginar, Cemal Çifci**

**011203(70-80)**

---

*MATEMATİK & İSTATİSTİK / MATHEMATICS & STATISTICS (13)*

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Nötrosofik Parametrelili Aşırı-Esnek Kümelerin Karar Vericiler İçin Bir Genellemesi**

A Generalization of Neutrosophic Parametrized Hypersoft Sets For Decision Makers

**Orhan Dalkılıç**

**011301(81-88)**

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Logaritmik İdeal Yakınsaklık**

Logarithmic Ideal Convergence

**Erdoğan Dündar, Ayfer Boztepe**

**011302(89-94)**

---

## MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ / ENGINEERING

### ELEKTRİK – ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ (52)

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Effect of 1wt% Gold Nanoparticles on the Electrical and Detection parameters of Gold Chloride/n-Si and Gold Chloride/p-Si Photodiodes**  
% 1 Oranında Altın Nanoparçacıklarının Altın Klorür/n-Si ve Altın Klorür/p-Si Fotodiyotlarının Elektriksel ve Ayırt Edici Parametreleri Üzerine Etkileri  
**Hatice Kaçuş**

015201(95-106)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Polarizasyonu Yeniden Yapılandırılabilir Grafen Tabanlı Terahertz Anten Tasarımı**  
Polarization Reconfigurable Graphene-Based Thz Antenna Design  
**Ersin Bulan, Miraç Dilruba Karakaş**

015202(107-113)

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

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**The Effects of Heat-Moisture Modified Tapioca Starch On Dough Rheology and Bread Quality**  
Isı-Nem Uygulamasıyla Modifiye Edilmiş Tapyoka Nişastasının Hamur Reolojisi ve Ekmek Kalitesi Üzerine Etkileri  
**Hümevra Çetin Babaoğlu**

015401(114-122)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Farklı Olgunluk Aşamasındaki Üvez (Sorbus Domestica) Meyvesinden Üretilen Sirkelerin Bazı Fizikokimyasal ve Fitokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi**  
Determination of Some Physicochemical and Phytochemical Properties of Vinegars Produced From Service Tree (Sorbus Domestica) Fruits at Different Maturity Stages  
**Esra Esin**

015402(123-130)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Karabuğday Unu İkamemesinin Ekmeklerin Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi**  
Investigation of the Effects of Buckwheat Flour Substitution on the Physical, Chemical and Sensory Properties of Bread  
**Erdi Ertan, Ramazan Şevik**

015403(131-136)

### HARİTA MÜHENDİSLİĞİ (55)

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Uzaktan Algılama ve Veri Bilimi Teknikleriyle Orman Yangınları için Meteorolojik Etkilerin İzlenmesi**  
Monitoring Meteorological Impacts for Forest Fires with Remote Sensing and Data Science Techniques  
**Mustafa Mutlu Uysal, Murat Uysal**

015501(137-143)

Araştırma Makalesi / Research Article

**Effect of GNP Addition on Thermal and Electrical Properties of Polycarbonate-poly(butylene terephthalate) Blends**

GNP ilavesinin Polikarbonat-Poli(bütülen tereftalat) Karışımlarının Termal ve Elektriksel Özellikleri Üzerinde Etkisi

**Mecit Öge**

**015701(144-151)**

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Effect of Diamond Grain Sizes on Cutting Forces and Specific Energy in Marble Milling Processes**

Mermer Frezeleme İşlemlerinde Elmas Tane Boyutlarının Kesme Kuvvetlerine ve Özgül Enerjiye Etkisi

**Oğuzhan Öz, Erkan Özkan**

**015801(152-159)**

Araştırma Makalesi / Research Article

**Comparing Reinjection Strategies in Naturally Fractured Geothermal Reservoirs: A 3D Numerical Modeling Approach**

Doğal Kırıklı Jeotermal Rezervuarlarda Re-enjeksiyon Stratejilerinin 3 Boyutlu Sayısal Modelleme ile Karşılaştırılması

**Hakkı Aydın**

**015802(160-170)**

Araştırma Makalesi / Research Article

**Doğal Taş İşleme Tesislerinde Gürültü Kaynaklarının Araştırılması**

Evaluation of Noise Sources in the Marble Quarries

**İlknur Erol, Ömer Faruk Ertik**

**015803(171-186)**

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Değişken pasif eleman rijitliği içeren bir Hill tipi kas modelinin simülasyonu ve performans analizi**

Simulation and performance analysis of a Hill-type muscle model including variable passive element stiffness

**Faruk Öртеş, Bahar Alanbel Ersin**

**015901(187-195)**

Araştırma Makalesi / Research Article

**0.22 LR Tüfeklerde Fişek Yatağı Yapısının Boş Kovan Çıkarmama Hatası Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi**

Investigation of the Effect of Cartridge Chamber Structure on Failure to Extract in 0.22 LR Rifles

**Emre Ünal**

**015902(196-205)**

Araştırma Makalesi / Research Article

**Free Vibration Analysis of 3D-printed ABS, PET-G and PLA Curved Beam: Effects of Opening Angle, Curvature Radius, and Part Thickness**

3B Baskı ile Üretilen ABS, PET-G ve PLA Eğrisel Kirişlerin Serbest Titreşim Analizi: Açılma Açısı, Eğrilik Yarıçapı ve Parça Kalınlığının Etkileri

**Çağın Bolat, Sinan Maraş**

**015903(206-214)**

---

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Uzun Dönem Yaşlandırmanın S2 Cam/Epoksi Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi**

**015904(215-222)**

Effect of Long-Term Aging on Mechanical Properties of S2 Glass/Epoxy Composites

Ersan Kırar, Gökhan Demircan, Murat Kısa, Mustafa Özen

---

*MÜHENDİSLİK DIĞER / OTHER ENGINEERING (72)*

---

Araştırma Makalesi / Research Article

**Titreşimli Denge Bordonun Geliştirilmesi ve Sporcuların Denge Kabiliyeti Üzerine Akut Etkilerinin Araştırılması**

**017201(223-232)**

Investigation of Acute Effects of Exercises with Vibrating Balance Device on Static and Dynamic Balance Ability

İsmail Baybura, Mehmet Yıldız, Uğur Fidan

---

*DÜZELTME MAKALELERİ / ERRATUM ARTICLES*

---

Düzeltilme Makalesi / Erratum Article

**Koagülaz Negatif Stafilokok Vajen İzolatlarının Antibiyotik Duyarlılıkları**

**011001 (233-233)**

Antibiotic Susceptibility of Coagulase Negative Staphylococcus Vaginal Isolates

Sevda ER

---

## Aralıklı Oruç ile Birlikte Genç Kan Plazma Uygulamasının Yaşlı Bağırsak Mikrobiyotası Üzerindeki Etkileri



\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 06.03.2024

Kabul/Accepted: 03.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Effects of Intermittent Fasting Combined With Young Blood Plasma Administration on Aged Gut Microbiota

Hüseyin ALLAHVERDİ<sup>1\*</sup> , Burcu BABA<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Muş Alparslan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Muş, Türkiye

<sup>2</sup> Yüksek İhtisas Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyokimya Bölümü, Ankara, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Öz

Yaşlanma süreci, bağırsak mikrobiyotasının disbiyozisine ve bu durumun çeşitli hastalıklarla ilişkilendirilmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda, aralıklı oruç ve genç kan plazması transfüzyonunun, senesens hücrelerinin yenilenmesi üzerindeki etkileri literatürde önem arz etmektedir. Mevcut çalışma, yaşlanma bağlamında bu iki müdahalenin bağırsak mikrobiyotası üzerindeki kümülatif etkilerini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Araştırma, 24 aylık erkek Sprague-Dawley ratlar üzerinde gerçekleştirilmiş olup, 30 günlük bir aralıklı oruç protokolü esnasında genç kan plazması transfüzyonunun mikrobiyota üzerindeki etkilerini incelemiştir. Dört farklı grup tanımlanmıştır: kontrol (Cnt, n=7), yalnızca aralıklı oruç tutanlar (Fst, n=7), sadece genç plazma transfüzyonu alanlar (Pls, n=7), ve hem aralıklı oruç tutan hem de genç plazma transfüzyonu alanlar (FstPls, n=7). Aralıklı oruç rejiminde, ratlara günde 18 saat boyunca yiyecek erişimi kısıtlanmış, ardından 6 saatlik bir beslenme penceresi tanımlanmıştır. Genç plazma transfüzyonu uygulanan gruplarda, her bir hayvana günlük 0.5 ml plazma kuyruktan damar yolu ile verilmiştir. Metagenomik analiz sonuçları, Shannon ve Simpson alfa çeşitlilik indeksleri ile Firmikutes/Bakteroidetes (F/B) oranında anlamlı gruplar arası farklılıklar ortaya koymuştur. Ancak, tür çeşitliliği açısından anlamlı bir artış gözlemlenmemiştir. Özellikle, genç plazma transfüzyonu sonrası F/B oranındaki düşüş, mikrobiyota yapısında olumlu bir yeniden düzenlenmeye işaret etmektedir. Bu sonuçlar, yaşlanan bağırsak mikrobiyotasının sağlığı üzerindeki müdahalelerin potansiyel etkilerini derinlemesine anlamak için önemli bir katkı sağlamakta olup, bu iki yaklaşımın zamanlamasının optimizasyonunun, sinerjik faydalar sunabileceğini öne sürmektedir.

**Anahtar Kelimeler** Mikrobiyota, Aralıklı Oruç, Genç Plazması, Metagenom, Sprague-Dawley.

#### Abstract

The aging process leads to dysbiosis of the gut microbiota, which is associated with various diseases. In this context, the effects of intermittent fasting and young blood plasma transfusion on the renewal of senescent cells hold significant importance in the literature. The current study aims to evaluate the cumulative effects of these two interventions on the gut microbiota within the context of aging. The research was conducted on 24-month-old male Sprague-Dawley rats, examining the effects of a 30-day intermittent fasting protocol coupled with young blood plasma transfusion on the microbiota. Four distinct groups were defined: control (Cnt, n=7), those only undergoing intermittent fasting (Fst, n=7), those receiving only young plasma transfusion (Pls, n=7), and those undergoing both intermittent fasting and young plasma transfusion (FstPls, n=7). In the intermittent fasting regimen, rats were restricted from accessing food for 18 hours a day, followed by a 6-hour feeding window. For groups receiving young plasma transfusion, each animal was administered 0.5 ml of plasma daily via the tail vein. Metagenomic analysis results have shown significant inter-group differences in Shannon and Simpson alpha diversity indexes and the Firmicutes/Bacteroidetes (F/B) ratio. However, no significant increase in species diversity was observed. Notably, the decrease in the F/B ratio following young plasma transfusion indicates a positive restructuring of the microbiota composition. These results contribute significantly to understanding the potential effects of interventions on the health of the aging gut microbiota, suggesting that optimizing the timing of these two approaches could offer synergistic benefits.

**Keywords** Microbiota, Intermittent Fasting, Young Plasma, Metagenome, Sprague-Dawley.

#### 1. Giriş

Yetişkinlik döneminde bağırsak mikrobiyotasının nispeten sabit bir yapıda olduğu kabul edilse de, yaşlanma süreci, mikrobiyota kompozisyonu ve işlevselliğinde önemli değişikliklere yol açar ve bu değişiklikler çoğunlukla mikrobiyal çeşitlilikteki azalma ile ilişkilendirilir. Bağırsak mikrobiyotası, çevresel sinyallerle sürekli etkileşim halinde olup, bu sinyallere zaman içerisinde dinamik

adaptasyonlar gösterir. Diyet alışkanlıkları, ilaç kullanımı, fiziksel aktivite düzeyleri ve sosyal çevre gibi faktörler, bağırsak mikrobiyotasının bileşimi ve işlevselliği üzerinde süregelen etkilere sahiptir (Aleman ve Valenzano 2019). Yaşa bağlı olarak gelişen disbiyoz, yani mikrobiyal topluluk yapısındaki dengesizlikler, çeşitli yaşa bağlı rahatsızlıkların ortaya çıkışında önemli bir faktördür. Bağırsak mikrobiyotası, değişen koşullara, hem bakteriyel türlerin kompozisyonundaki hem de metabolik işlevlerdeki

adaptasyonlar yoluyla dinamik bir yanıt geliştirir. Bu adaptasyon süreci, zararlı mikroorganizmaları seçici bir şekilde elimine ederken veya nötralize ederken, faydalı bakterilerin gelişimine ve mukozal nişlerde yerleşimine olanak tanır (DeJong vd. 2020).

Plazma değişim çalışmaları, genç kan plazma faktörlerinin yaşlanma sürecine müdahale edebilecek potansiyel bir strateji olarak ön plana çıkmaktadır. Özellikle, heterokronik parabiosis yöntemiyle genç kana maruziyetin, insan kök hücre aktivitesini kas, karaciğer, omurilik ve beyin gibi çeşitli dokularda iyileştirdiği gözlemlenmiştir (Villeda vd. 2011). Bu bulgular, yaşlanmanın tersine çevrilebilir olduğuna dair önemli kanıtlar sunmaktadır. Ayrıca, yaşlı bireylerde gerçekleştirilen araştırmalar, genç kanın nörojenез ve sinaptik plastisite üzerindeki olumlu etkilerini ortaya koymuştur. Bu etkiler, özellikle beyinin hipokampus bölgesinde bilişsel işlevlerde iyileşmeler ve potansiyel terapötik faydalar ile ilişkilendirilmiştir (Villeda vd. 2014). Fare modelleri üzerinde yapılan çalışmalar, genç plazma tedavisinin kısa süreli hafızayı güçlendirdiğini, uzamsal öğrenme ve hafıza kapasitesini artırdığını ve nöroinflamasyonu azalttığını göstermiştir (Zhao vd. 2020). Bununla birlikte, yaşlı plazmanın, genç parabiyonların beyin fonksiyonları üzerindeki merkezi aracılı davranışları ve ilişkili histolojik yapıları olumsuz yönde etkileyebileceği tespit edilmiştir (Villeda vd. 2011). Bu, yaşlı plazma faktörlerinin yaşlanma sürecinde olumsuz rol oynayabileceğini ve genç plazma faktörlerinin olumlu etkilerini nötralize edebileceğini göstermektedir. Son olarak, genç kan plazma transferinin bağırsak mikrobiyotasında alfa çeşitliliğini artırarak olumlu değişikliklere yol açtığı gözlemlenmiştir (Ceylani ve Teker 2022; Teker ve Ceylani 2022). Bu bulgu, genç kan plazma faktörlerinin sadece nörolojik ve somatik dokular üzerinde değil, aynı zamanda mikrobiyota üzerinde de geniş kapsamlı etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmaların toplamı, genç kan plazma faktörlerinin yaşlanma sürecine müdahalede potansiyel bir araç olarak değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

Geniş çapta yürütülen araştırmalar, aralıklı açlığın sağlık üzerindeki potansiyel olumlu etkilerini ortaya koymaktadır. Aralıklı oruç, gıda tüketiminin belirli dönemlerde kısmen veya tamamen kısıtlanması esasına dayanan, diyetle ilgili bir uygulamadır. Bu uygulama, 16 ila 24 saat arasında gıda tüketiminin düzenli olarak kısıtlanmasını içerir ve çeşitli terapötik, sosyal veya dini amaçlarla benimsenmiştir (Meehan ve Beiko 2014; de Cabo ve Mattson 2019). Hayvan modeli çalışmaları, aralıklı orucun bağırsak mikrobiyotasının ve mikrobiyal metabolitlerin kompozisyonlarında değişikliklere yol

açarak insülin direncini azaltabileceğini, yağ dokusunun esmerleşmesini teşvik edebileceğini, merkezi sinir sistemi otoimmünitesini engelleyebileceğini ve diyabetle ilişkili retinopatıyı iyileştirebileceğini göstermiştir (Li vd. 2021). Ayrıca, alternatif gün orucu veya aralıklı oruç uygulamalarının hayvan modellerinde nöroinflamasyonu azalttığı, beyin yapısını ve yaşlanma ile Alzheimer hastalığına bağlı bilişsel işlevleri iyileştirdiği bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Silva vd. 2020). Son zamanlarda tamamlanan bir çalışma, aralıklı oruç uygulamasının bağırsak mikrobiyota kompozisyonunun dengelenmesinde önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur (Teker ve Ceylani 2022). Bu bağlamda, yaşlı ratlarda aralıklı oruç ile birlikte genç plazma uygulamasının bağırsak mikrobiyotası üzerindeki etkilerini inceleyen mevcut çalışma, bu alandaki bilgi birikimine önemli bir katkı sağlamaktadır.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Model organizma seçimi**

Bu araştırmada, model organizma olarak 24 aylık erkek Sprague-Dawley ratlar kullanıldı. Erkek ratların seçilmesinin nedeni, dişi hayvanlarda görülebilecek hormonal değişikliklerin çalışma sonuçları üzerinde olası etkilerinin önüne geçmektir. Ratlar, farelere göre daha büyük hacme sahip oldukları için, hem plazma transferinin sağlıklı bir şekilde yapılması hem de deneysel uygulamalar sonucunda elde edilecek doku örneklerinin yeterli büyüklükte olması açısından tercih edilmektedir. Genellikle bu tür deneysel çalışmalarda Wistar veya Sprague-Dawley rat türleri kullanılır. Bu iki tür birbirine yakın özellikler gösterir ve araştırma laboratuvarlarında bakımları daha ekonomik olduğu için sıklıkla tercih edilirler. Sprague-Dawley ratlarının seçilmesinin bir diğer nedeni de, çalışmamızda ihtiyaç duyduğumuz yaş ve cinsiyet kriterlerine (23-25 aylık) uygun olmalarıdır.

### **2.2. Aralıklı oruç ve plazma uygulaması**

Araştırmanın hedeflerine uygun olarak dört farklı grup oluşturuldu: bir kontrol grubu (n=7), yalnızca genç plazma transferi yapılan grup (n=7), sadece aralıklı oruç uygulanan grup (n=7) ve hem aralıklı oruç uygulaması hem de genç plazma transferi yapılan grup (n=7). Aralıklı oruç protokolü kapsamında, hayvanların yiyecek erişimi 18 saat süreyle kısıtlanmış ve sadece 09:00 ile 15:00 saatleri arasında altı saatlik bir süre için yiyecek erişimlerine izin verildi. Bu süreçte su tüketiminde herhangi bir kısıtlama uygulanmadı. Deneyde, standart hayvan yemi kullanılmış ve genç kan plazması temini için beş haftalık erkek Sprague-Dawley ratlar tercih edildi. Araştırma süresince tüm hayvanlar, standart koşullar

altında bakımları sağlanarak tutuldu. Deney grubundaki hayvanlara, kuyruktan damar yoluyla günde 0.5 ml kan plazması transfer edildi. Aktarılan kan plazması genç ve yaşlı hayvanların sahip olduğu kan plazma miktarının 1/10'nuna göre belirlendi (Villeda vd. 2014). Kontrol grubuna ise herhangi bir müdahalede bulunulmadı. Deney sonunda, hem deney hem de kontrol gruplarındaki ratlar feda edilerek, bağırsak dokusunun çekum kısmından alınan örnekler kuru buz üzerinde şoklanmış ve etiketlenerek analiz edilmek üzere -80°C'de saklanmıştır (Ceylani ve Teker 2022; Teker ve Ceylani 2022). Bu çalışma, Saki Yenili Deneysel Hayvanları Üretim ve Uygulama Laboratuvarı Etik Kurulu tarafından onaylanmıştır (onay numarası: 03/05/2022).

### **2.3. Plazmanın toplanıp hazırlanması**

Kan örnekleri alınmadan önce, hayvanları bilinçsiz hale getirmek için kısa süreli eter ile muamele yapıldı. Kalpten enjektör yardımı ile toplanıp EDTA'lı tüplere aktarılan tüm kan 1.000 g'de (+4°C'de 15 dakika) santrifüj edildikten sonra plazması elde edildi. Plazma örnekleri, 95°C'de iki ila üç dakika ısıtılarak ve ardından 1.000 g'de kısa bir döndürme ile denatüre edildi. Tüm plazma alikotları kullanılacağı zamana kadar -80°C'de tutuldu. Uygulamadan önce EDTA, PBS içinde 3.5-kDa D-tüp diyalizörler (EM Milli-pore) kullanılarak plazmadan uzaklaştırıldı (Villeda vd. 2014).

### **2.4. DNA izolasyonu**

Genomik DNA'yı çekum içeriğinden izole etmek için "Quick DNA TM Fe-cal/Soil Microbe Miniprep Kit, Cat. No. D6010" kullanıldı. Ekstre edilen DNA'nın miktarını ve saflığını ölçmek için Qubit florometre kullanıldı (Ceylani vd. 2023).

### **2.5. 16S rRNA V3-V4 bölge amplifikasyonu**

Bir SimpliAmp Termal Döngüleyici ve evrensel primer dizileri 341F (CCTAC-GGGNGGCWGCAG) ve 805R (GAC-TACHVGGGTATCTAATCC) kullanarak, türleri tanımlamak için 16S rRNA geninin V3-V4 bölümlerini güçlendirildi (Ceylani vd. 2023).

### **2.6. 16S V3-V4 bölgeleri için geçerli PCR koşulları**

PCR koşulları: 95°C 10 dakika, başlangıç denatürasyonu (Taq DNA Polimeraz enzimi kullanıldı), 35 döngü: 95°C 45 saniye – denatürasyon, 50-55°C 45 saniye – yapışma, 72°C 60 saniye, uzama, 72°C, 3 dakika – son uzama, sıcaklık 4°C'ye düşürüldü ve PCR tamamlandı (Ceylani vd. 2023).

### **2.7. Kütüphanenin hazırlanması ve sıralama**

16S rRNA V3-V4 ampikon ürünlerine yönelik kitaplık, Illumina'dan "Nextera XT DNA Library Prep Kit, Cat. No:

FC-131-1096" kullanılarak hazırlandı ve "TG Nextera XT Index Kit v2 Set A ( 96 İndeks, 384 Numune), Katalog No: TG-131-2001." PCR saflaştırma işlemi, Beckman Coulter'dan temin edilen AMPure XP boncukları kullanılarak gerçekleştirildi. Veriler, Illumina MiSeq teknolojisi kullanılarak eşleştirilmiş uç (PE) 2x150 baz okumaları olarak sıralandı. Geçerli sayılması için, her örnek için en az 30.000 okuma sağlandı (Gurbanov vd. 2022). Metagenom dizileme, Ficus Biotechnology (FicusBio, Ankara, Türkiye) tarafından gerçekleştirildi.

### **2.8. Ham veri biyoinformatik analizi**

FastQC v0.10.1, ham sekans verileri (FastQ) üzerinde kalite kontrolleri yapmak ve gerekirse mikrobiyal çeşitlilik tahmininin doğruluğunu artırmak ve düşük kaliteli okumalar ve kontamine okumalar dâhil olmak üzere sekanslama yapıtlarını kaldırmak için verileri kırpmak için kullanıldı. Sıralama verilerinin OTU gruplarına kümelenmesi, Kraken Metagenomic System kullanılarak yapıldı (Wood ve Salzberg 2014). GraphPad Prism 9.0.1 (GraphPad Yazılımı, ABD) kullanılarak ısı haritaları oluşturuldu. Tüm ham okumalar, NCBI'de BioProject ID PRJNA926998 altında depolandı.

### **2.9. Alfa çeşitlilik indeksleri**

Tür düzeyinde, alfa çeşitlilik indeksleri hesaplandı. Shannon indeksi 1.5 ile 3.5 arasında bir değere sahiptir. Bu değer ne kadar yüksek olursa tür zenginliği de o kadar fazladır. Simpson indeksi, OTU bolluğu ve tekdüzeliği kullanılarak hesaplandı. Simpson çeşitlilik indeksi (1-D), 0 ile 1 arasında bir değerdir ve 1 nihai düzgünlüğü temsil etmektedir (Teker ve Ceylani 2022).

### **2.10. İstatistik**

İstatistiksel analizler ortalama  $\pm$  ortalamanın standart hatası (SEM) olarak verildi. Kontrol (Cnt), aralıklı oruç (Fst), plazma (Pls) ve aralıklı oruç sırasında plazma uygulaması (FstPls) alfa çeşitliliklerini ve F/B oranını karşılaştırmak için One-Way ANOVA testi kullanıldı. Karşılaştırma GraphPad Prism 9 (GraphPad Yazılımı, ABD) yazılımında yapıldı. Önem derecesi \*  $p < 0.05$ , \*\*\*  $p < 0.001$  ve \*\*\*\*  $p < 0.0001$  olarak gösterildi. FstPls grubunda bulunan en baskın bakteri cinsleri ve türlerinin diğer gruplardaki metagenomik sayımlarından elde edilen % bulunma oranlarına ait ısı haritası analizi GraphPad Prism 9'da (GraphPad Yazılımı, ABD) yapıldı.

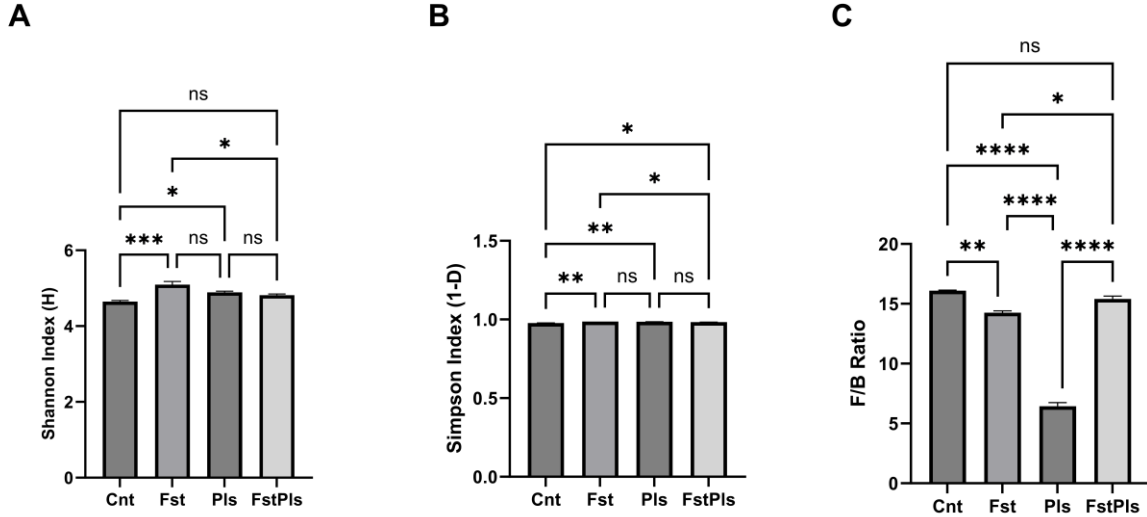
## **3. Bulgular**

### **3.1. Alfa çeşitlilik indeksleri ve F/B oranı**

Metagenom analizi sonuçları, gruplar arasında alfa çeşitlilik ve F/B oranı bakımından önemli farklılıklar ortaya koymuştur. Kontrol (Cnt), Aralıklı Oruç (Fst), Genç

Plazması (Pls) ve Aralıklı Oruç sırasında Genç Plazması uygulanan (FstPls) gruplar arasında Shannon ve Simpson çeşitlilik indeksleri ile F/B oranları incelenmiştir. Tek varyanslı ANOVA sonuçlarına göre Shannon değeri açısından, kontrol grubu ile aralıklı oruç grubu ( $p=0.0010$ ) ve kontrol grubu ile genç plazma grubu ( $p=0.0327$ ) arasında anlamlı farklar gözlenmiştir (**Şekil 1A**). Simpson değeri açısından ise kontrol grubu ile aralıklı oruç grubu

( $p=0.0012$ ) ve kontrol grubu ile genç plazma grubu ( $p=0.0026$ ) arasında anlamlı farklılıklar bulunmuştur (**Şekil 1B**). F/B oranında ise, kontrol grubu ile aralıklı oruç grubu ( $p=0.0010$ ), kontrol grubu ile genç plazma grubu ( $p<0.0001$ ) ve aralıklı oruç grubu ile genç plazma grubu ( $p<0.0001$ ) arasında anlamlı farklılıklar tespit edilmiştir (**Şekil 1C**). Bu bulgular **Çizelge 1**'de detaylı olarak sunulmuştur.



**Şekil 1.** Aralıklı oruç (Fst), genç plazması (Pls) ve aralıklı oruç sırasında genç plazması uygulamasının (FstPls) yaşlı bağırsak mikrobiyotası A: Shannon (H) ve B: Simpson (1-D) indeksleri ile E: Firmicutes/Bacteroidetes oranı (F/B oranı) üzerindeki etkisi. Tek yönlü varyans analizi ile karşılaştırıldı. İstatistiksel analizler ortalama  $\pm$  ortalamanın standart hatası (SEM) olarak verildi. Önem derecesi \*  $p < 0.05$ , \*\*  $p < 0.01$ , \*\*\*  $p < 0.001$  ve \*\*\*\*  $p < 0.0001$  olarak gösterildi. Cnt: kontrol, Fst: aralıklı oruç, Pls: genç plazma transferi, FstPls: Aralıklı oruç sırasında genç plazma transferi.

**Çizelge 1.** Gruplar arasında Alfa Çeşitlilik İndeksleri ve Firmicutes/Bacteroidetes oranı karşılaştırması. Cnt: kontrol, Fst: aralıklı oruç, Pls: genç plazma transferi, FstPls: Aralıklı oruç sırasında genç plazma transferi.

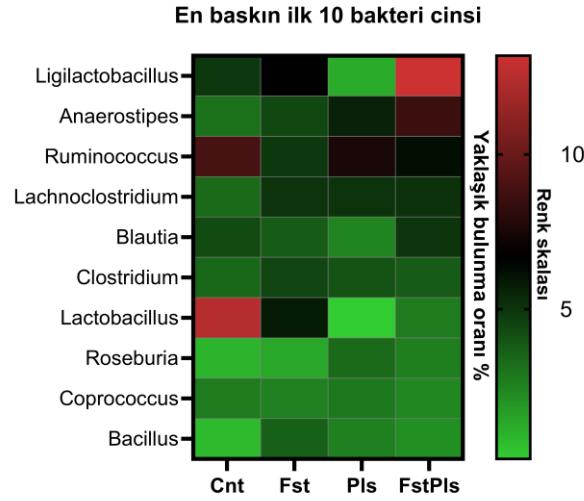
Gruplar	Shannon Değeri (p değeri)	Simpson Değeri (p değeri)	F/B Oranı (p değeri)
Cnt vs. Fst	0.0010	0.0012	0.0010
Cnt vs. Pls	0.0327	0.0026	<0.0001
Cnt vs. FstPls	0.1418	0.0126	0.1659
Fst vs. Pls	0.0807	0.3309	<0.0001
Fst vs. FstPls	0.0189	0.0226	0.0171
Pls vs. FstPls	0.7302	0.1049	<0.0001

### 3.2. Baskın halde bulunan bakteri cinsleri

Aralıklı oruç, genç plazması ve ikisinin birlikte değerlendirildiği gruplarda bağırsak mikrobiyotasında baskın halde bulunan bakteri cins ve türlerinin büyük ölçüde değiştiği görüldü (**Çizelge 2**). Baskın halde bulunan bakteri cinslerinin bulunma oranları tüm gruplarda tamamen farklılık gösterdi. Bazı cinsler baskılanırken bazı cinsler ise bazı gruplarda baskın hale geldi. En fazla farklılık ise plazma grubunda görüldü. Turicibacter sadece

Fst grubundaki en baskın cinsler arasında bulunurken Prevotella, Butyrivibrio, Flavonifractor cinsleri ise sadece Pls grubunda baskın hale geldi. Ruminococcus, Clostridium, Lachnoclostridium, Anaerostipes ve Bacillus farklı bulunma oranlarında tüm gruplarda baskın halde bulundu. Sadece Fst grubunda baskın halde bulunan Blautia ve sadece Pls grubunda baskın halde bulunan Roseburia cinslerinin ayrıca FstPls grubunda da baskın halde bulunması bu cinslerin aralıklı oruç ve genç plazma





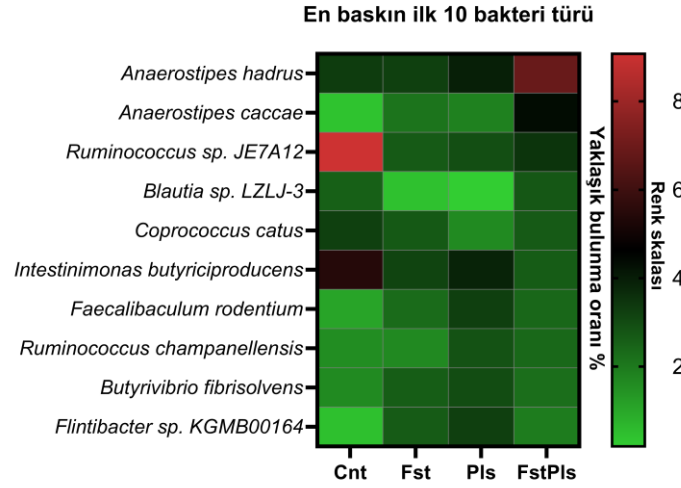
**Şekil 2.** Aralıklı oruç (Fst), genç plazması (Pls) ve aralıklı oruç sırasında genç plazması uygulamasının (FstPls) en baskın ilk on cins üzerindeki etkisi. FstPls grubunda bulunan en baskın ilk on bakteri cinsine ait % bulunma oranının diğer gruplarda bulunan bakteri cinslerinin % bulunma oranları ile karşılaştırılmasına ait ısı haritası.

**Çizelge 2.** En baskın ilk 10 bakteri cinsi ve türü. Cnt: kontrol, Fst: aralıklı oruç, Pls: genç plazma transferi, FstPls: Aralıklı oruç sırasında genç plazma transferi.

En baskın ilk 10 bakteri cinsi								
	Cnt	%	Fst	%	Pls	%	FstPls	%
1	Lactobacillus	12,4	Ligilactobacillus	6,71	Ruminococcus	7,51	Ligilactobacillus	13,2
2	Ruminococcus	8,92	Lactobacillus	5,81	Anaerostipes	5,62	Anaerostipes	8,55
3	Ligilactobacillus	4,87	Lachnoclostridium	5,04	Lachnoclostridium	5,03	Ruminococcus	6,20
4	Blautia	4,27	Ruminococcus	4,91	Prevotella	4,07	Lachnoclostridium	5,08
5	Intestinimonas	3,84	Clostridium	4,62	Clostridium	4,04	Blautia	4,99
6	Clostridium	3,39	Anaerostipes	4,42	Butyrivibrio	3,36	Clostridium	3,76
7	Lachnoclostridium	3,28	Blautia	3,75	Roseburia	3,31	Lactobacillus	2,74
8	Anaerostipes	3,04	Bacillus	3,62	Intestinimonas	2,98	Roseburia	2,62
9	Bacillus	3,00	Coprococcus	2,56	Bacillus	2,83	Coprococcus	2,36
10	Coprococcus	2,77	Turicibacter	2,38	Flavonifractor	2,60	Bacillus	2,13

En baskın ilk 10 bakteri türü								
	Cnt	%	Fst	%	Pls	%	FstPls	%
1	<i>Ruminococcus</i> sp. JE7A12	9,07	<i>Anaerostipes hadrus</i>	3,23	<i>Anaerostipes hadrus</i>	3,95	<i>Anaerostipes hadrus</i>	6,87
2	<i>Intestinimonas butyriciproducens</i>	5,41	<i>Intestinimonas butyriciproducens</i>	3,14	<i>Intestinimonas butyriciproducens</i>	3,87	<i>Anaerostipes caccae</i>	4,37
3	<i>Candidatus Saccharimonas aalborgensis</i>	3,35	<i>Coprococcus catus</i>	2,70	<i>Flavonifractor plautii</i>	3,58	<i>Ruminococcus</i> sp. JE7A12	3,50
4	<i>Lactobacillus acetotolerans</i>	3,36	<i>Ruminococcus</i> sp. JE7A12	2,67	<i>Flintibacter</i> sp. KGMB00164	3,26	<i>Blautia</i> sp. LZLJ-3	2,73
5	<i>Anaerostipes hadrus</i>	3,33	<i>Flintibacter</i> sp. KGMB00164	2,65	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	2,98	<i>Coprococcus catus</i>	2,67
6	<i>Coprococcus catus</i>	3,23	<i>Flavonifractor plautii</i>	2,63	<i>Ruminococcus</i> sp. JE7A12	2,94	<i>Intestinimonas butyriciproducens</i>	2,62
7	<i>Blautia</i> sp. LZLJ-3	2,87	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	2,60	<i>Ruminococcus champanellensis</i>	2,85	<i>Faecalibaculum rodentium</i>	2,38
8	<i>Ruminococcus torques</i>	2,53	<i>Bacillus velezensis</i>	2,34	<i>[Clostridium] hylemonae</i>	2,08	<i>Ruminococcus champanellensis</i>	2,37
9	<i>Collinsella aerofaciens</i>	2,35	<i>Faecalibaculum rodentium</i>	2,31	<i>Anaerostipes propionicum</i>	2,00	<i>Butyrivibrio fibrisolvens</i>	2,23
10	<i>Bacillus velezensis</i>	2,29	<i>Clostridium hylemonae</i>	2,10	<i>Anaerostipes caccae</i>	1,82	<i>Flintibacter</i> sp. KGMB00164	1,93



**Şekil 3.** Aralıklı oruç (Fst), genç plazması (Pls) ve aralıklı oruç sırasında genç plazması uygulamasının (FstPls) en baskın ilk on bakteri türü üzerindeki etkisi. FstPls grubunda bulunan en baskın ilk on bakteri türüne ait % bulunma oranının diğer gruplarda bulunan ilk on bakteri türlerinin % bulunma oranları ile karşılaştırılmasına ait ısı haritası.

uygulaması ile olan güçlü bağıni göstermektedir. FstPls grubunda bulunan en baskın ilk on cinse ait % bulunma oranının diğer gruplarda bulunan % bulunma oranları ile karşılaştırılmasına ait ısı haritası **Şekil 2**'de gösterildi.

### 3.3. Baskın halde bulunan bakteri türleri

En fazla farklılığın tür seviyesinde olduğu görüldü (**Çizelge 2**). *Ruminococcus sp. JE7A12*, *Intestinimonas butyriciproducens* ve *Anaerostipes hadrus* türleri tüm gruplarda baskın halde bulunmaya devam ettiler. *Flintibacter sp. KGMB00164* ve *Butyrivibrio fibrisolvens* türleri kontrol dışındaki gruplarda baskın hale gelirken *Flavonifractor plautii* ve *Clostridium hylemonae* sadece Fst ve Pls gruplarında baskın halde bulundu. Sadece Fst grubunda bulunan *Faecalibaculum rodentium* ile sadece Pls grubunda bulunan *Anaerostipes caccae* ile *Ruminococcus champanellensis* türlerinin FstPls grubunda da baskın hale gelmesi aralıklı oruç ve genç plazma uygulamasının bu türler ile olan yakın ilişkisine işaret etmektedir. FstPls grubunda bulunan en baskın ilk on bakteriye ait % bulunma oranının diğer gruplarda bulunan ilk on bakteri % bulunma oranları ile karşılaştırılmasına ait ısı haritası **Şekil 3**'de gösterildi.

### 4. Tartışma ve Sonuç

Bağırsak mikrobiyotasının kompozisyonu, türler arası ve türler içi geniş çeşitlilik göstermektedir; bu durum, sağlıklı bir bağırsak mikrobiyotasının ideal yapısına dair kesin bir tanımın olmamasına rağmen, tür çeşitliliğinin zenginliğinin önemli olduğu genel kabul görmektedir. Bu çerçevede, mikrobiyal topluluklar arasındaki farklılıkları ayırt etmede, tür çeşitliliği ve bu türlerin bulunma oranlarına dair bilgiler sunan alfa çeşitlilik indekslerinin analizi, mikrobiyota araştırmalarında tercih edilen temel yöntemlerden biri haline gelmiştir (Matthews 2014).

Mevcut çalışmada, bağırsak mikrobiyotası profilinin detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla çeküm içeriği üzerinde durulmuştur. Uygulamaların etkilerinin ve bağırsak mikrobiyota alfa çeşitliliği üzerindeki uzun vadeli etkilerinin izlenmesi için dışkı örneklerindeki bakteriyel profillerin karşılaştırılması önemli bulgular sunmuştur. Özellikle, Shannon indeksi üzerindeki artışın, aralıklı oruç uygulaması sonucunda belirginleştiği gözlemlenmiştir. Bu bulgu, 12 aylık erkek Wistar ratlara uygulanan 35 günlük aralıklı oruç rejiminin alfa çeşitlilik indekslerini anlamlı bir şekilde artırdığını ortaya koyan önceki çalışmalarla uyumludur (Teker ve Ceylani 2022). Benzer şekilde, genç plazma transferinin alfa çeşitlilik üzerindeki olumlu etkileri, genç plazma transferi uygulanan 12 aylık erkek Wistar ratlarda elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir (Ceylani ve Teker 2022). İki farklı müdahalenin bir arada değerlendirilmesi, türlerin bulunma oranlarında önemli değişikliklere yol açarken, tür çeşitliliğinde kayda değer bir artış gözlemlenmemiştir; bu durum, müdahalelerin etkilerinin zaman içinde farklılık gösterebileceğine işaret etmektedir. Ancak, bu çalışmada ele alınan hayvan modelinin türü, cinsiyeti ve yaşı gibi değişkenlerin, elde edilen sonuçların yorumlanmasında dikkate alınması gereken kritik faktörler olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Bakterilerin bağırsak mikrobiyotasına katkıları arasında, bütirat, propiyonat ve asetat gibi kısa zincirli yağ asitlerinin (KZYA) üretimi özellikle önem taşır. Bu metabolitler, bağırsak epitel hücrelerinin ana enerji kaynağı olarak görev yapar ve kronik enflamasyon ile yaşlanma sürecine katkıda bulunan bağırsak geçirgenliğinin korunmasında doğrudan bir rol oynarlar (Nagpal vd. 2018). Bağırsak mikrobiyotasının %90'ından fazlası Firmicutes ve Bacteroidetes suşlarından oluşurken,

Proteobacteria, Actinobacteria, Fusobacteria ve Verrucomicrobia suşları daha az sayıda bulunur. Firmicutes ve Bacteroidetes bakterileri tarafından bütirat, propiyonat ve asetatın üretimi, enteroendokrin hücrelerde bulunan G proteinine bağlı reseptörler (GPCR'ler) aracılığıyla konakçının metabolizmasını çeşitli yollarla düzenler. Özellikle asetat ve bütirat, pankreasta glukagon benzeri peptit 1 (GLP-1) kaynaklı insülin biyosentezini ve beyinde peptit YY (PYY) kaynaklı tokluk hissini tetikleyerek önemli metabolik etkilere sahiptir (Fan ve Pedersen 2021).

Firmicutes/Bacteroidetes (F/B) oranı, mikrobiyota kompozisyonunun ve sağlık durumunun bir göstergesi olarak kullanılır. Yüksek F/B oranları, disbiyotik bir mikrobiyota yapısını işaret eder ve yaşla birlikte artış gösterdiği bilinmektedir (Indiani vd. 2018). Sprague-Dawley ratları üzerinde yapılan bir çalışmada, sindirim sisteminin çekirdek mikrobiyotası %80 Firmicutes ve %20 diğer gruplardan oluşan 21 farklı taksonomik grup olarak tanımlanmıştır (Li vd. 2017). Bu çalışmada, genç plazma transferinin kontrol grubuna kıyasla F/B oranını önemli ölçüde düşürdüğü gözlemlenmiş, bu da disbiyotik yapıya işaret eden bir faktör olarak değerlendirilmiştir. Hem alfa çeşitlilik indeksleri hem de F/B oranı açısından yapılan değerlendirmeler, aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının yaşlı bağırsak mikrobiyotası üzerindeki etkilerinin zamanlamasının önemini vurgulamaktadır. Bu bulgular, yaşlanma sürecinde bağırsak mikrobiyotasının yönetimi ve sağlık üzerindeki etkileri konusunda önemli öngörüler sunmaktadır.

Aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının, bağırsak mikrobiyotasındaki tür çeşitliliği ve türlerin bulunma oranları üzerinde farklı etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Bu uygulamaların, *Ruminococcus sp.* JE7A12, *Intestinimonas butyriciproducens* ve *Anaerostipes hadrus* gibi baskın türlerin mikrobiyotadaki varlığını sürdürmelerine olanak tanıdığı belirlenmiştir. Bu türler, özellikle *Intestinimonas butyriciproducens* ve *Anaerostipes hadrus*'un bütirat üretimiyle bilinen bakteriler olması bağırsak mikrobiyotasının (BM) işlevselliğinde kritik roller üstlendiklerini göstermektedir (Allen-Vercoe vd. 2012; Hanske vd. 2013). *Ruminococcus*, selülozu parçalayabilen ve Clostridia sınıfına ait bir tür olup, bazı üyeleri inflamatuvar bağırsak hastalığı ve Crohn hastalığı ile ilişkilendirilmiştir (Falalyeyeva vd. 2022). Ayrıca, *Flintibacter sp.* KGMB00164 ve *Butyrivibrio fibrisolvans* türleri, hem aralıklı oruç hem de genç plazma transferi sonrası en baskın ilk on tür arasında yer almaktadır. *Flintibacter*, bütirat üretebilen çubuk şeklinde bir bağırsak bakterisi (Lagkouvardos vd. 2016), *Butyrivibrio fibrisolvans* ise geviş getiren hayvanların ve insanların

bağırsak mikrobiyotasının bir parçası olarak, selülozun bozulmasında önemli bir rol oynayan bir türdür (Hernández vd. 2018). Sadece aralıklı oruç ve genç plazma uygulaması ile baskın hale gelen, sağlıklı insan bağırsak mikrobiyotasının bir üyesi olan *Flavonifractor plauti* Karpas vd. (2021) ve fonksiyonel safra asidi metabolizması yeteneğine sahip *Clostridium hylemonae* Wolf vd. (2021) gibi önemli türlerin varlığı, bu müdahalelerin mikrobiyota üzerindeki etkisini daha da vurgulamaktadır. Ancak, her iki uygulamanın birlikte değerlendirildiği gruplarda bu önemli türlerin baskın olmaması, müdahalelerin farklı zamanlarda uygulanmasının mikrobiyota üzerinde daha olumlu etkiler yaratabileceği yönündeki görüşü desteklemektedir. Bu bulgular, aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının bağırsak mikrobiyotası üzerindeki etkilerinin karmaşık doğasını ve bu müdahalelerin potansiyel sinerjik veya antagonistik etkileşimlerini ortaya koymaktadır.

Uygulanan müdahalelerin bağırsak mikrobiyotasındaki tür çeşitliliği ve baskınlık oranları üzerindeki etkileri, belirli türlerin varlığı ile yakından ilişkilidir. Aralıklı oruç uygulaması yapılan gruplarda, bağırsak tümör büyümesini engelleyebilen *Faecalibaculum rodentium*'un Zagato vd. (2020), baskın olduğu gözlemlenirken, genç plazma transferi yapılan gruplarda, katı tümörlere karşı etkili anti-kanser bağışıklık tepkisi sağlayabilen *Anaerostipes caccae* ve selülozu parçalayan *Ruminococcus champanellensis*'in baskın olduğu tespit edilmiştir (Chassard vd. 2011; Montalban-Arques vd. 2021). Bu bulgular, her iki yaklaşımın da bağırsak mikrobiyotası üzerinde olumlu etkilere sahip olduğunu ve birlikte değerlendirildiklerinde sinerjik bir etki yaratabileceğini düşündürmektedir. Literatürde, aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının yaşlanmanın etkilerini tersine çevirebilecek güçlü yöntemler olduğuna dair çok sayıda kanıt bulunmaktadır. Aralıklı oruç, özellikle otofaji mekanizmalarını tetikleyerek hücre yenilenmeyi başlatır ve bu yenilenme süreci, doku ve organ seviyesine kadar genişleyebilir (Bagherniya vd. 2018). Diğer yandan, genç plazma, IGF-1, Follistatin, LIF, Leptin, Cerberus, GDF5, TIMP1, TIMP4 gibi "gençlik proteinleri" açısından zengindir ve bu proteinlerin yaşlanma ile negatif ilişkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, genç plazma, GHRH, oksitosin, GDF11, TIMP2 ve osteokalsin gibi yaşlanma karşıtı faktörler içerebilir ve bu faktörlerin yaşlanma biyobelirteçlerini azalttığı bildirilmiştir (Tripathi vd. 2021). Bu çalışmanın sonuçları, aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının bağırsak mikrobiyotasındaki tür çeşitliliği ve baskınlık oranları üzerinde farklı etkiler yarattığını ve bu müdahalelerin farklı zamanlarda uygulanmasının daha uygun olabileceğine işaret etmektedir. Ancak, bu sonuçların

daha derinlemesine anlaşılabilmesi için proteomik ve metabolomik gibi ileri düzey analitik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Bu yaklaşımlar, müdahalelerin mikrobiyota üzerindeki etkilerini daha detaylı bir şekilde ortaya koyarak, yaşlanma sürecine müdahalede yeni stratejilerin geliştirilmesine olanak tanıyabilir.

Sonuç olarak bu araştırmada, yaşlı bağırsak mikrobiyotası üzerinde aralıklı oruç ve genç plazma uygulamalarının etkileri incelenmiştir. Aralıklı oruç, genç plazma aktarımı ve bu iki müdahalenin kombinasyonu, bağırsak mikrobiyotasındaki bakteri tür çeşitliliği ve baskınlık oranları üzerinde farklı ve önemli pozitif etkiler yaratmıştır. Bulgular, tür çeşitliliğinin özellikle aralıklı oruç ile maksimize olduğunu göstermektedir. Her iki müdahalenin ayrı ayrı uygulandığı durumlar, türlerin bulunma oranları üzerinde benzer olumlu etkilere sahipken, genç plazma aktarımının F/B oranının normalleşmesinde daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, bu iki müdahalenin yaşlı bağırsak mikrobiyotasının sağlığı üzerindeki potansiyel faydalarını ortaya koymakta ve farklı zamanlarda değerlendirilmelerinin avantajlı olabileceğine işaret etmektedir. Ancak, hangi müdahale kombinasyonunun veya tekil uygulamanın daha üstün olduğunu belirlemek için, bağırsak mikrobiyotasındaki bakteri grupları arasındaki etkileşimlerin daha detaylı analiz edilmesi gerekmektedir. Örneğin, inflamatuvar yanıtın ölçülmesi, bağırsak geçirgenliğinin değerlendirilmesi ve bağırsak mikrobiyotasında bulunan bakterilerin ürettiği metabolik ürünlerin profillenmesi gibi analizler yapılabilir. Bu tür detaylı analizler, mikrobiyota sağlığını iyileştirmeye yönelik stratejilerin geliştirilmesinde kritik öneme sahiptir.

#### **Etik Standartlar Bildirgesi**

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur. Bu çalışma, Saki Yenilli Deneysel Hayvanları Üretim ve Uygulama Laboratuvarı Etik Kurulu tarafından onaylanmıştır (onay numarası: 03/05/2022).

#### **Yazarlık Katkı Beyanı**

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak  
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak  
Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak  
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

#### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### **Verilerin Kullanılabilirliği**

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

#### **Teşekkür**

Çalışmaya sağladıkları katkılarından dolayı Taha CEYLANI ve Hikmet Taner TEKER'e teşekkürlerimizi sunarız.

#### **5. Kaynaklar**

- Aleman, F.D.D. and Valenzano, D.R., 2019. Microbiome evolution during host aging. *PLoS Pathogens*, **15**, e1007727.  
<https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1007727>
- Allen-Vercoe, E., Daigneault, M., White, A., et al., 2012. *Anaerostipes hadrus* comb. nov., a dominant species within the human colonic microbiota; reclassification of *Eubacterium hadrum* Moore et al. 1976. *Anaerobe*, **18**, 523-529.  
<https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2012.09.002>
- Bagherniya, M., Butler, A.E., Barreto, G.E., Sahebkar, A., 2018. The effect of fasting or calorie restriction on autophagy induction: A review of the literature. *Ageing Research Reviews*, **47**, 183-197.  
<https://doi.org/10.1016/j.arr.2018.08.004>
- Ceylani, T., Allahverdi, H., Teker, H.T., 2023. Role of age-related plasma in the diversity of gut bacteria. *Archives of Gerontology and Geriatrics*, **111**, 105003.  
<https://doi.org/10.1016/j.archger.2023.105003>
- Ceylani, T., Teker, H.T., 2022. The effect of young blood plasma administration on gut microbiota in middle-aged rats. *Archives of Microbiology*, **204**, 541.  
<https://doi.org/10.1007/s00203-022-03154-8>
- Chassard, C., Delmas, E., Robert, C., et al., 2011. *Ruminococcus champanellensis* sp. nov., a cellulose-degrading bacterium from human gut microbiota. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **62**, 138-143.  
<https://doi.org/10.1099/ijs.0.027375-0>
- de Cabo, R., Mattson, M.P., 2019. Effects of Intermittent Fasting on Health, Aging, and Disease. *New England Journal of Medicine*, **381**, 2541-2551.  
<https://doi.org/10.1056/NEJMr1905136>
- DeJong, E.N., Surette, M.G., Bowdish, D.M.E., 2020. The Gut Microbiota and Unhealthy Aging: Disentangling Cause from Consequence. *Cell Host & Microbe*, **28**, 180-189.  
<https://doi.org/10.1016/j.chom.2020.07.013>
- Falalyeyeva, T., Chornenka, N., Cherkasova, L., et al., 2022. Gut Microbiota Interactions With Obesity. In: Glibetic, M. (ed) *Comprehensive Gut Microbiota*. Elsevier, Oxford, pp. 201-219.
- Fan, Y., Pedersen, O., 2021. Gut microbiota in human metabolic health and disease. *Nature Reviews Microbiology*, **19**, 55-71.  
<https://doi.org/10.1038/s41579-020-0433-9>
- Gurbanov, R., Kabaoğlu, U., Yağcı, T., 2022. Metagenomic analysis of intestinal microbiota in wild rats living in

- urban and rural habitats. *Folia Microbiologica (Praha)*, **67**, 469-477.  
<https://doi.org/10.1007/s12223-022-00951-y>
- Hanske, L., Bui, N., Blaut, M., et al., 2013. *Intestinimonas butyriciproducens* gen. nov., sp. nov., a butyrate-producing bacterium from the mouse intestine. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 4606-4612.  
<https://doi.org/10.1099/ij.s.0.051441-0>
- Hernández, J.R., Cucchi, M.E.C., Cravero, S., et al., 2018. The first complete genomic structure of *butyrivibrio fibrisolvens* and its chromid. *Microbial Genomics*, **4**, e000216.  
<https://doi.org/10.1099/mgen.0.000216>
- Indiani, C.M.D.S.P., Rizzardi, K.F., Castelo, P.M., et al., 2018. Childhood Obesity and Firmicutes/Bacteroidetes Ratio in the Gut Microbiota: A Systematic Review. *Childhood Obesity*, **14**, 501-509.  
<https://doi.org/10.1089/chi.2018.0040>
- Karpat, I., Karolyi, M., Pawelka, E., et al., 2021. Flavonifactor *plautii* bloodstream infection in an asplenic patient with infectious colitis. *Wiener Klinische Wochenschrift*, **133**, 724-726.  
<https://doi.org/10.1007/s00508-021-01877-0>
- Lagakouvardos, I., Pukall, R., Abt, B., et al., 2016. The Mouse Intestinal Bacterial Collection (miBC) provides host-specific insight into cultured diversity and functional potential of the gut microbiota. *Nature Microbiology*, **1**, 16131.  
<https://doi.org/10.1038/nmicrobiol.2016.131>
- Li, D., Chen, H., Mao, B., et al., 2017. Microbial Biogeography and Core Microbiota of the Rat Digestive Tract. *Scientific Reports*, **8**, 1-16.  
<https://doi.org/10.1038/srep45840>
- Li, Q., Hu, W., Liu, W.-X., et al., 2021. *Streptococcus thermophilus* Inhibits Colorectal Tumorigenesis Through Secreting  $\beta$ -Galactosidase. *Gastroenterology*, **160**, 1179-1193.e14.  
<https://doi.org/10.1053/j.gastro.2020.09.003>
- Matthews, J.A., 2014. Diversity Indices. *Encyclopedia of Environmental Change*, 1-7.  
<https://doi.org/10.4135/9781446247501.n1100>
- Meehan, C.J., Beiko, R.G., 2014. A phylogenomic view of ecological specialization in the Lachnospiraceae, a family of digestive tract-associated bacteria. *Genome Biology and Evolution*, **6**, 703-713.  
<https://doi.org/10.1093/gbe/evu050>
- Montalban-Arques, A., Katkeviciute, E., Busenhardt, P., et al., 2021. Commensal Clostridiales strains mediate effective anti-cancer immune response against solid tumors. *Cell Host & Microbe*, **29**, 1573-1588.e7.  
<https://doi.org/10.1016/j.chom.2021.08.001>
- Nagpal, R., Mainali, R., Ahmadi, S., et al., 2018. Gut microbiome and aging: Physiological and mechanistic insights. *Nutrition and Healthy Aging*, **4**, 267-285.  
<https://doi.org/10.3233/NHA-170030>
- Silva, Y.P., Bernardi, A., Frozza, R.L., 2020. The Role of Short-Chain Fatty Acids From Gut Microbiota in Gut-Brain Communication. *Frontiers in Endocrinology (Lausanne)*, **11**, 25.  
<https://doi.org/10.3389/fendo.2020.00025>
- Teker, H.T., Ceylani, T., 2022. Intermittent fasting supports the balance of the gut microbiota composition. *International Microbiology*, **26**, 51-57.  
<https://doi.org/10.1007/s10123-022-00272-7>
- Tripathi, S.S., Kumar, R., Arya, J.K., Rizvi, S.I., 2021. Plasma from Young Rats Injected into Old Rats Induce Antiaging Effects. *Rejuvenation Research*, **24**, 206-212.  
<https://doi.org/10.1089/rej.2020.2354>
- Villeda, S.A., Luo, J., Mosher, K.I., et al., 2011. The ageing systemic milieu negatively regulates neurogenesis and cognitive function. *Nature*, **477**, 90-94.  
<https://doi.org/10.1038/nature10357>
- Villeda, S.A., Plambeck, K.E., Middeldorp, J., et al., 2014. Young blood reverses age-related impairments in cognitive function and synaptic plasticity in mice. *Nature Medicine*, **20**, 659-663.  
<https://doi.org/10.1038/nm.3569>
- Wolf, P.G., Devendran, S., Doden, H.L., et al., 2021. Berberine alters gut microbial function through modulation of bile acids. *BMC Microbiology*, **21**, 1-15.  
<https://doi.org/10.1186/s12866-020-02020-1>
- Wood, D.E., Salzberg, S.L., 2014. Kraken: Ultrafast metagenomic sequence classification using exact alignments. *Genome Biology*, **15**, 2-12.  
<https://doi.org/10.1186/gb-2014-15-3-r46>
- Zagato, E., Pozzi, C., Bertocchi, A., et al., 2020. Endogenous murine microbiota member *Faecalibaculum rodentium* and its human homologue protect from intestinal tumour growth. *Nature Microbiology*, **5**, 511-524.  
<https://doi.org/10.1038/s41564-019-0649-5>
- Zhao, Y., Qian, R., Zhang, J., et al., 2020. Young blood plasma reduces Alzheimer's disease-like brain pathologies and ameliorates cognitive impairment in 3xTg-AD mice. *Alzheimer's Research & Therapy*, **12**, 70.  
<https://doi.org/10.1186/s13195-020-00639-w>

## Kahramanmaraş (Türkiye) İli Monokotil Petaloid Geofitleri

### Monocotyl Petaloid Geophytes of Kahramanmaraş Province, Türkiye

Yusuf Ziya KOCABAŞ<sup>1\*</sup> , Ahmet İLÇİM<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Hatay, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Öz

Bu çalışma Kahramanmaraş ilinde doğal olarak yayılış gösteren monokotil petaloid geofit taksonlarını tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Çalışma sonucunda alanda 10 familya ve 34 cinsle ait 170 petaloid geofit takson tespit edilmiştir. Bu taksonların; 39'u Doğu Akdeniz, 36'sı İran-Turan, 18'i Akdeniz, 4'ü Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölge elementidir. Bu geofit taksonların 40'i endemik olup endemizm oranı % 23.52'dir. En fazla geofit taksonla temsil edilen familyalar sırasıyla; Amaryllidaceae (42), Asparagaceae (37), Orchidaceae (27), Iridaceae (21), Liliaceae (18), Xanthorrhoeaceae (10), Colchicaceae (9), Araceae (4), Butomaceae (1) ve Ixioliriaceae (1)'dir. En fazla takson içeren cinsler; *Allium* L. (39), *Muscari* Mill. (14), *Ornithogalum* L. (11), *Orchis* L., *Gagea* Salisb., *Iris* L., *Crocus* L. ve *Colchicum* L. (9), *Asphodeline* Reichb. ve *Fritillaria* L. (8)'dir. Taksonların gövde tipleri; soğan (% 61.17), yumru (% 14.11), rizom (% 13.52) ve korm (% 11.17) olarak tespit edilmiştir. Endemik taksonların IUCN tehlike kategorilerine göre dağılımı; CR (2), EN (3), VU (4), NT (6), LC (22) ve NE (3) şeklindedir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler biyolojik çeşitliliğin korunması, devamlılığı ve yapılacak envanter çalışmalarına katkı sağlayacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Petaloid; Geofit; Flora; Endemik; Kahramanmaraş

#### Abstract

This study was carried out to determine the monocotyl petaloid geophytes flora naturally grown in Kahramanmaraş. As a result of 170 taxa belonging to 10 families and 34 genera were determined. The distribution of detected taxa according to phytogeographic regions is as follows; East Mediterranean (39), Irano-Turanien (36), Mediterranean (18), Euro-Siberia (4). The number of endemic taxa is 40 (endemism rate is 23.52%). The families that contain the most taxa in the research area; Amaryllidaceae (42), Asparagaceae (37), Orchidaceae (27), Iridaceae (21), Liliaceae (18), Xanthorrhoeaceae (10), Colchicaceae (9), Araceae (4), Butomaceae (1) and Ixioliriaceae (1). The genera containing the most taxa from the research area; *Allium* L. (39), *Muscari* Mill. (14), *Ornithogalum* L. (11), *Orchis* L., *Gagea* Salisb., *Iris* L., *Crocus* L. ve *Colchicum* L. (9), *Asphodeline* Reichb. and *Fritillaria* L. (8). Moreover, of all collected taxa, 61.17% were bulbous, 14.11% were tuberous, 13.52% were rhizomous and 11.17% were cormous. Distribution of endemic taxa according to IUCN criteria; CR (2), EN (3), VU (4), NT (6), LC (22) and NE (3) categories. The results will contribute to the protection and continuity of biological diversity and inventory studies.

**Keywords:** Petaloid; Geophyte; Flora; Endemic; Kahramanmaraş.

#### 1. Giriş

Biyocoşetliliğin en önemli unsurlarından olan bitki türleri, tarih boyunca merak edilmiş ve farklı yöntemler ile incelenmiştir. Bitki sistematiği çalışmaları bir bölgenin floristik yapısını ortaya çıkarmakla birlikte farklı alanlardan birçok araştırmacının da dikkatini bu bölgelere çekmektedir. Yapılan ve devam eden sistematik çalışmalar Türkiye'nin zengin biyocoşetlilik potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu potansiyeli ortaya çıkaran araştırmalar sonucuna göre Türkiye florasında; 10.460 tür, 2.066 alttür, 888 varyete ve 287 hibrit takson belirlenmiş ve bu taksonların 4.319'u endemik olup endemizm oranı %32'dir (Özhatay vd. 2022). Türkiye'deki bitki çeşitliliğinin temel sebepleri arasında; üç farklı fitocoğrafik bölgenin (Akdeniz, İran-Turan ve Avrupa-Sibirya) kesişim noktasında bulunması, farklı iklim tipleri,

coğrafik ve jeolojik yapı sayılabilir (Davis and Hedge 1975). Bitkisel çeşitliliğin önemli ve gösterişli üyesi olan geofitik taksonlar geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Geofit terimini ilk kez Danimarkalı botanikçi Christian Raunkier kullanmıştır (Raunkiaer 1934). Geofitler, toprak üstü kısımları vejetasyon döneminden sonra kuruyan ancak metamorfoza uğramış toprak altı kısımları ile (corm, rizom, soğan ve yumru) yaşamlarını toprak altında sürdüren bitkilerdir (Altan 1985, Aksu vd. 2002, Zencirkıran 2002, Nemutlu ve Çanga 2021, Sefalı 2022). Bu tür bitkiler genellikle soğanlı bitkiler olarak bilinmekte ve farklı ekolojik stres faktörlerine dirençleri ile birlikte güzel, gösterişli ve renkli çiçekleri ile birçok alanda ve farklı kullanım şekilleriyle dikkat çekmektedir (Kılıçaslan ve Dönmez 2016). Geofitler dünyada; Akdeniz Havzası (Türkiye, Kuzey Afrika, İtalya ve Yunanistan) Avustralya,

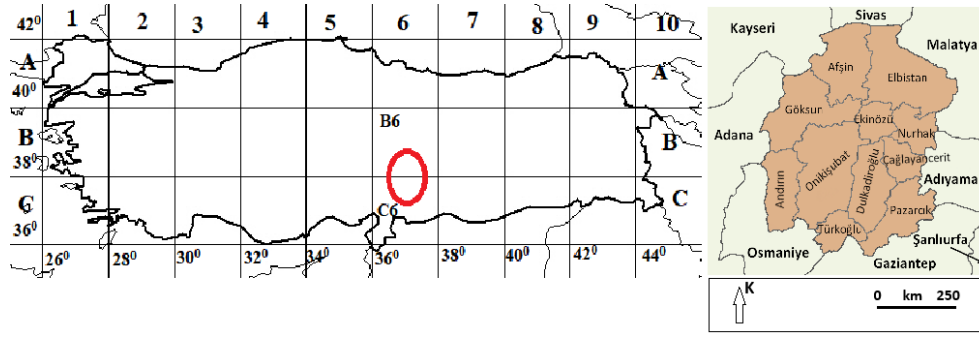
Kaliforniya ve Şili’de yayılış göstermektedir (Kamenetsky 2013). Akdeniz havzasında yer alan Türkiye’de, geofitler floristik yapının önemli bir parçasıdır ve tespit edilen geofitler; damarlı-tohumsuz, dikotil, petaloid olmayan monokotil, petaloid monokotil formlarında olup sayıları yaklaşık 2500’dir ve endemizm oranı ise % 35 civarındadır (Ekim vd. 1991, Özhatay vd. 2013, Sargın vd. 2013, Balos vd. 2023). Geofitler, park ve bahçelerde süs bitkisi, ev içi dekorasyonda ve farklı süsleme sanatlarında motif olarak kullanılmaktadır. Tarım ürünü olarak da ticari önemi olan geofitler; gıda, boya yapımında ve ilaç etken maddesi olarak değerlendirilmektedir (Çeneli ve Selvi 2019). Geofitlerin geniş kullanım alanı olması bazı dar yayılışlı ve endemik türün devamlılığını tehlikeye sokmaktadır. Bu zenginliğin gelecek nesillere korunarak aktarılabilmesi için biyolojik çeşitlilik envanter çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Bu konudaki yasal çerçeveyi anayasa, kanunlar, yönetmelikler ile beraber Bern ve CITES vb. uluslararası sözleşmeler oluşturmaktadır (Karagöz vd. 2010).

Kahramanmaraş; Türkiye Florası’nda kullanılan kareleme sistemine göre C6 ve B6 karelerinde, Akdeniz ve İnan-Turan fitocoğrafik bölgelerinin geçiş kuşağında ve Anadolu Diyagonalinin güneyinde iki kola ayrıldığı bölgede yer alması nedeniyle zengin biyolojik çeşitliliğe sahiptir (Davis 1971, Kocabaş vd. 2022). Bölgede birçok floristik çalışma yapılmış ancak geofit bitki türlerine yönelik spesifik bir çalışma bulunmamaktadır. Geofitlerin sahip olduğu ilgi çekici morfolojik karakterlerden dolayı yayılış alanları insana ve ekolojik ortama bağlı stres faktörlerinin etkisiyle daralmakta ve birçok endemik tür yok olma tehlikesi ile karşı karşıya kalmaktadır. Bu araştırmanın amacı, Kahramanmaraş il sınırları içerisinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofit taksonlarını belirleyerek, endemik ve nadir taksonların koruma önemi çalışmalarına katkı sağlamaktır.

## **2. Materyal ve Metot**

Kahramanmaraş, Akdeniz Bölgesinin doğusunda, Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nin kesiştiği noktada (K37°11’-38°36’ ve D36°15’-37°42’) bulunmaktadır (Şekil 1). Kahramanmaraş; 14.505 km<sup>2</sup> yüzölçüme, 11 ilçeye ve 1.171.298 nüfusa sahip bir ildir (İnt. Kyn. 1). İlin % 60’ını dağlar, % 24’ünü platolar, % 16’sını ise ovalar oluşturur. Güneybatısında Toros Dağları’nın uzantısı Çimen Dağı (2259 m), batısında Başkonuş Dağı (1850 m) ile Delihöbek Dağı (2150 m) kuzeyinde ise Berit Dağı (3050 m), Engizek Dağı (2814 m) , Binboğa Dağı (2957 m) ve Ahır Dağı (2340 m) bulunur. Elbistan ve Göksun ovaları ilin önemli ovaları olup, Ceyhan nehri ile Aksu çayı önemli akarsularıdır. Bölge genelinde

kırmızimsı-kahverengi Akdeniz toprakları ile kahverengi ve kireçsiz-kahverengi orman toprakları bulunur (Kocabaş vd. 2020). Coğrafik yapıdan dolayı değişikliğe uğramış karasallaşmış bir Akdeniz ikliminin hâkim olduğu bölgede yazlar sıcak ve kışlar soğuk geçer. İl en yüksek yağışı kış mevsiminde alırken, en düşük yağış yaz mevsiminde görülür. Yıllık ortalama toplam yağış miktarı 709.8 mm’dir (Karabulut ve Coşun 2009, Akman 2011). Taksonomik çalışmalarda bitki örneklerinin ayırt edici özellikleri yansıtmak üzere toplanması, teşhisi ve korunması önemlidir. Bu esaslar doğrultusunda Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren petaloid geofit taksonları tespit etmek için öncelikle Türkiye Florası olmak üzere komşu ülke florası, bölgede yapılan floristik çalışmalar ve ulusal herbaryumlardaki (AEF, ANK, GAZI, HUB, ISTO) bitki örnekleri incelenmiştir. Çalışma materyalini oluşturan bitki örnekleri Kahramanmaraş ilinde 2019-2022 yılları arasında çiçek, meyve ve tohumlarının teşhiste gerekli ve önemli olması nedeniyle vejetasyon dönemlerinde (Şubat ve Kasım ayları arasında) yaptığımız arazi çalışmaları ve bölgede yapılan floristik çalışmalardan tespit edilmiştir (Post 1932, Komarow 1945, Duman ve Aytaç 1995, Çenet 1998, Yıldız 2001, Varol ve Tatlı 2001, Tatlı vd. 2002, Varol 2003, İlçim vd. 2008, Ertuğrul ve Aytaç 2023). Toplanan bitki örneklerinin doğal ortamlarında fotoğrafları çekilmiş ve teşhiste önemli olan morfolojik karakterleri not edilmiş ve herbaryum kurallarına göre standart herbaryum örneği haline dönüştürülerek tür teşhisleri bu örnekleri üzerinde yapılmıştır. Hazırlanan herbaryum örnekleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Fakültesi herbaryumunda (KSUH) korunmaktadır. Toplanan geofit örneklerinin teşhislerinde temel olarak Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Resimli Türkiye Florası ve bazı komşu ülke florasından faydalanılmıştır (Dinsmor 1932, Tutin and Heywood 1964, Townsend and Guest 1974, Davis 1984, Davis 1988, Rechinger 1990, Güner vd. 2000, Tekşen 2018, Çimen 2020, Eker 2020, Menemen 2020, Duman 2021, Güner 2021, Eker 2022). Taksonların Latince isimleri ve otörler IPNI (2024)’den kontrol edilerek yazılmıştır (İnt. Kyn. 2). Endemik taksonların IUCN tehlike kategorilerinin belirlenmesinde Ekim vd. (2000) ile IUCN (2022)’den, taksonların Türkçe isimlerinin tespiti için Güner vd. (2012)’nin eserinden yararlanılmıştır (İnt. Kyn. 3). Çalışma kapsamında tespit edilen monokotil petaloid geofit taksonları tablo halinde alfabetik olarak aile, cins ve tür isimleri sırası takip edilerek verilmiştir. Ayrıca taksonların; Türkçe adı, endemizm durumu, tehlike kategorisi, fitocoğrafya bölgesi, geofit tipi ve çiçeklenme zamanı ile taksonlara ait doğal yayılış alanlarında çekilen fotoğrafların numaraları da belirtilmiştir (Ek-2). Floristik tabloda taksonların otörleri verildiği için metin içinde tekrar verilmemiştir.



Şekil 1. Araştırma alanı haritası

Çizelge 1. Endemik taksonlar ve tehlike kategorileri

Familya	Taxa	IUCN
Amaryllidaceae	<i>Allium armenum</i>	LC
	<i>Allium brevicaule</i>	LC
	<i>Allium cappadocicum</i>	LC
	<i>Allium gayi</i>	NT
	<i>Allium glumaceum</i>	LC
	<i>Allium karamanoglui</i>	EN
	<i>Allium maraschicum</i>	CR
	<i>Allium sintenisii</i>	NT
	<i>Allium tauricola</i>	LC
	<i>Allium tchihatschewii</i>	LC
<i>Allium wendelboanum</i>	VU	
Araceae	<i>Arum rupicola</i> var. <i>rupicola</i>	NT
Asparagaceae	<i>Bellevalia gracilis</i>	LC
	<i>Bellevalia tauri</i>	LC
	<i>Hyacinthella acutiloba</i>	LC
	<i>Hyacinthella lazulina</i>	EN
	<i>Hyacinthus orientalis</i> subsp. <i>chionophilus</i>	NT
	<i>Muscari aucheri</i>	LC
	<i>Muscari azureum</i>	LC
	<i>Muscari babachii</i>	CR
	<i>Muscari bourgaei</i>	LC
	<i>Muscari coeleste</i>	LC
<i>Muscari discolor</i>	LC	
<i>Muscari massayanum</i>	NT	
<i>Muscari racemosum</i>	VU	
<i>Ornithogalum alpigenum</i>	NT	
Colchicaceae	<i>Colchicum davisii</i>	EN
Iridaceae	<i>Crocus ancyrensis</i>	LC
	<i>Crocus biflorus</i> subsp. <i>isauricus</i>	LC
	<i>Crocus biflorus</i> subsp. <i>pseudonubigena</i>	LC
	<i>Iris sari</i>	LC
<i>Iris schachtii</i>	LC	
Liliaceae	<i>Fritillaria alfredae</i> subsp. <i>glaucoviridis</i>	VU
	<i>Fritillaria aurea</i>	LC
	<i>Fritillaria crassifolia</i> subsp. <i>crassifolia</i>	LC
Orchidaceae	<i>Cephalanthera kotschyana</i>	LC
	<i>Ophrys holoserica</i> subsp. <i>toroslaria</i>	NE
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline cilicica</i>	VU
	<i>Asphodeline peshmeniana</i>	NE
	<i>Asphodeline rigidifolia</i>	NE

### 3. Bulgular

Çalışma sonucuna göre Kahramanmaraş ilinde 10 familyaya ait 34 cins ve 170 monokotil petaloid geofit taksonu belirlenmiştir (Ek-2). Araştırma alanından

tanımlanan geofit taksonların 40 tanesi endemik olup, endemizm oranı % 23.52 olarak belirlenmiştir. Tespit edilen endemik geofit taksonların bulunduğu familyalar ve tehlike kategorileri Çizelge 1’de verilmiştir. Araştırma



alanında en fazla taksonla temsil edilen familyalar sırasıyla; Amaryllidaceae (42), Asparagaceae (37), Orchidaceae (27), Iridaceae (21), Liliaceae (18), Xanthorrhoeaceae (10), Colchicaceae (9), Araceae (4) ve Ixioliriaceae (1)'dir (Çizelge 2).

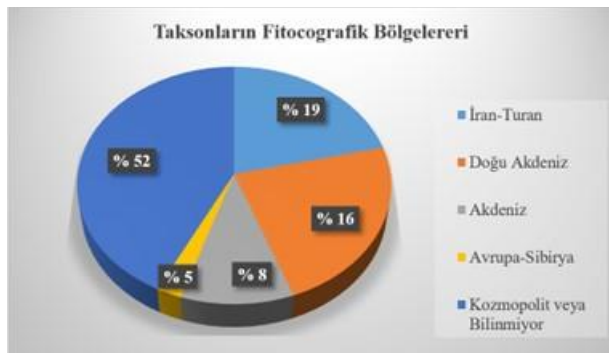
**Çizelge 2.** Çalışma alanında tespit edilen geofit barındıran familyalara ait cins sayıları

Familya Adı	Cins Sayısı
Amaryllidaceae	42
Asparagaceae	37
Orchidaceae	27
Iridaceae	21
Liliaceae	18
Xanthorrhoeaceae	10
Colchicaceae	9
Araceae	4

En fazla takson içeren cinsler; *Allium* (39), *Muscari* (14), *Ornithogalum* (11), *Orchis*, *Gagea*, *Iris*, *Crocus* ve *Colchicum* (9), *Asphodeline* ve *Fritillaria* (8), *Bellevalia*, *Cephalanthera* ve *Dactylorhiza* (4), *Arum*, *Epipactis*, *Gladiolus*, *Hyacinthella*, *Ophrys*, *Scilla* (3), *Eremurus*, *Asphodelus*, *Neotinea*, *Limodorum*, *Himantoglossum*, *Anacamptis*, *Tulipa*, *Ixiolirion*, *Butomus*, *Prospero*, *Biarum*, *Asparagus*, *Sternbergia*, *Narcissus*, *Galanthus* (1)'dur (Şekil 2). Tespit edilen flora içinde 21 adet alttür (subsp.) ve 5 adet varyete (var.) belirlenmiştir (Ek-2). Bulunan taksonların; 39'u Doğu Akdeniz 36'sı İran-Turan, 18'i Akdeniz, 4'ü Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölge elementidir (Şekil 3).



**Şekil 2.** En Fazla Geofit Takson İçeren Cinsler



**Şekil 3.** Geofit Taksonların Fitocoğrafik Bölgelere Göre Dağılımı

Endemik taksonların IUCN tehlike kategorilerine göre durumu; Kritik-CR (2), Tehlikede-EN (3), Duyarlı-VU (4), Tehtide açık-NT (6), En az endişe-LC (22) ve Değerlendirilmemiş-NE (3) şeklindedir (Çizelge 1). Çalışma alanında tespit edilen monokotil petaloid geofitlerde görülen metamorfoza uğramış gövde tipleri; soğan (104), yumru (24), rizom (23) ve korm (19)'dur. Çalışma alanında tespit edilen bazı monokotil petaloid geofit taksonuna ait doğal ortamlarında çektiğimiz fotoğraflar da verilmiş olup fotoğrafların hangi taksona ait olduğu Ek-2 'de yer alan tabloda belirtilmiştir (Ek-1, Şekil 4-5-6).

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Kahramanmaraş'ta bulunan geofit türlerine yönelik ayrıntılı bir çalışma yoktur. Yaptığımız bu çalışma geofit bitki türlerinin en önemli bölümü olan monokotil petaloid geofitlerin bölgedeki varlığı ve taksonomik durumunu ortaya koyma açısından önemlidir. Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofit taksonların tespiti için yaptığımız bu çalışma sonucuna göre; 10 familya ait 34 cins ve 170 takson belirlenmiştir (Ek-2). Bu türlerden 40 tanesi endemik olup endemik oranı % 23.52 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile Türkiye'de geofit bitki türleri hakkında yapılan bazı araştırmalar ve bölgede yapılan floristik çalışmalar kıyaslanmıştır; Türkiye Florası (Davis 1984, Davis 1988, Güner vd. 2000) ve bu çalışmada tespit edilen tür sayısının farklı olmasının nedeni Türkiye Florası'nın yazımı sırasında yeterli örnek ve detaylı arazi çalışmalarının sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 3). Ayrıca bölgede yapılan flora çalışmaları Kahramanmaraş il sınırları içinde lokal bölgelerde yürütülmüştür oysa bu çalışma geofit taksonları tespit etmek amacıyla tüm ili kapsayacak şekilde yürütülmüştür. Eker vd. (2008)'nin Şanlıurfa'da yaptıkları çalışmada 13 familyaya ait 30 cins ve 104 geofit taksonu tespit edilmiş ve bunların 11'inin endemik olduğunu belirtilmiştir. Fırat vd. (2015) yaptıkları çalışmada; Doğu Anadolu bölgesinde 9 geofit familyasına ait 44 cins ve 313 taxon belirlemişlerdir. Avcu vd. (2016) yaptıkları çalışmada; 16 familyaya ait 36 cins ve 54 geofit taksonu (8'i endemik) tespit etmişlerdir. Alhasan ve Akan (2021) yaptıkları çalışmada 11 familya ve 33 cinse ait 146 geofit taksonu belirlemişlerdir. Balos vd. (2023) yaptıkları çalışmada 30 familya ve 64 cinse ait 167 geofit taksonu tespit etmişler, bunların 56'sının endemik olduğunu belirtmişlerdir. Tunceli'de yürütülen çalışma ile 150 tane monokotil petaloit geofit taksonu tespit edilmiştir (Armağan 2018). Araştırma alanında en fazla taksonla temsil edilen familyalar sırasıyla; Amaryllidaceae (42), Asparagaceae (37), Orchidaceae (27), Iridaceae (21), Liliaceae (18), Xanthorrhoeaceae (10), Colchicaceae (9), Araceae (4),

Butomaceae (1) ve Ixioliriaceae (1)'dir. Adıgüzel ve Aytaç (2001)'in yaptığı çalışmaya göre cins bazında en baskın familyalar; Liliaceae, İridaceae ve Araceae'dir. Eker vd. (2008)'nin yaptığı çalışmada en fazla geofit taksonu içeren familyalar; Liliaceae ve İridaceae'dir. Akbaş ve Varol (2017)'ye göre en fazla geofit taksonu içeren familyalar: Orchidaceae, Asparagaceae ve İridaceae'dir. Bozkurt (2021) yaptığı çalışmada Liliaceae, İridaceae ve Orchidaceae familyalarını en fazla geofit taksonu içeren familyalar olarak belirlemiştir. Balos vd. (2023)'nin yaptıkları çalışmada geofit taksonları açısından zengin familyalar sırasıyla: Amaryllidaceae, Asparagaceae, Orchidaceae, İridaceae, Liliaceae ve Araceae'dir. Yaptığımız bu çalışma ile Kahramanmaraş ilinde en fazla geofit taksonu içeren cinsler sırasıyla; *Allium* (39), *Muscari* (14), *Ornithogalum* (11), *Orchis*, *Gagea*, *Iris*, *Crocus* ve *Colchicum* (9), *Asphodeline* ve *Fritillaria* (8), *Bellevalia*, *Cephalanthera* ve *Dactylorhiza* (4), *Arum*, *Epipactis*, *Gladiolus*, *Hyacinthella*, *Ophrys*, *Scilla* (3), *Eremurus*, *Asphodelus*, *Neotinea*, *Limodorum*, *Himantoglossum*, *Anacamptis*, *Tulipa*, *Ixiolirion*, *Butomus*, *Prospero*, *Biarum*, *Asparagus*, *Sternbergia*, *Narcissus*, *Galanthus* (1)'dur (Şekil 2, Ek 2). Eker vd. (2008)'nin bu yöndeki

sıralaması; *Allium*, *Ornithogalum*, *Gagea*, *Bellevalia* ve *Iris* şeklindedir. Demirelma ve Ertuğrul (2016) çalışmalarında *Allium*, *Ornithogalum* ve *Colchicum* cinslerini en fazla geofit taksonu içeren cinsler olarak belirlemişlerdir. Fırat vd. (2015) yaptıkları çalışmada takson sayısına göre geofit cinslerini; *Allium*, *Ornithogalum*, *Orchis*, *Gagea*, *Bellevalia* olarak sıralamışlardır. Dünya üzerindeki geofit taksonların çoğunluğu Akdeniz Havzası kökenlidir (Avcu vd. 2016, Özhatay vd. 2013). Kahramanmaraş ilinde yaptığımız bu çalışma sonucuna göre; Doğu Akdeniz fitocoğrafik bölge elementine ait 39, İran-Turan fitocoğrafik bölge elementine ait 36, Akdeniz fitocoğrafik bölge elementine ait 18, Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölge elementine ait 4 ve coğrafik bölgesi bilinmeyen (kozmpolit) 73 takson belirlenmiştir. Bu tespit Kahramanmaraş ilinin İran-Turan ve Akdeniz fitocoğrafik bölgeleri geçiş kuşağında olması ve sıcak Akdeniz katında da yer almasının doğal bir sonucudur. Armağan (2018) yaptığı çalışmada geofit taksonların fitocoğrafik bölgelere göre durumunu; İran-Turan (74), Akdeniz (15) ve Avrupa-Sibirya (9) olarak belirtmiştir. Balos ve ark. (2023) bu sıralamayı; İran-Turan (84), Doğu Akdeniz (17), Akdeniz (15), Avrupa-Sibirya (2) olarak belirtmişlerdir.

**Çizelge 3.** Mevcut çalışma ile alanda yapılan önceki çalışmalarda yer alan geofit familyaların karşılaştırılması.

Bölgede yapılan çalışmalar	Familyalara ait takson sayısı										
	Amaryllidaceae	Araceae	Asparagaceae	Butomaceae	Colchicaceae	Iridaceae	Ixioliriaceae	Liliaceae	Orchidaceae	Xanthorrhoeaceae	Toplam
Türkiye Florası (Davis 1984, Davis 1988, Güner vd. 2000)	17	5	10		3	13		8	14	4	74
Duman (1990)	13	3	14	-	4	6	1	10	8	1	60
Duman ve Aytaç (1994)	15	3	16	-	4	12	1	11	1	5	78
Çenet (1998)	6	-	7	-	-	1	1	3	1	2	21
Yıldız (2001)	15	3	12	1	3	9	1	7	9	3	63
Tatlı vd. (2002)	3	2	5	-	1	2	-	1	-	2	16
Varol (2003)	8	-	7	-	2	2	-	4	14	-	37
Varol ve Tatlı (2003)	10	-	12	-	1	-	-	6	11	2	42
İlçim vd. (2008)	6	2	8	-	1	3	-	1	2	-	23
Ertuğrul ve Aytaç (2023)	13	2	13	-	3	15	1	11	3	3	64
Bu çalışma	42	4	37	1	9	21	1	18	27	10	170

Bu araştırma sonucuna göre Kahramanmaraş'ta tespit edilen endemik geofit taksonların tehlike kategorileri; Kritik-CR (2), Tehlikede-EN (3), Duyarlı-VU (4), Tehtide açık-NT (6), En az endişe-LC (22) ve Değerlendirilmemiş-NE (3) şeklindedir (Çizelge 1). Topal vd. (2022) Mersin ili geofitleri üzerine yaptıkları araştırmada endemik türlerin tehlike kategorilerini; CR (1), EN (6), VU (8), NT (16) ve LC (15) şeklinde belirlemişlerdir. Alanda tespit edilen; *Allium maraschicum* ve *Muscari babachii* (CR); *Allium karamanoglui*, *Colchicum davisii* ve *Hyacinthella lazulina*

(EN), *Allium wendelboanum*, *Fritillaria alfredae* subsp. *glaucoviridis*, *Muscari racemosum* ve *Asphodeline cilicica* (VU) kategorilerinde yer almaktadır. *Allium maraschicum*, *A. glumaceum* ve *Asphodeline peshmeniana* tip lokalitesi Kahramanmaraş olan türlerdir. Çalışma alanında tespit edilen monokotil petaloid geofitlerde görülen metamorfoza uğramış gövde tipleri; soğan (% 61.17), yumru (% 14.11), rizom (% 13.52) ve korm (% 11.17) olarak tespit edilmiştir. Şanlıurfa'da yapılan bir çalışmada geofitlere ait gövde tipleri; soğan (% 57.69), yumru (%

21.15), korm (% 17.31) ve rizom (% 3.85) olarak bildirilmiştir (Eker vd. 2008). Araştırma alanı, Akdeniz iklimi etkisinde olması nedeniyle mevsimsel olarak kurak geçen süre uzundur. Bu nedenle tespit edilen geofit türler büyük oranda ilkbaharda çıkış yaparak çiçek açar daha az oranda ise sonbaharda çiçek açar ve vejetasyon süresini tamamlar.

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye’de de artış gösteren biyokaçakçılık faaliyetleri geofit bitki türlerinin doğal habitatlarını ve nesillerinin devamlılığını ciddi anlamda olumsuz etkilemektedir. Biyoçeşitliliğin önemli bir parçası olan endemik türlere yönelik yürütülen “Koruma Biyolojisi Çalışmaları”, “Tür Eylem Planları” ve yapılan yasal düzenlemeler farkındalığı artırmış ve türlerin devamlılığı açısından önemli katkılar sağlamıştır. Alınan bu önlem ve yapılan çalışmalar türlerin doğal habitatı çevresindeki halk başta olmak üzere açık kaynak olarak yayınlanarak daha fazla insanın bu konuda bilgilenmesi sağlanmaktadır. Geofit bitki türleri; ilaç, kozmetik, gıda, boya, peyzaj gibi etnobotanik yönleri olması nedeniyle, yapılan yasal düzenlemeler genellikle bu türlerin doğadan sökülmesi, toplanması ile ilgilidir. Bunun yanı sıra bu türlerin üretimine yönelik mevcut yasal mevzuatın uygulanabilirliğinin artırılması bu türlerin korunmasını ve popülasyonlarının artmasını sağlayacaktır. Her bölgeye özgü önemli bitki türlerine ait bilgilerin yöre halkıyla paylaşılması, uygun yerlere bilgilendirme levhaları koyulması, sosyal medyanın bu yönde yerel yönetimlerce daha aktif kullanılması ve bu çalışmalara sivil toplum kuruluşlarının daha aktif olarak dahil edilmesi çok yararlı ve etkin olacaktır.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Arazi çalışmaları, bitki teşhisleri ve makale yazımı

Yazar 2: Bitki teşhisleri ve makale yazımı

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği/ Data Availability

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

- Adıgüzel, N., and Aytaç, Z., 2001. Flora of Ceylanpınar state farm (Şanlıurfa-Turkey). *Flora Mediterranea*, **11**, 333-361.
- Akbaş, K. ve Varol, Ö., 2017. Bozburun Yarımadası'nın Geofitleri. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **7**, 73-81.  
<https://doi.org/10.21597/jist.2017.131>.

- Akman, Y., 2011. İklim ve Biyoiklim (Biyoiklim metodları ve Türkiye iklimleri). Palme Yayınları, Ankara.
- Aksu, E., Eren, K., Kaya, E., 2002. İhracatı yapılan doğal çiçek soğanları. Atatürk Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, Yayın no: 84, Yalova, 1-39.
- Alhasan, N., ve Akan, H., 2021. Harran Üniversitesi Herbaryumu (HARRAN)'ndaki Geofit Koleksiyonu. *Turkish Journal of Bioscience and Collections*, **5**, 22-82.  
<https://doi.org/10.26650/tjbc.2021717711>.
- Altan, T., 1985. Ticari önemi olan bazı doğal geofitlerin ülkemizdeki potansiyeli, bunlardan yararlanma biçimi ve dış satım sorunları. Türkiye’de Sertifikalı ve Kontrollü Tohumluk Üretim ve Dağıtım Sorunları Sempozyumu. İzmir, Türkiye, 623-630.
- Armağan, M., 2018. Petaloid Monocotyledonous Flora of Tunceli Province (Turkey). *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **46**, 199-219.  
<https://doi.org/10.15671/HJBC.2018.229>
- Avcu, C., Selvi, S. ve Satıl, F., 2016. Katran Dağı (Bayramiç/Çanakkale) ve çevresinde yayılış gösteren geofit bitkiler ve ekolojik özellikleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**, 9-16.  
<https://doi.org/10.21597/jist.2016321834>
- Balos, M.M., Akan, H., Çeçen, C., 2023. Mardin (Türkiye) İli Geofit Florası. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **10**, 179-213.  
<https://doi.org/10.35163/bagbahce.1246251>
- Bozkurt, S.G., 2021. Sivas İlinde Doğal Olarak Yetişen Bazı Geofitlerin Peyzaj Mimarlığında Kullanım Olanaklarının İncelenmesi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **52**, 300- 313.  
<https://doi.org/10.17097/ataunizfd.945878>
- Çeneli, İ. ve Selvi, S., 2019. Balaban Dağı (Balıkesir/Dursunbey, Türkiye) ve çevresinde yayılış gösteren geofit bitkiler ve ekolojik özellikleri. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **6**, 41-55.  
<https://doi.org/10.35163/bagbahce.616970>
- Çenet, M., 1998. İmalı Deresi Civarının (Türkoğlu-K.Maraş) Floristik Yönden Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 96.
- Çimen, A.Ö., 2020. Asphodelus L. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul.  
<https://doi.org/10.30796/ANGV.2020.6>
- Davis, P.H., 1971. Distribution Patterns in Anatolia With Particular Reference to Endemism. In: Davis, P.H.,Harper, P.C., Hedge, I.C. (edlr.). Plant Life of South West Asia, Edinburgh University Press, Edinburgh, 15-27.
- Davis, P.H., 1984. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Volume: 8, Scotland: Edinburgh University Press, 632.

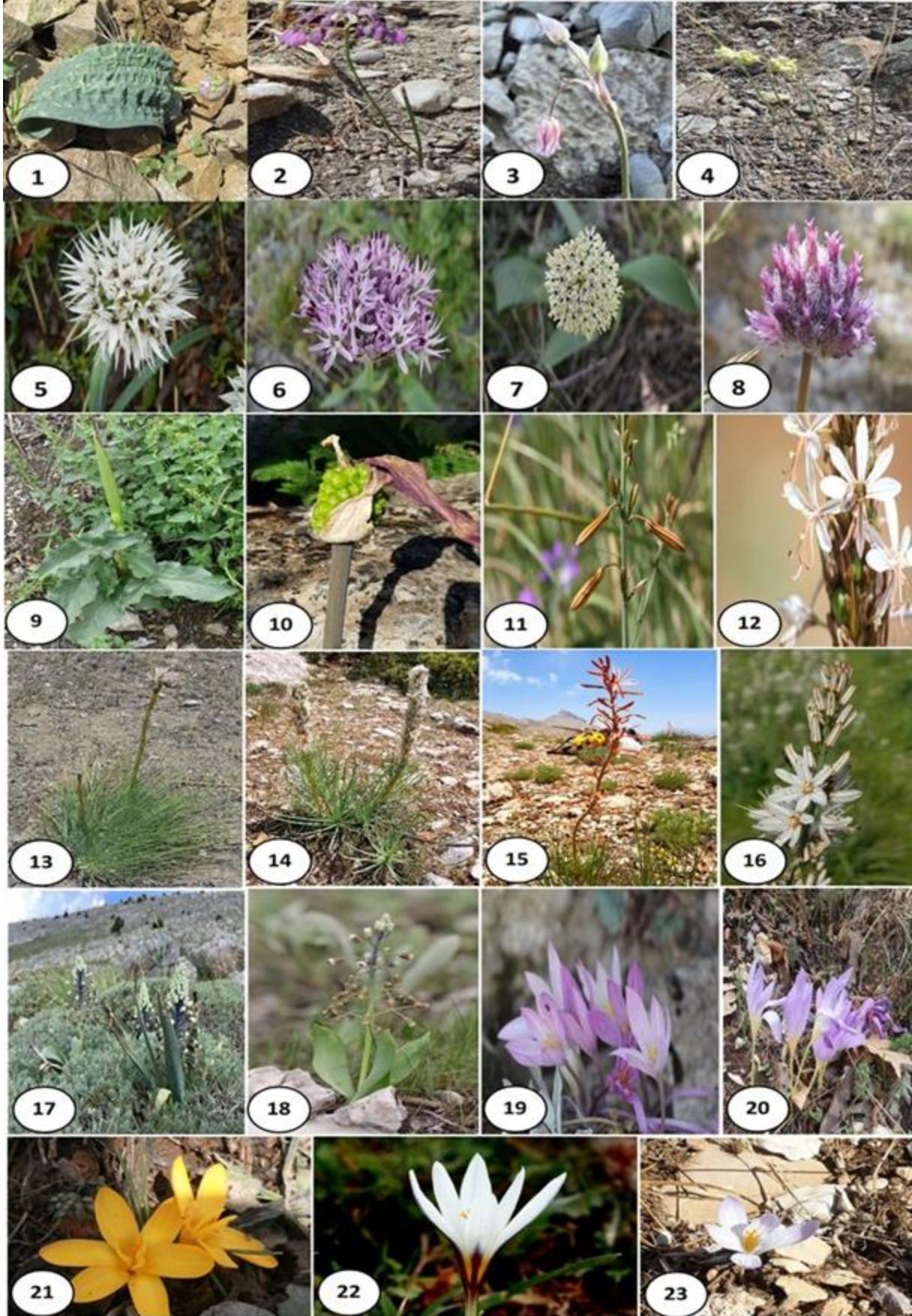
- Davis, P.H., Mill R.R. and Tan, K., 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, 10, Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Davis, P.H. and Hedge, I.C., 1975. The flora of Turkey: Past, present and future. *Candollea*, **30**, 331-351.
- Demirelma, H. and Ertuğrul, K., 2016. The geophytes of the region between Derebucak (Konya/Turkey) Ibradı and Cevizli (Antalya/Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, **9**, 52-57.
- Dinsmore, J.E., 1932. Flora of Syria, Palestine, and Sinai. American Univ. Beirut Press. Beirut. 230-233.
- Duman, H. 1990. Engizek Dağı (Kahramanmaraş) vejetasyonu. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 153.
- Duman, H. and Aytaç, Z., 1994. New Floristic Records for the Grid Squares B6 and C6. *Turkish Journal of Botany*, **19**, 615-621.
- Duman, H., 2021. Sternbergia Waldst. & Kit. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul. eISBN: 978-605-70199-2-9; <https://doi.org/10.30796/ANGV.2021.8>
- Eker, İ., 2020. Eremurus M.Bieb. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul. eISBN: 978-975-01176-9-5; <https://doi.org/10.30796/ANGV.2020.9>.
- Eker, İ., 2022. Muscari Mill. / Müşkürüm, Muscarimia Kostel. ex Losinsk. / Miskürüm, Leopoldia Parl. / Morbaş. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul. <https://doi.org/10.30796/ANGV.2022.15>.
- Eker, İ., Koyuncu, M. and Akan, H., 2008. The geophytic flora of Şanlıurfa province, Turkey. *Turkish Journal of Botany*, **32**, 367-380.
- Ekim, T., Koyuncu, M., Güner, A., Erik, S., Yıldız, B. ve Vural, M., 1991. Türkiye'nin ekonomik değer taşıyan geofitleri üzerinde taksonomik ve ekolojik araştırmalar. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü, İşletme ve Pazarlama Daire Başkanlığı, OEM Eğitim Dairesi Başkanlığı Yayın ve Tanıtma Şube Müdürlüğü Matbaası, Ankara, 1-65.
- Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., Adıgüzel N., 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Eğrelti ve Tohumlu Bitkiler). Türkiye Tabiatını Koruma Derneği-Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Ankara, 246.
- Ertuğrul, T. ve Aytaç, Z., 2023. Delihöbek Dağı florası (Göksun, Kahramanmaraş). *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **10**, 45-98. <https://doi.org/10.35163/bagbahce.1263401>
- Fırat, M., Karavelioğulları, F. A. ve Aziret, A., 2015. Doğu Anadolu'nun (Türkiye) geofitleri. *Manas Journal of Agriculture Veterinary and Life Sciences*, **5**, 38-53.
- Güner A., Özhatay N., Ekim T. ve Başer K.H.C., 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. XI, Supplement – II". Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M. ve Babaç, M.T., (edlr). 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul, 1-933.
- Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I. ve Çimen, A.Ö. (edlr.), 2018. Resimli Türkiye Florası 2. ANG Vakfı NGBB Yayını, İstanbul, 1055.
- Güner, A., 2021. Iris L.. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul. eISBN: 978-605-70199-3-6. <https://doi.org/10.30796/ANGV.2021.9>
- İlçim, A., Kocabaş, Y.Z. ve Başaran, H., 2008. Şekeroba Çevresinin (Kahramanmaraş) Floristik Yönden İncelenmesi. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, **11**, 13-22.
- Kamenetsky, R., 2013. Biodiversity of Geophytes: Phytogeography, morphology, and survival strategies. In R. Kamenetsky & H. Okubo (Eds.), Ornamental geophytes: From basic science to sustainable production, Taylor & Francis Group LLC, 77-121.
- Karabulut, M. ve Coşun, F., 2009. Kahramanmaraş İlinde Yağışların Trend Analizi. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, **7**, 65-83. [https://doi.org/10.1501/Cogbil\\_0000000095](https://doi.org/10.1501/Cogbil_0000000095)
- Karagöz, A., Zencirci, N., Tan, A., Taşkın, T., Köksel, H., Sürek, M., Toker, C. ve Özbek, K., 2010. *Bitki Genetik Kaynaklarının Korunması ve Kullanımı*. Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, Bildiri Kitabı. Ankara-Türkiye, 155-177.
- Kılıçaslan, N., Dönmez, Ş., 2016. Göller bölgesinde doğal olarak yetişen soğanlı bitkilerin peyzaj mimarlığında kullanımı. *Türkiye Ormanlık Dergisi*, **17**, 73-82. <http://doi.org/10.18182/tjf.36974>
- Kocabaş, Y.Z., Topal, F. ve Sarı, A., 2020. Kahramanmaraş florası sucul bitkileri. *Doğanın Sesi*, **3**, 3-12.
- Kocabaş, Y.Z., Güler, D. ve Yüksek, F., 2022. Kahramanmaraş İli Orchidaceae Familyası Türleri Hakkında Bir Ön Çalışma. *Doğanın Sesi*, **9**, 34-49.

- Komarov, V. L., 1945. Flora of the USSR. Published for The Smithsonian Institution.11, 282-283.
- Menemen, Y., 2020. Ixioliriaceae. Şu eserde: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I., Çimen, A.Ö. ve Şen, F. (edlr.). Resimli Türkiye Florası veb sürümü. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, İstanbul. eISBN: 978-605-70199-1-2.  
<https://doi.org/10.30796/ANGV.2020.10>
- Nemutlu, E. F. ve Çanga, Ç. A., 2021. Bazı geofitlerin peyzaj mimarlığı tasarımlarında kullanım olanakları. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **35**, 377-387.
- Özhatay, N., Koçyiğit, M., Yüzbaşıoğlu, S., and Gürdal, B., 2013. Mediterranean flora and its conservation in Turkey: with special reference to monocot geophytes. *Flora Mediterranea*, **23**, 195–208.  
<http://doi.org/10.7320/FIMedit23.195>
- Özhatay, N., Kültür, Ş. and Gürdal, B., 2022. Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey X. *İstanbul Journal of Pharmacy*, **52**, 226-249.  
<http://doi.org/10.26650/IstanbulJPharm.2022.1096223>.
- Post, G.E., 1932. Flora of Syria, Palestine and Sinai (2nd ed. revised by J. E. Dinsmore). American Press, Beirut, 247-248.
- Raunkiaer, C., 1934. The life forms of plants and statistical plant geography; being the collected papers of C Raunkiaer. Oxford: Clarendon Press, 1-621.
- Rechinger, K.H., 1990. Fritillaria L.-In: Rechinger, K. H. (eds), Flora Iranica. Akademische Druck-und Verlagsanstalt, Graz, 61–76.
- Sargın, S. A., Selvi, S. and Akçiçek, E. 2013. Investigations of ethnobotanical aspect of some geophytes growing in Alaşehir (Manisa) and surrounding area. *Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology*, **29**, 170-178.
- Sefalı, A., 2022. Bayburt'un monokotiledon petaloid geofitleri. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, **9**, 14-33.  
<https://doi.org/10.35163/bagbahce.1076965>
- Tatlı, A., Akan, H. Tel, A. Z., and Kara, C., 2002. The Flora of upper Ceyhan valley Kahramanmaraş. *Turkish Journal of Botany*, **26**, 259-275.
- Tekşen, M., 2018. Fritillaria L.- In: Güner, A., Kandemir, A., Menemen, Y., Yıldırım, H., Aslan, S., Ekşi, G., Güner, I. and Çimen, A. Ö. (eds), Resimli Türkiye Florası 2. ANG Vakfı Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi Yayınları, 800–876.
- Topal, A., Palabaş Uzun, S. ve Uzun, A., 2022. Mersin ili geofit bitki zenginliği. *Turkish Journal of Forest Science*, **6**, 229-254.  
<https://doi.org/10.32328/turkjforsci.1080329>
- Townsend, C.C, Guest, E., 1974. Flora of Iraq. Volume three, Published by the Ministry of Agriculture and Agrarian Reform of the Republic of Iraq.
- Tutin T.G., Heywood V.H., 1964. Flora Europaea. Vol. I and II, Cambridge University Press, Cambridge
- Varol, Ö. and Tatlı, A., 2001. Vegetation of Çimen Mountain. *Turkish Journal of Botany*, **25**, 335-358.
- Varol, Ö., 2003. Başkonuş Dağı (Kahramanmaraş) Florası. *Turkish Journal of Botany*, **27**, 117-139.
- Yıldız, B., 2001. Floristical characteristics of Berit Dağı (Kahramanmaraş). *Turkish Journal of Botany*, **25**, 63-102.
- Zencirkıran, M., 2002. Geofitler. Uludağ Rotary Derneği Yayınları, No: 1, Bursa, 1-105.

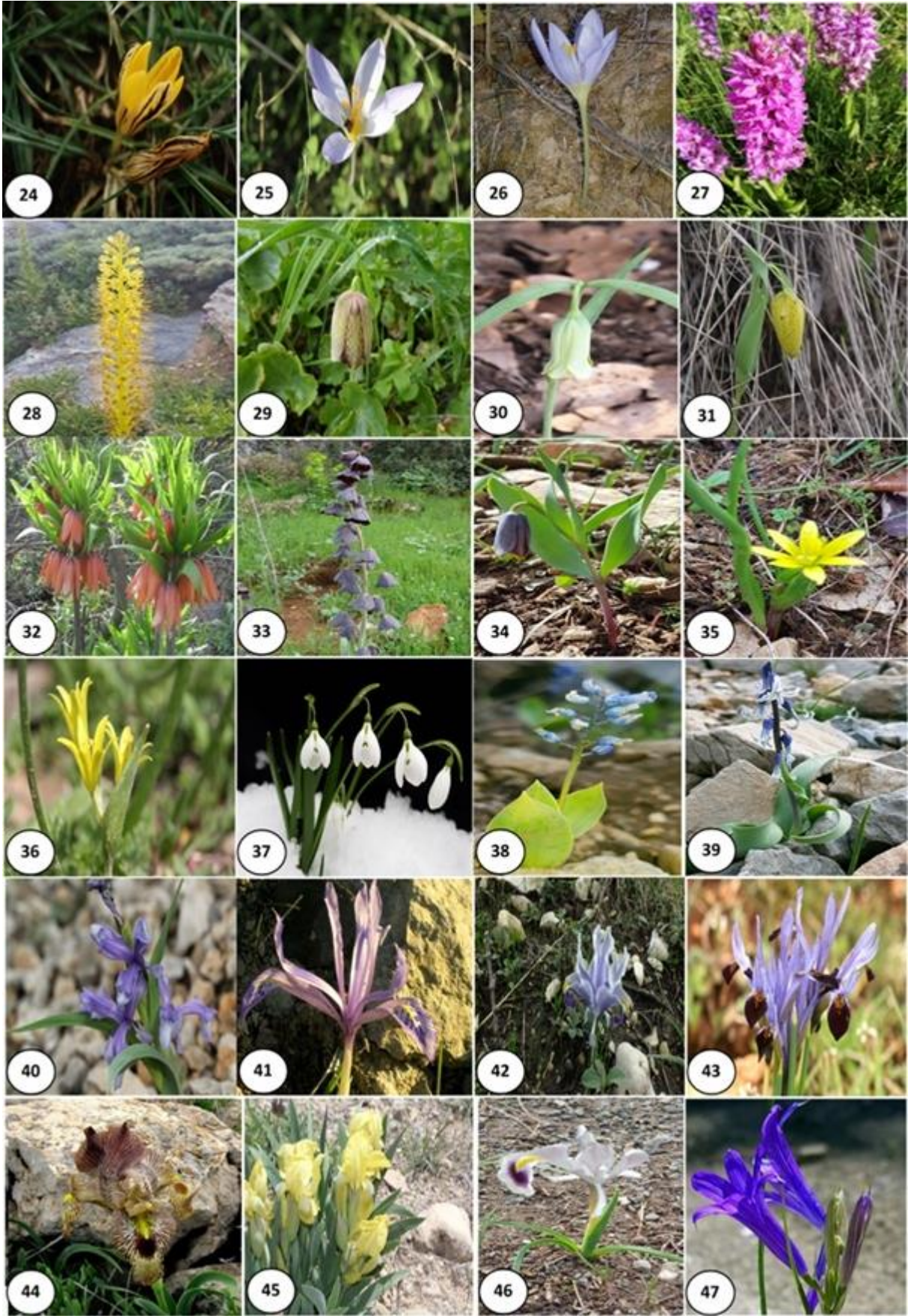
#### İnternet kaynakları

- 1- <http://www.kahramanmaras.gov.tr/tarihce1> , (20.03.2024).
- 2- <http://www.ipni.org>, (20.02.2024).
- 3- <http://www.iucn.org>, (12.02.2024).

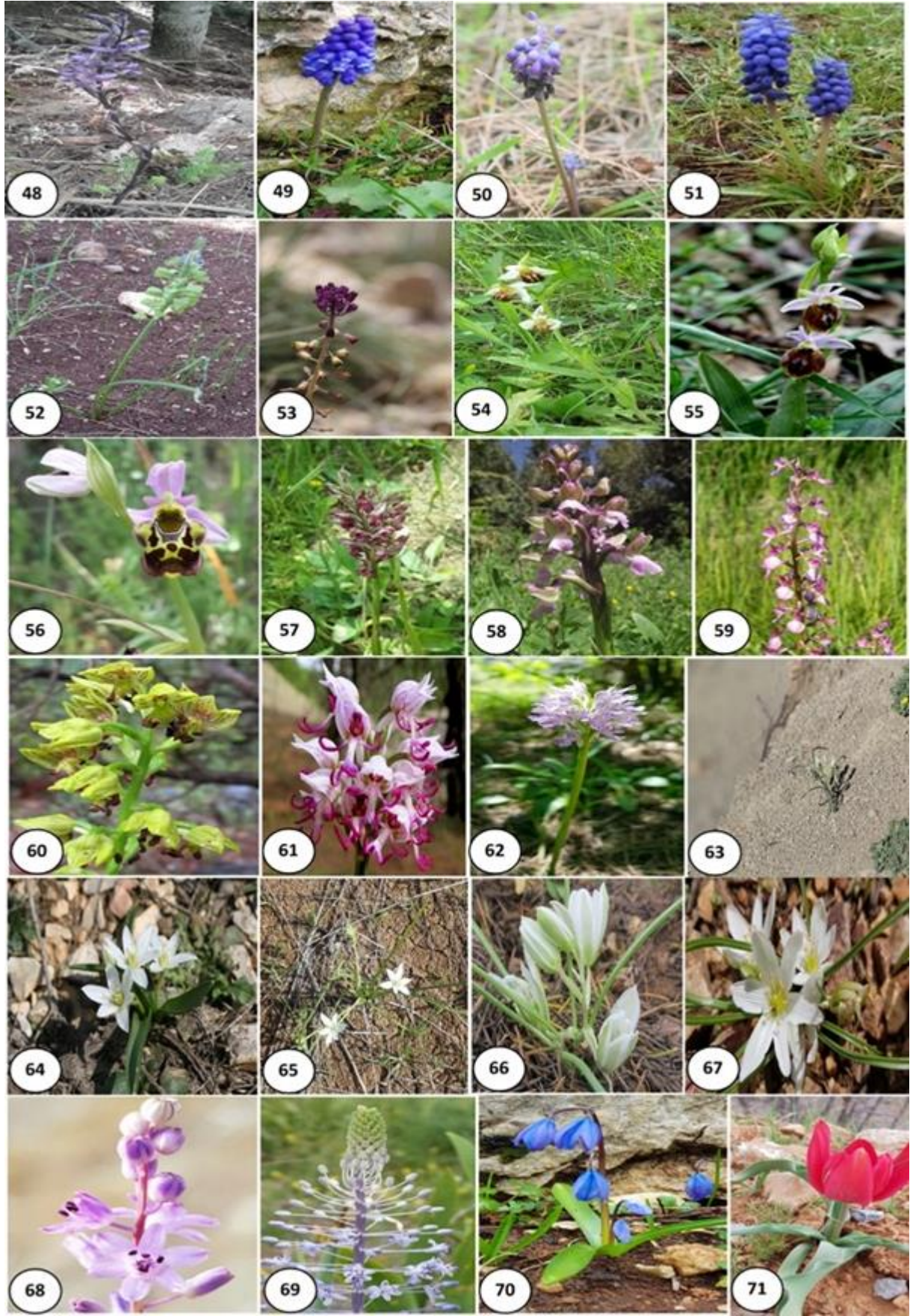
**Ekler:** Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren bazı monokotil petaloid geofit fotoğrafları



**Şekil 4.** Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofitlere ait yazarlar tarafından çekilmiş fotoğraflar (Takson isimleri Ek -2'de verilmiştir).



Şekil 5. Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofitlere ait yazarlar tarafından çekilmiş orjinal fotoğraflar (Takson isimleri Ek -2'de verilmiştir).



Şekil 6. Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofitlere ait yazarlar tarafından çekilmiş orjinal fotoğraflar (Takson isimleri Ek -2'de verilmiştir).



Ek 2: Kahramanmaraş ilinde yayılış gösteren monokotil petaloid geofitlere ait floristik liste

Familiya	Taxa	Türkçe İsim	Endemizm/ Tehlike Kategorisi	Fitocoğrafik Bölge	Geofit Tipi	Çiçeklenme (Ay)	Arazi (A)/ Literatür (L)	Şekil-Fotoğraf Numarası
Amaryllidaceae	<i>Allium affine</i> Ledeb.	yabani soğan		İr.Tur.	soğan	6-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium akaka</i> S.G.Gmel. ex Schult. & Schult.f.	yer soğanı		İr.Tur.	soğan	5-7	A	4-1
Amaryllidaceae	<i>Allium ampeloprasum</i> L.	pirasa		Akd.	soğan	5-7	A/L	
Amaryllidaceae	<i>Allium armenium</i> Boiss. & Kotschy	pembesırım	E/LC	İr.Tur.	soğan	5-8	A/L	4-2
Amaryllidaceae	<i>Allium asclepiadeum</i> Bormm.	koç soğanı		İr.Tur.	soğan	5-6	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium atroviolaceum</i> Boiss.	liffi köremen			soğan	5-7	A/L	
Amaryllidaceae	<i>Allium bassitense</i> J.Thiébaud	kirli soğan		D.Akd.	soğan	7-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium brevicaule</i> Boiss. & Balansa	bodur soğan	E/LC	İr.Tur.	soğan	4-9	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium callidictyon</i> C.A.Mey. ex Kunth	kaya soğanı		İr.Tur.	soğan	6-8	A/L	4-3
Amaryllidaceae	<i>Allium calyptratum</i> Boiss.	takkeli soğan		D.Akd.	soğan	5-7	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium cappadocicum</i> Boiss.	peri köremeni	E/LC	İr.Tur.	soğan	6-7	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium cardiostemon</i> Fisch. & C.A.Mey.	yamaç köremeni		İr.Tur.	soğan	5-7	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium cassium</i> Boiss	keldağak soğanı			soğan	6-7	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium cepa</i> L.	soğan			soğan	6-8	A/L	
Amaryllidaceae	<i>Allium chloranthum</i> Boiss.	salıkım soğan		D.Akd.	soğan	6-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium decipiens</i> Fisch. ex Schult. & Schult.f.	gelin soğanı			soğan	5-6	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium flavum</i> subsp. <i>tauricum</i> (Besser ex Rchb.) Stearn	toros sarısı			soğan	5-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium frigidum</i> Boiss. & Heldr.	sarıncüce		D.Akd.	soğan	8-9	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium gayi</i> Boiss.	küçük soğan	E/NT	D.Akd.	soğan	4-5	A/L	
Amaryllidaceae	<i>Allium glumaceum</i> Boiss. & Hausskn.	yırtık soğan	E/LC	İr.Tur.	soğan	8-9	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium guttatum</i> Stev.	benli soğan			soğan	7-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium guttatum</i> subsp. <i>sardoum</i> (Morris) Stearn	solgun soğan		Akd.	soğan	7-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium hirtovaginum</i> Candargy	tüylü soğan		D.Akd.	soğan	6-7	A/L	4-4
Amaryllidaceae	<i>Allium karamanoglu</i> Koyuncu & Kollmann	paşa soğanı	E/EN	D.Akd.	soğan	4-5	A	4-5
Amaryllidaceae	<i>Allium kharputense</i> Freyn & Sint.	harput soğanı		İr.Tur.	soğan	5-6	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium lycanicum</i> Siehe ex Hayek	konya soğanı			soğan	5-6	A	4-6
Amaryllidaceae	<i>Allium maraschicum</i> M.Kocyigit & Özhatay	maraş soğanı	E/CR		soğan	6-7	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium neapolitanum</i> Cyr.	sarmısakçiçeği		Akd.	soğan	3-5	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium orientale</i> Boiss.	doğu soğanı		D.Akd.	soğan	4-6	A	4-7
Amaryllidaceae	<i>Allium pallens</i> L.	nur soğanı			soğan	5-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium paniculatum</i> L.	sürüsalkım			soğan	6-8	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium paniculatum</i> subsp. <i>fussum</i> (Waldst. & Kit.) Arc.	mor sürüsalkım		D.Akd.	soğan	7-9	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium scorodoprasum</i> subsp. <i>rotundum</i> (L.) Stearn	deli pırasa			soğan	5-6	L	
Amaryllidaceae	<i>Allium sintenisii</i> Freyn	dikenli köremen	E/NT	İr.Tur.	soğan	6-7	A	4-8
Amaryllidaceae	<i>Allium tauricola</i> Boiss.	toros soğanı	E/LC	İr.Tur.	soğan	8-9	L	

Amariyllidaceae	<i>Allium tchihatschewii</i> Boiss.	saklı soğan	E/LC	İr. Tur.	soğan	6-9	A/L
Amariyllidaceae	<i>Allium trachycoleum</i> Wendelbo	boz samisak		İr. Tur.	soğan	6-7	L
Amariyllidaceae	<i>Allium vineale</i> L.	sirmo			soğan	6-8	L
Amariyllidaceae	<i>Allium wendelboanum</i> Kollmann	kuş soğanı	E/VU	İr. Tur.	soğan	6-7	L
Amariyllidaceae	<i>Galanthus fosteri</i> Baker	boynueğrice			soğan	2-4	A/L
Amariyllidaceae	<i>Narcissus tazetta</i> L.	nergis			soğan	5-11	A/L
Amariyllidaceae	<i>Sternbergia clusiana</i> Ker Gawl. ex Spreng.	vargetgülü		İr. Tur.	soğan	10-11	A/L
Araceae	<i>Arum dioscoridis</i> var. <i>dioscoridis</i> Sm.	tirşikpancan		D. Akd.	yumru	3-5	A/L
Araceae	<i>Arum elongatum</i> Steven	ylanücüğü			yumru	5-7	A/L
Araceae	<i>Arum rupicola</i> var. <i>rupicola</i> Boiss.	dağsorsalı	E/NT	İr. Tur.	yumru	3-4	A/L
Araceae	<i>Biarum carduchorum</i> (Schott) Engl.	kardi			yumru	8-9	L
Asparagaceae	<i>Asparagus palaestinus</i> Baker	tülüzümü		D. Akd.	rizom	5-8	L
Asparagaceae	<i>Bellevalia gracilis</i> Feinbrun	aktepeli	E/LC	İr. Tur.	soğan	5-6	A/L
Asparagaceae	<i>Bellevalia longipes</i> Post	saçaksümbül		İr. Tur.	soğan	4-5	L
Asparagaceae	<i>Bellevalia speciosa</i> Woronow ex Grossh.	saplısümbül			soğan	4-6	A
Asparagaceae	<i>Bellevalia tauri</i> Feinbrun	güneysümbülü	E/LC	Akd.	soğan	4-5	L
Asparagaceae	<i>Hyacinthella acutiloba</i> K. Perss. & Wendelbo	sivrisümbül	E/LC	İr. Tur.	soğan	4-5	A/L
Asparagaceae	<i>Hyacinthella lazulina</i> K. Perss. & Jim. Perss.	gök sümbül	E/EN	D. Akd.	soğan	3-4	A
Asparagaceae	<i>Hyacinthus orientalis</i> subsp. <i>chionophilus</i> Wendelbo	kopça	E/NT	İr. Tur.	soğan	5-6	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari armeniacum</i> Leichtlin ex Baker	gavurbaşı			soğan	3-5	L
Asparagaceae	<i>Muscari aucheri</i> (Boiss.) Baker	gök müşkürüm	E/LC		soğan	4-6	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari azureum</i> Fenzl	keşişbaşı	E/LC		soğan	3-5	L
Asparagaceae	<i>Muscari babachii</i> Eker & Koyuncu	tekinsümbülü	E/CR	D. Akd.	soğan	5-7	L
Asparagaceae	<i>Muscari bourgaei</i> Baker	top müşkürüm	E/LC	Akd.	soğan	5-7	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari coeleste</i> Famin	kediboncuğu	E/LC	İr. Tur.	soğan	4-5	L
Asparagaceae	<i>Muscari comosum</i> (L.) Mill.	morbaş		Akd.	soğan	3-5	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari discolor</i> Boiss. & Hausskn. ex Boiss.	alaca müşkürüm	E/LC	İr. Tur.	soğan	3-4	L
Asparagaceae	<i>Muscari inconstriatum</i> Rech.f.	ince müşkürüm		İr. Tur.	soğan	3-4	A
Asparagaceae	<i>Muscari massayanum</i> C. Grunert	şah müşkürüm	E/NT	İr. Tur.	soğan	5-6	L
Asparagaceae	<i>Muscari racemosum</i> Mill.	müşkürüm	E/VU	D. Akd.	soğan	5-6	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari neglectum</i> Guss. ex Ten.	arapüzümü			soğan	3-5	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari tenuiflorum</i> Tausch	püsküllübaş			soğan	4-7	A/L
Asparagaceae	<i>Muscari weissii</i> Freyn	pembesümbül		D. Akd.	soğan	4-5	A
Asparagaceae	<i>Ornithogalum alpigenum</i> Stapf	akyıldız	E/NT	D. Akd.	soğan	4-7	A/L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum arcuatum</i> Steven	kurtkirişi		İr. Tur.	soğan	6-8	L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum narbonense</i> L.	akbaldır		Akd.	soğan	5-6	A/L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum oligophyllum</i> E. D. Clarke	kurtsoğanı			soğan	4-7	A/L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum orthophyllum</i> Ten.	bayıryıldızı			soğan	4-7	A/L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum montanum</i> Cirillo	dağ akyıldızı		D. Akd.	soğan	3-5	L
Asparagaceae	<i>Ornithogalum pyrenaicum</i> L.	eşeksusamı			soğan	5-6	L

Asparagaceae	<i>Ornithogalum sigmoideum</i> Freyn & Sint.	sakarca				soğan	4-6	A/L	6-66
Asparagaceae	<i>Ornithogalum sphaerocarpum</i> A.Kern.	salkımsakarca				soğan	4-7	L	
Asparagaceae	<i>Ornithogalum neurostegium</i> Boiss.	sahrayıldızı				soğan	4-6	L	
Asparagaceae	<i>Ornithogalum wiedemannii</i> Boiss.	enginyıldızı				soğan	4-7	A/L	6-67
Asparagaceae	<i>Prospero autumnale</i> (L.) Speta	güz sümbülü			Akd.	soğan	7-11	A/L	6-68
Asparagaceae	<i>Scilla bifolia</i> L.	ormansümbülü			Akd.	soğan	4-6	A/L	
Asparagaceae	<i>Scilla hyacinthoides</i> L.	dağsoğanı			Akd.	soğan	4-5	A	6-69
Asparagaceae	<i>Scilla siberica</i> subsp. <i>armena</i> (Grossh.) Mordak	camışkiran			İr.Tur.	soğan	3-5	A/L	6-70
Butomaceae	<i>Butomus umbellatus</i> L.	batakılıkgülü			Avr.- Sib.	rizom	5-9	A/L	
Colchicaceae	<i>Colchicum cilicicum</i> (Boiss.) Dammer	ayığıdemi			D.Akd.	korm	9-10	A	4-19
Colchicaceae	<i>Colchicum davisii</i> C.D.Brickell	ağuçğıdemi		E/ EN	D.Akd.	korm	8-10	A/L	4-20
Colchicaceae	<i>Colchicum decaisnei</i> Boiss.	göçkovan			D.Akd.	korm	9-11	L	
Colchicaceae	<i>Colchicum kotschyi</i> Boiss.	acığıdem			D.Akd.	korm	8-11	L	
Colchicaceae	<i>Colchicum lingulatum</i> Boiss. & Spruner	kalkgıt				korm	9-10	A/L	
Colchicaceae	<i>Colchicum polyphyllum</i> Boiss. & Heldr.	likoser			D.Akd.	korm	10-11	L	
Colchicaceae	<i>Colchicum serpentinum</i> Woronow ex Mlscz.	domuzçğıdemi			İr.Tur.	korm	4-12	A/L	
Colchicaceae	<i>Colchicum stevenii</i> Kunth	yali mahrutu			D.Akd.	korm	8-12	L	
Colchicaceae	<i>Colchicum szovitsii</i> Fisch. & C.A.Mey.	katır çğıdemi				korm	2-5	L	
Iridaceae	<i>Crocus ancyrensis</i> (Herb.) Maw	Ankara çğıdemi		E/ LC	İr.Tur.	korm	2-4	A	4-21
Iridaceae	<i>Crocus biflorus</i> subsp. <i>tauri</i> (Maw) B. Mathew	berfan			İr.Tur.	korm	2-6	L	
Iridaceae	<i>Crocus biflorus</i> subsp. <i>isauricus</i> B. Mathew	ibradi çğıdemi		E/ LC	D.Akd.	korm	2-6	L	
Iridaceae	<i>Crocus biflorus</i> subsp. <i>pseudonubigena</i> B.Mathew	siirt çğıdemi		E/ LC	İr.Tur.	korm	2-6	A	4-22
Iridaceae	<i>Crocus cancellatus</i> subsp. <i>damascenus</i> B. Mathew	pivok			İr.Tur.	korm	9-11	A/L	4-23
Iridaceae	<i>Crocus chrysanthus</i> (Herb.) Herb.	sarı çğıdem				korm	2-4	A/L	5-24
Iridaceae	<i>Crocus graveolens</i> Boiss. & Reut.	yel çğıdemi			D.Akd.	korm	2-4	L	
Iridaceae	<i>Crocus kotschyanus</i> subsp. <i>kotschyanus</i> K.Koch	gezgin çğıdem				korm	8-10	A/L	5-25
Iridaceae	<i>Crocus pallasi</i> subsp. <i>turcicus</i> B. Mathew	çıtvan				korm	9-11	A/L	5-26
Iridaceae	<i>Gladiolus atroviolaceus</i> Boiss.	kıraçsüseni			İr.Tur.	korm	3-6	L	
Iridaceae	<i>Gladiolus italicus</i> Mill.	kılıçotu				korm	2-6	L	
Iridaceae	<i>Gladiolus kotschyanus</i> Boiss.	çayır kılıçotu			İr.Tur.	korm	4-8	L	
Iridaceae	<i>Iris aucheri</i> (Baker) Sealy	kaya navruzu			İr.Tur.	soğan	2-4	A	5-40
Iridaceae	<i>Iris histrio</i> Rchb. f.	sultan navruz			D.Akd.	soğan	1-3	A/L	5-41
Iridaceae	<i>Iris kirkwoodii</i> Chaudhary	Maraş kurtkulağı			D.Akd.	rizom	4-5	A/L	
Iridaceae	<i>Iris orientalis</i> Mill.	Ankara süseni			D.Akd.	rizom	5-6	L	
Iridaceae	<i>Iris persica</i> L.	buzala			İr.Tur.	soğan	2-4	A/L	5-42
Iridaceae	<i>Iris reticulata</i> var. <i>reticulata</i> M.Bleb.	karakörpeze			İr.Tur.	soğan	3-6	A	5-43
Iridaceae	<i>Iris sari</i> Schott ex Baker	ana kurtkulağı		E/ LC	İr.Tur.	rizom	4-6	A/L	5-44

Iridaceae	<i>Iris schachtii</i> Markgr.				ır.Tur.	rizom	5-6	A	5-45
Iridaceae	<i>Iris stenophylla</i> subsp. <i>stenophylla</i> Hausskn. ex Baker		gök navruz		ır.Tur.	soğan	2-4	A/L	5-46
Ixioliriaceae	<i>Ixiolirion tataricum</i> var. <i>tataricum</i> (Pall.) Schult.		köpekotu		ır.Tur.	soğan	5-6	A/L	5-47
Liliaceae	<i>Fritillaria acmopetala</i> Boiss.		duguk		D.Akd.	soğan	3-5	L	
Liliaceae	<i>Fritillaria alfredae</i> subsp. <i>glaucoviridis</i> (Turrill) Rix		yaşla	E/ VU	D.Akd.	soğan	4-5	A/L	5-30
Liliaceae	<i>Fritillaria aurea</i> Schott		damallale	E/ LC	ır.Tur.	soğan	5-7	A/L	5-31
Liliaceae	<i>Fritillaria crassifolia</i> subsp. <i>crassifolia</i> Boiss. & Huet		boynubükük	E/ LC	ır.Tur.	soğan	5-6	L	
Liliaceae	<i>Fritillaria amana</i> (Rix) Tekşen		Marşalesi		D.Akd.	soğan	4-5	A/L	5-29
Liliaceae	<i>Fritillaria imperialis</i> L.		ağlayangelin		ır.Tur.	soğan	3-5	A/L	5-32
Liliaceae	<i>Fritillaria persica</i> L.		kırlale		ır.Tur.	soğan	4-5	A	5-33
Liliaceae	<i>Fritillaria pinardii</i> Boiss.		mahcuplale		ır.Tur.	soğan	4-6	A/L	5-34
Liliaceae	<i>Gagea fibrosa</i> (Desf.) Schult. & Schult.f.		tellisanı		ır.Tur.	soğan	3-6	A/L	5-36
Liliaceae	<i>Gagea bohemica</i> (Zauschn.) Schult. & Schult.f.		sarıyıldız			soğan	2-4	A/L	5-35
Liliaceae	<i>Gagea gageoides</i> (Zucc.) Vved.		tokalyıldız		ır.Tur.	soğan	4-5	L	
Liliaceae	<i>Gagea glacialis</i> K.Koch		buzyıldızı		ır.Tur.	soğan	5-8	L	
Liliaceae	<i>Gagea luteoides</i> Stapf		altınyıldız			soğan	3-8	L	
Liliaceae	<i>Gagea peduncularis</i> (C. Presl) Pascher		kargasarımsağı		Akd.	soğan	2-4	L	
Liliaceae	<i>Gagea taurica</i> Steven		bozkıyıldızı		ır.Tur.	soğan	4-5	L	
Liliaceae	<i>Gagea uliginosa</i> Siehe & Pascher		batakyıldızı		ır.Tur.	soğan	4-8	L	
Liliaceae	<i>Gagea villosa</i> var. <i>villosa</i> (M.Bieb.) Sweet		tüylüydiz		Akd.	soğan	3-5	L	
Liliaceae	<i>Tulipa armena</i> Boiss.		hoş lale			soğan	4-6	A/L	6-71
Orchidaceae	<i>Anacamptis pyramidalis</i> (L.) Rich.		sivrisalep			yumru	4-6	A/L	
Orchidaceae	<i>Cephalanthera damasonium</i> (Mill.) Druce		ormankuşçuğu		Avr.- Sib.	rizom	5-7	A/L	
Orchidaceae	<i>Cephalanthera kotschyana</i> Renz & Taubenheim		koçsalebi	E/ LC		rizom	5-7	A/L	
Orchidaceae	<i>Cephalanthera kurdica</i> Bomm. ex Kraenzl.		kurtkuşçuğu		ır.Tur.	rizom	4-5		
Orchidaceae	<i>Cephalanthera rubra</i> (L.) Rich.		çamçıçeği			rizom	4-7	A/L	
Orchidaceae	<i>Dactylorhiza romana</i> subsp. <i>georgica</i> Renz		çamkökü			yumru	4-6	L	
Orchidaceae	<i>Dactylorhiza umbrosa</i> (Kar. & Kir.) Nevski		gövdelisalep			yumru	6-7	A/L	
Orchidaceae	<i>Dactylorhiza incarnata</i> (L.) Soó		azsalep			yumru	6-7		
Orchidaceae	<i>Dactylorhiza osmanica</i> (Klinge) P.F.Hunt & Summerh.		Osmanlisalebi			yumru	6-7	A/L	5-27
Orchidaceae	<i>Epipactis helleborine</i> (L.) Crantz		bindallıçeği			rizom	6-7	L	
Orchidaceae	<i>Epipactis microphylla</i> (Ehrh.) Sw.		minikbindallı		Avr.- Sib.	rizom	6-7	L	
Orchidaceae	<i>Epipactis veratrifolia</i> Boiss. & Hohen.		ırzbindallı		ır.Tur.	rizom	6-7	L	
Orchidaceae	<i>Himantoglossum affine</i> (Boiss.) Schltr.		keşkeşçeği		Akd.	yumru	5-7	L	
Orchidaceae	<i>Limodorum abortivum</i> (L.) Sw.		saçuzatan			rizom	4-7	A/L	6-48

Orchidaceae	<i>Neotinea maculata</i> (Desf.) Stearn.	benliçamsalebi	Akd.	rizom	3-5	L
Orchidaceae	<i>Ophrys apifera</i> Huds.	arsalebi		yumru	4-6	A/L 6-54
Orchidaceae	<i>Ophrys argolica</i> H.Fleischm.	beyazsalep	D.Akd.	yumru	3-5	A 6-55
Orchidaceae	<i>Ophrys holoserica</i> subsp. <i>toroslarica</i> Kreutz	torosdeşdiyesi	E/NE	yumru	3-5	A/L 6-56
Orchidaceae	<i>Orchis anatolica</i> Boiss.	dildamak	D.Akd.	yumru	3-5	L
Orchidaceae	<i>Orchis coriophora</i> subsp. <i>fragrans</i> (Pollini) K.Richt.	kokarpınççiçeği		yumru	4-6	A/L 6-57
Orchidaceae	<i>Orchis mascula</i> subsp. <i>pinetorum</i> G.Camus	çam salebi	D.Akd.	yumru	5-6	L
Orchidaceae	<i>Orchis morio</i> L.	gelincik salebi		yumru	3-5	L
Orchidaceae	<i>Orchis morio</i> subsp. <i>syriaca</i> A.Camus	arap salebi	D.Akd.	yumru	3-5	A 6-58
Orchidaceae	<i>Orchis palustris</i> Jacq.	çayır salebi		yumru	6-7	A/L 6-59
Orchidaceae	<i>Orchis punctulata</i> Steven ex Lindley	selef	D.Akd.	yumru	4-5	A 6-60
Orchidaceae	<i>Orchis simia</i> Lam.	saleppüskülü	Akd.	yumru	4-5	A/L 6-61
Orchidaceae	<i>Orchis tridentata</i> Scop.	katranalacası	Akd.	yumru	4-5	A/L 6-62
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline baytopiae</i> Tuzlaci	çimbiş	Akd.	yumru	5-6	A 4-11
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline cilicica</i> Tuzlaci	tokmaklık	E/ VU	yumru	6-7	A 4-12
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline damascena</i> subsp. <i>damascena</i> Baker	çekiçlik	İr.Tur.	rizom	5-7	A/L 4-13
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline globifera</i> J. Gay ex Baker	dededeğneği	D.Akd.	rizom	5-8	L
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline peshmeniana</i> Tuzlaci	deliçiriş	İr.Tur.	rizom	6-7	L
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline rigidifolia</i> (Boiss. & Heldr.) Baker	dikçiriş	E/NE	rizom	5-7	L
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline taurica</i> (Pall.) Endl.	kiğiriş	D.Akd.	rizom	5-7	A/L 4-14
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodeline tenuior</i> subsp. <i>tenuiflora</i> (K.Koch) Tuzlaci	tespifçik	İr.Tur.	rizom	5-6	A/L 4-15
Xanthorrhoeaceae	<i>Asphodelus aestivus</i> Brot.	kiğičökü	Akd.	rizom	3-6	A 4-16
Xanthorrhoeaceae	<i>Eremurus spectabilis</i> M.Bieb.	çiriş	İr.Tur.	rizom	5-7	A/L 5-28

## Examination of the Inhibition Effect of Extracts of *Berberis crataegina* Fruit on Elastase, Xanthine Oxidase, Tyrosinase, and Calcium Oxalate Crystal

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 24.06.2024

Kabul/Accepted: 30.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### *Berberis crataegina* Meyve Ekstraktlarının Elastaz, Ksantin Oksidaz, Tirozinaz ve Kalsiyum Oksalat Kristali Üzerindeki İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi

Leyla ERCAN\* 

Mardin Artuklu University, Department of Health, Culture and Sports, 47000, Mardin, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Abstract

Research is being conducted on the effect of various plants and plant parts on enzymes and kidney stones. Calcium oxalate crystal is the main component of kidney stones that damage the urinary system and can result in both surgical operations and financial strain. Furthermore, certain enzymes that function excessively might lead to many health issues. Many illnesses, including hyperuricemia caused by the accumulation of uric acid crystals, for example, can be due to excessive activity of the xanthine oxidase enzyme. Furthermore, one field of research that protects against skin aging is the reduction of elastase activity. Studies are also being carried out in the fields of food and cosmetics to prevent pigmentation by suppressing the tyrosinase enzyme. Therefore, herbal medicines that can be used as inhibitors of these enzymes, whose excessive activity causes various disorders, attract attention. In this study, the inhibition effect of two different fruit extracts of *Berberis crataegina* (methanol and ethanol) on calcium oxalate crystals and xanthine oxidase, elastase, and tyrosinase enzymes *in vitro* was investigated. Additionally, the amount of monomeric anthocyanins and total phenolic and flavonoid contents were evaluated. It was observed that both extracts of *B. crataegina* fruit inhibited the formation of calcium oxalate crystals. However, ethanol extract was found to outperform methanol extract in inhibiting the enzymes xanthine oxidase, elastase, and tyrosinase. Due to all these features, *B. crataegina* fruit is one of the natural resources that can be used effectively in food, cosmetics, and health applications.

**Anahtar Kelimeler:** *B. crataegina* fruit; Elastase inhibition; Xanthine oxidase inhibition; Tyrosinase inhibition; Total phenolic content; Total flavonoid content

#### Öz

Çeşitli bitki ve bitki kısımlarının enzimler ve böbrek taşları üzerindeki etkisi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Kalsiyum oksalat kristali, idrar sistemine zarar veren böbrek taşlarının ana bileşenidir ve hem cerrahi operasyonlara hem de maddi sıkıntılara neden olabilir. Ayrıca bazı enzimlerin aşırı çalışması birçok sağlık sorununa yol açabilir. Örneğin ürik asit kristallerinin birikmesinden kaynaklanan hiperürisemi de dahil olmak üzere birçok hastalık, ksantin oksidaz enziminin aşırı aktivitesinden kaynaklanabilir. Ayrıca cilt yaşlanmasına karşı koruma sağlayan araştırma alanlarından biri de Elastaz aktivitesinin azaltılmasıdır. Gıda ve kozmetik alanında da tirozinaz enzimini baskılayarak pigmentasyonun önlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir. Bu nedenle aşırı aktivitesi çeşitli rahatsızlıklara neden olan bu enzimlerin inhibitörü olarak kullanılabilir bitkisel ilaçlar dikkat çekmektedir. Bu çalışmada *Berberis crataegina*'nın iki farklı meyve ekstresinin (metanol ve etanol) kalsiyum oksalat kristalleri ve ksantin oksidaz, elastaz ve tirozinaz enzimleri üzerindeki *in vitro* inhibisyon etkisi araştırıldı. Ayrıca monomerik antosiyaninlerin miktarı ve toplam fenolik ve flavonoid içerikleri de değerlendirildi. *B. crataegina* meyvesinin her iki ekstresinin de kalsiyum oksalat kristallerinin oluşumunu engellediği gözlemlendi. Bununla birlikte, etanol ekstresinin, ksantin oksidaz, elastaz ve tirozinaz enzimlerini inhibe etmede metanol ekstresinden daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur. Tüm bu özellikleri nedeniyle *B. crataegina* meyvesi gıda, kozmetik ve sağlık uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılabilir doğal kaynaklardan biridir.

**Keywords:** *B. crataegina* meyvesi; Elastaz inhibisyonu; Ksantin oksidaz inhibisyonu; Tirozinaz inhibisyonu; Toplam fenolik içerik; Toplam flavonoid içeriği

#### 1. Introduction

Alkaloids, phenolic compounds, flavonoids, minerals, and terpenoids are notable chemical components found in medicinal plants. These compounds play a role in preventing the emergence of many diseases by protecting against oxidative damage due to their antioxidant properties (Abdulhafiz et al. 2020, Kabir et al. 2016,

Mathur and Velpandian 2009). Plants have several health-promoting qualities, which might make them helpful in the treatment of various diseases in addition to the antioxidant qualities of the components they contain (El-Saadony et al. 2023). Among these characteristics are the suppression of certain enzymes whose overactivity results in harm and the prevention of calcium oxalate

crystallization, which is the cause of kidney stones. Globally, the frequency of urolithiasis illness is increasing (Romero et al. 2010, Wong et al. 2015). In addition to the increasing incidence of this disease, the frequent need for surgical intervention as a solution to this disease also brings a significant cost to the economy (Wong et al. 2015). By 2030, it is predicted that the rising incidence of urolithiasis as a urological issue will have a substantial negative impact on the US healthcare system and contribute \$1.24 billion to the national debt (Antonelli et al. 2014, Raheem et al. 2017, Stamatelou et al. 2003).

One of the most prevalent crystalline stones in the human urinary system is calcium oxalate. Of the three hydrated states of calcium oxalate crystals, which are calcium oxalate monohydrate, calcium oxalate dihydrate, and calcium oxalate trihydrate, the most thermodynamically stable is calcium oxalate monohydrate, which also happens to be the hardest to excrete in urine (Xie et al. 2007). A buildup of uric acid crystals in the blood and excessive uric acid crystal synthesis can also result in conditions like gout and hyperuricemia (Dong et al. 2016, Wang et al. 2014). Additionally, hypertension, heart disease, and renal failure are known to be linked to hyperuricemia (Borghi et al. 2015, Borghi and Cicero 2017, Bove et al. 2017, Gustafsson and Unwin 2013, Nakanishi et al. 2003).

The metal flavoprotein enzyme xanthine oxidase catalyzes the oxidative hydroxylation of hypoxanthine and xanthine to uric acid during purine catabolism (Šmelcerović et al. 2017). It's the enzyme that leads the body to generate uric acid. Reactive oxygen species are produced together with uric acid during this xanthine oxidase process. Thus, oxidative damage and several illnesses resulting from it can be caused by increased xanthine oxidase activity (Šmelcerović et al. 2017). Numerous illnesses, including gout, hyperuricemia, arthritis, renal problems, hypertension, diabetes, obesity, cardiovascular problems, inflammations, and chronic heart failure, may be linked to excessive xanthine oxidase activity (Cengiz et al. 2012, Kelley et al. 2010, Lin et al. 2000, Liu et al. 2008).

There might be major adverse effects from the xanthine oxidase inhibitors employed (Cengiz et al. 2012, Liu et al. 2008, Umamaheswari et al. 2009). Thus, xanthine oxidase inhibitors are being explored for their potential health benefits, particularly natural inhibitors (Abdulhafiz et al. 2020). Flavonoids such as chrysin, quercetin, and medicinal herbs have gained popularity recently for their ability to naturally inhibit xanthine oxidase (Lin et al. 2015, Nile and Park 2015, Takahama et al. 2011, Zhang et

al. 2018). Since they have little adverse effects, researchers are looking into using natural materials like fruits and plants as xanthine oxidase and calcium oxalate inhibitors.

The elastic protein elastin is present in connective tissues such as the skin, arteries, and lungs. It plays a crucial role in preserving tissue structure during retraction or stretching (Daamen et al. 2007, DeBelle and Alix 1999, Liyanaarachchi et al. 2018). Skin aging results from the degradation and dysregulation of proteins like collagen, fibronectin, and elastin caused by an increase in the activation of proteolytic enzymes like elastase and collagenase (Wittenauer et al. 2015). The structure of the enzyme elastase is serine protease (Tousif et al. 2023). By suppressing enzymatic activity, delaying the aging process of the skin, and promoting the integrity of healthy connective tissue, plants, and their diverse components may offer encouraging outcomes.

The fundamental factor that determines the color of skin, hair, and eyes is melanin, which has functions that include protecting against damaging UV radiation and eliminating dangerous medications and chemicals (Lee et al. 2013, 2016). The copper-containing enzyme tyrosinase is extensively distributed in several animals and is crucial to the formation of melanin and, consequently, to enzymatic browning. Overproduction of melanin may result in DNA damage, gene mutation, age spots, and freckles, as well as dermatological issues including cancer development (Ahn et al. 2006, Iozumi et al. 1993, Li et al. 2003, Pillaiyar et al. 2017, Ünver et al. 2006, Yang et al. 2006). Moreover, undesirable enzymatic browning of plant-derived foods by Tyrosinase causes a decrease in nutritional quality and economic losses in food products (Parvez et al. 2007). Tyrosinase inhibitors are consequently useful in the food and agricultural sectors, as well as in cosmetic and medicinal applications, as depigmentation agents and anti-browning substances (Zolghadri et al. 2019). Researchers are searching for novel, powerful tyrosinase inhibitors for utilization in food and cosmetics since conventional techniques of inhibiting tyrosinase's function are inadequate (Parvez et al. 2007).

Fruits of *B. crataegina* are edibles that have antioxidant and protective qualities that can effectively prevent oxidative DNA damage and lipid peroxidation (Charehsaz et al. 2015). In this study, the total phenolic, total flavonoid, and monomeric anthocyanin amounts of two different extracts of *B. crataegina* will be determined, as well as the possible benefits will be investigated by determining the inhibition effect on calcium oxalate crystal and xanthine oxidase, elastase and tyrosinase enzymes.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Preparation of Fruit Extracts

*B. crataegina* fruit was collected from Kayseri/Tomarza in the last week of August. Fatma MUNGAN KILIÇ, an associate professor at Mardin Artuklu University's Department of Plant and Animal Production, made the identification. The plant is deposited in the Mardin Artuklu University herbarium with herbarium number MARIUM 41. *B. crataegina* fruit was dried in the shade. Following the addition of 400 milliliters of methanol and 400 milliliters of ethanol to 40 grams of fruit samples, two distinct solutions were produced by mixing for four hours in a magnetic stirrer. After separating both extracts through filter paper, their solvents were removed from the evaporator.

### 2.2. Calcium oxalate inhibition experiments

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal was created by mixing equal volumes of CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions prepared as 20x10<sup>-4</sup> M in a magnetic stirrer at 600 rpm and 37 °C (Akin et al. 2019). Then, the effect of methanol and ethanol extracts prepared at concentrations of 0.5 mg/mL, 1 mg/mL, 2 mg/mL, and 4 mg/mL on the growth of CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals was examined. This was accomplished by adding 1 mL of *B. crataegina* fruit methanol and ethanol extracts, each produced at concentrations of 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mg/mL, to equal volumes of CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions made independently in three parallel methods. To ascertain the impact of fruit extracts applied at varying doses on calcium oxalate, pH measurements were made. Making use of a UV-VIS spectrophotometer set at 625 nm, the impact of extracts applied at various quantities on turbidity was measured. After that, the influence of the extracts on the size and shape of the crystals was investigated using SEM and FTIR analyses of pure calcium oxalate crystals and CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals that were produced by adding methanol and ethanol extracts to CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions.

### 2.3. Determination of total phenolic content and total flavonoid content

The Folin-Ciocalteu technique was employed to measure the amount of total phenolic in the methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit as gallic acid equivalent (Capanoglu et al. 2013). The aluminum chloride technique was used to quantify total flavonoid levels as routine equivalents (Zhishen et al. 1999).

### 2.4. The quantity of monomeric anthocyanin

The Çağındı (2016) technique was modified to ascertain the quantity of anthocyanin (Çağındı 2016). Five grams of the fruit were mixed with 50 milliliters of alcohol

(methanol, ethanol) to determine the monomeric anthocyanins in the methanol and ethanol extracts. Whereas the methanol extract yields a dark purple tint, the ethanol extract produces a dark pink color. Following the filtering process, one milliliter of each extract was taken individually and diluted ten times with water to create distinct solutions. For the ethanol and methanol extracts, six distinct solutions were made. Three of them had their pH values adjusted to 1, while the remaining solutions had their pH values adjusted to 4.5. The volume of these solutions was completed to 25 mL and the pH was controlled "pH 1 and pH 4.5". Absorbances were then recorded at 515 nm and 700 nm. Using the formula below, the quantity of monomeric anthocyanin was determined (Çağındı 2016).

$$\text{Amount of Monomeric Anthocyanin (mg / L)} = A(MW)(DF) * 1000 / (\epsilon)(L)$$

A: Absorbance difference measured at pH values of 1.0 and 4.5

$$A = (A_{515} - A_{700}) pH_{1.0} - (A_{515} - A_{700}) pH_{4.5}$$

MW: Anthocyanin molecular weight ( $MA_{\text{malvidin-3-glucoside}} = 493.5 \text{ g / mol}$ )

DF: Dilution factor

$\epsilon$ : Molar absorption coefficient (28000)

L: The measuring cuvette's thickness (cm)

### 2.5. Xanthine oxidase enzyme inhibition assay

Xanthine Oxidase derived from bovine milk was purchased from Sigma Aldrich. By altering Wang et al.'s methodology, the inhibitory of this fruit's methanol and ethanol extracts on the xanthine oxidase enzyme was ascertained (Wang et al. 2021). Different enzyme concentrations were adjusted with 50 mM potassium phosphate buffer pH 7.5. Using DMSO at a concentration of 1 mg/mL, a stock solution of the fruit extracts was created, and it was diluted ten times with distilled water. Enzyme solution (10  $\mu$ L), 50 mM potassium phosphate buffer (50  $\mu$ L), and extracts (100  $\mu$ L at different concentrations) were added to the 96-well plate. Subsequently, 60  $\mu$ L 3 mM hypoxanthine was added to each well as substrate. In the inhibition tests, allopurinol served as a positive control. Incubated for 20 minutes at 37 °C. Ultimately, a multi-reader spectrophotometer was used to quantify the absorbance change at 7 minutes using spectrophotometric monitoring of the uric acid content at 295 nm (Wang et al. 2021).

### 2.6. Elastase enzyme inhibition assay

A stock solution containing 75  $\mu$ g/mL of porcine pancreatic elastase was produced in Tris-HCl (pH 8). For ten minutes at room temperature, extract solutions (20  $\mu$ L of 10% DMSO), 80  $\mu$ L of Tris-HCl, and 10  $\mu$ L of elastase stock were incubated in a microplate. Each well was then filled with 15  $\mu$ L of the substrate solution (pH 8, N-



succinyl-Ala-Ala-p nitroanilide in Tris-HCl). At 405 nm, absorbance was measured to track the process (Eun Lee et al. 2019, Lee et al. 1999, Medina-Pérez et al. 2021). The protease inhibitor phenylmethylsulfonyl fluoride (PMSF) was employed as a positive control in this study.

### 2.7. Tyrosinase enzyme inhibition assay

Tyrosinase from mushrooms was purchased from Sigma Aldrich. Utilizing L-DOPA as the substrate, the Dopacram method was used to conduct an enzyme inhibition experiment on tyrosinase. 50  $\mu$ L of sodium phosphate buffer (pH 6.8), 20  $\mu$ L of tyrosinase solution, and 15  $\mu$ L of extract were combined. The mixture was incubated for 15 minutes at 25 °C. Following the addition of 20  $\mu$ L L-DOPA, it was incubated for 10 minutes at 25 °C. At 492 nm absorbance measurement was made. Tyrosinase activity was tested for how extracts affected it (Yırtıcı et al. 2022). Tropolone was used as a positive control in tyrosinase

enzyme inhibition investigations. The enzyme activity in the absence of extract was used as a control, and the absorbance that resulted from the addition of extract was calculated as a percentage of the control. Calculated IC<sub>50</sub> values indicate the 50% change in enzyme activity.

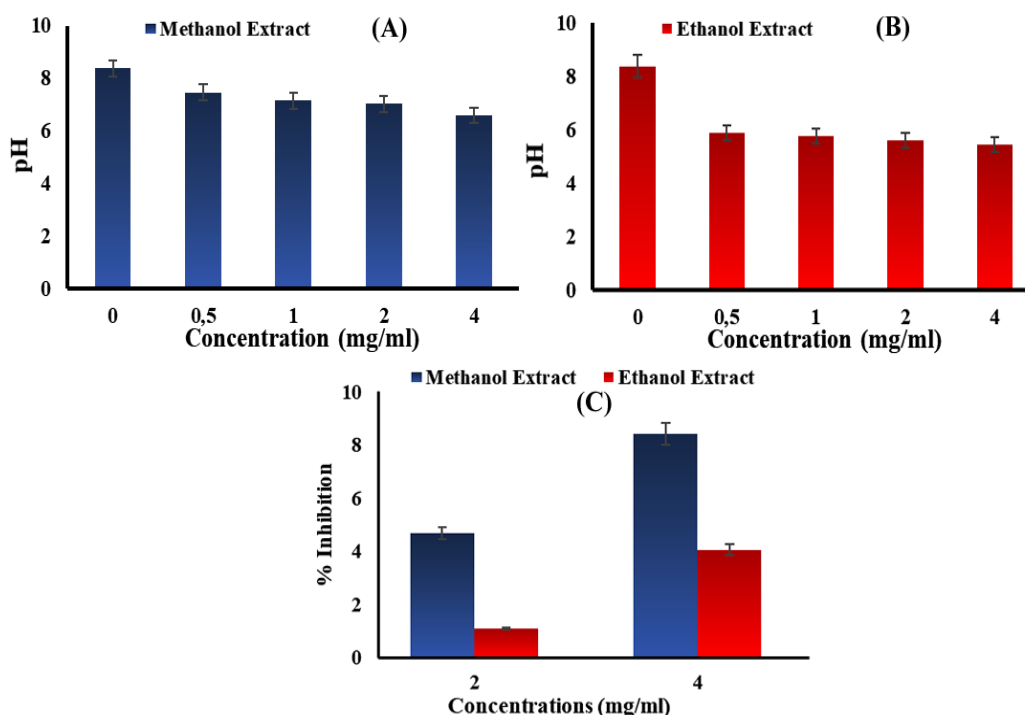
### 2.8. Statistical analysis

Every experiment was run three times. The results are displayed as mean  $\pm$  standard deviation. One-way ANOVA was used to evaluate the data for multiple mean comparisons. The significance was  $p < 0.05$ .

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Calcium oxalate inhibition results

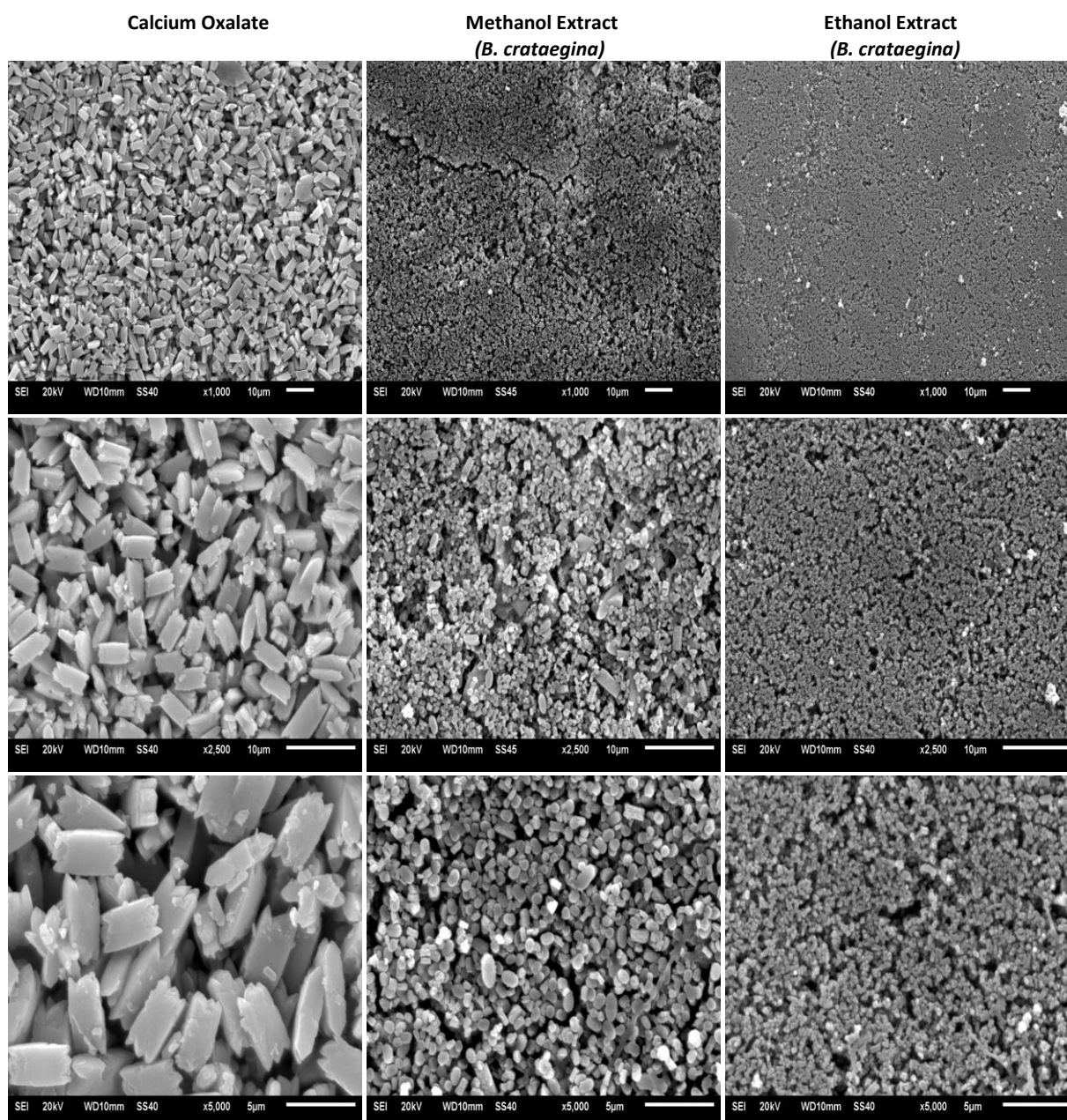
The pH changes of the solutions created by adding methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit to CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions are displayed in Figure 1.



**Figure 1.** The effect of *B. crataegina* fruit methanol (A) and ethanol (B) extracts on the pH change of calcium oxalate solution and the % inhibition (C) effect on calcium oxalate crystal.

Examining the impact of the fruit's methanol extract on the calcium oxalate solution's pH alteration, it is seen that the acidity rises with concentration and the pH value consistently drops. Examining the impact of the *B. crataegina* fruit ethanol extract on the pH change of the calcium oxalate solution, it is found that the pH value changes more at the 0.5 mg/mL concentration and lowers less at the other concentration. When Figure 1 (A) and (B) are examined together, it is clear that the addition of extracts causes the solution to change from basic to acidic.

The effect of concentration increase at 625 nm on turbidity measurement was evaluated using a spectrophotometer to assess the effect of methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on the inhibition of calcium oxalate crystal. The % inhibition was computed and is shown in Figure 1 (C). SEM images of pure calcium oxalate crystal and SEM images (x1000-x5000) showing the inhibition effect of methanol extracts and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on calcium oxalate crystal are given in Figure 2. Calcium oxalate crystals with a regular crystal structure were found to be produced.



**Figure 2.** SEM images of calcium oxalate crystals (pure) and comparative SEM images of the inhibition effect of methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on calcium oxalate crystals.

SEM pictures demonstrate the inhibitory impact of *B. crataegina* fruit methanol and ethanol extracts on calcium oxalate crystals. According to the pictures, adding fruit extracts causes the crystals of calcium oxalate to shrink. The fruit's ethanol extract's impact on calcium oxalate crystal examining SEM images reveals a very significant inhibitory impact.

FTIR analysis results of calcium oxalate crystals (pure) and calcium oxalate crystals formed by the effect of methanol and ethanol extracts are given in Figure 3. When the FTIR graph of the calcium oxalate crystal formed without adding fruit extract is studied, the bands at  $1130\text{ cm}^{-1}$  represent C-O stretching, and the peaks at  $1627$  and  $1319\text{ cm}^{-1}$  suggest carbonyl stretching bands ( $\text{C}=\text{O}$ ), according to the FTIR graphs in Figure 3. C-C stretching is responsible

for the band at  $885\text{ cm}^{-1}$ , which shows the existence of two carboxylate anions (Kesavan et al. 2012). The distinctive bands of calcium oxalate crystals are the bands of calcium oxalate that exist in pure media at  $1627$ ,  $1319$ ,  $947$ ,  $885$ , and  $666\text{ cm}^{-1}$  (Polat 2019). The creation of the monohydrate form is indicated by the tension at  $1627\text{ cm}^{-1}$ , which is ascribed to the asymmetric C-C (Polat, 2019). The presence of bands at  $666$  and  $516\text{ cm}^{-1}$ , absorption bands ( $\text{COO}^-$ ) at  $1627$ - $1634\text{ cm}^{-1}$  and  $1389\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ) at  $1319\text{ cm}^{-1}$  indicate the formation of calcium oxalate trihydrate crystals (Conti et al. 2015, Kachkoul et al. 2020, Ouyang et al. 2005). In other words, it indicates the formation of a mixture of calcium oxalate monohydrate and calcium oxalate trihydrate crystals (Kachkoul et al. 2020).

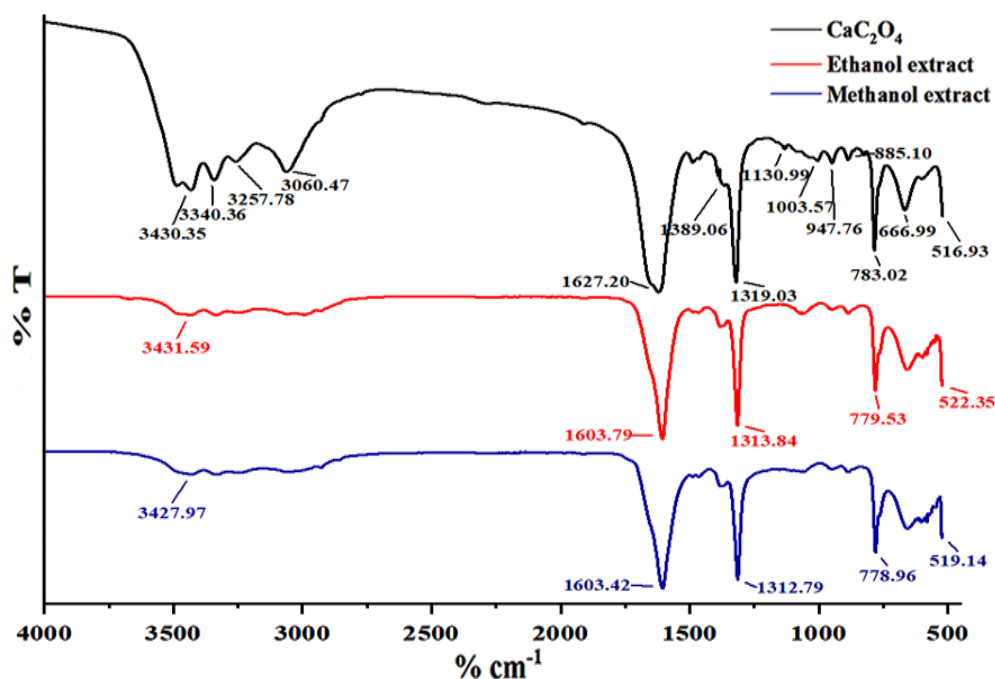


Figure 3. FTIR graphs of  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  crystals prepared with methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit

A single absorption peak arises between 3430 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  of calcium oxalate crystals produced by the addition of methanol and ethanol extracts. This demonstrates that COD crystals are present. At 1603  $\text{cm}^{-1}$  and 1313  $\text{cm}^{-1}$ , two distinct absorption bands were detected. These confirm the formation of calcium oxalate dihydrate (Kachkoul et al. 2020, Yao et al. 2012). The formation of calcium oxalate dihydrate crystals is observed upon FTIR examination of calcium oxalate crystals resulting from the addition of methanol and ethanol extracts. The affinity of these crystals for renal cells is lower (Kachkoul et al. 2020).

### 3.2. Total phenolic content, total flavonoid content, and total monomeric anthocyanin results

The methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruits were tested for total phenolic content, total flavonoid content, and total monomeric anthocyanin content. The findings are shown in Table 1.

Table 1. Total phenolic content, total flavonoid amount, monomeric anthocyanin amount of methanol extracts, and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit

Samples	Total Phenolic Content (mg GAE/g extract)	Total Flavonoid Content (RE/g extract)	Total Monomeric Anthocyanin (mg MG/g extract)
Ethanol Extract	36.39±3.86	27.55±2.13	39.36±0.02
Methanol Extract	48.85±3.82	33.31±2.75	54.69±0.01

The results are given as mean values ± standard deviations in Table 1.

The data shown in Table 1 indicate that the methanol extract has higher levels of total flavonoid, total phenolic, and anthocyanin content.

### 3.3. Enzyme inhibition results

Table 2 displays the results of inhibition tests for xanthine oxidase, elastase, and tyrosinase of ethanol and methanol extracts of *B. crataegina* fruit.

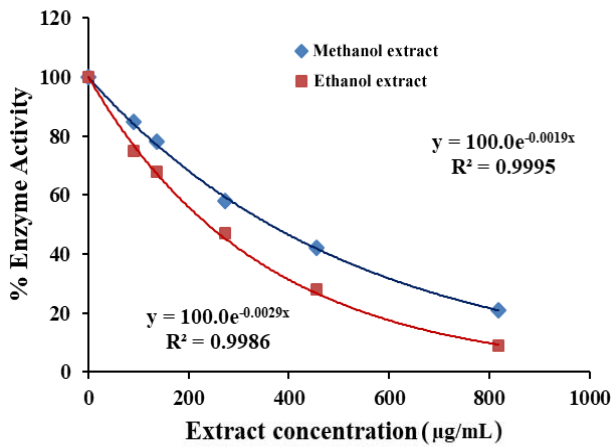
Table 2. Effect of methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on enzymes ( $\text{IC}_{50}$  ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )).

Samples	XO Inhibition $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Elastase Inhibition $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	Tyrosinase Inhibition $\text{IC}_{50}$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
Ethanol Extract	239.02±16.71	138.35±28.10	635.45±20.30
Methanol Extract	364.81±20.15	297.49±25.02	781.09±25.12

$\text{IC}_{50}$ : extract concentration that inhibits enzyme activity by 50% (mean value ± standard deviation)

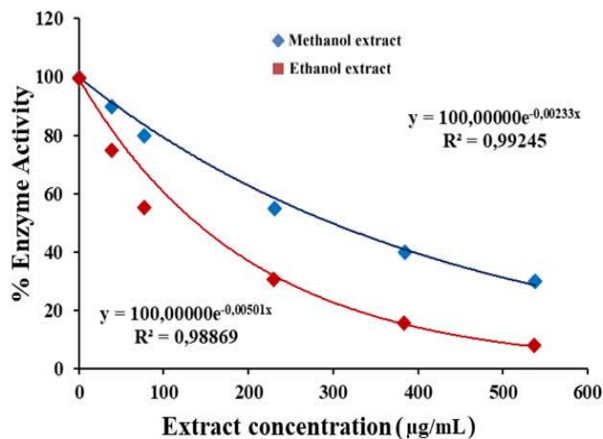
The study determined that PMSF had an inhibition value of 28.88  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( $\text{IC}_{50}$ ) against the elastase enzyme, Tropolon had an inhibition value of 40.00  $\mu\text{M}$  ( $\text{IC}_{50}$ ) against the tyrosinase enzyme, and Allopurinol had an inhibition value of 6.18  $\mu\text{M}$  ( $\text{IC}_{50}$ ) against the xanthine

oxidase enzyme. The xanthine oxidase enzyme was more inhibited by the ethanol extract. The fruit's methanol and ethanol extracts' impact on the xanthine oxidase enzyme's activity is displayed in Figure 4.



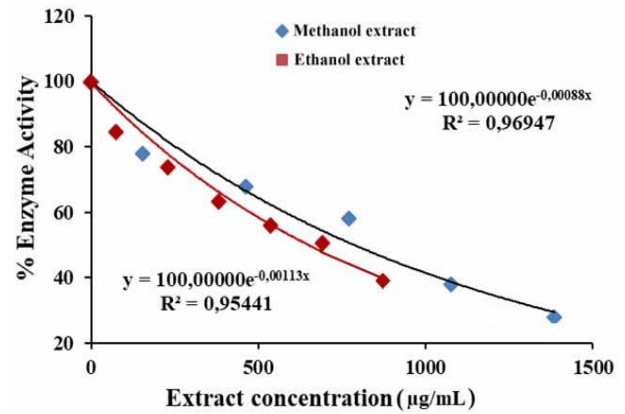
**Figure 4.** Xanthine oxidase enzyme inhibition graphs of methanol and ethanol extracts

With increasing concentration, the enzyme's activity was consistently reduced by both *B. crataegina* fruit extracts. Compared to methanol extract, ethanol extract inhibited the Elastase enzyme more. The effect of methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on the elastase enzyme is given in Figure 5.



**Figure 5.** Elastase enzyme inhibition graphs of *B. crataegina* fruit extracts

When compared to methanol extract, ethanol extract had a stronger inhibitory impact on the Tyrosinase enzyme. Among these enzymes, fruit extracts showed the greatest effect on the elastase enzyme. The effect of methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit on tyrosinase is given in Figure 6. All enzymes were inhibited by *B. crataegina* extracts, and this effect grew with concentration. But of all these enzymes, fruit extracts had the biggest impact on the elastase enzyme. Both extracts of *B. crataegina* fruit showed an increasing inhibition effect on  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  crystallization with increasing concentration. The inclusion of both extracts resulted in a degradation of the calcium oxalate crystal structure, as seen by the SEM pictures, and the calcium oxalate crystals assumed an oval form. Particularly the ethanol extract showed greater prevention of crystallization in SEM pictures.



**Figure 6.** Tyrosinase enzyme inhibition graphs of *B. crataegina* fruit extracts

The turbidity measurement-based efficiency test revealed that the methanol extract had a higher inhibitory impact. FTIR results of both extracts gave similar results. The same components in the fruit may be responsible for this situation. This can be explained by the higher concentration of this component, which is effective on  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , in the methanol extract. *B. crataegina* fruit's high anthocyanin content may account for its influence on calcium oxalate crystals, according to research on fruits with this compound published in the literature (Akin et al. 2019, Khawsuk et al. 2018, Sansores-España et al. 2022, Tayefi-Nasrabadi et al. 2012). Previous research has suggested that *Berberis vulgaris* root bark extract is a helpful agent in avoiding calcium oxalate crystal buildup and that *Berberis trifoliata* extract may be protective against the development of kidney stones (Bashir et al. 2010, Pérez-Hernández et al. 2018). It was found in this investigation that  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  crystallization was suppressed by both extracts of the *B. crataegina* fruits.

It was discovered that the methanol extract had greater levels of total monomeric anthocyanins, total flavonoids, and total phenolic compounds than the ethanol extract. It was previously reported that *B. crataegina* fruit is rich in anthocyanins and, with this feature, may be a favorite fruit in food coloring production (Demirci et al. 2022). Furthermore, some earlier investigations have reported that acidic solvents prevent calcium oxalate crystals from growing and nucleating (Akyol 2016, Akyol et al. 2016, Oliveira et al. 2013). The *B. crataegina* fruit's ethanol extract was more acidic and effective in preventing calcium oxalate from occurring. However, due to the high anthocyanin content of the methanol extract, it had a blocking effect on  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  crystallization.

Numerous research has examined the impact of various solvents on total phenolic and total flavonoid amounts in the literature, underscoring the significance of the solvent during the extraction process (Addai et al. 2013, Ezez and

Tefera 2021). Compared to the ethanol extract, the methanolic extract of *B. crataegina* fruit had a higher concentration of flavonoid and phenolic components. This research can add to the body of knowledge in this area. Fruits and plants can dissolve in a variety of solvents, depending on what's in them. Because these studies can direct different applications and analyses, they contribute to optimization studies that are sample-specific. The methanol extract contained a greater concentration of dissolved anthocyanin. Anthocyanin compounds dissolve more readily in methanol than in ethanol, according to experiments published in the literature (Ju and Howard 2003, Sasikumar et al. 2021). These investigations validate our findings.

It was determined that methanol and ethanol extracts of *B. crataegina* fruit had an inhibitory effect on the xanthine oxidase enzyme. However, ethanol extract ( $IC_{50}=239.02 \mu\text{g/mL}$  for ethanol extract and  $IC_{50}=364.81 \mu\text{g/mL}$  for methanol extract) gave more effective results. The reason why ethanol extract is more effective can be attributed to different possibilities. The first possibility is that the substance exhibiting the inhibitory effect could not be phenolic in origin. Secondly, it has a phenolic character and is more soluble in ethanol. Yet, the extract performance cannot be determined only by looking at the total quantity of flavonoids or phenolic chemicals. It is crucial to consider the activity of the phenolic component it contains. These findings suggest that phenolic chemicals dissolved in ethanol rather than methanol may have more activity.

Both extracts of *B. crataegina* have a xanthine oxidase inhibition effect that increases with concentration. It can be utilized as a natural inhibitor in light of the negative effects of medications employed as xanthine oxidase inhibitors (Cengiz et al. 2012, Liu et al. 2008, Umamaheswari et al. 2009). Although there are studies examining the inhibition effect of various plants on xanthine oxidase Orbán-Gyapai et al. (2015), there is no study in the literature examining the effect of *B. crataegina* fruit on the xanthine oxidase enzyme. It appears that *B. crataegina* fruit may be useful in preventing a variety of illnesses that could arise from xanthine oxidase overactivity. This work adds to the body of knowledge by investigating the effects on xanthine oxidase of both *B. crataegina* fruit extracts.

Elastase enzyme breaks down Elastin due to increasing activation, which ages the skin (Wittenauer et al. 2015). Additionally, it is recognized that elastase contributes to the development of arthritis and some inflammatory diseases (Yeşilada and Küpeli 2002). Herbs and herbal

products are being researched for healthy connective tissue and prevention of skin aging. *B. crataegina* contains berberine and berberine inhibits the activity of the elastase enzyme (Tanaka et al. 1993, Yeşilada and Küpeli 2002). Both methanol and ethanol extracts showed an increasing inhibition effect on the elastase enzyme with increasing concentration. The ethanol extract showed more than twice the inhibitory effect of the methanol extract ( $IC_{50}=138.35 \mu\text{g/mL}$  for  $B_{\text{ethanol}}$ ,  $IC_{50}=297.49 \mu\text{g/mL}$  for  $B_{\text{methanol}}$ ). This fruit can thus be utilized as an anti-aging component in a range of pharmaceutical, cosmetic, and medical goods.

According to earlier research, the tyrosinase enzyme is inhibited by *Berberis aristata*, one of the *Berberis* species, which may help prevent hyperpigmentation in human skin (Biswas et al. 2016). Additionally, it has been noted that berberine can be utilized to treat and prevent problems related to skin pigmentation by inhibiting tyrosinase activity and melanin formation (Song et al. 2015). In this study, the tyrosinase enzyme inhibition of the ethanol extract of *B. crataegina* fruit was determined as  $IC_{50}=635.45 \mu\text{g/mL}$ , and the tyrosinase enzyme inhibition of the methanol extract was determined as  $IC_{50}=781.09 \mu\text{g/mL}$ . It was found that *B. crataegina* fruit extracts exhibited increasing inhibition effects with increasing concentration.

It is anticipated that *B. crataegina* fruit will be useful in treating or mitigating disorders brought on by the overactivity of the xanthine oxidase enzyme, as well as having the capacity to block calcium oxalate crystals. It was also determined that its anti-aging properties were better than its anti-hyperpigmentation properties. However the fruit's bioavailability may have a different impact on the human body, all these predictions ought to be backed by in vivo animal studies. Considering that the *B. crataegina* plant is a thorny shrub plant and that it is difficult to access this plant in urban life, it is thought that it may be beneficial to produce it for medical or pharmacological purposes.

#### **4. Conclusions**

Elastase, and tyrosinase enzyme activity can be inhibited by both *B. crataegina* fruit extracts. *B. crataegina* fruit can be useful in treating or mitigating disorders brought on by the overactivity of the xanthine oxidase enzyme, as well as can block calcium oxalate crystals. Furthermore, it has been revealed that this fruit, which is high in flavonoids and phenolic compounds, may be utilized as a natural source that is useful for health. Because of this characteristic, fruit has significant potential for use in the pharmaceutical, cosmetic, and medical fields.

#### Declaration of Ethical Standards

The author declares that comply with all ethical standards.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author: Conceptualization, methodology, data curation, writing- original draft preparation, visualization, investigation, supervision, validation, writing- reviewing and editing.

#### Declaration of Competing Interest

The author declares that I have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data Availability Statement

The author declares that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

#### Acknowledgment

I would like to thank Associate Professor Fatma MUNGAN KILIÇ, who works at Mardin Artuklu University, for identifying the fruit samples used in the experiments.

#### 5. References

- Abdulhafiz, F., Mohammed, A., Kayat, F., Bhaskar, M., Hamzah, Z., Podapati, S.K. and Reddy, L.V., 2020. Xanthine Oxidase Inhibitory Activity, Chemical Composition, Antioxidant Properties and GC-MS Analysis of Keladi Candik (*Alocasia longiloba* Miq). *Molecules*, **25**, 2658. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25112658>
- Addai, R.Z., Abdullah, A. and Abd Mutalib, S., 2013. Journal of Medicinal Plants Research Effect of extraction solvents on the phenolic content and antioxidant properties of two papaya cultivars. *Journal of Medicinal Plants Research*, **7**, 3354–3359. <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5116>
- Ahn, S.J., Koketsu, M., Ishihara, H., Lee, S.M., Ha, S.K., Lee, K.H., Kang, T.H. and Kim, S.Y., 2006. Regulation of melanin synthesis by selenium-containing carbohydrates. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **54**, 281–286. <https://doi.org/10.1248/CPB.54.281>
- Akın, M.B., Ökmen, H., Alkan, S. and Türkoğlu, H., 2019. Effect of Pomegranate (*Punica granatum* L) Juice on Inhibition of Calcium Oxalate Crystallization: An Optimization Study. *BEU Journal of Science*, **8**, 1069–1074.
- Akyol, E., 2016. Investigation of the Effect of Dandelion Plant (*Taraxacum officinale*) on Calcium Oxalate Monohydrate Crystal Growth. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **6**, 105. <https://doi.org/10.21597/JIST.2016321844>
- Akyol, E., Ongun, K., Kirboga, S. and Öner, M., 2016. A kinetic study for calcium oxalate crystallization in the presence of *Viburnum opulus* extract. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **6**, 1059–1063.
- Antonelli, J.A., Maalouf, N.M., Pearle, M.S. and Lotan, Y., 2014. Use of the National Health and Nutrition Examination Survey to calculate the impact of obesity and diabetes on cost and prevalence of urolithiasis in 2030. *European Urology*, **66**, 724–729. <https://doi.org/10.1016/J.EURURO.2014.06.036>
- Bashir, S., Gilani, A.H., Siddiqui, A.A., Pervez, S., Khan, S.R., Sarfaraz, N.J. and Shah, A.J., 2010. Berberis vulgaris root bark extract prevents hyperoxaluria induced urolithiasis in rats. *Phytotherapy Research*, **24**, 1250–1255. <https://doi.org/10.1002/PTR.3196>
- Biswas, R., Mukherjee, P.K. and Chaudhary, S.K., 2016. Tyrosinase inhibition kinetic studies of standardized extract of Berberis aristata. *Natural Product Research*, **30**, 1451–1454. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1062376>
- Borghì, C. and Cicero, A.F.G., 2017. Serum uric acid and cardiometabolic disease: Another brick in the wall? *Hypertension*, **69**, 1011–1013. <https://doi.org/10.1161/HYPERTENSIONAHA.117.09081>
- Borghì, C., Rosei, E.A., Bardin, T., Dawson, J., Dominiczak, A., Kielstein, J.T., Manolis, A.J., Perez-Ruiz, F. and Mancia, G., 2015. Serum uric acid and the risk of cardiovascular and renal disease. *Journal of Hypertension*, **33**, 1729–1741. <https://doi.org/10.1097/HJH.0000000000000701>
- Bove, M., Cicero, A.F.G. and Borghì, C., 2017. The effect of xanthine oxidase inhibitors on blood pressure and renal function. *Current Hypertension Reports*, **19**, 95. <https://doi.org/10.1007/S11906-017-0793-3>
- Çağındı, Ö., 2016. Mikrodalga uygulamasının kırmızı üzüm suyunun antosiyanin içeriği ile bazı fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi. *Akademik Gıda*, **14**, 356–361.
- Capanoglu, E., De Vos, R.C.H., Hall, R.D., Boyacioglu, D. and Beekwilder, J., 2013. Changes in polyphenol content during production of grape juice concentrate. *Food Chemistry* **139**, 521–526. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.01.023>
- Cengiz, S., Cavas, L., Yurdakoc, K. and Aksu, S., 2012. Inhibition of xanthine oxidase by Caulerpenyne from *Caulerpa prolifera*. *Turkish Journal of Biochemistry*, **37**, 445–451. <https://doi.org/10.5505/TJB.2012.98698>
- Charehsaz, M., Sipahi, H., Celep, E., Üstündağ, A., Cemiloğlu Ülker, Ö., Duydu, Y., Aydın, A. and Yesilada, E., 2015. The fruit extract of *Berberis crataegina* DC: exerts potent antioxidant activity and protects DNA integrity. *Daru : Journal of Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences*, **23**, 24. <https://doi.org/10.1186/S40199-015-0108-7>
- Conti, C., Casati, M., Colombo, C., Possenti, E., Realini, M., Gatta, G.D., Merlini, M., Brambilla, L. and Zerbi, G.,

2015. Synthesis of calcium oxalate trihydrate: New data by vibrational spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **150**, 721–730. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2015.06.009>
- Daamen, W.F., Veerkamp, J.H., van Hest, J.C.M. and van Kuppevelt, T.H., 2007. Elastin as a biomaterial for tissue engineering. *Biomaterials* **28**, 4378–4398. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2007.06.025>
- Debelle, L. and Alix, A.J.P., 1999. The structures of elastins and their function. *Biochimie*, **81**, 981–994. [https://doi.org/10.1016/S0300-9084\(99\)00221-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9084(99)00221-7)
- Demirci, M., Tomas, M., Tekin-çakmak, Z.H. and Karasu, S., 2022. *Berberis crataegina* DC. as a novel natural food colorant source: ultrasound-assisted extraction optimization using response surface methodology and thermal stability studies. *Food Science and Technology (Campinas)*, **42**, e03421. <https://doi.org/10.1590/FST.13421>
- Dong, Y., Huang, H., Zhao, M., Sun-Waterhouse, D., Lin, L. and Xiao, C., 2016. Mechanisms underlying the xanthine oxidase inhibitory effects of dietary flavonoids galangin and pinobanksin. *Journal of Functional Foods*, **24**, 26–36. <https://doi.org/10.1016/J.JFF.2016.03.021>
- El-Saadony, M.T., Zaber mawi, Nidal M., Zaber mawi, Nehal M., Burollus, M.A., Shafi, M.E., Alagawany, M., Yehia, N., Askar, A.M., Alsafy, S.A., Noreldin, A.E., Khafaga, A.F., Dhama, K., Elnesr, S.S., Elwan, H.A.M., Cerbo, A. Di, El-Tarabily, K.A. and Abd El-Hack, M.E. 2023. Nutritional Aspects and Health Benefits of Bioactive Plant Compounds against Infectious Diseases: A Review. *Food Reviews International*, **39**, 2138–2160. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1944183>
- Eun Lee, K., Bharadwaj, S., Yadava, U. and Gu Kang, S. 2019. Evaluation of caffeine as inhibitor against collagenase, elastase and tyrosinase using in silico and in vitro approach. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **34**, 927–936. <https://doi.org/10.1080/14756366.2019.1596904>
- Ezez, D. and Tefera, M., 2021. Effects of solvents on total phenolic content and antioxidant activity of ginger extracts. *Journal of Chemistry*, **2021**, 6635199. <https://doi.org/10.1155/2021/6635199>
- Gustafsson, D. and Unwin, R., 2013. The pathophysiology of hyperuricaemia and its possible relationship to cardiovascular disease, morbidity and mortality. *BMC Nephrology*, **14**, 164. <https://doi.org/10.1186/1471-2369-14-164>
- Iozumi, K., Hoganson, G.E., Pennella, R., Everett, M.A. and Fuller, B.B., 1993. Role of tyrosinase as the determinant of pigmentation in cultured human melanocytes. *The Journal of Investigative Dermatology*, **100**, 806–811. <https://doi.org/10.1111/1523-1747.EP12476630>
- Ju, Z.Y. and Howard, L.R., 2003. Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 5207–5213. <https://doi.org/10.1021/JF0302106>
- Kabir, M.S.H., Hossain, M.M., Kabir, M.I., Ahmad, S., Chakrabarty, N., Rahman, M.A. and Rahman, M.M. 2016. Antioxidant, antidiarrheal, hypoglycemic and thrombolytic activities of organic and aqueous extracts of *Hopea odorata* leaves and in silico PASS prediction of its isolated compounds. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, **16**, 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12906-016-1461-x>
- Kachkoul, R., Houssaini, T.S., Mohim, M., El Habbani, R. and Lahrichi, A., 2020. Chemical compounds identification and antioxidant and calcium oxalate anticrystallization activities of *Punica granatum* L. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, **2020**, 9424510. <https://doi.org/10.1155/2020/9424510>
- Kelley, E.E., Khoo, N.K.H., Hundley, N.J., Malik, U.Z., Freeman, B.A. and Tarpey, M.M., 2010. Hydrogen Peroxide is the Major Oxidant Product of Xanthine Oxidase. *Free Radical Biology and Medicine*, **48**, 498. <https://doi.org/10.1016/J.FREERADBIOMED.2009.11.012>
- Kesavan, M., Kaliaperumal, R., Tamilmani, E. and Shanmugam, K., 2012. In vitro evaluation of calcium oxalate monohydrate crystals influenced by *Costus igneus* aqueous extract. *Scandinavian Journal of Urology*, **46**, 290–297. <https://doi.org/10.3109/00365599.2012.669792>
- Khawsuk, W., Semangoen, T., Nurai, P., Mepan, W. and Wingworn, K., 2018. Antioxidant activity of unpolished Riceberry rice (*Oryza sativa*) and the inhibition of calcium oxalate crystal growth and aggregation. *Chulalongkorn Medical Journal*, **62**, 419–434. <https://doi.org/CHULA.CMJ.62.3.1>
- Lee, C.H., Wu, S.B., Hong, C.H., Yu, H.S. and Wei, Y.H., 2013. Molecular mechanisms of uv-induced apoptosis and its effects on skin residential cells: the implication in uv-based phototherapy. *International Journal of Molecular Sciences*, **14**, 6414–6435. <https://doi.org/10.3390/IJMS14036414>
- Lee, K.K., Kim, J.H., Cho, J.J. and Choi, J.D., 1999. Inhibitory effects of 150 plant extracts on elastase activity, and their anti-inflammatory effects. *International Journal of Cosmetic Science*, **21**, 71–82. <https://doi.org/10.1046/J.1467-2494.1999.181638.X>
- Lee, S.Y., Baek, N. and Nam, T.G., 2016. Natural, semisynthetic and synthetic tyrosinase inhibitors.

- Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, **31**, 1–13.  
<https://doi.org/10.3109/14756366.2015.1004058>
- Li, G., Ju, H.K., Chang, H.W., Jahng, Y., Lee, S.H. and Son, J.K., 2003. Melanin biosynthesis inhibitors from the bark of *Machilus thunbergii*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, **26**, 1039–1041.  
<https://doi.org/10.1248/BPB.26.1039>
- Lin, K.C., Lin, H.Y. and Chou, P., 2000. The interaction between uric acid level and other risk factors on the development of gout among asymptomatic hyperuricemic men in a prospective study. *The Journal of Rheumatology*, **27**, 1501–1505.
- Lin, S., Zhang, G., Liao, Y. and Pan, J., 2015. Inhibition of chrysin on xanthine oxidase activity and its inhibition mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, **81**, 274–282.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2015.08.017>
- Liu, X., Chen, R., Shang, Y., Jiao, B. and Huang, C., 2008. Lithospermic acid as a novel xanthine oxidase inhibitor has anti-inflammatory and hypouricemic effects in rats. *Chemico-Biological Interactions*, **176**, 137–142.  
<https://doi.org/10.1016/J.CBI.2008.07.003>
- Liyanaarachchi, G.D., Samarasekera, J.K.R.R., Mahanama, K.R.R. and Hemalal, K.D.P., 2018. Tyrosinase, elastase, hyaluronidase, inhibitory and antioxidant activity of Sri Lankan medicinal plants for novel cosmeceuticals. *Industrial Crops and Products*, **111**, 597–605.  
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2017.11.019>
- Mathur, R. and Velpandian, T., 2009. Medicinal plant-based health products: Where is the medicinal constituent? *Indian Journal of Pharmacology*, **41**, 206.  
<https://doi.org/10.4103/0253-7613.56063>
- Medina-Pérez, G., Peralta-Adauto, L., Afanador-Barajas, L., Fernández-Luqueño, F., Pérez-Soto, E., Campos-Montiel, R. and Peláez-Acero, A., 2021. Inhibition of urease, elastase, and  $\beta$ -glucuronidase enzymatic activity by applying aqueous extracts of *Opuntia oligacantha* C.F. först acid fruits: In Vitro Essay under Simulated Digestive Conditions. *Applied Sciences*, **11**, 7705.  
<https://doi.org/10.3390/APP11167705>
- Nakanishi, N., Okamoto, M., Yoshida, H., Matsuo, Y., Suzuki, K. and Tatara, K., 2003. Serum uric acid and risk for development of hypertension and impaired fasting glucose or Type II diabetes in Japanese male office workers. *European Journal of Epidemiology*, **18**, 523–530.  
<https://doi.org/10.1023/A:1024600905574>
- Nile, S.H. and Park, S.W., 2015. Chromatographic analysis, antioxidant, anti-inflammatory, and xanthine oxidase inhibitory activities of ginger extracts and its reference compounds. *Industrial Crops and Products*, **70**, 238–244.  
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.03.033>
- Oliveira, R.B. De, Coelho, E.B., Rodrigues, M.R., Costa-Machado, A.R.D.M., Sousa, J.P.B. De, Berretta, A.A. and Bastos, J.K., 2013. Effect of the *Copaifera langsdorffii* Desf. leaf extract on the ethylene Glycol-Induced nephrolithiasis in rats. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, **2013**, 1–10.  
<https://doi.org/10.1155/2013/131372>
- Orbán-Gyapai, O., Lajter, I., Hohmann, J., Jakab, G. and Vasas, A., 2015. Xanthine oxidase inhibitory activity of extracts prepared from Polygonaceae species. *Phytotherapy Research*, **29**, 459–465.  
<https://doi.org/10.1002/PTR.5275>
- Ouyang, J.M., Deng, S.P., Zhou, N. and Tieke, B., 2005. Effect of tartrates with various counterions on the precipitation of calcium oxalate in vesicle solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **256**, 21–27.  
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2004.09.035>
- Parvez, S., Kang, M., Chung, H.S. and Bae, H., 2007. Naturally occurring tyrosinase inhibitors: mechanism and applications in skin health, cosmetics and agriculture industries. *Phytotherapy Research*, **21**, 805–816.  
<https://doi.org/10.1002/PTR.2184>
- Pérez-Hernández, R.A., Treviño-Moreno, S.G., Arévalo-Martínez, G., Sánchez -García, E., Leos-Rivas, C. and Rivas-Morales, C., 2018. Antiuro lithic activity of *Berberis trifoliata* extract on induced urolithiasis in rats by zinc disc implantation. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, **15**, 168–173.  
<https://doi.org/10.21010/AJTCAM.VI15.1.17>
- Pillaiyar, T., Manickam, M. and Namasivayam, V., 2017. Skin whitening agents: medicinal chemistry perspective of tyrosinase inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **32**, 425.  
<https://doi.org/10.1080/14756366.2016.1256882>
- Polat, S., 2019. An *in vitro* evaluation of the effects of *Urtica dioica* and fructus *Urtica Piluliferae* extracts on the crystallization of calcium oxalate. *Journal of Crystal Growth*, **522**, 92–102.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2019.06.019>
- Raheem, O.A., Khandwala, Y.S., Sur, R.L., Ghani, K.R. and Denstedt, J.D., 2017. Burden of Urolithiasis: Trends in Prevalence, Treatments, and Costs. *European Urology Focus*, **3**, 18–26.  
<https://doi.org/10.1016/J.EUF.2017.04.001>
- Romero, V., Akpınar, H. and Assimos, D.G., 2010. Kidney stones: A global picture of prevalence, incidence, and associated risk factors. *Reviews in Urology*, **12**, e96.  
<https://doi.org/10.3909/riu0459>
- Sansores-España, D., Pech-Aguilar, A.G., Cua-Pech, K.G., Medina-Vera, I., Guevara-Cruz, M., Gutiérrez-Solis, A.L., Reyes-García, J.G. and Avila-Nava, A., 2022.



- Plants used in Mexican Traditional Medicine for the management of urolithiasis: A review of preclinical evidence, bioactive compounds, and molecular mechanisms. *Molecules*, **27**, 2008.  
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES27062008>
- Sasikumar, R., Das, D. and Jaiswal, A.K., 2021. Effects of extraction methods and solvents on the bioactive compounds, antioxidant activity, and storage stability of anthocyanin rich blood fruit (*Haematocarpus validus*) extracts. *Journal of Food Processing and Preservation*, **45**, e15401.  
<https://doi.org/10.1111/JFPP.15401>
- Šmelcerović, A., Tomović, K., Šmelcerović, Ž., Petronijević, Ž., Kocić, G., Tomašić, T., Jakopin, Ž. and Anderluh, M., 2017. Xanthine oxidase inhibitors beyond allopurinol and febuxostat; an overview and selection of potential leads based on *in silico* calculated physico-chemical properties, predicted pharmacokinetics and toxicity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **135**, 491–516.  
<https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2017.04.031>
- Song, Y.C., Lee, Y., Kim, H.M., Hyun, M.Y., Lim, Y.Y., Song, K.Y. and Kim, B.J., 2015. Berberine regulates melanin synthesis by activating PI3K/AKT, ERK and GSK3 $\beta$  in B16F10 melanoma cells. *International Journal of Molecular Medicine*, **35**, 1011–1016.  
<https://doi.org/10.3892/IJMM.2015.2113>
- Stamatelou, K.K., Francis, M.E., Jones, C.A., Nyberg, L.M. and Curhan, G.C. 2003. Time trends in reported prevalence of kidney stones in the United States: 1976-1994. *Kidney International*, **63**, 1817–1823.  
<https://doi.org/10.1046/J.1523-1755.2003.00917.X>
- Takahama, U., Koga, Y., Hirota, S. and Yamauchi, R., 2011. Inhibition of xanthine oxidase activity by an oxathiolanone derivative of quercetin. *Food Chemistry*, **126**, 1808–1811.  
<https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2010.12.009>
- Tanaka, T., Metori, K., Mineo, S., Hirotani, M., Furuya, T. and Kobayashi, S., 1993. Inhibitory effects of berberine-type alkaloids on elastase. *Planta Medica*, **59**, 200–202.  
<https://doi.org/10.1055/S-2006-959651>
- Tayefi-Nasrabadi, H., Sadigh-Eteghad, S. and Aghdam, Z., 2012. The effects of the hydroalcohol extract of *Rosa canina* L. fruit on experimentally nephrolithiasic wistar rats. *Phytotherapy Research*, **26**, 78–85.  
<https://doi.org/10.1002/PTR.3519>
- Tousif, M.I., Nazir, M., Riaz, N., Saleem, M., Tauseef, S., Azam, S.M., Arfan Yawer, M. and Zengin, G., 2023. Terpenoids as human neutrophil elastase (HNE) Inhibitors: A comprehensive review of natural anti-inflammatory isoprenoids. *Chembiochem*, **24**, e202300346.  
<https://doi.org/10.1002/CBIC.202300346>
- Umamaheswari, M., Asokkumar, K., Sivashanmugam, A.T., Remyaraju, A., Subhadra Devi, V. and Ravi, T.K., 2009. In vitro xanthine oxidase inhibitory activity of the fractions of *Erythrina stricta* Roxb. *Journal of Ethnopharmacology*, **124**, 646–648.  
<https://doi.org/10.1016/J.JEP.2009.05.018>
- Ünver, N., Freyschmidt-Paul, P., Hörster, S., Wenck, H., Stäb, F., Blatt, T. and Elsässer, H.P., 2006. Alterations in the epidermal-dermal melanin axis and factor XIIIa melanophages in senile lentigo and ageing skin. *British Journal of Dermatology*, **155**, 119–128.  
<https://doi.org/10.1111/J.1365-2133.2006.07210.X>
- Wang, J., Liu, S., Ma, B., Chen, L., Song, F., Liu, Z. and Liu, C.M., 2014. Rapid screening and detection of XOD inhibitors from *S. tamariscina* by ultrafiltration LC-PDA-ESI-MS combined with HPLC. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **406**, 7379–7387.  
<https://doi.org/10.1007/S00216-014-8132-X>
- Wang, Y., Zhang, S., Zhang, Y., Yao, F., Zhao, G., Wang, J., Liu, L., Yang, Y., Li, X., Sun, Y., Hu, Y., Bai, Z., Wang, P., Li, R. and Xu, X., 2021. Screening and evaluation of flavonoids as xanthine oxidase inhibitors for reducing uric acid through combined cell biology and molecular simulation. *ACS Food Science and Technology*, **1**, 2182–2191.  
<https://doi.org/10.1021/ACSFOODSCITECH.1C00348>
- Wittenauer, J., Mäckle, S., Sußmann, D., Schweiggert-Weisz, U. and Carle, R., 2015. Inhibitory effects of polyphenols from grape pomace extract on collagenase and elastase activity. *Fitoterapia*, **101**, 179–187.  
<https://doi.org/10.1016/J.FITOTE.2015.01.005>
- Wong, Y. V., Cook, P. and Somani, B.K., 2015. The association of metabolic syndrome and urolithiasis. *International Journal of Endocrinology*, **2015**, 570674.  
<https://doi.org/10.1155/2015/570674>
- Xie, A., Shen, Y., Dong, M., Huang, F., Qiu, L., Li, S. and Chen, L., 2007. Growth of calcium oxalate crystals induced by complex films containing biomolecules. *Crystal Research and Technology*, **42**, 667–672.  
<https://doi.org/10.1002/CRAT.200610886>
- Yang, J.Y., Koo, J.H., Song, Y.G., Kwon, K.B., Lee, J.H., Sohn, H.S., Park, B.H., Jhee, E.C. and Park, J.W., 2006. Stimulation of melanogenesis by scoparone in B16 melanoma cells. *Acta Pharmacologica Sinica*, **27**, 1467–1473.  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-7254.2006.00435.x>
- Yao, X.Q., Ouyang, J.M., Peng, H., Zhu, W.Y. and Chen, H.Q., 2012. Inhibition on calcium oxalate crystallization and repair on injured renal epithelial cells of degraded soybean polysaccharide. *Carbohydrate Polymers*, **90**, 392–398.  
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.05.056>
- Yeşilada, E. and Küpeli, E., 2002. *Berberis crataegina* DC. root exhibits potent anti-inflammatory, analgesic and

febrifuge effects in mice and rats. *Journal of Ethnopharmacology*, **79**, 237–248.

[https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(01\)00387-7](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(01)00387-7)

Yirtici, Ü., Ergene, A., Atalar, M.N. and Adem, Ş., 2022. Phytochemical composition, antioxidant, enzyme inhibition, antimicrobial effects, and molecular docking studies of *Centaurea sivasica*. *South African Journal of Botany*, **144**, 58–71.

<https://doi.org/10.1016/J.SAJB.2021.08.043>

Zhang, C., Wang, R., Zhang, G. and Gong, D., 2018. Mechanistic insights into the inhibition of quercetin on xanthine oxidase. *International Journal of Biological Macromolecules*, **112**, 405–412.

<https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.01.190>

Zhishen, J., Mengcheng, T. and Jianming, W., 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, **64**, 555–559.

[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)

Zolghadri, S., Bahrami, A., Hassan Khan, M.T., Munoz-Munoz, J., Garcia-Molina, F., Garcia-Canovas, F. and Saboury, A.A., 2019. A comprehensive review on tyrosinase inhibitors. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **34**, 309.

<https://doi.org/10.1080/14756366.2018.1545767>

## Afyonkarahisar'da Yerel Marketlerden Alınan Antep Fıstıklarında (*Pistacia vera* L.) Fungus İzolasyonu, Aflatoksin ve Okratoksin A. Varlığının Belirlenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 25.06.2024

Kabul/Accepted: 30.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Fungus Isolation and Determination of the Presence of Aflatoxin and Ochratoxin A. in Pistachios (*Pistacia vera* L.) Purchased from Local Markets in Afyonkarahisar

Dilek AKYIL\* 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Gıda bozulmasına sebep olan pek çok fungus tarafından üretilen mikotoksinler, fungusların sekonder metabolitleridir. İnsanlarda basit alerjik reaksiyonlardan kansere ve ölüme kadar çeşitli olumsuz etkilere neden olabilirler. Yem ve gıdalardaki en önemli mikotoksinler; aflatoksinler (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2) ve okratoksin A'dır (OTA). Ticari açıdan değerli, lezzetli ve besin maddeleri açısından zengin olan antep fıstığı, üretim yöntemi ve diğer çevresel faktörler nedeniyle küf oluşumuna maruz kalan en önemli kuruyemişlerden biridir. Bu çalışmanın amacı; Afyonkarahisar'ın 10 farklı bölgesindeki yerel marketlerden toplanan antep fıstığı örneklerinden fungus izolasyonu, AFB1, AFB2, AFG1, AFG2 ve OTA varlığını araştırmaktır. Elde edilen verilere göre fungus izolasyon çalışmalarında iki bölge dışındaki tüm örneklem alanlarından fungal koloniler elde edilmiş olup en yüksek koloni sayısı  $4.46 \pm 0.14$  kob/ml ile Emirdağ 1. örneklem alanında tespit edilmiştir. Tüm bölgelerden izole edilen funguslar *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium* ve *Polystanum* genuslarına aittir. Bu çalışmada analize gönderilen tüm örneklerdeki aflatoksin ve okratoksin A değerleri tespit sınırının altında kalmıştır ancak tespit sınırının altında kalan miktarların zamana bağlı olarak vücutta birikebilme potansiyeli olduğu bilinmektedir. Bu sebeple besinlerde mikotoksin varlığının belirlenmesini kapsayan risk değerlendirme çalışmaları günümüzde halen önemini korumaktadır.

**Anahtar Kelimeler** Aflatoksin; *Pistacia vera*; Okratoksin A; Kontaminasyon; Fungus, Mikotoksin

#### Abstract

Mycotoxins, produced by various fungi that cause food spoilage, are secondary metabolites of the fungi. They can cause a variety of adverse effects in humans, from simple allergic reactions to cancer and death. The most important mycotoxins in feed and food are; aflatoxins (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2) and ochratoxin A (OTA). Pistachios, which are commercially valuable, delicious and rich in nutrients, are one of the most important nuts exposed to mold formation due to the production method and other environmental factors. The purpose of this study; to investigate the presence of fungus isolation, AFB1, AFB2, AFG1, AFG2 and OTA from pistachio samples collected from local markets in 10 different regions of Afyonkarahisar. According to the data obtained, fungal colonies were obtained from all sampling areas except two regions in the fungus isolation studies, and the highest number of colonies was detected in Emirdağ 1st sampling area with  $4.46 \pm 0.14$  CFU/ml. Fungi isolated from all regions belong to the genera *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium* and *Polystanum*. Aflatoxin and ochratoxin A values in all samples sent for analysis in this study remained below the detection limit, but it is known that the amounts below the detection limit have the potential to accumulate in the body over time. For this reason, risk assessment studies to determine the amount of mycotoxins in foods still maintain their importance today.

**Keywords:** Aflatoksin; *Pistacia vera*; Ochratoxin A; Contamination; Fungus, Mycotoxin

#### 1. Giriş

Mikotoksin kontaminasyonu, insan ve hayvan sağlığına, dolayısıyla ekonomik ve ulusal etkilerine bağlı olarak önemli kayıplar vermesi nedeniyle küresel çapta dikkat çeken, dünya çapında bir gıda güvenliği sorunudur. Toksikite ve yaygınlıkları nedeniyle en önemli mikotoksinler; aflatoksinler (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2) ve okratoksin A (OTA) (Makun *et al.* 2009, Pandey *et al.* 2016, Pickova *et al.* 2021b)'dir. AFB1 günümüzde insanlar için en tehlikeli mikotoksinlerden biri olarak bilinmekte olup, kuruyemişler insanların bu mikotoksine maruz kalmasından sorumlu olan başlıca gıda kategorilerinden

biridir (Rastegar *et al.* 2017, Pustjens *et al.* 2022). AF'ler, başta *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* olmak üzere bazı *Aspergillus* türleri tarafından üretilen en tehlikeli mikotoksinler arasında yer almaktadır (Elsanhoty *et al.* 2014, Rossi *et al.* 2020). AFB1, insan ve hayvanlar için zararlı bir mikotoksin olarak kabul edilmektedir ve tüketimi insanlarda mutajenik, kanserojen, teratojenik, hepatotoksik ve immünsüpresif etkilere neden olabilmektedir (Baptista *et al.* 2004, Nazhand *et al.* 2020; Pickova *et al.* 2021b). AFB1, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından grup I kanserojen olarak listelenmiştir ve AFB1, genotoksik ve bağışıklık baskılayıcı etkileri olan en

tehlikeli mikotoksinlerdir (Rushing and Selim 2019). Bunlar, başta mısır ve sert kabuklu yemişler olmak üzere birçok tarım ürününde hasat öncesi düzeyde tespit edilebilir, ancak hasat sonrası kontaminasyon, kontamine tanelerin varlığı ve uygunsuz kabuklu yemiş depolama yönetimi koşullarının kullanılması nedeniyle önemli ölçüde artabilir (Probst *et al.* 2007, Cotti *et al.* 2007, Probst *et al.* 2010). Dolayısıyla hepatokarsinojenik potansiyelleri nedeniyle AF'ler yüksek düzeyde yasal düzenlemeye tabidir. Avrupa Gıda ve Yem Hızlı Uyarı Sistemi'ne göre, 2014 yılında İran, Çin ve Türkiye'den fındık, sert kabuklu yemiş ürünleri ve tohumlardaki AF'lerle ilgili 125 rapor bulunmaktadır (Aldars-García *et al.* 2016).

OTA, *Aspergillus* ve *Penicillium* cinsine ait çeşitli mantar türleri tarafından üretilen ve her yerde bulunan bir mikotoksindir (Alvarez *et al.* 2004). OTA, farklı hayvan türlerinde kanserojen potansiyele sahip potansiyel bir nefrotoksindir ve IARC tarafından Grup 2B insan kanserojeni olarak nitelendirilmiştir (IARC 1993, Malir *et al.* 2021). Ayrıca tahıllar, baharatlar, yeşil kahve, kurutulmuş meyveler, kuruyemişler, bira, şarap, üzüm ve üzüm suyu da dahil olmak üzere çok çeşitli gıdalarda kirletici olduğu rapor edilmiştir (Belli *et al.* 2006, Gonzalez *et al.* 2006, Ghali *et al.* 2009b).

Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.) dünyadaki en popüler kuru meyvelerden biridir ve gıda kaynaklı hastalıklara, bozulmaya veya insan üzerinde toksik etkiye neden olabilecek farklı mikroorganizmalar tarafından enfeksiyona oldukça açıktır (Al-Moghazy *et al.* 2014). Bu mikroorganizmalar içinde *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* (Mojtahedi *et al.* 1979) en alakalı türlerdendir. Her iki tür de farklı suşlar tarafından üretilen ikincil metabolitler olan aflatoksinleri üretebilmekte (Georgiadi *et al.* 2012) ve besin maddelerinde birikebilmektedir. Türkiye'de antep fıstığında AF'lerin ve OTA kirliliğinin varlığına ilişkin çok sınırlı sayıda çalışma mevcut olup Afyonkarahisar'da bu konu ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma, Afyonkarahisar ve ilçelerdeki farklı yerel marketlerden toplanan antep fıstığındaki mikotoksin kontaminasyonlarının görülme sıklığına ilişkin ilk çalışma olması açısından önem arz etmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Örnekler

Afyonkarahisar merkez ve ilçelerindeki yoğun talep gören 10 farklı yerel marketten rastgele toplam 100 adet antep fıstığı örneği toplanmıştır. Bu numuneler laboratuvara götürülmüş ve deneye kadar +4 °C'de saklanmıştır. Numunelerin tamamı blender ile homojen partikül

büyüklüğü elde edilecek şekilde öğütülmüş ve analize kadar plastik bir kaptaki buzdolabında saklanmıştır. Tüm numuneler ürünün raf ömrü içerisinde analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

### 2.2. Örneklerin Hazırlanması

Antep fıstığından AF'lerin ekstraksiyonu ve IAC temizliği AOAC Resmi Yöntemi 999.07'nin (Stroka *et al.* 2000) değiştirilmiş prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. 50 gr numune, 4 gr sodyum klorür (NaCl), 150 ml metanol ve 100 ml dH<sub>2</sub>O blendera konularak yüksek hızda 1 dakika karıştırılarak numuneler homojen hale getirilmiştir. Daha sonra filtre kağıdından (Whatman No. 4) geçirilen 5 ml ekstrakta 15 ml fosfat tamponlu salin (PBS) çözeltisi ilave edilmiştir. Bu karışım vortekslenmiş ve bir immünoafinite kolonuna (IAC) alınmıştır. Kolon oda sıcaklığında stabilize edilmiş ve karışımın 20 mL'si kullanılarak daha da şartlandırılmıştır. Bu karışım daha sonra 3 mL/dakika akış hızında kolondan geçirilmiştir. Daha sonra AF'leri IAC'den ayırmak için aynı metanol akış hızında (1 mL, 1 mL/dak akış hızı) yerçekimi altında 20 ml deiyonize su geçirilmiştir. Bu numuneler HPLC analizi yapılmaya kadar 4-8 °C'de tutulmuş olup OTA ekstraksiyonunda da aynı yöntem kullanılmıştır.

### 2.3 HPLC Koşulları

Numuneler, bir floresans detektörü ile ODS-3 (C/N 4 µm, 3.9 x 150 mm) ters faz kolonuna sahip bir ters faz izokratik modda HPLC kullanılarak analiz edilmiştir. Mobil faz (asetonitril: metanol: su (20:30:60, h/h/v) 1 ml/dakika akış hızında kullanılmıştır. Ayrıca uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 365 ve 442 nm'ye ayarlanmış ve sütun sıcaklıkları AF'ler için 30 °C'de ve OTA için 40 °C'de tutulmuştur.

AF analizi için mobil faz, 0.12 g l-1 potasyum bromit ve 350 µl l-1 nitrik asit (4 M) içeren karışık su-asetonitril-metanol (6:2:3, h/h/v) çözeltisi ve akış hızı 1 ml dk-1 idi. OTA analizi için mobil faz, 1 ml dk-1'de asetonitril-su-asetik asit (47:51:2, v/v/v) idi ve floresans dedektörü, 333 nm eksitasyon dalga boyuna ve 460 emisyon dalga boyuna ayarlanmıştır (Hepsag *et al.* 2014).

### 2.4. Analitik Kalite Parametreleri ve Validasyon Prosedürleri

Yöntem kalitesini sağlamak için aşağıdaki performans özellikleri değerlendirilmiştir; doğrusalık, doğruluk, kesinlik, tespit sınırları (LOD) ve nicelik belirleme (LOQ). AF karışımı için 0.1, 0.25, 0.50, 1, 5, 10 ve 20 ng ml<sub>-1</sub> ve OTA için 0.5, 1, 5, 10 ve 20 ng ml<sub>-1</sub> standart çözeltileri kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Numunelerin analizi öncesinde kalibrasyon eğrisi

oluşturulmuş, fındık numunelerinde AFB1 ve OTA ölçümü için doğrusal regresyon denklemleri kullanılmıştır (Taghizadeha *et al.* 2018). Yukarıdaki denklemlere dayanarak aflatoksinlere ilişkin LOD ve LOQ değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** HPLC analizi ile aflatoksin tayininin doğrulanması

Aflatoksin	LOD	LOQ	Kalibrasyon	R <sup>2</sup>
Okratoksin	(µg/kg) <sup>d</sup>	(µg/kg) <sup>q</sup>	Eğrisi <sup>c</sup>	
AFB1	0.01	0.03	Y=16032x+1390.3	0.9979
AFB2	0.01	0.03	Y=34841x-3982.4	0.9983
AFG1	0.01	0.03	Y=14218x+2200.6	0.9982
AFG2	0.01	0.03	Y=21458x-3884.8	0.9967
OTA	0.05	0.16	Y=14448x+2521.4	0.9970

c;x; aflatoksin ve okratoksin konsantrasyonu (µg/kg)- y: yoğunluk, d: Tespit sınırı (LOD), q: Kantifikasyon sınırı (LOQ)

### 2.5. Fungus İzolasyonu

Laboratuvara getirilen numuneler steril poşetlerinden çıkarıldıktan sonra her numune alanı için 100 gram numune tartılarak yüzey sterilizasyonu yapılmış ve numuneler tartıldıktan sonra yüzey sterilizasyonunun sağlanması için % 0.4'lük sodyum hipoklorit solüsyonunda 5 dakika bekletilmiştir. Yüzeyi sterilize edilen numuneler, sodyum hipoklorit çözeltisini uzaklaştırmak için steril distile su ile birkaç kez durulanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan numuneler havan tokmağı yardımıyla steril torbalara konularak toz haline getirilmiştir. 1 gr toz fındık örneğine 100 ml steril distile su ilave edilmiş ve bu karışım vortekslenmiştir. Daha sonra bu karışımın 1 ml'si Rose Bengal Chloramphenicol Agar'a (RBCA) eklenmiştir. Örnekleme, tüm lokasyonlarda en az 5 tekrar ve 3 bağımsız deney ile gerçekleştirilmiştir. Ekim yapılmış petri fungus kolonilerinin büyümesi açısından karanlıkta oda sıcaklığında (25 °C) 7-14 gün süreyle inkübe edilmiştir. Her istasyon için alınan örnekler petri kaplarında sayılmış ve ml başına ortalama mantar sayısı CFU (koloni oluşturan birim) olarak belirlenmiştir.

### 2.6. Fungusların İdentifikasyonu

RBCA'da yetiştirilen fungus kolonileri 7-14 günlük inkübasyonun ardından identifikasyon amacıyla farklı besiyerlerine (Patato Dextrose Agar, Sabouraud Glucose Agar, Czapek-dox Agar, Malt Extract Agar) pasajlanmıştır. Türlerin tanımlanması için koloniler makroskopik ve mikroskopik olarak incelenmiş ve identifikasyon cins düzeyinde gerçekleştirilmiş ve cinslerin tanımlanması Barnett ve Hunter (1998)'a göre yapılmıştır. Fungusların mikroskopik incelemesinde Butler ve Mann (1959)'ın

selüloz bant yöntemi kullanılmış ve boyama laktofenol pamuk mavisi ile yapılmıştır.

### 3. Bulgular

Toplanan 10 adet antep fıstığı örneğinde öncelikle toplam AF'ler ve OTA konsantrasyonu açısından HPLC ile taranmış ve laboratuvara getirilen örneklerden fungus izolasyonu yapılmıştır. Analiz sonuçları Türk Gıda Kodeksi (TGK) esaslarına göre değerlendirilmiş olup buna ait tablo 2'de verilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde iki bölge hariç tüm bölgelerden mantar izolasyonu yapılmıştır. Koloni sayıları dikkate alındığında maksimum koloni sayısı Emirdağ 1. örneklem alanında  $4.46 \pm 0.14$  CFU/ml olarak tespit edilmiş ve bu bölgede tanımlanan fungal genuslar *Cladosporium*, *Penicillium* ve *Polystanum* ile temsil edilmiştir. İkinci yüksek koloni sayısı ise  $2.66 \pm 0.08$  CFU/ml ile Sultandağı 3. örneklem alanı olup, bu bölgede antep fıstığında *Aspergillus* ve *Penicillium* ait türler bulunmuştur. Maksimum koloni sayısı Emirdağ 1. Örneklem alanında olmasına karşın bu bölge üç farklı genus ile temsil edilmektedir ancak Şuhut 1. Örneklem alanında koloni sayısı  $2.00 \pm 0.05$  CFU/ml olmasına karşın bu bölgede dört farklı genusa ait fungal kontaminasyon tespit edilmiştir. Koloni sayısının en az olduğu bölgeler Merkez 1. örneklem ve Sultandağı 2. örneklem alanları olup, her ikisinde de koloni sayısı  $0.33 \pm 0.02$  CFU/ml olarak saptanmıştır. Bu bölgelerde bulunan fungal genuslar sırasıyla *Aspergillus* ve *Penicillium* türleriyle temsil edilmiştir. Tüm bölgelerden izole edilen fungal genuslar *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Penicillium* ve *Polystanum* cinslerine ait türlerdir.

TGK'e göre antep fıstığında belirlenen limitler AFB1 için 8 ng/g, toplam aflatoksin için ise 10 ng/g'dır. Antep fıstığında OTA'nın varlığına ilişkin maksimum bir sınır belirlenmemiştir. Ancak Türk Gıda Kodeksi 2008 standardında OTA ile bulaşma riski taşıyan diğer gıdalar için 10 µg/l sınır değeri belirlenmiştir. Antep fıstığı, okratoksin A kontaminasyonuna duyarlı bir gıda matrisine sahiptir. Ancak bu çalışmada bölgelerden toplanan örneklerin hiçbirinde tespit limitinin üzerinde aflatoksin veya okratoksin A'ya rastlanmamıştır. Bu durumda tüm numunelerdeki aflatoksin ve okratoksin miktarları tespit sınırının altında olduğundan sayısal veri elde edilememiştir. Bölgelere göre izole edilen fungusların cins ve sayıları ile AF'ler ve OTA düzeyleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Afyonkarahisar ili antep fıstığında mantar izolasyonu, AF'ler ve OTA düzeyleri

Örneklem Alanı	Ortalama Koloni Sayısı (CFU/ml)	Fungal Genuslar	AFB1 (ppb, ng/ml)	AFB2 (ppb, ng/ml)	AFG1 (ppb, ng/ml)	AFG2 (ppb, ng/ml)	OTA (ppb, ng/ml)
M1	0.33±0.02	<i>Aspergillus</i>	*	*	*	*	*
E1	4.46±0.14	<i>Cladosporium</i> <i>Penicillium</i> <i>Polystanum</i>	*	*	*	*	*
E2	-	-	*	*	*	*	*
E3	0.33±0.03	<i>Penicillium</i>	*	*	*	*	*
S1	-	-	*	*	*	*	*
S2	0.33±0.02	<i>Penicillium</i>	*	*	*	*	*
S3	2.66±0.08	<i>Aspergillus</i> <i>Penicillium</i>	*	*	*	*	*
Ş1	2.00±0.05	<i>Aspergillus</i> <i>Cladosporium</i> <i>Penicillium</i> <i>Polystanum</i>	*	*	*	*	*
Ş2	0.66±0.05	<i>Alternaria</i> <i>Polystanum</i>	*	*	*	*	*
Ş3	0.66±0.04	<i>Cladosporium</i>	*	*	*	*	*

\* tespit sınırının altında (M1:Merkez 1. örneklem alanı, E1-E3 Emirdağ 1.bölge-Emirdağ 3.bölge, S1-S3 Sultandağ 1.bölge-Sultandağ 3.bölge, Ş1-Ş3:Şuhut 1. bölge- Şuhut 3. bölge)

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Gıdaların AF'ler ve OTA ile kontaminasyonu taşıdığı riskler açısından halen bilim adamlarının ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Kuruyemişler, bileşimleri ve saklama koşulları nedeniyle bu kontaminasyona duyarlı olan gıda örnekleri arasındadır. AF'lerin farklı türdeki kabuklu yemişler, fındık ve fındık içerikli ürünlerdeki görülme sıklığı, farklı ülkelerdeki pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Wagacha and Muthomi 2008, Siahi Shadbad *et al.* 2012, Fakoor Janati *et al.* 2012, Azaiez *et al.* 2015, Masood *et al.* 2015, Taghizadeh *et al.* 2018). Mikotoksinler gıda güvenliği açısından bir endişe kaynağıdır; Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), gıdaların %25'inin mikotoksinler tarafından kontamine olduğunu ve bunun sağlık açısından olumsuz sonuçları olduğunu ancak aynı zamanda gıda zincirinin her seviyesinde ekonomik kayıplara da yol açtığını tahmin etmektedir (Atroshi *et al.* 2002, Goessens *et al.* 2024). Mikotoksinler, gıda güvenliğine daha az önem verilen, kalite kontrolün yetersiz olduğu, sıcak havanın, yetersiz üretim tekniklerinin ve kötü ürün depolama koşullarının fungusların büyümesi için elverişli olduğu gelişmekte olan ülkelerde daha yaygındır (Daou *et al.* 2021). Gıda ve Yem için Hızlı Uyarı Sistemi (RASFF), 2018 yılında, ağırlıklı olarak kuru meyve grubunda ve fındık, antep fıstığı ve badem gibi kurutulmuş meyve ve tohumlardan elde

edilen mikotoksinler için 569 rapor bildirdi. En yaygın olarak bildirilen grup aflatoksinlerdir ve bunu okratoksin A takip etmektedir. Mikotoksinlere yönelik 588 rapor ile aynı eğilim 2019'da da devam etmektedir ve bu raporların %90'ı AB dışındaki ülkelerden, özellikle Türkiye ve Arjantin'den gelmektedir.

Bu çalışmada kontamine numunelerin analizinde HPLC yöntemi kullanılmıştır. Gıda maddelerinde AF'lerin ve OTA'nın analizi için çok sayıda yöntem geliştirilmiş olup bunlardan floresan tespiti kullanan HPLC en uygun olanı olarak seçilmiştir. Bu teknik, birçok ticari laboratuvarında gıda maddelerinde rutin AF'ler ve OTA analizi için benimsenmiş olup malzeme açısından nispeten ucuz olması, birden fazla numunenin analizine uyarlanabilmesi ve tekniğin uygulama kolaylığından dolayı daha çok tercih edilmektedir (Cavaliere *et al.* 2007).

Antep fıstığı AF'ler ve OTA kontaminasyonu açısından riskli ürünler olarak değerlendirilmektedir. Dolayısıyla antep fıstığı, insan sağlığına faydalı etkilerine rağmen aynı zamanda kimyasal tehlikelere de sahiptir ve güncel bir halk sağlığı sorunu oluşturan mikotoksinlere, özellikle de aflatoksinlere maruz kalmanın önemli bir kaynağını oluşturmaktadır. Antep fıstığının, büyük ölçüde olgunlaşmanın sonunda kabuk bölünmesi nedeniyle aflatoksinlerle kirlenme riski en yüksek olan tür olduğu

düşünülmektedir (Varga *et al.* 2013, Cheraghali *et al.* 2021).

Bu çalışmada, antep fıstığındaki mantarların izolasyonu ve bu mantarların cins düzeyinde tanımlanması yapılmış olup, HPLC üzerinde kalitatif ve kantitatif analizlerle örneklerin ekstraksiyonu, aflatoksin ve OTA analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler incelendiğinde Emirdağ 2. ve Sultandağı 1. örneklem alanı dışındaki tüm bölgelerden fungal izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Koloni sayılarına bakıldığında en fazla koloni Emirdağ 1. örneklem alanında bulunmuş olup, tüm bölgelerde en yaygın fungal cinsler *Penicillium* ve *Aspergillus*'tur. Daha önce yapılmış çalışmalarda antep fıstığında ağırlıklı olarak *Aspergillus flavus* türü tespit edilmiştir (Mojtahedi *et al.* 1979). Antep fıstığında hem *toksijenik A. flavus* hem de *A. parasiticus* suşlarını tespit etmelerine rağmen, *A. flavus*'un *A. parasiticus* kontaminasyonundan daha yaygın olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmamızda fungus izolasyonu ve identifikasyonu sonucunda *Aspergillus* ve *Penicillium* daha önceki çalışmalarla uyumlu olarak tüm bölgeler arasında dominant cins olmuştur (Siahi Shadbad *et al.* 2012). Yine Anelli *et al.* (2024) yaptıkları çalışmada Türk antep fıstığının *A. tubingensis* ve *A. flavus* türlerinin büyümesine duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Kabuklu yemişler aflatoksin kontaminasyonuna duyarlı bir gıda matrisine sahiptir (Campane *et al.* 2011). Her ne kadar kabuk ürünleri korusa da, AF'ler ve OTA kontaminasyonu açısından halen risk altındadır ve AF kontaminasyonunu gösteren çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir (Cheraghali *et al.* 2007, Bircan *et al.* 2008, Juan *et al.* 2008, Ghali *et al.* 2009a, Fernane *et al.* 2010). Bu çalışmada ise diğer çalışmalardan farklı olarak örneklem alanlarının tümünde AF'ler ve OTA tespit sınırının altında kalmıştır. Bunun nedeninin antep fıstığının depolanması ve hasat sırasında genel kurallara uyulması olduğu düşünülmektedir ve fungal kontaminasyon açısından örneklem alanlarındaki koloni sayılarının çok yüksek olmaması aflatoksin ve OTA varlığının az olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Sert kabuklu fıstıklarda kabuğun koruyucu özelliği olması nedeniyle kirlenme riski kabuksuz fıstıklara göre daha düşüktür.

Sedefoğlu (2013)'na göre aflatoksin ve okratoksin tespit edilen farklı çalışmalar bulunmasına rağmen bu çalışmaya benzer şekilde 19 örnekte herhangi bir toksine rastlanmamıştır. Abdulkadar *et al.* (2004) tarafından yapılan çalışmada Katar'da satılan 6 farklı antep fıstığından üçünün (Thuvander *et al.* 2001, Abdulkadar *et al.* 2004) İsveç'te yaptıkları çalışmada analiz edilen 21 antep fıstığından yalnızca yedisinin aflatoksin ile kontamine olduğu tespit edilmiş diğer numunelerde

herhangi bir kontaminasyona rastlanmamıştır (Thuvander *et al.* 2001). Taranan örneklerin büyük çoğunluğunun çalışmamıza benzer şekilde herhangi bir kontaminasyona maruz kalmadığı görülmektedir.

Yine bizim çalışmamıza benzer şekilde (Fernane *et al.* 2010), analiz ettikleri antep fıstıklarında 58 örnekte sadece birinde AF ve OTA kontaminasyonunun varlığını göstermişlerdir. Çeşitli bölgelerde farklı kuru yemiş örnekleriyle yapılan çalışmalarda AF ve OTA kontaminasyonu bakımında bu çalışmadaki sonuçlardan farklı olarak tespit limitleri içerisinde değişik düzeylerde kontaminasyon tespit edilmiştir. Tüm yapılan bu çalışmalarda farklı sonuçların elde edilmesinde; depolama koşulları, iç nem içeriği, ürünlerin kurutulma süresi, kirlenmiş antep fıstıklarını uzaklaştırmak için depolama öncesi ayırma ve hijyenik koşullar, hasat sonrası aflatoksin kontaminasyonunu etkileyen diğer çevresel faktörler gibi değişkenlerin etkili olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda fıstık türü ve üretim sürecinin yanı sıra iklimsel ve bölgesel faktörlerin de önemli olduğu tahmin edilmektedir.

Özetle mikotoksinler çeşitli kimyasal yapıları, biyosentetik kökenleri ve biyolojik etkileri nedeniyle heterojen bir gruptur. Gıdalar birkaç farklı mikotoksinle kontamine olabilir çünkü koşullar fungal kontaminasyon için uygun olduğunda birden fazla fungal tür gıdayı kontamine edebilir veya tek bir fungal tür birçok toksik metabolit üretebilir. Her ne kadar AF ve OTA kontaminasyonu bu çalışmada fıstık için tespit sınırının altında olsa da, uzun süreli kuruyemiş tüketimi ile kronik olarak sağlık açısından risk oluşturabileceği unutulmamalıdır. Bu bağlamda bu çalışma, Afyonkarahisar'da yerel pazarlarda satılan fıstıklarda AF ve OTA tehlikesi hakkında temel yararlı bilgiler vermekte olup, bu bölge için bu konuda yapılan ilk tarama çalışmasıdır.

#### **Etik Standartlar Bildirgesi**

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### **Yazarlık Katkı Beyanı**

Yazar : Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak  
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

#### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### **Verilerin Kullanılabilirliği**

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## **5. Kaynaklar**

- Abdulkadar, W.H.A., Al-Ali, A.A., Al-Kildi, M.A. and Al-Jedah, H.J. 2004. Mycotoxin in food products available in Qatar. *Food Control*, 15, 543-548. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.08.008>
- Aldars-García, L., Ramos, A.J., Sanchis, V. and Marín, S. 2016. Modelling the probability of growth and aflatoxin B1 production of *Aspergillus flavus* under changing temperature conditions in pistachio nuts. *Procedia Food Science*, 7, 76-79. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2016.02.091>
- Al-Moghazy, M., Boveri, S. and Pulvirenti, A. 2014. Microbiological safety in pistachios and pistachio containing products. *Food Control*, 36, 88-93. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.07.030>
- Alvarez, L., Gil, A.G., Ezpeleta, O., Garcia-Jalon, J.A. and Lopez de C.A. 2004. Immunotoxic effects of ochratoxin A in wistar rats after oral administration. *Food and Chemical Toxicology*, 42, 825-834. RETRACTED: Antioxidant nutrients and mycotoxins. *Toxicology*, 180(2), 151-167. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2004.01.005>
- Anelli, P., Haidukowski, M., Ferrara, M., Kisikkaya, A., Pembeci, C., Ozer, H., Mulè, G., Loi, M., Moretti, A. and Susca, A. 2024. Monitoring fungi and mycotoxin potential in pistachio nuts of Turkish origin: A snapshot for climate change scenario. *Fungal Biology*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2024.07.009>
- Azaiez, I., Font, G., Mañes, J. and Fernández-Franzón, M. 2015. Survey of mycotoxins in dates and dried fruits from Tunisian and Spanish markets. *Food Control*, 51, 340-346. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.11.033>
- Baptista, A.S., Horii, J., Calori-Domingues, M.A., Gloria, E.M., Salgado, J.M. and Vizioli, M.R. 2004. The capacity of manno-oligosaccharides, thermolysed yeast and active yeast to attenuate aflatoxicosis. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 20, 475-481. <https://doi.org/10.1023/B:WIBI.0000040397.48873.3b>
- Barnett, H.L. and Hunter, B.B. 1998. Illustrated genera of imperfect fungi. 4th Ed. USA, Prentice-Hall, Inc. 218.
- Belli, N., Ramos, A.J., Coronas, I., Sanchis, V. and Marín, S. 2005. *Aspergillus carbonarius* growth and ochratoxin A production on a synthetic grape medium in relation to environmental factors. *Journal of Applied Microbiology*, 98, 839-844. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2004.02469.x>
- Bircan, C., Barringer, S.A., Ulken, Ü. and Pehlivan, R. 2008. Aflatoxin levels in dried figs, nuts and paprika for export from Turkey. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 1492-1498. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01726.x>
- Butler, E.E. and Mann, M.P. 1959. Use of cellophane tape for mounting and photographing phytopathogenic fungi. *Phytopathology*, 49, 231-232. <https://doi.org/10.2307/3757050>
- Campone, L., Piccinelli, A.L., Celano, R. and Rastrelli, L. 2011. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in cereal products. *Journal of Chromatography*, 1218, 7648-7654. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.02>
- Cavaliere, C., Foglia, P., Guarino, C., Nazzari, M., Samperi, R. and Laganà, A. 2007. Determination of aflatoxins in olive oil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 596, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.05.055>
- Cheraghali, A.M., Yazdanpanah, H., Doraki, N., Abouhossain, G., Hassibi, M., Aliabadi, S., Aliakbarpoor, M., Amirahmadi, M., Askarian, A., Fallah, N., Hashemi, T., Jalali, M., Kalantari, N., Khodadadi, E., Maddah, B., Mohit, R., Mohseny, M., Phaghihy, Z., Rahmani, A., Setoodeh, L., Soleimany, E. and Zamanian F. 2007. Incidence of aflatoxins in Iran pistachio nuts. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 812-816. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.10.026>
- Chulze, S.N., Magnoli, C.E. and Dalcero, A.M. 2006. Occurrence of ochratoxin A in wine and ochratoxigenic mycoflora in grapes and dried vine fruits in South America. *International Journal of Food Microbiology*, 111, 5-9. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2006.02.006>
- Daou, R., Joubrane, K., Maroun, R.G., Khabbaz, L.R., Ismail, A. and Khoury, A.E. 2021. Mycotoxins: Factors influencing production and control strategies. *AIMS Agriculture and Food*, 6(1), 416-447. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2021025>
- Elsanhoty, R.M., Salam, S.A., Ramadan, M.F. and Badr, F.H. 2014. Detoxification of aflatoxin M1 in yoghurt using probiotics and lactic acid bacteria. *Food Control*, 43, 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.03.002>
- Fakoor Janati, S.S., Beheshti, H.R., Asadi, M., Mihanparast, S. and Feizy, J. 2012. Preliminary survey of aflatoxins and ochratoxin A in dried fruits from Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 391-395. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0477-7>
- Fernane, F., Cano-Sancho, G., Sanchis, V., Marín, S. and Ramos A.J. 2010. Aflatoxins and ochratoxin A in pistachios sampled in Spain: occurrence and presence of mycotoxigenic fungi. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 3(3), 185-192. <https://doi.org/10.1080/19440049.2010.497257>



- Georgiadou, M., Dimou, A. and Yanniotis, S. 2012. Aflatoxin contamination in pistachio nuts: a farm to storage study. *Food Control*, 26, 580-586. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.02.014>
- Ghali, R., Belouaer, I., Hdri, S., Ghorbel, H., Maaroufi, K. and Hedilli, A. 2009. Simultaneous HPLC determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in Tunisian sorghum and pistachios. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22, 751-755. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.04.009>
- Ghali, R., Hmaissia-Khlifa, K., Ghorbel, H., Maaroufi, K. and Hedili, A. 2009. HPLC determination of ochratoxin A in high consumption Tunisian foods. *Food Control*, 20, 716-720. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2008.09.004>
- Gonzalez, L., Juan, C., Soriano, J.M., Molto, J.C. and Manes, J. 2006. Occurrence and daily intake of ochratoxin A of organic and nonorganic rice and rice products. *International Journal of Food Microbiology*, 107, 223-227. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2005.10.001>
- Goessens, T., Mouchtaris-Michailidis, T., Tesfamariam, K., Truong, N. N., Vertriest, F., Bader, Y., Boevre, M. D., Saeger, S., Lachat, C. and De Boevre, M. 2024. Dietary mycotoxin exposure and human health risks: A protocol for a systematic review. *Environment International*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108456>
- Hepsag, F., Golge, O. And Kabak, B. 2014. Quantitation of aflatoxins in pistachios and groundnuts using HPLC-FLD method. *Food Control*, 38, 75-81.
- International Agency for Research on Cancer, IARC. 1993. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 56, 257-263.
- Juan, C., Zinedine, A., Moltó, J.C., Idrissi, L. And Mañes, J. 2008. Aflatoxins levels in dried fruits and nuts from Rabat-Salé area, Morocco. *Food Control*, 19, 849-853. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.08.010>
- Makun, H.A., Gbodi, T.A., Akanya, H.O., Salako, E.A. and Ogbadu, G.H. 2009. Fungi and some mycotoxins found in mouldy Sorghum in Niger State, Nigeria. *World Journal of Agricultural Sciences*, 5, 5-17.
- Malir, F., Louda, M., Toman, J., Ostry, V., Pickova, D., Pacovsky, J., Brodak, M. and Pfohl-Leskowicz, A. 2021. Investigation of ochratoxin A biomarkers in biological materials obtained from patients suffering from renal cell carcinoma. *Food Chemical Toxicology*, 158, 112-669. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112669>
- Masood, M., Iqbal, S.Z., Asi, M.R. and Malik, N. 2015. Natural occurrence of aflatoxins in dry fruits and edible nuts. *Food Control*, 55, 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.02.041>
- Mojtahedi, H., Rabie, C.J., Lübben, A., Steyn, M. and Danesh, D. 1979. Toxic aspergilli from pistachio nuts. *Mycopathology*, 67, 123-127.
- Nazhand, A., Durazzo, A., Lucarini, M., Souto, E.B. ve Santini, A. 2020. Characteristics, occurrence, detection and detoxification of aflatoxins in foods and feeds. *Foods*, 9, 644. <https://doi.org/10.3390/foods9050644>
- Pandey, A.K., Sonker, N. and Singh, P. 2016. Efficacy of some essential oils against *Aspergillus flavus* with special reference to Lippia alba oil an inhibitor of fungal proliferation and aflatoxin B1 production in green gram seeds during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 928-934. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13254>
- Pickova, D., Ostry, V., Toman, J. and Malir, F. 2021b. Aflatoxins: history, significant milestones, recent data on their toxicity and ways to mitigation. *Toxins*, 13, 399. <https://doi.org/10.3390/toxins13060399>
- Probst, C., Njapau, H. and Cotty, P.J. 2007. Outbreak of an acute aflatoxicosis in Kenya in 2004. Identification of the causal agent. *Application of Environmental Microbiology*, 73, 2762-2764. <https://doi.org/10.1128/AEM.02370-06>
- Probst, C., Schulthess, F. and Cotty, P.J. 2010. Impact of *Aspergillus section Flavi* community structure on the development of lethal levels of aflatoxins in Kenyan maize (*Zea mays*). *Journal of Application Microbiology*, 108, 600-610. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04458.x>
- Pustjens, A.M., Castenmiller, J.J.M., te Biesebeek, J.D., de Rijk, T.C., van Dam, R.C.J. and Boon, P.E. 2022. Dietary exposure to mycotoxins of 1- and 2-year-old children from a Dutch Total Diet Study. *World Mycotoxin Journal*, 15, 85-97. <https://doi.org/10.3920/WMJ2020.2676>
- Rastegar, H., Shoeibi, S., Yazdanpanah, H., Amirahmadi, M., Khaneghah, A.M., Campagnollo, F.B. and Sant'Ana, S.S. 2017. Removal of aflatoxin B1 by roasting with lemon juice and/or citric acid in contaminated pistachio nuts. *Food Control*, 71, 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.06.045>
- Sedefoğlu, C. 2013. Antep Fıstıklarında Okratoksin A ve Aflatoksin Varlığının İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Rossi, F., Gallo, A. and Bertuzzi, T. 2020. Emerging mycotoxins in the food chain. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, 13, 7-27. <https://doi.org/10.3233/MNM-190345>
- Rushing, B.R. and Selim, M.I. 2019. Aflatoxin B1: A review on metabolism, toxicity, occurrence in food,

occupational exposure, and detoxification methods.  
Food Chemical Toxicology, 124, 81–100.  
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.11.047>

Varga, E., Glauner, T., Berthiller, F., Krska, R., Schuhmacher, R. and Sulyok, M. 2013. Development and validation of a (semi-)quantitative UHPLC-MS/MS method for the determination of 191 mycotoxins and other fungal metabolites in almonds, hazelnuts, peanuts and pistachios. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 405, 5087–5100.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-013-6831-3>

## Acute Toxic effects of Disposable Personal Hygiene Products on *Daphnia magna*

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 02.07.2024

Kabul/Accepted: 04.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Tek Kullanımlık Kişisel Hijyen Ürünlerinin *Daphnia magna* Üzerindeki Akut Toksik Etkileri

Şeyda ERDOĞAN \* 

Yozgat Bozok University, Faculty of Science and Art, Department of Biology, Yozgat, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Abstract

Aquatic ecosystems are increasingly exposed to pollution factors due to increasing human populations and technological developments in industrial production. Covid-19 pandemic has led to a notable increase in demand for personal hygiene products, which has consequently resulted in a significant rise in production levels in recent years. The use of disposable wet wipes has gained momentum with this trend. These versatile products have a wide range of applications, primarily in surface cleaning and personal hygiene. However, detailed information on the chemical compositions of these wipes and their effects on aquatic organisms is lacking. Existing toxicological studies have focused on the effects of a single toxic substance. Research on the combined effects is very limited. This study aimed to assess the acute toxicity of two wet wipe brands, WWA and WWB, on *Daphnia magna*. Each product was tested at 6 different concentrations: 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm and 8000 ppm. EC<sub>50</sub> values for both brands were determined by probit analysis. The EC<sub>50</sub> values for 24 and 48 h for WWA were 1259 ppm and 794 ppm, whereas the EC<sub>50</sub> values for 24 and 48 h for WWB were 537 ppm. WWB was more toxic at lower concentrations according to the probit analysis results. To ensure the protection of aquatic ecosystems, the potential pathways by which these chemicals may contaminate aquatic systems must be identified and their levels in water should be monitored on a regular basis.

**Keywords** *Daphnia magna*; Acute toxicity; Wet wipe; Freshwater; Pollutant.

#### Öz

Teknolojinin hızla ilerlemesi ve artan insan nüfusu, sucul ekosistemlerin daha fazla kirlenmesiyle birlikte kontaminasyonuna yol açmaktadır. Covid-19 pandemisi, kişisel hijyen ürünlerine yönelik talepte kayda değer bir artışa yol açmış ve bu da son yıllarda üretim seviyelerinde önemli bir artışa neden olmuştur. Bu eğilim ile birlikte, tek kullanımlık ıslak mendillerin kullanımı da ivme kazanmıştır. Bu çok yönlü ürünler, başta yüzey temizliği ve kişisel hijyen olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Ancak, bu mendillerin kimyasal bileşimleri ve suda yaşayan organizmalar üzerindeki etkileri hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamaktadır. Mevcut toksikolojik çalışmalar tek bir toksik maddenin etkilerine odaklanmıştır. Birleşik etkiler üzerine yapılan araştırmalar çok sınırlıdır. Bu çalışmanın amacı, iki ıslak mendil markası olan WWA ve WWB'nin *Daphnia magna* üzerindeki akut toksisitesini değerlendirmektir. Her ürün 6 farklı konsantrasyonda test edilmiştir: 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm ve 8000 ppm. Her iki marka için EC<sub>50</sub> değerleri probit analizi ile belirlenmiştir. WWA için 24 ve 48 saat için EC<sub>50</sub> değerleri 1259 ppm ve 794 ppm iken, WWB için 24 ve 48 saat için EC<sub>50</sub> değerleri 537 ppm'dir. Probit analiz sonuçlarına göre WWB daha düşük konsantrasyonlarda daha toksiktir. Sucul ekosistemlerin korunmasını sağlamak için, bu kimyasalların sucul sistemleri kirlenebileceği potansiyel yollar belirlenmeli ve sudaki seviyeleri düzenli olarak izlenmelidir.

**Anahtar Kelimeler** *Daphnia magna*; Akut toksisite; Islak mendil; Tatlısu, Kirlenici.

#### 1. Introduction

Over the last century, many ecosystems, including aquatic ecosystems, have been adversely affected by environmental pollutants (Wang *et al.* 2021; Dewey *et al.* 2022). In recent years, due to the impact of the Covid-19 pandemic, the demand for personal hygiene products to protect against bacterial and viral diseases has increased (Steinemann *et al.* 2021). This trend has also led to increased demand for disposable personal care products, thereby increasing the supply of such products. Wet wipes (WW) will continue to be a popular consumer product, with a production volume of 1.36 million tonnes

just in 2020 (Metcalf *et al.* 2024). These pollutants can affect both biota and habitat characteristics in ecosystems, depending on their physical and chemical properties (Zicarelli *et al.* 2022).

The chemicals used in WWs can be categorised as surfactants (e.g. bis-PEG/PPG, coco betaine, glyceryl stearate citrate), pH regulators, preservatives (benzoic acid, phenoxyethanol, potassium sorbate, citric acid) and skin conditioners (glycerine, butoxy PEG-4 PG-amodimethicone) (Rodriguez *et al.* 2020). According to a previous study, 132 different substances were detected in WWs of 54 different brands examined, while the number

of ingredients in an average brand was determined as 11.9 (Aschenbeck and Warshaw, 2017). Additionally, various chemicals or plant extracts can be used as additives for odour diversity. Products manufactured for different purposes, such as surface cleaners, baby care or general personal hygiene, contain different chemical ingredients.

WWs, which are generally single-use materials, are either sent directly to landfills or to wastewater treatment plants with wastewater. Those that do not dissolve in wastewater treatment plants disrupt the operation of infrastructure, causing equipment failure and significant additional costs (Cheoafă *et al.* 2022, Metcalf *et al.* 2024). In addition, WWs, especially those made from synthetic plastic derivatives, cause a large amount of fiber-like microplastic particles to be released into the environment; many studies show that fiber-like microplastic particles are plastic derivatives that are observed in aquatic ecosystems, and there are studies that indicate their negative effects on aquatic ecosystem organisms (McCoy *et al.* 2020). It is known that a single WW causes the formation of 693-1066 p/sheet of fiber particles in aquatic ecosystems (Hu *et al.* 2022). Some countries have banned the production of WWs containing plastic (Metcalf *et al.* 2024) (URL-2).

The results of several studies on human health indicate that the chemicals used in WWs may cause irritation and allergic reactions in the human body (Faraz and Seely 2024, Aschenbeck and Warshaw 2017). It has also been demonstrated that bacteria can survive on WWs that are released into the natural environment as waste (Metcalf *et al.* 2024). Although there are studies on the effects of WWs on human health in general, the effect of chemicals released from these products on aquatic ecosystem biota is not yet well known. This study aimed to determine the acute toxic effect on *Daphnia magna* of a combination of ingredients of two different brands of disposable WWs produced for infants and general hygiene.

## 2. Materials and Methods

*Daphnia* are known as key species in aquatic ecosystems and have been widely used in aquatic ecotoxicity studies (Seda and Petrussek 2011; He *et al.* 2023; Pikuda *et al.* 2023). *Daphnia magna* is a model organism for aquatic toxicity studies (Reynolds, 2011). In addition to its significant role in the ecosystem, *Daphnia* has been utilized extensively in aquatic system studies due to its parthenogenetic reproduction, short life cycle, ease of cultivation in laboratory conditions, and sensitivity to environmental factors (Seda and Petrussek 2011; Bownik 2017; Mishra, 2024).

Adult *D. magna* colonies were obtained from Middle East Technical University, Limnology Laboratory. They were kept in the laboratory for about 4 months at 16:8 hours (light : dark) period  $20 \pm 1$  °C. The water was renewed twice a week. Cultured daphnids were fed with a suspension of the *Chlorella vulgaris* and yeast daily. *D. magna* were selected from neonates and 5 neonates (age < 24 h) were used for each experimental concentration. During the experiment, neonates were not fed and the experimental medium was not ventilated.

The WWs that were used in the study were obtained from commonly used local markets. One of them is described as suitable for baby hygiene, while the other product is considered convenient for general hygiene use in adults. The brand names were anonymised and are referenced as WWA and WWB, respectively. The additives to be used in the experiment were obtained by pressing the wipes and 6 different concentrations were tested for each of them. For each product 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm and 8000 ppm (Figure 1). The concentrations to be used were determined according to the results of previous experiments. The total volume of each beaker was adjusted to 50 ml. All experiments were conducted in triplicate.

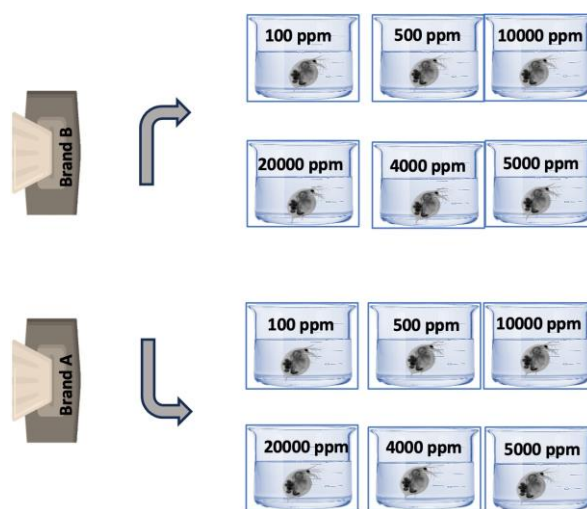


Figure 1: Experimental set up.

The acute toxicity test was performed according to the OECD guideline *D. magna* Acute Immobilisation Test (OECD, 2004). Daphnids were examined at 1, 2, 4, 8, 12, 24 and 48 hours. Animals that are not able to swim within 15 seconds after gentle agitation of the test vessel are defined as immobile (OECD, 2004). The data was subjected to a probit analysis to calculate EC<sub>50</sub> values for 24 and 48 hours (Finney, 1952, 1964). The calculations were performed using Excel software. In the chemical-free media, which was carried out concurrently with the experiments, no immobilisation was observed in the control daphnid groups.

### 3. Results and Discussions

The results of the experiments showed that two different brands had adverse effects on *D. magna* above certain concentrations. The acute toxicity test results for two different companies' products are shown in Table 1. Looking at the 24-hour test results for WWA, the percentages of immobility from the lowest concentration

to the highest concentration at the end of 24 hours were 0%, 46.7%, 20%, 40%, 73.3% and 100% (Figure 1). Considering the 48-hour results for the same brand, the difference was observed at 40 % and 100 % immobility at 1000 ppm and 4000 ppm, respectively. For WWB, there was no difference between the 24- and 48-hours results (Figure 2).

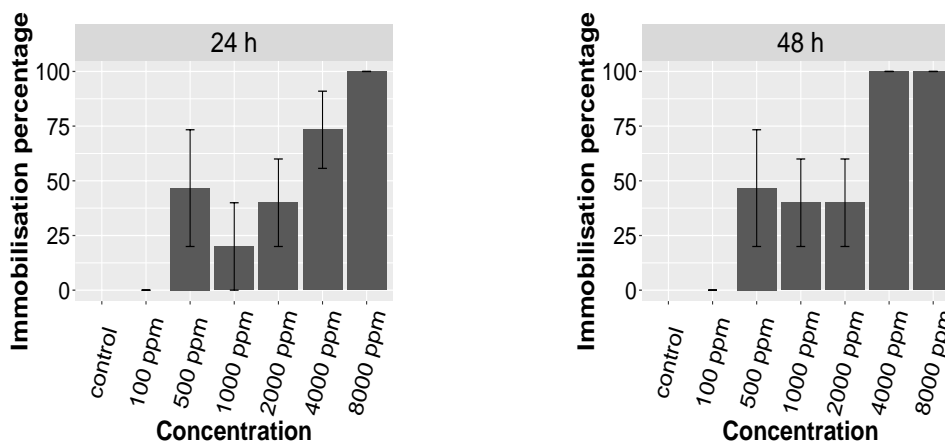


Figure 1: Immobilisation effects of different concentrations of WWA on *D. magna*.

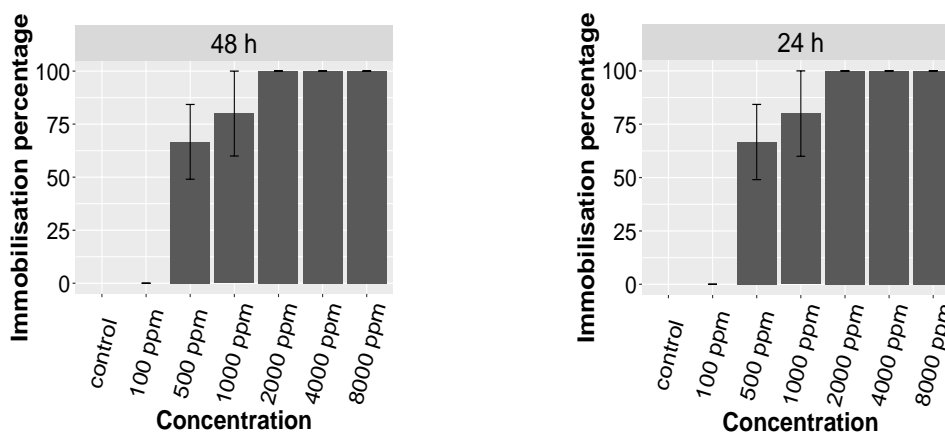


Figure 2: Immobilisation effects of different concentrations of WWB on *D. magna*.

The immobility rates were 0%, 66.7%, 80%, 100%, 100%, 100% and 100% according to the concentration increase. The regression equations for the probit analysis are as shown in Table 3. The EC<sub>50</sub> values for 24 and 48 h for WWA were 1259 and 794, whereas the EC<sub>50</sub> values for 24 and 48 h for WWB were 537. WWB was more toxic at lower concentrations according to the probit results.

The common chemicals used in both products are aqua, phenoxyethanol, perfume, benzoic acid, dehydroacetic acid, glycerine, *Chamomilla recucita* flower extract and citric acid (Table 2). Phenoxyethanol, one of these chemicals, is generally known to have an inhibitory effect on gram-positive and gram-negative bacteria and is commonly used as a preservative in cosmetic products, although it is known not to be irritating to human skin, the safe level of use should not exceed 1 % (Dréno *et al.* 2019.) (Table 2).

Table 1. Percentages of immobilisation of *D. magna* at different concentrations of WWA and WWB.

Cont. (ppm)	WWA		WWB	
	% immobility			
	24h	48h	24h	48h
100	0	0	0	0
500	46,7	46,7	66,7	66,7
1000	20	40	80	80
2000	40	40	100	100
4000	73,3	100	100	100
8000	100	100	100	100

Due to a lack of information on the percentages in both products, it is not possible to make a statement in this regard. The toxic effect of phenoxyethanol on *D. magna* was shown to be limited in a former study (Tamura *et al.* 2013). Previous studies on benzoic acid have shown that the number and position of phenolic hydroxyl groups are important determinants of toxicity (Kamaya *et al.* 2005). However, there is no detailed explanation on the product

label about the chemical form of the benzoic acid that is used in the products. Dehydroacetic acid is used as a preservative and fungicide, but there are no detailed studies on its toxic effects on organisms in the aquatic ecosystem. Nevertheless, it has been included in Annex V of Regulation 1223/2009. It is limited to 0.6% in finished products and banned in aerosols (URL-3). Citric acid is naturally and industrially produced and widely used in pesticides, food, beverages and cosmetics. It is highly soluble in the aquatic environment and has been produced in increasing quantities in recent years (Ciriminna *et al.* 2017). According to the EPA data, there are no warnings for adverse effects, but it is recommended that it be stated as a warning on the product that it is a severe eye irritant and a moderate skin irritant (EPA 2009).

**Table 2:** The ingredients of two products.

WWA	WWB
Aqua	Aqua
Phenoxyethanol	Phenoxyethanol
Parfum	Parfum
Benzoic acid	Benzoic acid
Glycerin	Glycerin
Dehydroacetic acid	Dehydroacetic acid
Chamomilla recutita flower extract	Chamomilla recutita flower extract
Citric acid	Citric acid
C12-15 PARETH -12	Butylene Glycol
	Sodium cocoamphoacetate
	Dimethicone

Dimethicone, C12-15 pareth-12 are only present in WWA, while sodium cocoamphoacetate, butylene glycol are only present in WWB. Dimethicone in WWA is a silicon-based chemical, but its effect on daphnids is still unclear, although no toxic effect has been observed at high concentrations (6-79%) in studies on different organisms (Raposo *et al.* 2013). C12-15 pareth-12 is widely used as an emulsifier and surfactant. According to the literature, polyethylene glycol (PEG)/polypropylene glycol ethers are used in cosmetics and have been found to be safe and non-irritating when formulated correctly. The results of the study on *D. magna* showed that the PEG did not have any acute toxic effects. The results of the study on *D. magna* have also shown that PEG does not have any acute toxic effects (Sönmez *et al.* 2020). Sodium cocoamphoacetate is used as a surfactant and is likely to cause allergic reactions, though it is classified as moderately toxic in aquatic systems (Raposo *et al.* 2013). Butylene glycol is an organic alcohol that is used as a solvent and a conditioning agent and known as safe. No toxic effects of butylene glycol on the skin and mucous membranes of humans have been observed, but eye irritation has been observed in experiments with rodents

(Dionisio *et al.* 2018). *Chammomilla recutita* extract is common to both products. The plant is widely known for its antibacterial properties and its use in traditional medicine (Shikov *et al.* 2008; Lairikyengbam *et al.* 2024). While its use for cosmetic purposes is characterized as safe, its effect on *D. magna* is unknown (URL-1).

**Table 3:** Regression equations and EC<sub>50</sub> values of two brands according to probit analysis results.

Hou rs	Samp le	Equation for the regression analysis	R <sup>2</sup>	EC <sub>50</sub>
24	WWA	$y = 3,4x + (-5,6)$	0,8	125
48	WWA	$y = 4,14x + (-7,21)$	0,8	794
24	WWB	$y = 4,40x + (-7,07)$	0,9	537
48	WWB	$y = 4,40x + (-7,07)$	0,9	537

The toxic effects of the chemicals used in both brands have generally been evaluated in terms of their effects on humans, and the combined effects of these compounds on *D. magna* have not been reported. However, the combined release of different substances into the environment may result in more toxic effects. In a recent study, the effects of nine different WW brands, including products from various countries, were investigated on *Lepidium sativum*. It was found that 78% of the WWs tested in the experimental results had toxic effects on the plant (Tkachuk and Zelena 2023). The EC<sub>50</sub> values ranged from 4 to 85 mg/l and 15 to 166 mg/l in a study investigating the effects of 26 detergents and fabric softeners on *D. magna* (Pettersson *et al.* 2000). In another study, different types of household products, such as toilet cleaner, liquid hand washing, glassware washing liquid, detergent, shampoo, three types of cooking oils (Crude mustard oil, cooked mustard oil and refined oil) were purchased from the local market and selected as test chemicals and their effects on *D. magna* studied. Sequentially, the sensitivity of the organisms to the tested products was found in the order (from most toxic to least toxic): toilet cleaner = glass washing liquid > detergent > liquid hand wash > shampoo (Tiwari *et al.* 2021). However, it is not possible to compare the magnitude of the effect between different studies because the chemical compounds are not identical. It is important, however, to determine the combined effect as this is representative of the situation that remains in the natural environment.

#### 4. Conclusion

In recent years, there has been a notable increase in literature examining the environmental effects of WWs, with a particular focus on microplastic pollution. However, studies on chemical effects are limited. Current study results shows that both brands have negative

effects on *D. magna* at certain concentrations. However, further research is required to fully understand the effects of these chemicals separately and in combination. Considering that the global production of these personal care products is increasing every year, it is necessary to take precautions, eliminate the negative effects of this situation in disposal facilities and conduct regular monitoring studies in aquatic systems.

#### Declaration of Ethical Standards

The author declares that they comply with all ethical standards.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author: Resources, Conceptualization, Investigation, Methodology, Data curation, Writing – original draft, Visualization.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data Availability

All data generated or analysed during this study are included in this published article.

## 5. References

- Aschenbeck, K. A., & Warshaw, E. M., 2017. Allergenic Ingredients in Personal Hygiene Wet Wipes. *Dermatitis: Contact, Atopic, Occupational, Drug*, **28(5)**, 317–322. <https://doi.org/10.1097/DER.0000000000000275>
- Bownik, A., 2017. *Daphnia* Swimming Behaviour as a Biomarker in Toxicity Assessment: A Review. *Science of The Total Environment* **601–602**, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.199>
- Cheoafă, O. A., Constantinescu-Aruxandei, D., Popa, D. G., Dimitriu, L., Oancea, F., & Cornea, C. P., 2022. Screening of Bacterial Consortia For A Bioaugmented Bioassay of Flushable Wipes Biodegradation. *AgroLife Scientific Journal*, **11(1)**, 27. <https://doi.org/10.17930/AGL202213>
- Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R., & Pagliaro, M., 2017. Citric acid: Emerging applications of key biotechnology industrial product. *Chemistry Central Journal*, **11(1)**, 1–9. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0251-y>
- Dewey, H. M., Jones, J. M., Keating, M. R., & Budhathoki-Uprety, J., 2022. Increased Use of Disinfectants during the COVID-19 Pandemic and Its Potential Impacts on Health and Safety. *ACS Chemical Health and Safety*, **29(1)**, 27–38. <https://doi.org/10.1021/acs.chas.1c00026>
- Dionisio, K. L., Phillips, K., Price, P. S., Grulke, C. M., Williams, A., Biryol, D., Hong, T., & Isaacs, K. K., 2018. Data Descriptor: The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. *Scientific Data*, **5**. <https://doi.org/10.1038/SDATA.2018.125>
- Dréno, B., Zuberbier, T., Gelmetti, C., Gontijo, G., & Marinovich, M., 2019. Safety review of phenoxyethanol when used as a preservative in cosmetics. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, **33(57)**, 15–24. <https://doi.org/10.1111/JDV.15944>
- Faraz, K., Seely, M., & Marano, A. L., 2024. The role of the environment in allergic skin disease. *Current Allergy and Asthma Reports*, **24(6)**, 323–330. <https://doi.org/10.1007/s11882-024-01147-9>
- Finney, D. J., 1952. Probit Analysis. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Finney, D. J., 1964. Probit Analysis: A Statistical Treatment of The Sigmoid Response Curve. Cambridge University Press, London, UK
- He, Z., Chen, Y., Huo, D., Gao, J., Xu, Y., Yang R., Yang, Y., and Yu, G., 2023. “Combined Methods Elucidate the Multi-Organ Toxicity of Cylindrospermopsin (CYN) on *Daphnia magna*.” *Environmental Pollution* **324**, 121250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121250>
- Hu, T., Shen, M., & Tang, W., 2022. Wet wipes and disposable surgical masks are becoming new sources of fiber microplastic pollution during global COVID-19. *Environmental Science and Pollution Research International*, **29(1)**, 284–292. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-17408-3>
- Kamaya, Y., Fukaya, Y., & Suzuki, K., 2005. Acute toxicity of benzoic acids to the crustacean *Daphnia magna*. *Chemosphere*, **59(2)**, 255–261. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.11.003>
- Lairikyengbam, D., Wetterauer, B., Schmiech, M., Jahraus, B., Kirchgessner, H., Wetterauer, P., Berschneider, K., Beier, V., Niesler, B., Balta, E., & Samstag, Y., 2024. Comparative analysis of whole plant, flower and root extracts of *Chamomilla recutita* L. and characteristic pure compounds reveals differential anti-inflammatory effects on human T cells. *Frontiers in Immunology*, **15**, 1388962. <https://doi.org/10.3389/FIMMU.2024.1388962>
- McCoy, K. A., Hodgson, D. J., Clark, P. F., & Morrith, D., 2020. The effects of wet wipe pollution on the Asian clam, *Corbicula fluminea* (Mollusca: Bivalvia) in the River Thames, London. *Environmental Pollution*, **264**, 114577. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114577>
- Metcalf, R., Fellows, R., White, H. L., & Quilliam, R. S., 2024. Persistence of ‘wet wipes’ in beach sand: An unrecognised reservoir for localised *E. coli* contamination. *Marine Pollution Bulletin*, **201**, 116175. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2024.116175>

- Mishra, M., 2024. *Daphnia Magna* as a Model Organism to Predict the Teratogenic Effect of Different Compounds. *Methods in Molecular Biology* **2753**, 261–81.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3625-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3625-1_13)
- Pettersson, A., Adamsson, M., & Dave, G., 2000. Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products. *Chemosphere*, **41**(10), 1611–1620.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00035-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00035-7)
- Pikuda, O., Dumont, E. R., Chen, Q., Macairan, J. R., Robinson, S. A., Berk, D., & Tufenkji, N. 2023. Toxicity of microplastics and nanoplastics to *Daphnia magna*: Current status, knowledge gaps and future directions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **167**, 117208.  
<https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2023.117208>
- Raposo, S., Salgado, A., Gonçalves, L., Pinto, P. C., Urbano, M., & Ribeiro, H. M., 2013. Safety Assessment and Biological Effects of a New Cold Processed Sil Emulsion for Dermatological Purpose. *BioMed Research International*, **(1)**, 181634.  
<https://doi.org/10.1155/2013/181634>
- Reynolds, C.S. 2011. “*Daphnia*: Development of Model Organism in Ecology and Evolution”, **4**(1), 85–87.  
<https://doi.org/10.1608/FRJ-4.1.425>
- Rodriguez, K. J., Cunningham, C., Foxenberg, R., Hoffman, D., & Vongsa, R., 2020. The science behind wet wipes for infant skin: Ingredient review, safety, and efficacy. *Pediatric Dermatology*, **37**(3), 447.  
<https://doi.org/10.1111/PDE.14112>
- Seda, J., & Petrusek, J. 2011. *Daphnia* as a Model Organism in Limnology and Aquatic Biology: Introductory Remarks. *Journal of Limnology*, **70**(2), 337–44.  
<https://doi.org/10.4081/jlimnol.2011.337>
- Shikov, A. N., Pozharitskaya, O. N., Makarov, V. G., & Kvetnaya, A. S., 2008. Antibacterial activity of *Chamomilla recutita* oil extract against *Helicobacter pylori*. *Phytotherapy Research*, **22**(2), 252–253.  
<https://doi.org/10.1002/PTR.2243>
- Sönmez, V. Z., Ercan, N., & Sivri, N., 2020. Investigation of Possible Toxic Effects of Personal Care Products on *Daphnia magna* in the Kucukcekmece Lagoon, Marmara Sea (Turkey). *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, **5**(4), 533–540.  
<https://doi.org/10.35229/jaes.773169>
- Steinemann, A., Nematollahi, N., Rismanchi, B., Goodman, N., & Kolev, S. D., 2021. Pandemic products and volatile chemical emissions. *Air Quality, Atmosphere and Health*, **14**(1), 47–53.  
<https://doi.org/10.1007/S11869-020-00912-9>
- Tamura, I., Kagota, K. I., Yasuda, Y., Yoneda, S., Morita, J., Nakada, N., Kameda, Y., Kimura, K., Tatarazako, N., & Yamamoto, H., 2013. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol. *Journal of Applied Toxicology*, **33**(11), 1222–1229.  
<https://doi.org/10.1002/JAT.2771>
- Tiwari, A., Dhanker, R., Saxena, A., Goyal, S., Melchor-Martínez, E. M., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R., 2021. Toxicity evaluation of personal care and household products as silent killers on the survival of *Daphnia magna*. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **4**, 100124.  
<https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2021.100124>
- Tkachuk, N., & Zelena, L., 2023. Evaluation of the Toxicity of Wet Wipes Based on the Growth Test with *Lepidium sativum* L. *Engineering Proceedings 2023*, Vol. **56**, Page 5, 56(1), 5.  
<https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15495>
- Wang, H., Xi, H., Xu, L., Jin, M., Zhao, W., & Liu, H., 2021. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. *Science of The Total Environment*, **788**, 147819.  
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147819>
- Zicarelli, G., Multisanti, C. R., Falco, F., & Faggio, C., 2022. Evaluation of toxicity of Personal Care Products (PCPs) in freshwaters: Zebrafish as a model. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **94**, 103923.  
<https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2022.103923>

#### İnternet kaynakları

- 1- Belsito, D. V., Klaassen, C. D., Liebler, D. C., & Hill, R. A., 2013. Safety assessment of *Chamomilla Recutita*-derived ingredients as used in cosmetics. *Proceedings of the 2013 Cosmetic Ingredient Review Expert Panel*.  
<https://www.cir-safety.org/sites/default/files/chamom122013final.pdf> (29.09.2024)
- 2- Consultation launched to ban wet wipes containing plastic - GOV.UK. (n.d.). Retrieved 21 June 2024, from.  
<https://www.gov.uk/government/news/consultation-launched-to-ban-wet-wipes-containing-plastic> (29.09.2024)
- 3- European Commission, Regulation No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on Cosmetic Products;2009.  
[https://health.ec.europa.eu/document/download/47f167ec-b5db-4ec9-9d12-3d807bf3e526\\_en](https://health.ec.europa.eu/document/download/47f167ec-b5db-4ec9-9d12-3d807bf3e526_en) (17.04.2024)
- 4- Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD) Test No. 202: *Daphnia sp.* Acute Immobilisation Test [https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-202-daphnia-sp-acute-immobilisation-test\\_9789264069947-en](https://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-202-daphnia-sp-acute-immobilisation-test_9789264069947-en) (10.05.2024)



## Development of High-Surface-Area Alumina-Supported Catalysts for the Generation of Hydrogen from NaBH<sub>4</sub>

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 13.07.2024

Kabul/Accepted: 02.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### NaBH<sub>4</sub>'ten Hidrojen Üretimi için Yüksek Yüzey Alanlı Alümina Destekli Katalizörlerin Geliştirilmesi

Meltem KARAIŞMAİLOĞLU ELİBOL\* 

Turkish-German University, Faculty of Natural Sciences, Department of Energy Science and Technology, Istanbul, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Abstract

Hydrogen as a valuable energy carrier plays a significant role in renewable energy technologies to reduce the greenhouse gas emission into the atmosphere. However, natural hydrogen gas does not exist in the universe and should be gained from hydrogen-containing compounds. In this regard, metal hydrides are excellent candidates for producing hydrogen gas. Among complex metal hydrides, sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) possesses its advantages due to its enhanced hydrogen storage capacity and low cost. In the present study, hydrogen gas was generated through the catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. In this regard, high-surface-area alumina-supported Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts have been prepared via wash coating method and tested in a continuous flow reactor. The results indicate that the Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a specific surface area of 154.40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> showed the highest initial catalytic activity of 0.031 mmol·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> but with a rapid loss in its activity. Compared to that, despite a lower initial catalytic activity in the presence of the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the hydrogen generation kept rising during the reaction, and 225 mL H<sub>2</sub> was produced after 100 min. Therefore, the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with a surface area of 165.84 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> can be proposed as a promising alternative.

**Keywords:** Sodium borohydride; Hydrolysis; Hydrogen; Alumina; Catalyst

#### Öz

Değerli bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, yenilenebilir enerji teknolojilerinde atmosfere sera gazı emisyonunun azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Ancak hidrojen gazı doğada mevcut olmayıp hidrojen içeren bileşiklerden elde edilmesi gerekmektedir. Metal hidrürler hidrojen gazı üretimi için mükemmel adaylardır. Karmaşık metal hidrürler arasında sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), gelişmiş hidrojen depolama kapasitesi ve düşük maliyeti gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bu çalışmada katalitik hidroliz yoluyla NaBH<sub>4</sub>'ten hidrojen gazı üretilmektedir. Bu amaçla yıkayarak kaplama yöntemi ile yüksek yüzey alanına sahip alümina destekli Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları katalizörler hazırlanmış olup bu katalizörler sürekli akışlı reaktörde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey alanı 154.40 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> olan Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları katalizör başlangıçta 0.031 mmol·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> değerinde en yüksek katalitik aktiviteye sahip olup reaksiyon boyunca aktivitesinde hızlı bir azalma gözlemlenmiştir. NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları katalizörün varlığında ise başlangıçta daha düşük bir katalitik aktivite görülmesine rağmen reaksiyon boyunca hidrojen üretimi hızla artmaya devam etmiş olup 100 dk. sonra 225 ml H<sub>2</sub> gazı üretilmiştir. Bu nedenle 165.84 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> yüzey alanına sahip NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapıları katalizör alternatif olarak önerilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum borhidrür; Hidroliz; Hidrojen; Alümina; Katalizör

#### 1. Introduction

Air pollution with the following issue “climate change” is one of the most important issues for societies. Using fossil fuels as energy sources harms air quality. Through the combustion of fossil fuels, the amount of atmospheric carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is increased. The increase in the CO<sub>2</sub> amount causes the formation of CO<sub>2</sub> layer around the earth resulting in global warming (Baykara et al. 2022). Hence, the utilization of alternative energy sources is essential to reduce CO<sub>2</sub> emissions. In this respect, hydrogen is a valuable energy carrier, and its reaction with the air produces just water. On the one hand, the usage of hydrogen as an energy carrier can mostly cover the energy demand, on the other hand, it reduces CO<sub>2</sub>

emissions because of its carbon-free nature (Baykara et al. 2018). Compared to the storage of fossil fuels, the storage of hydrogen gas is challenging and still needs to be improved (Zhu et al. 2023). In this regard, metal hydrides are good candidates to store hydrogen, conveniently. They are classified as binary, intermetallic, and complex hydrides. This type of material has the potential to desorb the pre-absorbed hydrogen atoms forming the hydrogen gas. Binary metal hydrides in a nominal chemical formula of MH<sub>x</sub> consist of a main group or transition metal and hydrogen (Luo et al. 2020). AB<sub>x</sub>Y<sub>x</sub> represents intermetallic metal hydrides, herein, A and B are for hydrating and non-hydrating metals, respectively (Schneemann et al. 2018). Complex hydrides shown as MEM<sub>x</sub> include alkaline metal cations and hydrogen-

containing anions such as alanates (AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>) and borohydrides (BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) and possess the highest hydrogen storage capacity (Schneemann et al. 2018). Hydrolysis of complex metal hydrides is a convenient method to release hydrogen at ambient temperature. LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> and Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> possess high hydrogen storage capacity and are suitable for obtaining hydrogen via the hydrolysis process (Zhu et al. 2023, Laversenne et al. 2008)). In the presence of these metal hydrides, hydrogen obtained has a high purity required for real-time proton membrane fuel cell applications. LiBH<sub>4</sub> possesses the highest hydrogen storage capacity with 13.9 wt%, however, due to its enhanced cost, it is hard to use for large-scale applications. Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with its hydrogen capacity of 12.8 wt% is another candidate for hydrolysis processes, but a large amount of heat is released during the reaction. In addition, toxic B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> is produced as a byproduct that makes the process unfavorable (Solovev et al. 2018).

Regarding its lower price and non-toxic byproduct during hydrolysis, NaBH<sub>4</sub> gained more attraction to release hydrogen at ambient temperature. Several studies have been conducted to enhance the hydrogen evolution rate through catalytic hydrolysis (Balkanli and Figen 2019, Özkar and Zahmakiran 2005, Xu et al. 2024, Zhu et al. 2023). In the presence of noble metals, high catalytic activity has been reported (Patel and Miotello 2015), however, the higher cost of noble metals is a significant reason for developing of alternative catalysts with transition metals. Additionally, unsupported catalysts suffer from the agglomeration of its particles which leads to a decrease in catalytic activity. Hence, the utilization of support materials is inevitable (Fernandes et al. 2009). Several studies have been focused on the implementation of noble metals such as Ru, Pt, Pd, and Rh on the carbon nanotubes (CNTs) or cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) supports (Bozkurt et al. 2019, Uzundurukan and Devrim 2019, Zhang et al. 2021). Catalysts which include non-noble metals such as Co, Ni, Fe, and Cu exhibit relatively good performance in hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> (Filiz and Figen 2019, Wang et al. 2021). Furthermore, their lower cost compared to the noble-metal-included catalysts widens their application in this process.

Regarding the necessity of support materials in catalyst development for the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>, high-surface-area alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pellets were used in this study. Alumina pellets were coated with Ni-Co alloy and doped with Ru to be tested in hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. The as-prepared catalysts have been characterized by BET, ICP-MS, and XRD analyses, and their catalytic performances were tested in a continuous reactor under the flow of NaBH<sub>4</sub> solution.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Synthesis of catalysts

In this study, three different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported catalysts were prepared via the wash coating method listed in Table 1. The synthesis procedure consists of three steps. For the preparation of 1M precursor solutions, the appropriate amount of metal salts (NiN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Carlo Erba and RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O), Merck) were dissolved in deionized water, and citric acid was added as chelate agent ( $n_{\text{nitric acid}}:n_{\text{metal cation}}=1.5$ ). The pH of each solution was adjusted to 7 with ammonia solution. In the second step, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets (Alfa Aesar, high surface catalyst support) were washed in the precursor solutions several times and then oven-dried at 225 °C. In the last step, they have been calcined at 700 °C for 2h. For the synthesis of Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets were firstly washed in 1M precursor solution including nickel- and cobalt salts and calcined at 700 °C for 2 h. NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets obtained after the first calcination step were washed in 0.05 M precursor solution consisting of Ru salt. After this step, pellets were recalcined at 500 °C for 2h.

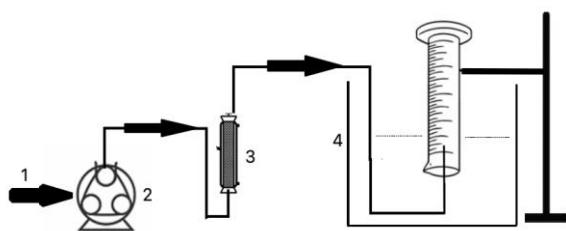
### 2.2 Characterization of catalysts

The crystalline phases of all samples were determined by XRD analyses. XRD measurements were conducted by a Philips Panalytical EMPYREAN X-ray diffractometer (XRD) in a diffraction angle range of 10° to 90° with CuK $\alpha$  radiation. Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherm technique was used to determine the specific surface area of all samples. BET measurements were carried out by nitrogen adsorption using Micromeritics Gemini VII BET Instrument. Before BET measurements, each sample was pretreated at 300 °C for 12h to remove the humidity from the sample. The metal contents in each sample were determined by Agilent Technologies 7700x inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Prior to measurements, samples were prepared for analysis in ETHOS EASY MILESTONE microwave acid digestion system at 210 °C.

### 2.3 Catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>

The catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> was carried out in an integrated continuous system as shown in Figure 1. To prevent self-hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> at ambient temperature (Schlesinger et al. 1953), firstly, an 0.5 M alkaline solution of NaBH<sub>4</sub> ( $c_{\text{NaBH}_4}:c_{\text{NaOH}}=1:1$ ) was prepared, and the solution was fed to the reactor (filled with 1.7 g catalyst) by a peristaltic pump with the flow rate of 3 ml·min<sup>-1</sup>. The amount of generated hydrogen gas was determined by the water displacement method. All reactions were carried out at room temperature. Before testing the

catalytic performance of the catalysts, they were reduced in 0.075 M NaBH<sub>4</sub>-solution.



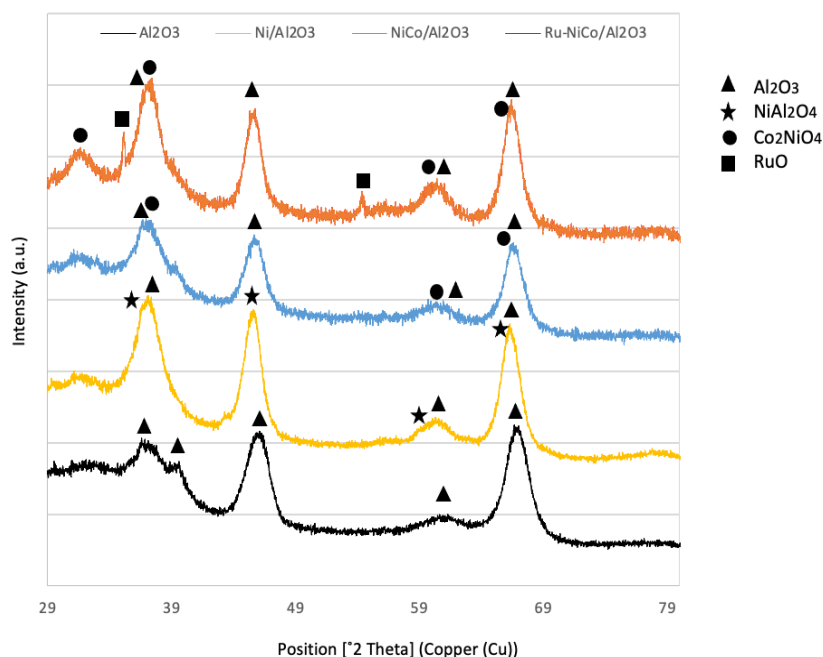
**Figure 1.** The scheme of the catalytic performance system (1: inlet solution, 2: peristaltic pump, 3: fix-bed reactor, 4: gas collection (water displacement method))

### 3. Results and Discussions

#### 3.1. Characterization of catalysts

Pristine alumina pellets possess a high surface area of 212.48 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. In Table 1, the BET surface areas of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were listed, and a decrease in the specific surface area has been noticed. These results revealed that the alumina pellets have been successfully coated with the relevant metal oxide structure. In addition, the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has

the highest, and because of the additional coating procedure, the catalyst Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possess the lowest specific surface area, as expected. ICP-MS analyses have been conducted to determine the metal contents in each catalyst. NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts have similar Co and Ni content, however, in Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the presence of Ru has been detected which shows that the coating with RuO<sub>2</sub> has been accomplished. The crystal phases of all catalysts were determined by XRD analyses, and XRD patterns are shown in Figure 2. The diffraction pattern of pristine alumina displays significant peaks at 2θ of 37.12°, 39.49°, 45.06°, and 67.52°. The Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst possesses peaks at 2θ of 37.11°, 45.14°, 59.81°, and 65.75°, which are assigned to the crystal phase of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Furthermore, the presence of the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase indicates that the Ni<sup>2+</sup> cations were successfully incorporated into the alumina structure. The XRD pattern of the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst shows the characteristic peaks for the Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> crystal phase at 2θ of 37.32°, 60.18° and 66.16°. Herein, these results confirm the deposition of Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> on the alumina. The Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst differs from the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through RuO coating, and the presence of RuO has been proved at 2θ of 28.30° and 54.45°.



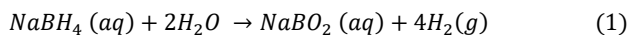
**Figure 2.** XRD patterns of all synthesized catalysts.

**Table 1.** Synthesized catalysts with their crystal phases by XRD, metal contents by ICP-MS and specific surface areas by BET

Code for catalysts	Crystal phases by XRD (Reference Code)	Metal contents by ICP-MS				BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
		Ru (wt %)	Co (wt %)	Ni (wt %)	Al (wt %)	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (01-078-6954) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (00-056-1186)	-	-	8.20 ± 0.16	31.54 ± 2.1	165.44
NiCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (04-018-4105) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (00-056-1186)	-	4.16 ± 0.22	2.86 ± 0.05	32.55 ± 2.2	165.84
Ru-NiCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub> (00-040-1290) Co <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub> (04-018-4105) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (00-056-1186)	0.02 ± 0.0024	3.96 ± 0.21	2.89 ± 0.06	31.32 ± 2.1	154.40

### 3.2. Catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>

The hydrogen generation through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis takes place through the following reaction (Equation (1)) (Liu and Li 2009). In this process, 0.5 M NaBH<sub>4</sub> solution was fed to the reactor continuously, and hydrogen generation was measured by the water displacement method.



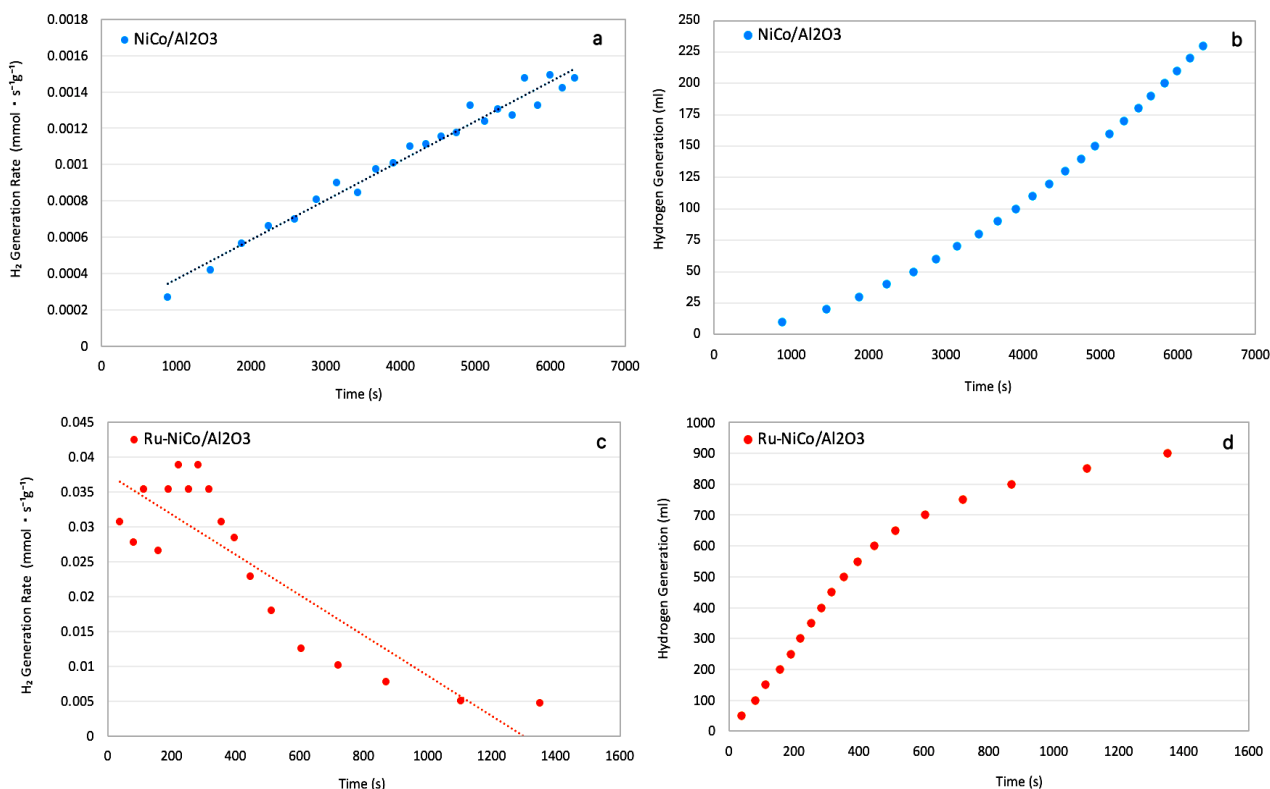
Firstly, the catalytic performance of the pristine alumina was tested to understand whether the alumina pellets have a catalytic effect on the hydrolysis reaction. As a result, in the presence of pristine alumina, no hydrogen generation was observed. The three synthesized different catalysts have been tested in this continuous flow reactor at the same reaction parameters. Among these catalysts, the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample exhibited poor hydrogen generation which shows that the monometallic Ni coating did not improve the catalytic performance of alumina. Additionally, regarding the XRD results, it can be concluded that NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> species are not active phases to dissociate NaBH<sub>4</sub>.

On the other hand, the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed a promising catalytic activity as demonstrated in Figure 3a and 3b. In the presence of this type of catalyst, the initial hydrogen generation rate was slow, but it increased continuously. The behavior of this catalyst can be attributed to the presence of inactivated catalyst species that are activated after self-reduction with the generation of H<sub>2</sub>. After a 2h reaction, the H<sub>2</sub> generation rate rises to

0.0014 mmol·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. As a result, it can be said that the Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> crystal phase acts as an active species for the dissociation of NaBH<sub>4</sub> molecules.

The addition of RuO into the catalyst structure has a significant improvement on the performance of NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as seen in Figure 3c and 3d. In the presence of the Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the hydrolysis reaction starts with a reaction rate of 0.031 mmol·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>, but the reaction rate decreases rapidly and the hydrogen generation rate sinks to 0.005 mmol·s<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. The behavior of the catalyst can be assigned to the deactivation of Ru species through the accumulation of Na-based compounds on the catalyst surface (Arzac et al. 2012).

Table 2 gives an insight into the performances of various catalysts from the literature comparable with results from the present study. Here, it can be concluded that the alumina-supported catalysts in powder form exhibited higher H<sub>2</sub> generation due to its higher amount of active metal sites on the catalyst surface (Xu et al. 2007). However, in the presence of a catalyst supported on ceramic foam (Balkanlı and Figen 2019) or cylindrical pellets (Su et al. 2012), H<sub>2</sub> generation is significantly lower than in the presence of the powder catalyst. In this study, despite the lower concentration of NaBH<sub>4</sub> solution and lower amount of noble metal (Ru) in the catalyst structure, a maximum H<sub>2</sub> generation rate of 50.4 ml·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> was achieved. In addition, it is expected that with an increase in the concentration of NaBH<sub>4</sub> solution achievement of higher H<sub>2</sub> generation compared to those stated in the literature is possible.



**Figure 3.** Hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> in the presence of NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at 25 °C.

**Table 2.** Comparison of the results from the present study with those in the literature

Catalyst composition	Support form	T (°C)	NaBH <sub>4</sub> solution	Max. H <sub>2</sub> generation	Ref.
0.05 wt% Pd-4.7 wt% LiCo/SiC-based ceramic foam	Ceramic foam	25	cNaBH <sub>4</sub> : cNaOH=1:1	4.76 ml·min <sup>-1</sup>	Balkanli and Figen 2019
5 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	25	10 wt% NaBH <sub>4</sub> -1 wt% NaOH	65.5 ml·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	Su et al. 2012
2 wt% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Powder	30	10 wt% NaBH <sub>4</sub> -5 wt% NaOH	8510 ml·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	Xu et al. 2007
7 wt% NiCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	25	2 wt% NaBH <sub>4</sub> -2 wt% NaOH	2.2 ml·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	Present study
0.02 wt% Ru-7 wt% NiCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	25	2 wt% NaBH <sub>4</sub> -2 wt% NaOH	50.4 ml·min <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup>	Present study

#### 4. Conclusions

In summary, the high-surface area alumina pellets have been proposed as an effective support material for the catalysts in the hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub>. Alumina samples loaded with metal oxides were successfully prepared via the wash coating method. Results revealed that Co<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> species form active centers for the dissociation of NaBH<sub>4</sub> molecules. Consequently, the Ru-NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst exhibited the highest initial hydrogen generation rate, however, the NiCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can be proposed as a promising alternative due to its increasing catalytic performance during the reaction.

#### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

#### Declaration of Competing Interest

The authors have no conflicts of interest to declare regarding the content of this article.

#### Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

#### 5. References

- Arzac, G. M., Hufschmidt, D., Jimenes De Haro, M. C., Fernandez, A., Sarmiento, B., Jimenez, M. A., Jimenez, M. M., 2012. Deactivation, reactivation and memory effect on Co-B catalyst for sodium borohydride hydrolysis operating in high conversion conditions. *International Journal of Hydrogen*, **37**, 14373-14381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.117>
- Balkanli, E. and Figen, H. E., 2019. Sodium borohydride hydrolysis by using ceramic foam supported bimetallic and trimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen*, **44**, 9959-9969. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.010>
- Baykara S., 2018. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen*, **43**, 10605-10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>
- Baykara, Z. S., Figen, H. E., Karaismailoğlu, M., (2022). Environmental issues with hydrogen production. *Comprehensive Renewable Energy, Second Edition*, Amsterdam: Elsevier Science, Oxford/Amsterdam, 107-126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819727-1.00025-X>
- Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A. B., 2019. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Energy*, **180**, 702-713. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196>
- Fernandes, R, Patel, N., Miotello, A., 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **92**, 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.019>
- Filiz, B. C. and Figen, A. K., 2019. Hydrogen production from sodium borohydride originated compounds: Fabrication of electrospun nano-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst and its activity. *International Journal of Hydrogen*, **20**, 9883-9895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.111>
- Laversenne, L., Goutaudier, C., Chiriach, R., Sigala, C., Bonnetot, B., 2008. Hydrogen storage in borohydrides Comparison of hydrolysis conditions of LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> and KBH<sub>4</sub>. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94**, 785-790. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9073-4>
- Liu, B. H. and Li, Z. P., 2009. A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, **187**, 527-534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.032>
- Luo, Y., Wang, Q., Li, J., Xu, F., Sun, L., Zou, Y., Chu, H., Li, B., Zhang, K., 2020. Enhanced hydrogen storage/sensing of metal hydrides by nano-modification. *Materials Today Nano*, **9**, 10071-10100. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100071>
- Patel, N. and Miotello, A., 2015. Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of

- boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen*, **40**, 1429-1464.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.052>
- Özkar, S. and Zahmakiran M., 2005. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, **404-406**, 728-731.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.084>
- Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., & Hyde, E. K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, **75**, 215-219.  
<https://doi.org/10.1021/ja01097a057>
- Schneemann, A., White, J. L., Kang, S., Jeong, S., Wan, L. F., Cho, E. S., Heo, T. W., Prendergast, D., Urban, J. J., Wood, B. C., Allendorf, M. D., Stavila, V., 2018. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. *Chemical Reviews*, **118**, 10775-10839.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>
- Solovev, M. V., Chashchikhin, O. V., Dorovatovski, P. V., Khrustalev, V. N., Zyubin, A. S., Zyubina, T. S., Kravchenko, O. V., Zaytsev, A. A., Dobrovosky, Y. A., 2018. Hydrolysis of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and its coordination compounds as a way to obtain hydrogen. *Journal of Power Sources*, **377**, 93-102.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.090>
- Su, C-C., Lu, M-C., Wang, S-L., Huang, Y-H. (2012). Ruthenium immobilized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. *RSC Advances*, **2**, 2073-2079.  
<https://doi.org/10.1039/c2ra01233b>
- Uzundurukan, A. and Devrim., Y., 2019. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. *International Journal of Hydrogen*, **44**, 17586-17594.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.188>
- Xu, D., Zhang, H. Ye, W. (2007). Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst. *Catalysis Communications*, **8**, 1767-1771.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.02.028>
- Xu, F., Ren, J., Ma, J., Wang, Y., Zhang, K., Cao, Z., Sun, Q., Wu, S., Li, G., Bai, S., 2024. A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution catalyzed by Co-based catalysts. *International Journal of Hydrogen*, **50**, 827-844.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.142>
- Wang, Y., Hu, Z., Chen, W., Wu, S., Li, G., Chou, S., 2021. Non-noble metal-based catalysts applied to hydrogen evolution from hydrolysis of boron hydrides. *Small*, **2**, 2000135-2000161.  
<https://doi.org/10.1002/ssstr.202000135>
- Yang, C. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., 2011. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride on CoB/SiO<sub>2</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen*, **36**, 1418-1423.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.006>
- Zhang H., Zhang, L., Rodriguez-Perez, I. A., Miao, W., Chen, K., Wang, W., Li, Y., Han, S., 2021. Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Applied Surface Science*, **540**, 148296-148304.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148296>
- Zhu, Y., Li, J., Yang, L., Huang, Z., Yang X-S., Zhou, Q., Tang, R., Shen, S. and Ouyang, L., 2023. Closed loops for hydrogen storage: Hydrolysis and regeneration of metal borohydrides. *Journal of Power Sources*, **563**, 232833-232847.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232833>

## Etilen Glikol Dimetakrilatın, Sodyum Aljinat, Kitosan ve Polivinil Alkol Üzerine Farklı Başlatıcılar Kullanılarak Aşılması ve Karakterizasyonu

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 07.05.2024

Kabul/Accepted: 18.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Grafting and Characterization of Ethylene Glycol Dimethacrylate on Sodium Alginate, Chitosan and Polyvinyl Alcohol Using Different Initiators

Gülcan GEYİK<sup>\*</sup> 

Hitit Üniversitesi, Alaca Avni Çelik Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Çorum, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Son yıllarda polimerlerden sentezlenen yeni aşı kopolimerlerin kullanım alanları artmaktadır. Polimerlerin zayıf yöne azaltmak ve kullanım alanını genişletmek için aşı kopolimerizasyon yapılmaktadır. Aşı kopolimerler atık su arıtma, biyomedikal, farmasötik, nanotıp alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle dikkat çekicidir. Çalışmamızda sodyum aljinat (ALG), kitosan (CHI) ve polivinil alkol (PVA) polimerinin zayıf özelliklerini bertaraf etmek için serbest radikal aşı kopolimerizasyon yöntemi kullanıldı. Polimerler üzerine etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) monomeri aşılansak sodyum aljinat-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (ALG-g-PEGDMA), kitosan-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (CHI-g-PEGDMA) ve polivinil alkol-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (PVA-g-PEGDMA) aşı kopolimeri sentezlendi. Aşı kopolimerlerin sentezi, seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS) ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları kullanılarak azot gazı atmosferinde başlatıcılara uygun sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Farklı başlatıcılarla sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışından hesaplandı. En düşük aşılama sonuçları CAN başlatıcısında elde edildi. CAN başlatıcısı ile sentezlenen PVA-g-PEGDMA aşı kopolimerin aşı yüzdesi (%15) ve aşılama verimi (%6) bulundu. En yüksek aşılama sonuçları BPO başlatıcısı ile elde edildi. BPO başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA aşı kopolimerin aşı yüzdesi (%116) ve aşılama verimi (%30) bulundu. Sentezlenen aşı kopolimerler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) belirlendi.

#### Abstract

In recent years, the usage areas of new graft copolymers synthesized from polymers have increased. Graft copolymerization is performed to reduce the weaknesses of polymers and expand their usage area. Graft copolymers are notable for their potential applications in wastewater treatment, biomedical, pharmaceutical, and nanomedicine fields. In our study, the free radical graft copolymerization method was used to eliminate the weak properties of sodium alginate (ALG), chitosan (CHI) and polyvinyl alcohol (PVA) polymer. By grafting ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) monomer onto the polymers, sodium alginate-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (ALG-g-PEGDMA), chitosan-graft-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (CHI-g-PEGDMA), polyvinyl alcohol-poly(ethylene glycol dimethacrylate) (PVA-g-PEGDMA) graft copolymer was synthesized. The synthesis of graft copolymers was carried out using cerium ammonium nitrate (CAN), ammonium persulfate (APS) and benzoyl peroxide (BPO) initiators in a nitrogen gas atmosphere at temperatures suitable for the initiators. The graft percentage and grafting efficiency of graft copolymers synthesized with different initiators were calculated from the mass increase. The lowest grafting results were obtained with the CAN starter. The grafting percentage (15%) and grafting efficiency (6%) of PVA-g-PEGDMA graft copolymer synthesized with CAN initiator were found. The highest grafting results were obtained with the BPO starter. Grafting percentage (116%) and grafting efficiency (30%) of ALG-g-PEGDMA graft copolymer synthesized with BPO initiator were found. The synthesized graft copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA/dTG) methods. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the copolymers were determined.

**Anahtar Kelimeler:** Sodyum aljinat; Kitosan; Polivinil alkol; Etilen glikol dimetakrilat; Aşı kopolimerizasyon.

**Keywords:** Sodium alginate; Chitosan; Polyvinyl alcohol; Ethylene glycol dimethacrylate; Graft copolymerization.

#### 1. Giriş

Biyolojik olarak parçalanabilen materyaller, biyomedikal uygulamalar için uzun yıllardır geliştirilmektedir. Doğal ve sentetik polimerler çok sayıda farmasötik formülasyonda, çeşitli kozmetik, tıbbi ve gıda ürünlerinde yaygın olarak

kullanılmaktadır (Geyik 2024, Toumi vd. 2021). Doğada bol miktarda bulunan, düşük maliyetli ve yenilenebilir doğal polimerler geniş kullanım alanına sahiptir (Geyik 2024, Geyik ve Işıklan 2023). Ayrıca genel olarak biyoyoumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve toksik

olmama özellikleri gösterirler (Garcia-Valdez vd. 2018, Geyik ve Işıklan 2023). Ancak bu polimerler, birçok uygulama için ticari ürünlere entegre edilmek üzere gerekli bazı özelliklere sahip değildir (Garcia-Valdez vd. 2018). Son on yılda polimer bazlı aşı kopolimerleri maliyet etkinliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği, kolay işlenebilmesi ve mükemmel adsorpsiyon özellikleri nedeniyle dünya çapında önemli ilgi görmüştür (Maji ve Maiti 2021). Doğal ve sentetik polimerlerin üzerine aşı kopolimerizasyonu ile yeni grupların bağlanması, mikrobiyal kontaminasyon içeren polimerlerin depolama sırasında viskozite değişiklikleri, kontrolsüz hidrasyon vb. dezavantajlarının üstesinden gelmeye yardımcı olur (Maji ve Maiti 2021).

Doğal ve sentetik polimerlerin aşı kopolimerizasyonu yoluyla modifikasyonu onların fizikokimyasal özelliklerini geliştirir. Aşı kopolimerizasyonu, doğal ve sentetik polimerlerin belirli özelliklere sahip yeni biyomateryaller üretmesi için en kolay modifikasyon yöntemidir. Son yıllarda başta aljinat, kitosan, kitin, selüloz ve nişasta doğal polimerleri ve poli vinil alkol sentetik polimeri olmak üzere bazı önemli doğal ve sentetik polimerlerin aşı kopolimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Aljinat (ALG) üzerine N-izopropilakrilamid (Işıklan ve Küçükbalcı 2012), akrilikasit (Işıklan ve Küçükbalcı 2016), itokonik asit (Işıklan vd. 2012), N,N'-dimetilakrilamid (Akın ve Işıklan 2016), 2-hidroksipropil metakrilamid (Geyik vd. 2023) ve N-vinil-2-pirolidon (Işıklan vd. 2008) daha önceki çalışmalarda aşılınmıştır. Cha vd. (2010), metakrilik aljinat üzerine poli(etilen glikol) dimetakrilatı kimyasal olarak çapraz bağlayarak hidrojelleri sentezlemiş ve geçirgenliğini incelemişlerdir. Che-Galicia vd. (2022), sodyum aljinat/etilen glikol dimetakrilat ve akrilonitril kompozitlerinin kürelerini oluşturarak fenol gideriminde kullanmışlardır. Daha önceki çalışmalarda, sodyum aljinat üzerine etilen glikol dimetakrilat monomerinin, farklı başlatıcılar kullanılarak aşılınması rapor edilmemiştir. Kitosan (CHI) üzerine, poliakrilamid (Singh 2006), anilin (Marcasuzaa 2010), akrilik asit (Spagnol 2012), N-vinilkaprolaktam (Prabaharan 2008) ve etilen glikol (Park 2001) aşılınmıştır. Adali ve Yılmaz (2009), polietilen glikol dimetakrilatı seryum amonyum nitrat (CAN) başlatıcısını kullanarak kitosana aşılınmıştır. Sentezlenen aşı kopolimerler biyomedikal uygulamalarda kullanılmıştır. Kitosan üzerine etilen glikol dimetakrilatın farklı başlatıcılar kullanılarak aşılınması rapor edilmemiştir. Polivinil alkol (PVA) üzerine poli(etilenoksit) (Park 2018), kitosan (Bi 2021), metil akrilat (Chowdhury 1999) ve laktik asit (Ding 2009) aşılınmış ve farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Polivinil alkol üzerine etilen glikol dimetakrilatın aşılınması ve aşı verimi üzerine başlatıcı türünün etkisi araştırılmamıştır.

Polisakkarit bazlı polimerler arasında ALG, biyoyuymuluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve

toksik olmayan özelliklerinden dolayı birçok alanda anyonik bir biyopolimer olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Geyik vd. 2023, Laurienzo 2005, Akın ve Işıklan 2016). Çoğunlukla kahverengi alglerden (Phaeophyceae) izole edilir ve 1 → 4 bağıyla bağlanan β-D-mannuronik asit ve α-L-guluronik asitin tekrar eden bileşenlerinden oluşur (Geyik vd. 2023, Şanlı and Işıklan 2006). Aljinat, pH'a duyarlı doğal bir polimerdir ve kalsiyum, baryum vb. katyonların varlığında iyonik çapraz bağlar oluşturur (Küçükbalcı 2011, Şanlı ve Işıklan 2006). Aljinat ve aljinat türevleri ilaç endüstrisinde ve gıda endüstrisinde jelleştirici madde, koloidal stabilizatör ve koyulaştırıcı madde olarak kullanılmaktadır (İnal vd. 2017).

Doğal bir polisakkarit olan CHI, yapısı selüloza benzeyen kitinin alkalın deasetilasyonu ile elde edilen doğrusal bir biyopoliaminosakkarittir (Şimşek 2007). Kabuklu hayvan ve böcek kabuklarında bulunan ve kitinin kısmi deasetilasyonu ile oluşan doğal bir polimer ve polisakkarit olan CHI, ilaç taşıyıcısı olarak özellikle dikkat çekmektedir (Erol vd. 2023). Her ikisi de doğrusal β-(1→4)-bağlı monosakkarit ünitelerinden oluşmaktadır. Birincil amin grupları, CHI'yı farmasötik uygulamalarda çok faydalı kılan özel özellikler sağlar (Şanlı vd. 2009). CHI'nın biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyuymuluğu, membran geçirgenliği, mukoadezyonu, toksik olmaması ve jelleşme özellikleri, onu tıbbi ve farmasötik uygulamalarda kullanım için arzu edilen bir polimer haline getirir (Erol vd. 2023). Diğer birçok doğal polimerle karşılaştırıldığında kitosan pozitif yüke sahiptir ve mukoadesiftir. Bu nedenle ilaç dağıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Işıklan vd. 2021).

PVA, 1924 yılındaki keşfinden bu yana, toksik olmama ve kanserojen olmama gibi arzu edilen özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Horiike vd. 2002). Kontak lensler, yapay kan damarları, yapay bağırsaklar (Horiike vd. 2002) ve yapay böbrekler (Sreenivasan 1997) gibi biyomateryaller olarak geniş uygulama alanları bulmaktadır (Sreenivasan 1997, Şanlı vd. 2007). PVA hidrojelleri ile ilaç salınımına yönelik çalışmalar yapılmıştır; biyoyumlu, kimyasal olarak stabildir ve hem biyoayrım hem de hücre kapsüllemeleri için tercih edilir (Şanlı vd. 2007). Ancak PVA oldukça hidrofilik bir polimerdir ve suda stabilitesi zayıftır; bu nedenle sulu sistemlerde kullanım için çözünürlüğünün engellenmesi gerekir. Bu sorunun üstesinden gelmek için PVA, harmanlama, kopolimerizasyon, aşılama ve çapraz bağlama yoluyla çözünmez hale getirilmelidir (Kurşun ve Işıklan 2016, Şanlı vd. 2007).

Etilen glikol dimetilakrilat (EGDMA), iki eşdeğer metakrilik asit ve bir eşdeğer etilen glikolün yoğunlaştırılmasıyla oluşan bir diesterdir. EGDMA serbest radikalik kopolimerizasyonda çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılır (Ayhan ve Ayhan 2014). Özellikle polimerlerin



yapısını güçlendirmek veya katalitik etkiler sağlamak için kullanılır. Polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılır. Diş uygulamalarında dentallerde protezlerin yapımında materyallerin dayanıklılığını arttırmak ve biyomedikal uygulamalarda, hücre kültürü çalışmalarında ve birçok endüstriyel süreçte çapraz bağlayıcı olarak kullanılır (Karaman ve Pamukçu 2022). Bu malzemelerin dayanıklılığını, termal ve kimyasal direncini artırır ve istenmeyen deformasyonları azaltır. Toksikite profili oldukça iyi incelenmiştir. Genellikle molekülün zıt uçlarında bulunan, makromoleküllerle reaksiyona girebilen ve bu sayede proteinlerdeki amino asitlerin esas olarak yan zincirleri arasında köprüler oluşturabilen, proteinler içindeki doğal olarak reaktif alanların konumlarının belirlenmesine olanak tanıyan iki reaktif gruba sahip bir maddedir (Bielecka-Kowalska vd. 2018). EGDMA monomeri, polimerlerin dayanımını artırmak için aşı kopolimerizasyonda tercih edilen monomer olarak kullanılmaktadır (Lin vd. 2012)

Aşı kopolimerizasyonu, bir sistemin özelliklerini ve çeşitli uygulamalardaki kullanımını geliştirmek için yapılır. Aşı kopolimerizasyon bir veya daha fazla farklı monomerin bir araya getirilerek aynı polimer zincirinde polimerizasyon reaksiyonu ile birleştirilmesidir. Bu yöntem, polimerin özelliklerini geliştirmek ve istenilen özelliklere sahip malzemeler elde etmek için kullanılır. Örneğin, bir monomerin mekanik dayanıklılığı ve bir diğer monomerin kimyasal direnci bir araya getirilerek aşı kopolimerin istenilen özelliklere sahip olması sağlanması hedeflenir (Geyik 2011). Kopolimerdeki monomer birimlerinin doğasındaki ve bağlı miktarındaki değişiklik nedeniyle neredeyse sınırsız miktarda farklı ürünün sentezine izin verir. Kopolimerizasyon, polimerik zincirin simetrisini değiştirir ve hem molekül içi kuvvetleri modüle eder hem de camsı geçiş sıcaklığı, kristallik, çözünürlük, elastikiyet, geçirgenlik ve kimyasal reaktivite gibi özellikler geniş sınırlar içinde ayarlanabilir.

Aşı kopolimerleri, bir monomerin farklı omurga zincirine sahip bir polimer varlığında polimerleştirilmesiyle hazırlanır. Aşılama, ana polimerin arzu edilen özelliklerinin korunması ve aşılınmış polimere olumlu özelliklerin dahil edilmesiyle sonuçlanır. Aşı kopolimerizasyon sürecinde kullanılan başlatıcı türü, polimerizasyon hızını, kontrol edilebilirliği ve aşı kopolimerin özelliklerini etkileyebilir. Farklı başlatıcı türleri, farklı reaksiyon hızlarına ve zincir büyüme karakteristiklerine sahiptir, bu da polimerizasyonun hızını ve sentezlenen aşı kopolimerin özelliklerini belirler. Başlatıcı türü, reaksiyonun başlama zamanını, homojenliğini ve oluşan aşı kopolimerin fiziksel özelliklerini de etkilemektedir. Uygun başlatıcı seçimi, istenilen kopolimer yapısının ve özelliklerinin elde edilmesinde kritik rol oynar.

Bir aşı kopolimeri, ana zincire yan zincirler olarak bağlanan bir veya daha fazla blok türünden oluşan bir makromoleküler zincirdir. Dolayısıyla, genel olarak gövde polimeri olarak adlandırılan ana polimer omurgasının, uzunluğu boyunca farklı noktalardan çıkan başka bir polimerik zincirin dallarına sahip olmasıyla ortaya çıkan yapı kopolimer olarak tanımlanabilir. Literatürde çeşitli aşı kopolimerizasyon yöntemleri rapor edilmiştir (Kumar vd. 2017). Aşı kopolimer sentezi, kompozitler, tıbbi uygulamalar, fiber modifikasyonları vb. alanlardaki potansiyel kullanımlarıyla polimer biliminin gelişimi için önemlidir. Ürün karakterizasyonları, yapı özellik ilişkilerinin geliştirilmesinde hayati öneme sahiptir. Radikal katılma polimerizasyonu, çok çeşitli monomerlerin polimerizasyonu için kullanışlı bir yöntemdir ve mekanizma üzerinde kontrol eksikliği nedeniyle sorun yaşayabilir; radikal polimerizasyonlar, başlama, ilerleme, birleştirme yoluyla sonlandırma, orantısız veya zincir transferi gibi eş zamanlı olarak meydana gelen birçok farklı reaksiyona sahiptir (Kumar vd. 2017). Radikal aşı kopolimerizasyonunun çok yönlülüğünün genişletilmesi, aşılınmış bir türevin elde edilmesi açısından başarılı olmuştur, ancak aşılınmış ürün karakterizasyonları, reaksiyon sırasında fazlasıyla üretilen homopolimer tarafından daha da karmaşık hale getirildiği için doğası gereği zordur (Singh vd. 2003). Aşı kopolimerizasyonda başlatıcı son ürünün fiziksel özelliklerini belirlediği için önemlidir. Aşı kopolimerizasyonu, amonyum persülfat (APS), seryum amonyum nitrat (CAN) ve benzoil peroksitin (BPO) bulunduğu farklı başlatıcı sistemler ile elde edilebilmektedir (Tripathy ve Singh 2000).

Bu çalışmada; farklı türden başlatıcıların, aşı yüzdesi ve aşılama verimi üzerine etkisi araştırıldı. Sentezlenen kopolimerlerin farklı başlatıcılar ile sentezlenmesi çalışmayı özgün kılmaktadır. Başlatıcı türü aşı kopolimerin özelliklerini belirler. Başlatıcının seçimi, reaksiyonun başlama süresi, homojenliği ve üretilen aşı kopolimerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Doğru başlatıcının belirlenmesi, istenilen kopolimer yapısının ve özelliklerinin elde edilmesi açısından büyük öneme sahiptir. Başlatıcıların etkisini araştırmak için seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS) ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları kullanılarak etilen glikol dimetakrilat monomeri, ALG, CHI ve PVA polimerlerine serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile aşılandı. Aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışından hesaplandı. Kopolimerizasyon sonucunda sodyum aljinat-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (ALG-g-PEGDMA), kitosan-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (CHI-g-PEGDMA) ve polivinil alkol-aşı-poli(etilen glikol dimetakrilat) (PVA-g-PEGDMA) aşı kopolimerleri sentezlendi. Aşı kopolimerlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve

termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) belirlendi.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal

Sodyum aljinat, kitosan ve polivinil alkol polimerleri, etilen glikol dimetakrilat monomeri (EGDMA), seryum amonyum nitrat (CAN), amonyum persülfat (APS), benzoil peroksit (BPO) başlatıcıları, N,N,N',N'- tetrametil-etilendiamin (TEMED) hızlandırıcı, asetik asit, aseton, etanol ve metanol Sigma firmasından temin edildi.

### 2.2 Metot

#### 2.2.1 ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin sentezi

Aşılama işlemi Geyik ve Işıklan (2020b)'in yöntemi modifiye edilerek gerçekleştirildi. Kopolimerleşme üç boyunlu balonda, azot gazı atmosferinde, geri soğutucu altında ve başlatıcılara uygun sıcaklıklarda gerçekleştirildi. %0.5'lik ALG çözeltisi saf suda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak elde edildi. %0.5'lik CHI çözeltisi %0.1'lik asetik asit ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak hazırlandı. %0.5'lik PVA çözeltisi saf suda 70°C'de hazırlandı. Hazırlanan her bir çözeltiliye ayrı ayrı 2 mL etilen glikol dimetakrilat monomeri ilave edildi ve 40 dakika boyunca azot gazı geçirilerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra karışıma  $4.5 \times 10^{-3}$  M ayrı ayrı başlatıcı CAN, APS ve BPO ilave edilerek tepkime başlatıldı. Ardından hızlandırıcı olarak  $6.5 \times 10^{-4}$  M, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamin (TEMED) ilave edildi. Tepkime süresince (2 saat) ortamdan azot gazı geçirildi. Tepkime sonunda ürünler soğuk asetonda (400 mL) çöktürüldü ve süzülerek elde edilen ürün, homopolimerin uzaklaştırılması amacıyla Soxhlet içerisinde etanolde (120 mL) yıkandı. Homopolimeri uzaklaştırılan aşı kopolimerler 40°C'de etüvde 48 saat kurutuldu. Aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi (%) Eşitlik 1 ve aşılama verimi (%) Eşitlik 2 yardımıyla kütle artışından hesaplandı (Geyik 2020). Kopolimerlerin hazırlanma koşulları Çizelge 1'de sunuldu.

$$\text{Aşı yüzdesi} = \frac{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi})}{(\text{polimer kütlesi})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Aşılama verimi} = \frac{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi})}{(\text{kopolimer kütlesi} - \text{polimer kütlesi}) + \text{homopolimer kütlesi}} \times 100 \quad (2)$$

#### 2.2.2 FT-IR spektrofotometresi

ALG, CHI, PVA, ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA, PVA-g-PEGDMA, PEGDMA ve EGDMA'nin infrared spektrumları THERMO Scientific marka FT-IR cihazı kullanılarak Hitit Üniversitesi Kimya Laboratuvarında alınmıştır.

**Çizelge 1.** Kopolimerlerin hazırlanma koşulları

Kod	Başlatıcı	Sıcaklık (°C)
ALG-g-PEGDMA <sub>1</sub>	CAN	40
ALG-g-PEGDMA <sub>2</sub>	APS	70
ALG-g-PEGDMA <sub>3</sub>	BPO	70
CHI-g-PEGDMA <sub>1</sub>	CAN	40
CHI-g-PEGDMA <sub>2</sub>	APS	70
CHI-g-PEGDMA <sub>3</sub>	BPO	70
PVA-g-PEGDMA <sub>1</sub>	CAN	40
PVA-g-PEGDMA <sub>2</sub>	APS	70
PVA-g-PEGDMA <sub>3</sub>	BPO	70

### 2.2.3 Termal analiz

Hazırlanan ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin termal analizi SETERAM labSyss marka cihaz ile Kırklareli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde ölçülmüştür.

## 3. Bulgular

### 3.1 Kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi

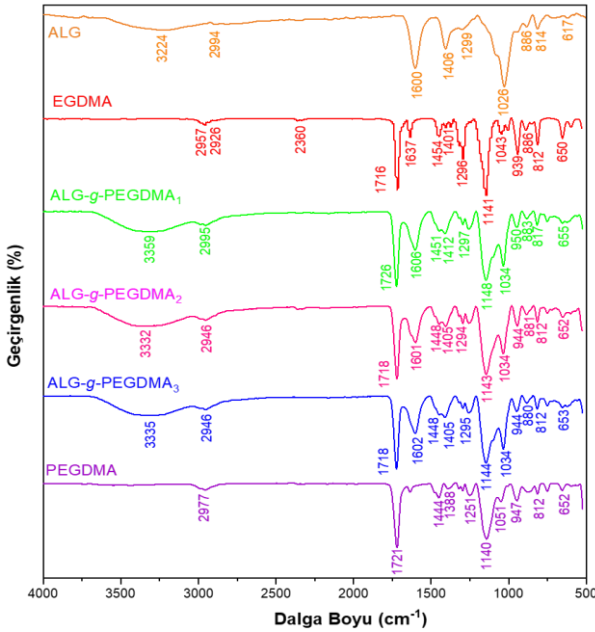
ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin aşı yüzdesi ve aşılama verimi Çizelge 2'de sunulmuştur. Kopolimerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi kütle artışı yöntemi ile Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır. Aşılama işlemi başlatıcının polimer omurgasında ne kadar serbest radikal oluşturduğuna ve ortamda oluşan homopolimerizasyona bağlı olarak değişmektedir. Aynı derişimde CAN, APS ve BPO ( $4.5 \times 10^{-3}$  M) başlatıcıları kullanılarak yapılan kopolimerizasyonda ALG-g-PEGDMA, CHI-g-PEGDMA ve PVA-g-PEGDMA aşı kopolimerlerinin aşı yüzdesi ve aşı verimleri birbirlerinden farklıdır. Bunun sebebi polimer omurgasındaki radikal oluşturma hızı ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Aşı kopolimerlerin aşı yüzdeleri ve aşı verimleri incelendiğinde en yüksek BPO başlatıcısı ile elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç BPO başlatıcısının daha hızlı ve daha fazla radikal oluşturmaya atfedilebilir (Djordjevic vd. 2013).

**Çizelge 2.** Farklı başlatıcılarla sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi (%) ve aşılama verimi (%)

Kod	Aşı Yüzdesi (%)	Aşılama Verimi (%)
ALG-g-PEGDMA <sub>1</sub>	26	12
ALG-g-PEGDMA <sub>2</sub>	98	26
ALG-g-PEGDMA <sub>3</sub>	116	31
CHI-g-PEGDMA <sub>1</sub>	18	9
CHI-g-PEGDMA <sub>2</sub>	56	13
CHI-g-PEGDMA <sub>3</sub>	62	17
PVA-g-PEGDMA <sub>1</sub>	15	6
PVA-g-PEGDMA <sub>2</sub>	87	19
PVA-g-PEGDMA <sub>3</sub>	92	15

### 3.2 ALG-g-PEGDMA kopolimerinin FT-IR spektrum analizi

ALG, EGDMA, ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 1'de sunulmuştur. ALG polimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 3224 cm<sup>-1</sup>'deki geniş bant -OH gerilme titreşimini, 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1406 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü iki bant -COO- grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir (Bulut 2021, Işıklan ve Küçükbalcı 2016). 1026 cm<sup>-1</sup>'deki spesifik bant, C-O-C gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Geyik vd. 2023, Şanlı ve Işıklan 2006). EGDMA monomerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 2957 cm<sup>-1</sup> ve 2926 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar -C-H gerilme titreşimini, 1716 cm<sup>-1</sup>'deki yoğun bant yapıdaki C=O ester grubunun gerilme titreşimini, 1637 cm<sup>-1</sup>'deki bant C=C çift bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Haoue vd. 2020). ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde bantlar yaklaşık aynı bölgelerde görülmektedir. ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin yapısında ortaya çıkan 1716 cm<sup>-1</sup>, 1451 cm<sup>-1</sup>, 1297 cm<sup>-1</sup>, 1148 cm<sup>-1</sup> ve 944 cm<sup>-1</sup> civarındaki bantlar aşılamanın başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).

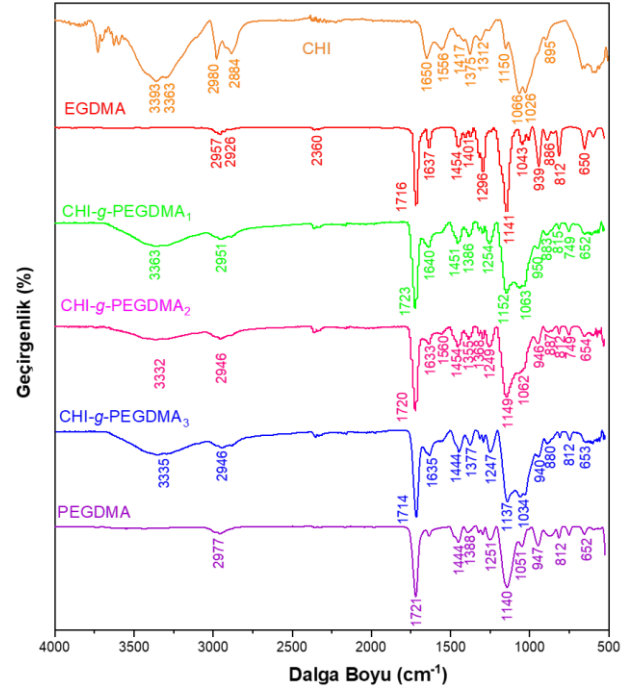


Şekil 1. ALG, EGDMA, ALG-g-PEGDM<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDM<sub>2</sub>, ALG-g-PEGDM<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

### 3.3 CHI-g-PEGDMA kopolimerinin FT-IR spektrum analizi

CHI, EGDMA, CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 2'de sunulmuştur. CHI'nin FTIR spektrumunda 3393 cm<sup>-1</sup> ve 3363 cm<sup>-1</sup> civarında görülen bantlar alkol grubundaki O-H gerilmesine, 2980 cm<sup>-1</sup> ve 2884 cm<sup>-1</sup>'de görülen bantlar alifatik CH<sub>2</sub>'nin asimetrik ve simetrik eğilme titreşimine, 1660 cm<sup>-1</sup> görülen bant N-H (amit I) bükülme titreşimine, 1375 cm<sup>-1</sup> görülen bant C-N bükülme titreşimine ve 1066

cm<sup>-1</sup> görülen bant C-O bağının bükülme titreşimine atfedilmektedir (Bulut 2022, Işıklan ve Tokmak 2019, Şanlı vd. 2009). Amin grubu CHI'nin 3000-3500 cm<sup>-1</sup> bölgesinde karakteristik N-H (amit II) bandı vardır ve bu bant, -OH grubu nedeniyle maskelenmiştir (Erol vd. 2023). CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin FTIR spektrumu incelendiğinde CHI bantları yaklaşık aynı bölgelerde görülmektedir. CHI-g-PEGDMA'nın yapısında ortaya çıkan yaklaşık 1720 cm<sup>-1</sup>, 1140 cm<sup>-1</sup> ve 940 cm<sup>-1</sup> civarlarındaki bantlar PEGDMA'nın yapıya girdiğini ve aşılamanın başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).



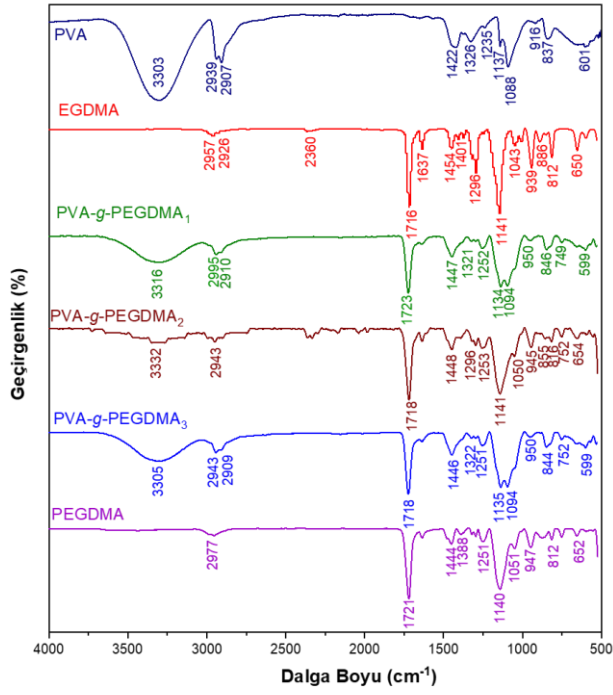
Şekil 2. CHI, EGDMA, CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

### 3.4 PVA-g-PEGDMA kopolimerinin FTIR spektrum analizi

PVA, EGDMA, PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 3'te sunulmuştur. PVA'nın FT-IR spektrumunda görülen 3303 cm<sup>-1</sup>'deki geniş bant -OH (alkol) gerilme titreşimini, 2939 cm<sup>-1</sup> ve 2907 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar alifatik -CH gerilme titreşimini ve 1088 cm<sup>-1</sup>'deki keskin bant alifatik -CO gerilme titreşimini göstermektedir. PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin spektrumunda yaklaşık 1718 cm<sup>-1</sup>, 1147 cm<sup>-1</sup> ve 950 cm<sup>-1</sup> civarında ortaya çıkan yeni bantlar aşılamanın gerçekleştiğini göstermektedir (Haoue vd. 2020).

#### 3.2.4 ALG-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

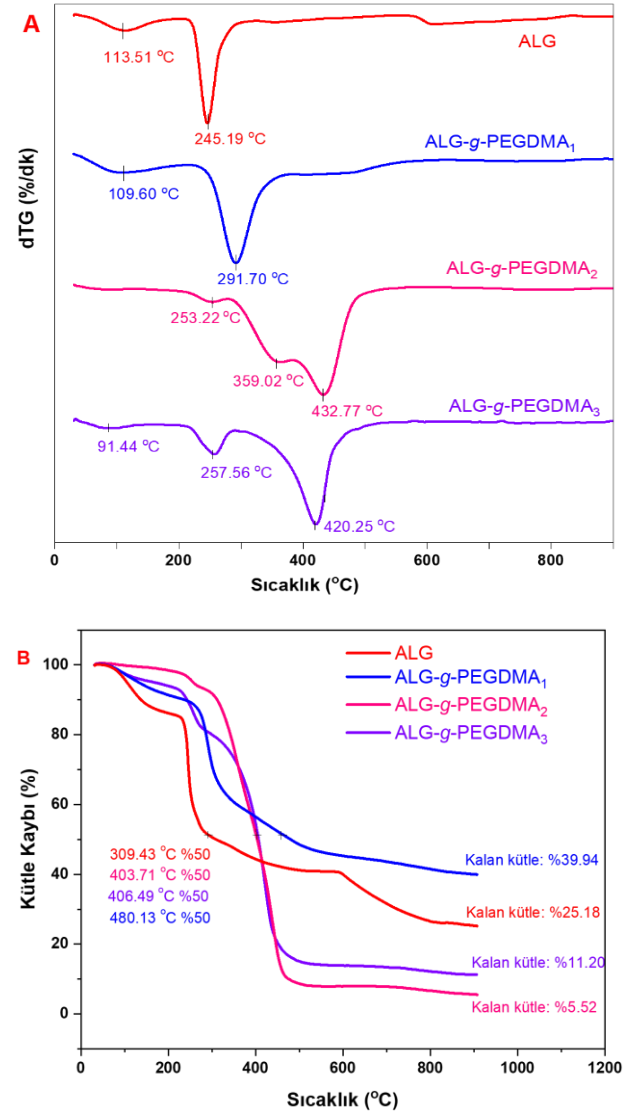
ALG polimerinin ve ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub> aşılama kopolimerlerinin dTG ve TGA termogramları Şekil 4A ve 4B'de sunulmuştur.



Şekil 3. PVA, EGDMA, PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PEGDMA'nın FT-IR spektrumu

ALG iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. ALG'nin termogramında 0-200°C aralığında 113.51°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına atfedilmektedir. 200-400°C aralığında 234.59°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının bozunmasına ve bunun yanı sıra su, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> oluşmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011). CAN başlatıcısı ile sentezlenen ve aşı verimi en düşük olan ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub> kopolimeri ALG'ye benzer şekilde iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>'nin termogramında 0-200°C aralığında 109.60°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-400°C aralığında 291.70°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna ve yapıya giren PEGDMA halkalarının uzaklaşmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin, vd. 2012). Yapıya azda olsa giren PEGDMA zincirleri bozunma sıcaklığını daha yüksek değere taşımıştır. ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 200-400°C aralığında 253.22°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna, 300-500°C aralığında, 359.02°C ve 432.77°C'de yeni ortaya çıkan pikler yapıya giren PEGDMA halkalarının bozunmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin vd. 2012). ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 100-200°C aralığında 91.44°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-300°C aralığında 257.56°C'de maksimum bozunma hızında sakkarit halkalarının dehidrasyonuna, 300-500°C aralığında 420.25°C'de yeni ortaya çıkan geniş pik yapıya

giren PEGDMA zincirlerinin bozunmasına atfedilmektedir (Küçükbalcı 2011, Lin vd. 2012). ALG ve ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin T<sub>g</sub>, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 3'te sunulmuştur. ALG, ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub>'nin %50'sinin bozduğu sıcaklıklar sırasıyla 309.43°C, 403.71°C, 406.49°C ve 480.13°C'dir. Aşı kopolimer oluşumuyla moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin artmasından dolayı termal dayanımının arttığı düşünülmektedir (Işıklan ve Altınışık 2018).



Şekil 4. ALG polimerinin ve ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları

ALG, ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub>'nin T<sub>g</sub> değerleri sırasıyla 156.55°C, 162.20 °C, 126.13°C ve 123.20°C bulunmuştur. ALG-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub>'ün kopolimerleşmesi ile serbest hacim azalmıştır (Geyik ve Işıklan 2020b, Işıklan ve Altınışık 2018). ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>'in kopolimerleşmesi ile serbest hacim artmıştır (Geyik ve Işıklan 2020a, Işıklan ve Altınışık 2018, Işıklan ve Küçükbalcı 2012).

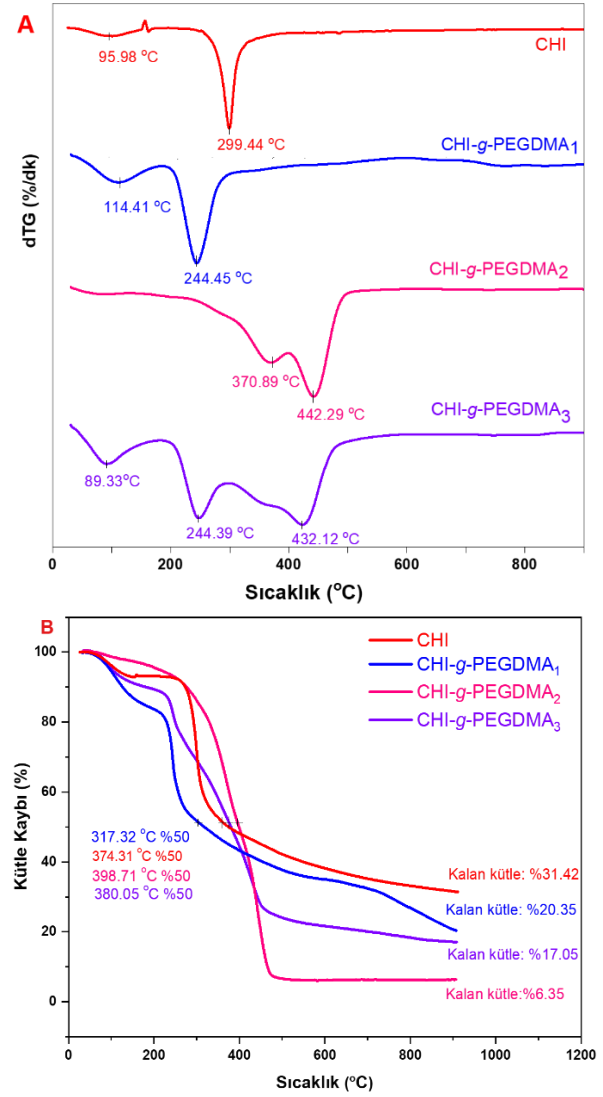
**Çizelge 3.** ALG ve ALG-g-PEGDMA kopolimerlerinin  $T_g$ , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	$T_g$ (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	Kalan kütle (%)
ALG	156.55	309.43	25.18
ALG-g-PEGDMA <sub>1</sub>	162.20	403.71	39.94
ALG-g-PEGDMA <sub>2</sub>	126.13	406.49	5.52
ALG-g-PEGDMA <sub>3</sub>	123.20	480.13	11.20

### 3.2.5 CHI-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin dTG ve TGA termogramları Şekil 5A ve 5B'de sunulmuştur. CHI iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. CHI'nin termogramında 0-200°C aralığında 95.98°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına atfedilmektedir. 200-400°C aralığında 299.44°C'de maksimum bozunma hızında sakarit halkalarının dehidrasyonu, polimerin asetillenmiş ve deasetillenmiş birimlerinin depolimerizasyonuna ve ayrışmasına atfedilebilir (Çiftci 2015, Erol 2016). CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub> kopolimeri aşı verimi düşük olduğu için CHI polimerine yakın bir bozunma termogramı incelendiğinde, 0-200°C aralığında 114.41°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına ve 200-400°C aralığında 244.45°C'de maksimum bozunma hızında CHI halkalarının ve PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> kopolimeri iki basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 200-600°C aralığında birbirini takip eden 370.89°C ve 442.29°C'de maksimum bozunma hızlarında CHI halkalarının ve PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). Benzoil peroksit başlatıcısı ile sentezlenen ve aşı verimi en yüksek CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimeri üç basamaklı bozunma davranışı göstermiştir. 25-200°C aralığında 89.33°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına, 200-500°C aralığında 244.39°C'de maksimum bozunma hızında CHI halkalarının dehidrasyonuna ve 432.12°C'de maksimum bozunma hızında yeni ortaya çıkan geniş pik yapıya giren PEGDMA halkalarının bozunmasına atfedilmektedir (Erol 2016, Lin vd. 2012). CHI ve CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin  $T_g$ , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 4'te sunulmuştur. CHI, CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin %50'sinin bozunduğu sıcaklıklar sırasıyla 374.31°C, 317.32°C, 398.71°C ve 380.05°C'dir. CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> aşı kopolimerlerinin oluşumuyla moleküller arası hidrojen bağı etkileşiminin artmasından dolayı termal dayanımın arttığı, CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub> aşı kopolimeri oluşurken moleküllerarası hidrojen bağı etkileşiminin azalmasından

dolayı termal dayanımın azaldığı söylenebilir (Şanlı vd. 2009). CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin  $T_g$  değerleri sırasıyla 72.0°C, 77.38°C, 85.99°C ve 97.05°C bulunmuştur.  $T_g$  değerlerinin artması kopolimerleşme ile serbest hacmin artmasından kaynaklanmaktadır (Geyik ve Işıklan 2020a).

**Şekil 5.** CHI polimerinin ve CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları**Çizelge 4.** CHI ve CHI-g-PEGDMA kopolimerlerinin  $T_g$ , %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	$T_g$ (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	Kalan kütle (%)
CHI	72.0	374.31	31.42
CHI-g-PEGDMA <sub>1</sub>	77.38	317.32	20.35
CHI-g-PEGDMA <sub>2</sub>	85.99	398.71	6.35
CHI-g-PEGDMA <sub>3</sub>	97.05	380.05	17.05

### 3.2.6 PVA-g-PEGDMA kopolimerinin termal analizi

PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> aşı kopolimerlerinin dTG ve TGA

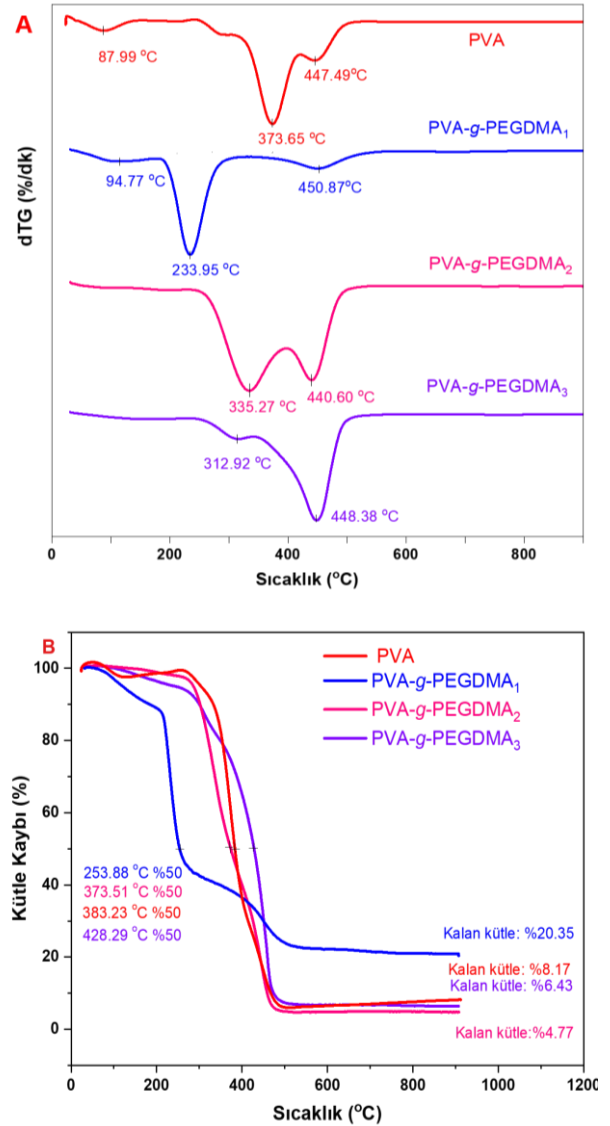
termogramları Şekil 6A ve 6B'de sunulmuştur PVA'nın termogramında 25-200°C sıcaklık aralığında 87.99°C'de maksimum bozunma hızında polimer yapısındaki absorbe suyun ayrıldığı, 300-500°C sıcaklık aralığındaki birbirini takip eden 373.65°C ve 447.49°C iki bozunmanın polimerin depolimerizasyonuna ait olduğu düşünülmektedir (Kurşun 2020). 373.65°C'deki bozunma C-C bağ enerjisinin C-O bağ enerjisinden daha düşük olması nedeniyle C-C bağının yapıdan daha önce ayrılmasına, 447.49°C'deki bozunma yapısındaki O-H bağlarının koparak yapıdan daha sonra ayrıldığına atfedilmektedir (Kurşun 2020). PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub> üç basamaklı bozunma termogramı göstermektedir. 25-200°C aralığında 94.77°C'de maksimum bozunma hızında suyun uzaklaşmasına ve 200-300°C aralığında 233.95°C'de maksimum bozunma hızında polimerin depolimerizasyonuna ve 300-500°C aralığında 450.87°C'de maksimum bozunma hızında PVA'nın OH grupları ile yapıya giren PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Kurşun 2016, Şanlı vd. 2009). Aşı verimleri yüksek PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerleri iki basamaklı bozunma termogramı göstermektedir. İki kopolimerde de 200-500°C aralığında birbirini takip eden iki maksimum bozunma görülmektedir. 200-400°C aralığında 335.27°C'de ve 312.92°C'de maksimum bozunma hızlarında polimerin depolimerizasyonuna ve 400-500°C aralığında 440.60°C ve 448.38°C'de maksimum bozunma hızlarında PVA'nın OH grupları ile PEGDMA zincirlerinin dehidrasyonuna atfedilmektedir (Kurşun 2020). PVA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin T<sub>g</sub>, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri Çizelge 5'te sunulmuştur. PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin %50'sinin bozunduğu sıcaklıklar sırasıyla 383.23°C, 253.88°C, 373.51°C ve 428.29°C'dir. PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinde termal dayanım artmıştır (Işıklan ve Kazan 2018).

**Çizelge 5.** PVA ve PVA-g-PEGDMA kopolimerlerinin T<sub>g</sub>, %50 kütle kaybı ve kalan kütle değerleri

Kod	T <sub>g</sub> (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	Kalan kütle (%)
PVA	142.89	383.23	8.17
PVA-g-PEGDMA <sub>1</sub>	114.04	253.88	20.35
PVA-g-PEGDMA <sub>2</sub>	175.34	373.51	4.47
PVA-g-PEGDMA <sub>3</sub>	118.60	428.29	6.43

PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin T<sub>g</sub> değerleri sırasıyla 142.89°C, 114.04°C, 175.34°C ve 118.6°C bulunmuştur. T<sub>g</sub>

değerlerinin artması kopolimerleşme ile serbest hacmin artmasından, T<sub>g</sub> değerlerinin azalması ise kopolimerleşme ile serbest hacmin azalmasından kaynaklanmaktadır (Işıklan ve Kazan 2018, Kurşun ve Işıklan 2016).



**Şekil 6.** PVA polimerinin ve PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub>, PVA-g-PEGDMA<sub>2</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub> kopolimerlerinin A) dTG ve B) TGA termogramları

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, ALG, CHI ve PVA polimerlerinin üzerine EGDMA monomeri CAN, APS ve BPO başlatıcıları kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemi ile aşılandı. Farklı türden başlatıcılar ile sentezlenen aşı kopolimerlerin aşı yüzdesi ve aşılama verimi üzerine, başlatıcı türünün etkisi araştırıldı. CAN başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA<sub>1</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>1</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>1</sub> kopolimerlerinin tamamında aşı yüzdesi ve aşılama verimi düşük bulunurken, BPO başlatıcısı ile sentezlenen ALG-g-PEGDMA<sub>3</sub>, CHI-g-PEGDMA<sub>3</sub> ve PVA-g-PEGDMA<sub>3</sub>

kopolimerlerin tamamında aşı yüzdesi ve aşılama verimi yüksek bulundu. Aşı kopolimerler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve termogravimetrik analiz (TGA/dTG) yöntemleri ile karakterize edildi. Bu çalışmada elde edilen bulgular ışığında bir sonraki çalışmada aşı kopolimerlerin membranları oluşturularak atık suların ağır metal tayinleri incelenecektir. Ayrıca çalışmanın sonuçlarında elde edilen aşı kopolimerlerin başarı ile sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması, aşı kopolimerlerin nanotıp, eczacılık, biyomedikal, çevre ve gıda gibi farklı alanlardaki verimli kullanımına katkı sağlayacaktır.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

- Akın, A. and Işıklan, N., 2016. Microwave assisted synthesis and characterization of sodium alginate-graft-poly (N, N'-dimethylacrylamide). *International Journal of Biological Macromolecules*, **82**, 530-540. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.050>
- Ayhan, H., ve Ayhan, F., 2014. Kontrollü ilaç salımı için fotoçapraz bağlı poli (Etilen glikol) hidrojel. *Türk Biyokimya Dergisi*, **39**, 403-15.
- Bielecka-Kowalska, A., Czarny, P., Wigner, P., Synowiec, E., Kowalski, B., Szwed, M. and Majsterek, I., 2018. Ethylene glycol dimethacrylate and diethylene glycol dimethacrylate exhibits cytotoxic and genotoxic effect on human gingival fibroblasts via induction of reactive oxygen species. *Toxicology In Vitro*, **47**, 8-17. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.10.028>
- Bi, J., Tian, C., Zhang, G. L., Hao, H., and Hou, H. M., 2021. Novel procyanidins-loaded chitosan-graft-polyvinyl alcohol film with sustained antibacterial activity for food packaging. *Food Chemistry*, **365**, 130534. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130534>
- Bulut, E., 2021. Development and optimization of Fe<sup>3+</sup>-crosslinked sodium alginate-methylcellulose semi-interpenetrating polymer network beads for controlled release of ibuprofen. *International Journal of Biological Macromolecules*, **168**, 823-833. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.147>
- Bulut, E., 2022. Design and Optimization of pH-Responsive Chitosan-Coated Zn-Carboxymethyl Cellulose Hydrogel Bead Carriers for Amoxicillin Trihydrate Delivery. *ChemistrySelect*, **7(24)**, e202200471. <https://doi.org/10.1002/slct.202200471>
- Cha, C., Kim, S. Y., Cao, L. and Kong, H., 2010. Decoupled control of stiffness and permeability with a cell-encapsulating poly (ethylene glycol) dimethacrylate hydrogel. *Biomaterials*, **31(18)**, 4864-4871. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.059>
- Chowdhury, P. and Pal, C. M., 1999. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce (IV) initiator. *European Polymer Journal*, **35(12)**, 2207-2213. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00017-8)
- Çiftçi, Ş., Özek, S., Aksoy, S. A., Aksoy, K., ve Göde, F., 2015. Nanokil katkılı PVA/kitosan nanolif sentezi ve karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Dergisi*, **10(1)**, 118-128. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.134825>
- Djordjevic, S., Nikolic, L., Kovacevic, S., Miljkovic, M., and Djordjevic, D., 2013. Graft copolymerization of acrylic acid onto hydrolyzed potato starch using various initiators. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **57(1-2)**, 55-61. <https://doi.org/10.3311/PPch.2171>
- Ding, J., Chen, S. C., Wang, X. L. and Wang, Y. Z., 2009. Synthesis and properties of thermoplastic poly (vinyl alcohol)-graft-lactic acid copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48(2)**, 788-793. <https://doi.org/10.1021/ie8013428>
- Erol, Ü. H., 2016. Polimerik blend nanokürelerin hazırlanması ve in vitro ilaç geçiş özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 123.
- Erol, Ü. H., Güncüm, E. and Işıklan, N., 2023. Development of chitosan-graphene oxide blend nanoparticles for controlled flurbiprofen delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **246**, 125627. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125627>
- Garcia-Valdez, O., Champagne, P. and Cunningham, M. F., 2018. Graft modification of natural polysaccharides via reversible deactivation radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, **76**, 151-173. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.08.001>
- Geyik, G., 2020. κ-karagenan kopolimerlerin sentezlenmesi ve taşıyıcı sistemlerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 211.
- Geyik, G., 2024. Ca<sup>2+</sup> İyonları ile Çapraz Bağlı Sodyum Aljinat/κ-Karagenan Kürelerden Nifedipinin Kontrollü Salımı. *International Journal of Engineering Research and Development*, **16(1)**, 150-162. <https://doi.org/10.29137/umagd.1384946>
- Geyik, G., Güncüm, E. and Işıklan, N., 2023. Design and development of pH-responsive alginate-based nanogel carriers for etoposide delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, **250**, 126242. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126242>

- Geyik, G. and Işıklan, N., 2020a. pH/temperature-responsive poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted  $\kappa$ -carrageenan copolymer: Synthesis and physicochemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **137(48)**, 49596. <https://doi.org/10.1002/app.49596>
- Geyik, G. and Işıklan, N., 2020b. Synthesis, characterization and swelling performance of a temperature/pH-sensitive  $\kappa$ -carrageenan graft copolymer. *International Journal of Biological Macromolecules*, **152**, 359-370. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.129>
- Geyik, G. and Işıklan, N., 2023. Chemical modification of  $\kappa$ -carrageenan with poly(2-hydroxypropylmethacrylamide) through microwave induced graft copolymerization: Characterization and swelling features. *International Journal of Biological Macromolecules*, **235**, 123888. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126242>
- Haoue, S., Derdar, H., Belbachir, M. and Harrane, A., 2020. Polymerization of ethylene glycol dimethacrylate (EGDM), using an Algerian clay as eco-catalyst (magnite-H<sup>+</sup> and Magnite-Na<sup>+</sup>). *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **15(1)**, 221-230. <https://doi.org/10.9767/bcrec.15.1.6297.221-230>
- Horiike, S., Matsuzawa, S. and Yamaura, K., 2002. Preparation of chemically crosslinked gels with maleate-denatured poly (vinyl alcohol) and its application to drug release. *Journal of Applied Polymer Science*, **84(6)**, 1178-1184. <https://doi.org/10.1002/app.10411>
- İnal, M., Işıklan, N. and Yiğitoğlu, M., 2017. Preparation and characterization of pH-sensitive alginate-g-poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)/gelatin blend beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.034>
- Işıklan, N. and Altınışik, Z., 2018. Temperature-responsive alginate-g-poly (N, N-diethylacrylamide) copolymer: Synthesis, characterization, and swelling behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(38)**, 46688. <https://doi.org/10.1002/app.46688>
- Işıklan, N., Hussien, N. A. and Türk, M., 2021. Synthesis and drug delivery performance of gelatin-decorated magnetic graphene oxide nanoplatfrom. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **616**, 126256. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126256>
- Işıklan, N. and Kazan, H., 2018. Thermoresponsive and biocompatible poly(vinyl alcohol)-graft-poly(N, N-diethylacrylamide) copolymer: microwave-assisted synthesis, characterization, and swelling behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, **135(12)**, 45969. <https://doi.org/10.1002/app.45969>
- Işıklan, N. and Küçükbalcı, G., 2012. Microwave-induced synthesis of alginate-graft-poly(N-isopropylacrylamide) and drug release properties of dual pH-and temperature-responsive beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **82(2)**, 316-331. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.07.015>
- Işıklan, N. and Küçükbalcı, G., 2016. Synthesis and characterization of pH-and temperature-sensitive materials based on alginate and poly (N-isopropylacrylamide/acrylic acid) for drug delivery. *Polymer Bulletin*, **73**, 1321-1342. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1550-x>
- Işıklan, N. and Tokmak, Ş., 2019. Development of thermo/pH-responsive chitosan coated pectin-graft-poly (N, N-diethyl acrylamide) microcarriers. *Carbohydrate Polymers*, **218**, 112-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.068>
- Işıklan, N., Kurşun, F. and İnal, M., 2010. Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. *Carbohydrate Polymers*, **79(3)**, 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.021>
- Kumar, D., Pandey, J., Raj, V. and Kumar, P., 2017. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, **11**, 109. <https://doi.org/10.2174/1874104501711010109>
- Karaman, D. Ş., ve Pamukçu, A., 2022). Polietilen Glikol Dimetakrilat Doku İskeletlerinin Dentritik Gözenekleri Genişletilmiş Mezogözenekli Silika Nanoparçacıklar ile Katkılandırılması ve In Vitro İncelemeleri. *Konya Journal of Engineering Sciences*, **10(1)**, 229-239. <https://doi.org/10.36306/konjes.1027750>
- Kurşun, F., 2016. Poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-izopropilakrilamid) ve poli(vinil alkol)-aşı-poli(N-hidroksimetilakrilamid) kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve pervaporasyon, evapomasyon, sıcaklık farklı evapomasyonda kullanımı. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 188.
- Kurşun, F., 2020. Application of PVA-b-NaY zeolite mixture membranes in pervaporation method. *Journal of Molecular Structure*, **1201**, 127170. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127170>
- Kurşun, F. and Işıklan, N., 2016. Development of thermo-responsive poly (vinyl alcohol)-g-poly (N-isopropylacrylamide) copolymeric membranes for separation of isopropyl alcohol/water mixtures via pervaporation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **41**, 91-104. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.011>
- Küçükbalcı, G., 2011. Sıcaklık ve ph duyarlı aljinat bazlı mikrokürelerin tasarımı ve indometasin salımında



- kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 148.
- Laurienzo, P., Malinconico, M., Motta, A., and Vicinanza, A., 2005. Synthesis and characterization of a novel alginate–poly (ethylene glycol) graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, **62(3)**, 274-282. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.005>
- Lin, M.C., Tai, H.Y., Ou, T.C. and Don, T.M., 2012. Preparation and characterization of UV-sensitive chitosan for UV-cure with poly (ethylene glycol) dimethacrylate. *Cellulose*, **19**, 1689-1700. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9758-5>
- Maji, B. and Maiti, S., 2021. Chemical modification of xanthan gum through graft copolymerization: Tailored properties and potential applications in drug delivery and wastewater treatment. *Carbohydrate Polymers*, **251**, 117095. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117095>
- Marcasuzaa, P., Reynaud, S., Ehrenfeld, F., Khoukh, A. and Desbrieres, J., 2010. Chitosan-graft-polyaniline-based hydrogels: elaboration and properties. *Biomacromolecules*, **11(6)**, 1684-1691. <https://doi.org/10.1021/bm100379z>
- Park, I. K., Kim, T. H., Park, Y. H., Shin, B. A., Choi, E. S., Chowdhury, E. H., and Cho, C. S., 2001. Galactosylated chitosan-graft-poly (ethylene glycol) as hepatocyte-targeting DNA carrier. *Journal of Controlled Release*, **76(3)**, 349-362. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(01\)00448-5](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(01)00448-5)
- Park, M. S., Choi, Y., Lee, K. B., and Kim, J. H., 2018. Synthesis of PVA-g-POEM graft copolymers and their use in highly permeable thin film composite membranes. *Chemical Engineering Journal*, **346**, 739-747. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.036>
- Prabaharan, M., Grailer, J. J., Steeber, D. A., and Gong, S., 2008. Stimuli-responsive chitosan-graft-poly (N-vinylcaprolactam) as a promising material for controlled hydrophobic drug delivery. *Macromolecular Bioscience*, **8(9)**, 843-851. <https://doi.org/10.1002/mabi.200800010>
- Singh, R. P., Nayak, B. R., Biswal, D. R., Tripathy, T., Banik, K., 2003. Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment. *Materials Research Innovations*, **7(5)**, 331-340. <https://doi.org/10.1007/s10019-003-0273-z>
- Singh, V., Tiwari, A., Tripathi, D. N. and Sanghi, R., 2006. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. *Polymer*, **47(1)**, 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.101>
- Spagnol, C., Rodrigues, F. H., Pereira, A. G., Fajardo, A. R., Rubira, A. F., and Muniz, E. C., 2012. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly (acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, **87(3)**, 2038-2045. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.017>
- Sreenivasan, K., 1997. On the restriction of the release of water-soluble component from polyvinyl alcohol film by blending  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Applied Polymer Science*, **65(9)**, 1829-1832. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970829\)65:9%3C1829::AID-APP20%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970829)65:9%3C1829::AID-APP20%3E3.0.CO;2-G)
- Şanlı, O., Ay, N. and Işıklan, N., 2007. Release characteristics of diclofenac sodium from poly (vinyl alcohol)/sodium alginate and poly (vinyl alcohol)-grafted-poly (acrylamide)/sodium alginate blend beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **65(2)**, 204-214. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.08.004>
- Şanlı, O. and Işıklan, N., 2006. Controlled release formulations of carbaryl based on copper alginate, barium alginate, and alginic acid beads. *Journal of Applied Polymer Science*, **102(5)**, 4245-4253. <https://doi.org/10.1002/app.24882>
- Şanlı, O., Karaca, İ. and Işıklan, N., 2009. Preparation, characterization, and salicylic acid release behavior of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, **111(6)**, 2731-2740. <https://doi.org/10.1002/app.29319>
- Şimşek, Ş., 2007. Büyüme hormonu (somatotropin) içeren biyolojik olarak parçalanabilen mikrokürelerin hazırlanması. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 222.
- Toumi, S., Yahoum, M. M., Lefnaoui, S. and Hadjsadok, A., 2021. Synthesis, characterization and potential application of hydrophobically modified carrageenan derivatives as pharmaceutical excipients. *Carbohydrate Polymers*, **251**, 116997. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116997>
- Tripathy, T. and Singh, R., 2000. High performance flocculating agent based on partially hydrolysed sodium alginate–g–polyacrylamide. *European Polymer Journal*, **36(7)**, 1471-1476. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00201-3)

## Farmasötik Formülasyonlarda ve Saf Formda Ketiapin Miktar Tayini İçin Operatör ve Çevre Dostu Analitik Tekniklerin Geliştirilmesi ve Validasyonu

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 27.05.2024

Kabul/Accepted: 04.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Development and Validation of Operator and Environmentally Friendly Analytical Techniques for Quetiapine Quantification in Pharmaceutical Formulations and Pure Form

İbrahim DEMİR<sup>1\*</sup>, İbrahim BULDUK<sup>2</sup>, Hüseyin ENGİNAR<sup>1</sup>, Cemal ÇİFCİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat. Fak. Kimya Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Ketiapin, şizofreni, majör depresif bozukluk ve bipolar bozukluk tedavisinde kullanılan bir tür atipik antipsikotik ajandır. Bu çalışmada, ketiapinin saf ve formülasyonlarda miktar tayini için çevresel ve operatör dostu analitik yöntemler geliştirilmiştir. En iyi spektrumlar ultra saf su ile elde edildiği için, bu çözücü spektrofotometrik analiz için kullanıldı. Ketiapin standart çözeltilerinin 290 nm dalga boyunda UV ışığını maksimum düzeyde absorbe ettiği tespit edilmiş ve tespit için 290 nm dalga boyu seçilmiştir. Her iki yöntem de ICH kurallarına göre doğrulandı. Geliştirilen yöntemlerle 5-30 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında korelasyon katsayılarının 0,999'dan büyük olduğu tespit edildi. Geliştirilen yöntemler ticari formülasyonlara uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ortalamalar için Student (t) testi ve standart sapmalar için Fischer (F) testi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Yöntemler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Geliştirilen yöntemlerin yeşillik değerlendirmesi AGREE yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen analitik yöntemler, ticari formülasyonlarda ketiapin miktar tayini için mükemmel çevresel ve analist dostu alternatifler olarak önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ketiapin; Farmasötikler; Yeşil analitik yöntem, Validasyon

#### Abstract

Quetiapine is a kind of atypical antipsychotic agent used in the treatment of schizophrenia, major depressive disorder and bipolar disorder. In this study, environmental and operator-friendly analytical methods were developed for the quantification of quetiapine in pure and formulations. Since the best spectra were obtained with ultrapure water, this solvent was used for spectrophotometric analysis. Quetiapine standard solutions were found to maximally absorb UV light at a wavelength of 290 nm and a wavelength of 290 nm was chosen for detection. Both methods were validated according to ICH guidelines. The correlation coefficients were found to be greater than 0.999 in the concentration range of 5-30 µg mL<sup>-1</sup> with the developed methods. The developed methods were applied to commercial formulations. The results were compared using Student (t) test for means and Fischer (F) test for standard deviations. No significant difference was observed between the methods. The greenness evaluation of the developed methods was carried out using AGREE software. The developed analytical methods are recommended as excellent environmental and analyst-friendly alternatives for the quantification of quetiapine in commercial formulations.

**Keywords:** Quetiapine; Pharmaceutical; Green analytical method, Validation

#### 1. Giriş

Günümüzde, çevre ve operatör dostu analitik tekniklerin geliştirilmesi hayati önem kazanmıştır ve analitik yöntemlerde çevre dostu kimyasallar giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu nedenle, belirli bir analiti tanımlamak için analitik bir teknik geliştirirken, iki ana özelliğin dikkate alınması gerekir. Bunlardan ilki doğruluk, doğrusalılık, seçicilik ve hassasiyet gibi doğrulama parametrelerinin metrolojik değerleridir. İkincisi, sürecin daha az enerji kullanması ve hem çevre hem de operatör için güvenli olmasıdır (minimum atık oluşumu, kimyasal geri kazanım

ve reaktif güvenliği) (Armenta et al. 2008, Koel and Kaljurand 2006, Tobiszewski et al. 2010). Hem ilaç sektörü hem de araştırma merkezleri, hem kalitatif hem de kantitatif amaçlar için popüler bir analitik teknik olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisini (HPLC) sıklıkla kullanmaktadır. Geleneksel HPLC tekniklerinin çoğu, atık madde olarak kabul edilen ve hem insanlar hem de çevre için tehlikeli olan toksik organik çözücülerin kullanımını içerir. Bu yöntemler bertaraf edilmesi gereken çok fazla atık oluşturur ve metanol ve asetonitril gibi çok sayıda tehlikeli organik çözücü kullanır. Bu durum operatörün sağlığı için risk oluşturduğu gibi ciddi çevresel sorunlara da

yol açmaktadır. HPLC yöntemlerinin daha çevreci hale getirilmesi çevresel etkiyi azaltır ve operatör güvenliğini artırır (Assassi et al. 2015, Yang et al. 2011, Armenta et al. 2008).

Yeşil HPLC metotları geliştirmek için çeşitli kılavuzlar mevcuttur. Kolonların iç çapını küçültmek, kolonların partikül boyutunu küçültmek ve/veya kolon uzunluğunu azaltmak gibi kolonla ilgili parametreleri değiştirerek solvent tüketimini en aza indirmek, yüksek sıcaklıklarda çalışmak ve daha yeşil ve çevre dostu alternatif solventler kullanmak yeşil HPLC yöntemleri geliştirmenin ilkeleri olarak sıralanabilir (Płotka et al. 2013, Welch et al. 2010, Sandra et al. 2010).

Kolonların iç çapının azaltılması akış hızını ve dolayısıyla solzvent tüketimini azaltır. Ancak bu yaklaşım ile kolon boyutuna uyarlanmış bir HPLC aparatı kullanmak gerekmektedir (UV hücre hacmi, bekleme hacmi, bağlantı boruları vb.). Kolonların partikül boyutunun azaltılması kromatografik verimliliği artırır, bu da çözünürlük kaybı olmadan kolon uzunluğunun azaltılmasına ve dolayısıyla solvent tüketiminin azaltılmasına olanak tanır. Sonuç olarak, kromatografik analiz hızlanır, ancak aynı zamanda basınç artar. Yüksek sıcaklıklarda çalışmak, çözücü viskozitesi nedeniyle basıncı azaltır ve bu, bazı durumlarda tamamen sulu bir mobil fazın kullanılmasına izin verebilir (Yang et al. 2011). Solvent tüketiminin azaltılması ve solventlerin daha çevre dostu olanlarla değiştirilmesi yeşil kromatografik analizin iki ana uygulamasıdır. Mobil fazlarda kullanılan solventlerin toksisitesini daha az tehlikeli olanlarla değiştirerek azaltmak veya daha düşük çaplı kolonlar veya minyatür cihazlar kullanarak tüketilen miktarları ortaya çıkarmak, yaygın analizlerde uygulanabilir. Su ve etanol bazlı çevre dostu mobil fazlar, metanol ve asetonitril gibi toksik çözücülerin kullanımını azaltarak toksik atık üretimini azaltmaktadır (Dogan vd. 2020).

Ketiapin (QTP) şizofreni, majör depresif bozukluk ve bipolar bozukluk tedavisinde kullanılan bir tür atipik antipsikotik ajandır (Burns 2001). İlaç formülasyonlarında QTP, hemi fumarat tuzu formunda kullanılır. Fizikokimyasal özellikleri aşağıdaki Tablo 1'de sunulmuştur (İnt.Kay.1).

Literatür taraması QTP'nin farklı çözücü ortamlarında spektrofotometrik yöntemlerle (Pucci et al. 2003, Pucci, Arulappa et al. 2009, Basavaiah et al. 2010, Basavaiah et al. 2011, Valarmathi et al. 2013, Kunte and Wagh 2009, Shashikant et al. 2009, Rajendraprasad et al. 2010, Aybaba vd. 2012, Srihari and Chakravarthi 2011, Rajendraprasad et al. 2012, Rajendraprasad et al. 2011, Lakshmi and Rambabu 2012, Vinay and Revenasiddappa

2012, Hussain et al. 2018, Reddy et al. 2014) analiz edildiğini göstermiştir. Ayrıca QTP'nin biyolojik sıvılarda ve farmasötik formülasyonlarda ince tabaka kromatografisi (Sathiya et al. 2014, Dedania et al. 2013, Khanvilkar et al. 2013) ile belirlendiği ortaya çıkmıştır. QTP' nin çeşitli matrislerde (Ingale et al. 2013, Bellomarino et al. 2009, Belal et al. 2008, Dalvi et al. 2018, Suneetha and Lakshmana Rao 2010, Rajendraprasad and Basavaiah 2017, Talusani and Sivasubramanian 2013, Ramadan et al. 2012, Nagaraju 2015 ), ilgili bileşiklerinin (Talele 2018, Raju et al. 2009, Rosa et al. 2013, Krishna et al. 2008) veya metabolitlerinin (Kumar et al. 2013) varlığında, diğer ilaçlarla kombinasyon halinde (Karaca vd. 2016, Saracino et al. 2006, Youssef et al. 2016, Sharma et al. 2010, Shen et al. 2014, Silva Gracia et al. 2017) belirlenmesi için HPLC yöntemleri yayınlanmıştır. Ultra-performans sıvı kromatografi yöntemi de yayınlanmıştır (Trivedi and Patel 2011).

**Tablo 1.** Fizikokimyasal özellikler (QTP)

Özellik	Değer
İsim	2-[2-(4-Dibenzo[b,f][1,4]thiazepin-11-yl)piperazin-1-yl)ethoxy]ethanol hemifumarate
Formül	(C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> .C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Yapısı	
Molekül ağırlığı	883.09
Erime noktası	174-176 °C
Log P	2.81
pKa/Güçlü asidik	15.12
pKa/Güçlü bazik	7.06
Çözünürlük	Su ve etanolde az çözünür Metanolde eser miktarda çözünür

Bu yöntemlerin çoğu toksik organik çözücüler ve ulaşılması zor maddeler gerektirir ve çoğu düşük hassasiyet ve seçicilik ile karakterize edilir. Örnek hazırlama adımları karmaşıktır ve uzun çalışma süreleri ve gradyan elüsyonu gerektirir. Bu nedenle, dökme toz ve oral formülasyonlarda QTP analizi için yeşil, basit ve güvenilir kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışma, basit bir ekstraksiyon prosedürü ile farmasötik ürünlerdeki QTP' nin miktar tayini için mobil faz organik çözücü olarak etanol kullanan çevre ve analist dostu bir sıvı kromatografi yöntemi ve çözücü olarak sadece ultra

saf su kullanan bir spektrofotometrik yöntem geliştirmeyi amaçlamıştır. Ayrıca, bu çalışmanın amacı QTP' nin farmasötik analizinde yeşil HPLC ve yeşil spektrofotometrik yöntemlerin kullanılmasının etkisini vurgulamak ve geleneksel yöntemlerin aynı analitik performans özelliklerine sahip daha çevre dostu yöntemlerle değiştirilebileceğini kanıtlamaktır. Önerilen yöntemlerde hiçbir şekilde toksik kimyasal kullanılmamıştır. Kalite kontrol laboratuvarlarında rutin analizler için sürekli kullanılacak ve çevreye zarar vermeden minimum atık üretecek şekilde tasarlanmıştır. Geliştirilen yöntemler greenes profiline göre karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Enstrümanlar

Kromatografik analizler Chemstation yazılımı ile donatılmış bir HPLC sisteminde (Agilent 1260, ABD) gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik analizler 1.0 cm'lik kuvars küvetler ve UV-Probe yazılımı (Shimadzu UV-1800, Japonya) ile donatılmış çift ışın yollu bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri cam elektrot ile donatılmış bir pH metre (Mettler-Toledo, İsviçre) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan ultra saf su, bir su arıtma sistemi (Millipore Milli-Q, ABD) kullanılarak üretilmiştir.

### 2.2. Malzemeler ve reaktifler

Tüm çözücüler sıvı kromatografisi için gradient saflıktaydı. British Pharmacopoeia (BP) Referans Standardı, asetonitril ( $\geq 99,9$ ), metanol ( $\geq 99,0$ ), etanol ( $\geq 99$ ) ve analitik sınıf formik asit ( $\geq 99,0$ ) Sigma-Aldrich Chemie GmbH'den (İstanbul, Türkiye) satın alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan QTP tabletler (Seroquel, 25 mg) yerel bir eczaneden (Afyonkarahisar, Türkiye) satın alınmıştır. Tüm çözeltilerin ve mobil fazın hazırlanmasında ultra saf su ( $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) kullanılmıştır. Mobil faz, bir vakum pompası kullanılarak bir membran filtreden ( $0,45 \mu\text{m}$ ) süzülmüş ve analizden önce sonikasyona tabi tutulmuştur.

### 2.3. Farmasötik çözeltiler

**Stok standart çözelti ( $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ ):** 25 mg referans QTP standardı doğru bir şekilde tartılmış ve 50 mL'lik bir volumetrik şişeye aktarılmış, 20 mL ultra saf su eklenmiş, çözünmeyi sağlamak için 6 dakika boyunca sonikasyon yapılmış ve hacim ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

**Standart çözeltiler:** Stok çözeltinin farklı hacimleri ultra saf su ile seri seyreltmelere tabi tutularak  $5-30 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyon aralığında altı standart çözelti elde edilmiştir.

**Örnek çözelti ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ):** On QTP tablet (Seroquel, 25 mg) hassas bir şekilde tartılmış ve ortalama bir tabletin kütlesi kaydedilmiş, kuru ve temiz bir havanda ezilmiş, ince bir toz haline getirilmiş ve karıştırılmıştır. QTP'nin 25 mg'ına eşdeğer tablet tozu hassas bir şekilde tartılmış ve 50 mL'lik bir volumetrik şişeye aktarılmıştır. Yaklaşık 20 mL ultra saf su eklenmiş ve tam çözünmeyi sağlamak için 30 dakika boyunca döner bir çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Hacim ultra saf su ile tamamlanmıştır. Karışım 10 dakika boyunca sonike edilmiş ve ardından  $0,45 \text{ mm}$  membran filtreden süzülmüştür. Bu çözelti stok numune çözeltisi olarak adlandırılır. Stok numune çözeltisi ultra saf su ile seyreltilmiş ve  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyonda bir numune çözeltisi hazırlanmıştır.

### 2.4. Yöntemlerin geliştirilmesi

İlk olarak, ( $5-30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $n = 6$ ) konsantrasyon aralığındaki standart çözeltiler, tespit dalga boyunu belirlemek için bir UV spektrofotometresinde  $200-400 \text{ nm}$  dalga boyu aralığında taranmıştır. HPLC yöntemi geliştirilirken, kromatografik koşullar iyi bir pik şekli, en düşük kuyruk faktörü, kısa bir alıkonma süresi ve yüksek bir teorik plaka sayısı gibi iyi pik parametreleri elde etmek için optimize edilmiştir. Başlangıçta çeşitli tampon sistemlerinden oluşan mobil fazlar denenmiş ancak pik parametrelerinin zayıf olduğu görülmüştür. Farklı tiplerde ve farklı boyutlarda kolonlar denenmiş ancak pik parametrelerinin zayıf olduğu görülmüştür. Extend C18 ( $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) kolon kullanılarak iyi pik parametreleri elde edilmiştir. Mobil faz olarak su/metanol, su/asetonitril ve su/etanol karışımları farklı oranlarda test edilmiştir. Mobil faz olarak etanol ve ultra saf su ( $20/80$ , v/v) kullanılmış ve bu da uzun bir analiz süresine yol açmıştır. Analiz süresini kısaltmak için mobil fazın su bileşeni formik asit ile asitlendirilmiştir ( $\text{pH}:2.0$ ). Bu koşullar altında, hem analit piki ile etkileşime girebilecek safsızlıkları hem de belirtilen koşullar altında kolonda daha uzun süre kalabilecek ilaç matrisi bileşenlerinin varlığını tespit etmek için numune çözeltisi enjekte edilmiştir. Ayrıca, numune çözeltileri 6 dakikalık analiz süresiyle sisteme sırayla enjekte edilmiş ve bir analizden diğerine herhangi bir safsızlığın taşınmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle analiz süresi 6 dakika olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, yüksek kolon sıcaklığının avantajı nedeniyle kolon sıcaklığı  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak seçilmiştir. QTP' nin spektral modelleri, spektrofotometrik analiz için farklı çözücüler (ultra saf su, etanol, metanol ve izopropil alkol) kullanılarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Spektrofotometrik analiz için çözücü olarak ultra saf su kullanıldığında, QTP'nin en iyi spektrumları elde edildi. QTP standart ve numune çözeltilerinin absorbans değerleri  $290 \text{ nm}$  dalga boyunda ölçülmüştür.

## 2.5. Analitik yöntemlerin validasyonu

QTP' nin miktar tayini için geliştirilen analitik metotlar ICH Q2 (R1) kılavuzuna göre valide edilmiştir (Validation of analytical procedures 2005, Validation of Chromatographic Methods; 1994). Kromatografik yöntemin seçiciliğini değerlendirmek için kromatografik sisteme standart, numune ve mobil faz çözeltileri enjekte edilmiştir. QTP numune çözeltisinin kromatogramları standart çözeltinin kromatogramları ile karşılaştırılmış, girişim yapan piklerin varlığı incelenmiştir. Spektrofotometrik yöntemin seçiciliğini değerlendirmek için standart ve numune çözeltisi spektrofotometrede 200-400 nm dalga boyu aralığında taranmıştır. QTP numune çözeltisinin spektrumları standart çözeltinin spektrumları ile karşılaştırılmış, girişim yapan bantların varlığı incelenmiştir.

Kromatografik yöntemin sistem uygunluğunu değerlendirmek için, standart çözelti ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) kromatografik sisteme kısa zaman aralıklarıyla altı kez enjekte edilmiştir. Elde edilen kromatogramlardan alıkonma süreleri, pik alanları, kuyruk faktörleri ve teorik plaka sayıları kaydedilmiştir. Pik alanları ve alıkonma süreleri için bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Spektrofotometrik yöntemin sistem uygunluğunu değerlendirmek için standart çözeltinin ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $n=6$ ) absorbans değerleri 290 nm dalga boyunda spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Absorbans değerlerinin bağıl standart sapma değeri hesaplanmıştır.

Kromatografik yöntemin doğrusalılığı, 5 ila  $30 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyon aralığındaki altı standart çözeltinin HPLC sistemine üç farklı günde üç kez enjekte edilmesiyle belirlenmiştir. Her bir konsantrasyon için elde edilen pik alanları kaydedilmiştir. Pik alanları konsantrasyonlara grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Spektrofotometrik yöntemin doğrusalılığı, 5 ila  $30 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyon aralığındaki altı standart çözeltinin absorbans değerlerinin spektrofotometrede üç farklı günde üç kez ölçülmesiyle belirlenmiştir. Her bir konsantrasyon için elde edilen absorbans değerleri kaydedilmiştir. Absorbans değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Her iki analitik yöntemden elde edilen veriler kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile regresyon analizi yapılmıştır. Yöntemin doğrusalılığı mutlak ortalama geri kazanım, RSD ve kalibrasyon eğrisinin  $R^2$  değeri ile belirlenmiştir.

Yöntemlerin hassasiyeti, tespit limitleri (LOD) ve miktar belirleme limitleri (LOQ) hesaplanarak değerlendirilmiştir. Tespit ve miktar belirleme limitleri (LOD) =  $3,3 \times \sigma / S$  ve (LOQ) =  $10 \times \sigma / S$  denklemleri kullanılarak kalibrasyon

eğrisinin keşiştiği noktanın standart sapması ve eğiminden belirlenmiştir. Bu denklemlerde  $\sigma$  kalibrasyon eğrisinin y eksenini keştiği noktanın standart sapması ve S kalibrasyon eğrisinin eğimidir.

Analitik yöntemlerin doğruluğu "standart ekleme yöntemi" kullanılarak değerlendirilmiştir. Eklenen analitin % geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Sırasıyla 15, 20 ve  $25 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyonları elde etmek için önceden analiz edilmiş bir numune çözeltisine ( $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) analitin %75-%100-%125 standart oranı eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler, geliştirilen yöntemler kullanılarak yeniden kantitatif olarak analiz edilmiştir. Analitin % geri kazanım miktarları hesaplanmıştır ( $n = 6$ ).

Analitik yöntemlerin hassasiyeti gün içi ve günler arası hassasiyet olarak değerlendirilmiştir. Gün içi kesinlik, her iki yöntemde de aynı gün  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyonundaki standart çözeltinin kantitatif analizi ile belirlenmiştir ( $n = 3$ ). Günler arası kesinlik, her iki yöntemde de birbirini izleyen üç günde  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  konsantrasyonundaki standart çözeltinin kantitatif analizi ile belirlenmiştir ( $n = 9$ ). Kromatografik yöntem için pik alanları ve alıkonma süreleri kaydedilmiş ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Spektrofotometrik yöntemde ise absorbans değerleri ölçülmüş ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Kromatografik yöntemin sağlamlığı, yöntem koşullarında küçük, kasıtlı değişiklikler yapılarak değerlendirilmiştir. Mobil fazın akış hızında ( $\pm 0,1 \text{ mL min}^{-1}$ ), mobil fazdaki organik modifiye edici içeriğinde ( $\pm 2\%$ ) ve tespit dalga boyunda ( $\pm 2 \text{ nm}$ ) küçük değişiklikler yapılmış ve bu değişikliklerin sistem uygunluk parametreleri üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Her modifikasyondan sonra, sistem uygunluk parametrelerini belirlemek için kromatografik sisteme bir standart çözelti ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) enjekte edilmiş ve sonuçlar orijinal kromatografik koşullar altındakilerle karşılaştırılmıştır. Bu etkiler standart çözeltinin üç kopya analizinde incelenmiştir. Spektrofotometrik yöntemin sağlamlığını değerlendirmek için organik çözücüde (etanol ve izopropil alkol) ve tespit dalga boyunda (288 ve 292 nm) küçük değişiklikler yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdakilerle karşılaştırılmıştır.

## 2.6. Analitik yöntemlerin greenes profillerinin değerlendirilmesi

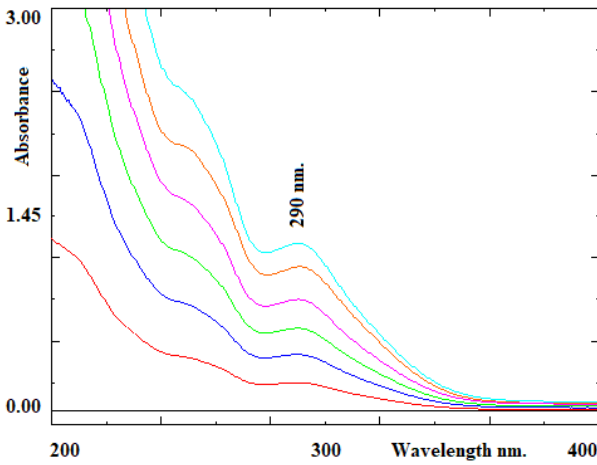
Analitik prosedürlerin yeşilliği, metrik bir sistem olan AGREE sistemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu sistem, yeşillik değerlendirmesinin 12 temel ilkesini içerir, kullanıcı dostu bir yazılıma sahiptir ve uygulaması kolaydır, sürecin güçlü/zayıf yönlerini gösteren renkli bir piktogram çıktısı ile yorumlanması kolaydır. AGREE' nin toplam puanı, kıyaslama puanlarının ağırlıklı ortalamasıdır

ve grafiğin ortasında gösterilmektedir. AGREE' nin toplam puanı 0.0 (en düşük puan) ile 1.0 (mükemmel puan) arasında değişmektedir. Grafik, toplam puanı ve kıyaslama puanlarını görsel olarak sunmaktadır (Plotka-Wasyłka 2018, Pena-Pereira et al. 2020).

### 3. Bulgular

#### 3.1. Yöntemlerin geliştirilmesi

(5-30  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , n = 6) konsantrasyon aralığındaki standart çözeltiler UV spektrofotometresinde 200-400 nm dalga boyu aralığında taranmıştır. Standart çözeltilerin üst üste bindirilmiş spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. QTP'nin maksimum absorpsiyon dalga boyu 290 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. 5-30  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  konsantrasyon aralığında QTP standart çözeltilerinin üst üste bindirilmiş spektrumu.

Geliştirilen analitik yöntemlerin koşulları aşağıda verilmiştir.

Kromatografik yöntem;

Ayırma için bir Extend C18 kolon (250 x 4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) kullanılmış ve sıcaklık 30 °C'de sabit tutulmuştur. Mobil faz olarak Formik asit çözeltisi (ultra saf suda %0.1) ve etanol (65/35, v/v) kombinasyonu kullanılmıştır. İzokratik elüsyon 1.0 mL  $\text{min}^{-1}$  akış hızında gerçekleştirilmiş ve tespit için 290 nm seçilmiştir.

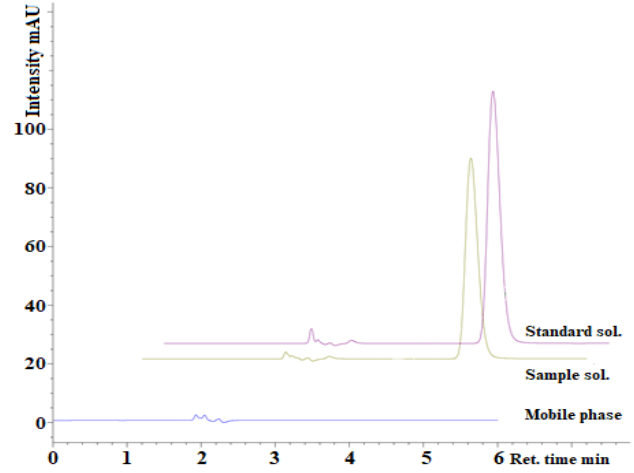
Spektrofotometrik yöntem;

QTP'nin en iyi spektrumları ultra saf su ile elde edildi ve spektrofotometrik analiz için bu çözücü kullanıldı. QTP standart çözeltilerinin UV ışığını maksimum düzeyde absorbe ettiği dalga boyunu belirlemek için standart çözeltiler 200-400 nm dalga boyu aralığında taranmıştır. Tespit için 290 nm dalga boyu seçilmiştir.

#### 3.2. Analitik yöntemlerin validasyonu

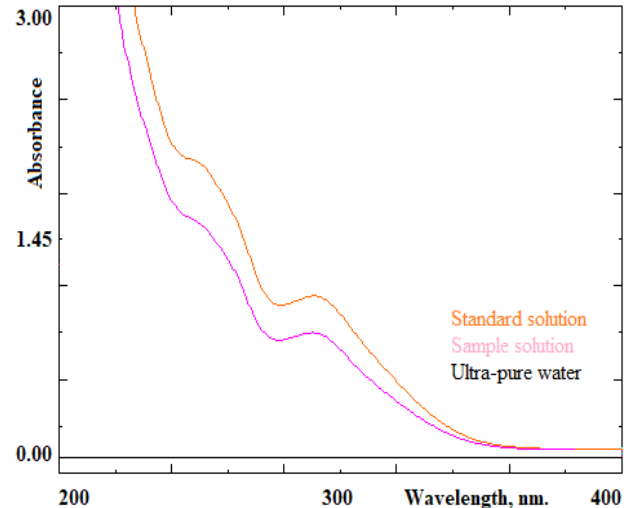
İlaç formülasyonlarında QTP'nin miktar tayini için geliştirilen analitik yöntemler, "seçicilik, sistem uygunluğu, doğrusalılık, kesinlik, hassasiyet, sağlamlık ve özgüllük" parametreleri açısından ICH Q2 (R1)

kılavuzlarına göre doğrulanmıştır. Kromatografik yöntemin seçiciliğini değerlendirmek için kromatografik sisteme standart, numune ve mobil faz çözeltileri enjekte edilmiştir. Üç kromatogram karşılaştırılmış ve analit piki etrafında girişim yapan pik(ler)in varlığı incelenmiştir. Numune ve mobil faz çözeltisinin kromatogramları standart çözeltinin kromatogramı ile karşılaştırıldığında, QTP alıkonma süresi ile etkileşen herhangi bir pik gözlenmemiştir. Kromatografik yöntemle üretilen standart, numune ve mobil faz çözeltilerinin kromatogramları Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2: Standart, numune ve mobil faz çözeltilerinin kromatogramı

Spektrofotometrik yöntemin seçiciliğini değerlendirmek için standart, numune ve çözücü olarak kullanılan ultra saf suyun spektrumları alınmıştır. Üç spektrum karşılaştırılmış ve analit spektrumu etrafında girişim yapan spektral bant(lar)ın varlığı incelenmiştir. Örnek çözelti ve çözücü spektrumunda QTP bantları ile etkileşen herhangi bir bant gözlenmemiştir. Spektrofotometrik yöntemle üretilen standart, numune ve mobil faz çözeltilerinin spektrumları Şekil 3'te sunulmuştur.



Şekil 3: Standart, numune ve ultra saf su spektrumu

Kromatografik yöntemin sistem uygunluğunu değerlendirmek için, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu bir standart çözelti sisteme altı kez enjekte edilmiş ve sistem uygunluğunun birincil parametreleri elde edilmiştir. QTP mükemmel pik simetrisine sahipti ve pik alanları ve alıkonma süreleri sürekli olarak düşük değişkenlik gösterdi. Spektrofotometrik yöntemin sistem uygunluğunu değerlendirmek için, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki standart çözeltinin absorbans değerleri spektrofotometrede kısa aralıklarla altı kez

ölçülmüştür. QTP absorbans değerleri sürekli olarak düşük değişkenlik göstermiştir. Bu çalışmadaki kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı kromatografik yöntem için 0,9999 ve spektrofotometrik yöntem için 0,9994'tür. Bu da yöntemlerin ticari formülasyon matrislerine sahip numuneler için uygun olduğunu göstermektedir. Belirlenen değerler Tablo 2'de listelenmiştir. Bu nedenle, geliştirilen yöntemlerin ticari formülasyonlarda QTP'nin miktar tayini için uygun olduğu söylenebilir.

**Tablo 2.** Sistem uygunluk testlerinin sonuçları

Numune	Sıvı kromatografi tekniği			UV spektrofotometri tekniği	
	Pik Alanı	Alıkonma süresi	Pik kuyruklaşma	Teorik plaka sayısı	Absorbance
1	807.08	4.440	1.242	4266	0.936
2	812.72	4.441	1.258	4257	0.923
3	806.85	4.436	1.245	4274	0.924
4	807.61	4.436	1.248	4283	0.935
5	809.84	4.435	1.248	4256	0.925
6	813.04	4.434	1.268	4287	0.938
<b>Ortalama değer</b>	<b>809.52</b>	<b>4.437</b>	<b>1.252</b>	<b>4271</b>	<b>0.930</b>
S. D.	2.809	0.003	0.010	13.065	0.007
R. S. D.	0.347	0.064	0.776	0.306	0.737

Stok standart çözeltisi (500 µg mL<sup>-1</sup>) ultra saf su ile seyreltilerek, standart çözeltiler (5, 10, 15, 20, 25 ve 30 µg mL<sup>-1</sup>) üç kopya halinde hazırlanmıştır. Kromatografik yöntem için standart çözeltiler sisteme enjekte edilmiştir. Analitin pik alanları ve alıkonma süreleri kaydedilmiştir. Her konsantrasyon seviyesi için ortalama pik alanları hesaplanmıştır. Standart çözeltinin konsantrasyonuna karşı pik alanı değerleri ile bir kalibrasyon grafiği çizildi. Spektrofotometrik yöntem için, standart çözeltilerin absorbans değerleri boş çözeltiliye karşı ölçülmüştür. Her bir konsantrasyon seviyesi için ortalama absorbans değeri hesaplanmıştır. Standart çözeltinin konsantrasyon değerine karşı absorbans değerleri ile bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Analitik yöntemlerin doğrusallık verileri regresyon analizi ile değerlendirilmiştir. Regresyon denklemi, eğim ve kesişim, en küçük kareler yöntemine dayalı doğrusal regresyon analizi kullanılarak hesaplanmıştır. Doğrusallık çalışmalarının sonuçları Tablo 3'te sunulmuştur. 5-30 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında, kalibrasyon eğrisi iyi bir doğrusal ilişki göstermiştir.

Gün içi kesinlik, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu standart çözeltinin aynı gün içinde üç enjeksiyonundan elde edilen QTP piklerinin alanları ve alıkonma süreleri kromatografik yöntemle kaydedilerek belirlenmiştir. Spektrofotometrik yöntemde, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu standart çözeltinin absorbans değerleri aynı gün içinde üç kez ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Günler arası kesinlik, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu standart çözeltinin her gün üç enjeksiyonundan elde edilen QTP piklerinin alanları ve alıkonma süreleri kromatografik yöntemle üç ardışık

günde kaydedilerek belirlenmiştir. Spektrofotometrik yöntemde, 20 µg mL<sup>-1</sup> konsantrasyonlu standart çözeltinin üç absorbans değeri ölçülmüş ve üç ardışık gün boyunca her gün kaydedilmiştir.

**Tablo 3.** Analitik yöntemlerin regresyon verileri

Parametre	Sıvı kromatografi tekniği	UV spektrofotometri tekniği
Doğrusallık aralığı, µg mL <sup>-1</sup>	5–30	5–30
Regresyon denklemi (y=mx+n)		
Eğim (m)	41.094	0.043
Kesişim (n)	-9.953	0.078
Belirleme katsayısı (r <sup>2</sup> )	0.9999	0.9994
LOD, µg mL <sup>-1</sup>	0.60	0.70
LOQ, µg mL <sup>-1</sup>	1.80	2.00
Geri kazanım % [n = 3]	99.15–101.24	98.83–100.65

Pik alanları, alıkonma süreleri ve absorbans değerlerinin bağıl standart sapması hesaplanmıştır. Gün içi kesinlik ve günler arası kesinlik sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Analitik yöntemlerin pik alanları, alıkonma süreleri ve absorbanslarının bağıl standart sapma değerlerinin %1.00'in altında olduğu görülmektedir. Verilerimiz, yöntemlerin validasyon gerekliliklerini yerine getirdiğini göstermektedir.

**Tablo 4.** Analitik yöntemlerin kesinlik sonuçları

Kesinlik		Sıvı kromatografi tekniği			UV spektrofotometri tekniği	
		Alıkonma zamanı min.	Pik alanı	Muhteva %	Absorbans	Muhteva %
Gün içi	Ortalama değer	4.44	809.15	99.97	0.927	100.11
	S. D.	0.003	3.393	0.71	0.007	0.610
	R. S. D.	0.058	0.419	0.71	0.808	0.908
Günler arası	Ortalama değer	4.45	810.16	100,12	0.933	100.24
	S. D.	0.004	3.456	0,840	0.009	0.760
	R. S. D.	0.090	0.427	0,839	0.964	0.758

**Tablo 5.** Analitik yöntemlerin doğruluk sonuçları

Teknik	Standart ekleme seviyesi %	Standart ekleme miktarı $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ortalama geri kazanım %	S. D.	R. S. D.
Sıvı kromatografi tekniği	75	15	99.55	0.274	0.275
	100	20	99.78	0.183	0.183
	125	25	99.92	0.125	0.125
UV spektrofotometri tekniği	75	15	99.37	0.467	0.470
	100	20	99.63	0.264	0.265
	125	25	99.76	0.236	0.237

Analitik yöntemlerin doğruluğu, numune çözeltisine üç farklı miktarda QTP standardı eklenerek belirlenmiştir. Standart, numune çözeltisine ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) QTP içeriğinin %75, %100 ve %125'i oranında eklenmiştir. Elde edilen çözeltiler analitik yöntemlerle analiz edilmiştir. Eklenen standart miktarının % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Her konsantrasyon için üç tekrarlı test gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım yüzdeleri kromatografik yöntem için %99,00 ile %99,84 arasında ve spektrofotometrik yöntem için %98,53 ile %99,88 arasında değişmiştir. Maksimum bağıl standart sapma değerleri kromatografik yöntem için 0,330 ve spektrofotometrik yöntem için 0,445'tir. Geri kazanım çalışmalarının sonuçları Tablo 5'te sunulmuştur.

Yöntemlerin sağlamlığını değerlendirmek için her iki analitik yöntemin optimal değerlerinden küçük sapmalar

yapılmış ve bu modifikasyonların sistem uygunluk parametreleri üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. Kromatografik yöntemde, sistem uygunluk parametrelerini belirlemek için her modifikasyondan sonra kromatografik sisteme standart bir çözelti ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) enjekte edilmiş ve sonuçlar orijinal kromatografik koşullar altındaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Kromatografik yöntem için HPLC sistemine bir referans çözelti ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) enjekte edilmiştir. Spektrofotometrik yöntemde, farklı çözücülerin ve tespit dalga boylarının etkisi incelenmiş ve orijinal spektrofotometrik koşullar altındaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu etkiler standart çözeltinin üç tekrarlı analizi ile incelenmiştir. Yöntem parametreleri için optimum değerlerden küçük sapmaların sonuçlar üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en büyük bağıl standart sapma değeri %0,75 olarak hesaplanmıştır (Tablo 6).

**Tablo 6.** Analitik yöntemler için sağlamlık testlerinin sonuçları (n=3)

Metod	Sistem koşulları	Değerler	Ortalama geri kazanım %	R. S. D.
Sıvı kromatografi tekniği	Standart koşullar		100.04	0.49
	Yüksek akış hızı (mobil faz)	$1.10 \text{ mL min}^{-1}$	99.63	0.56
	Düşük akış hızı (mobil faz)	$0.90 \text{ mL min}^{-1}$	99.48	0.60
	Yüksek tespit dalga boyu	292 nm.	99.66	0.42
	Düşük tespit dalga boyu	288 nm.	99.71	0.52
	Yüksek etanol içeriği (mobil faz)	37%	99.68	0.45
	Düşük etanol içeriği (mobil faz)	33%	99.55	0.48
	Standart koşullar		99.86	0.66
UV spektrofotometri tekniği	Yüksek tespit dalga boyu	292 nm.	99.49	0.64
	Düşük tespit dalga boyu	288 nm.	99.30	0.75
	Çözücü	Etanol	99.41	0.70
	Çözücü	İzopropil alkol	99.13	0.68



### 3.3. Analitik yöntemlerin farmasötik formülasyonlara uygulanması

6 tablet (Seroquel, 25 mg) geliştirilen analitik yöntemlerle kantitatif olarak analiz edilmiştir. Her iki analitik yöntemle elde edilen sonuçlar ve 6 tekrar üzerinden hesaplanan ortalama, standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri Tablo 7'de verilmiştir. Her iki analitik yöntemle elde edilen sonuçların ortalamalar açısından karşılaştırılması Student (t) testi, standart sapmalar açısından karşılaştırılması ise Fischer (F) testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde, doğruluk ve kesinlik açısından iki analitik yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir. 6 deneme için hesaplanan t ve F değerleri, ilgili tablolarda bildirilen değerlerden daha düşüktür.

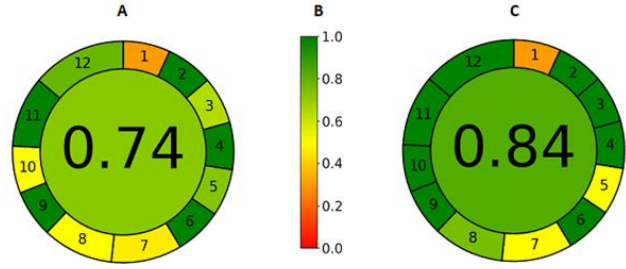
**Tablo 7.** QTP tabletlerin analiz sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi (Seroquel, 25 mg)

Numune	Sıvı kromatografi tekniği		UV spektrofotometri tekniği	
	tablet içinde	Muhteva %	tablet içinde	Muhteva %
	mg		mg	
1	24.772	99.32	25.257	101.00
2	24.621	98.71	24.935	99.71
3	25.023	100.32	25.127	100.48
4	24.992	100.20	24.983	99.90
5	24.937	99.98	25.003	99.98
6	25.311	101.48	24.744	98.94
Ortalama değer	24.94	100.00	25.01	100.00
S. D.	0.24	0.94	0.17	0.70
R. S. D.	0.94	0.94	0.70	0.70
t <sub>value</sub> / t <sub>table</sub>	3.12/6.39			
F <sub>value</sub> / F <sub>table</sub>	0.13/2.78			

### 3.4. Analitik yöntemlerin yeşillik değerlendirilmesi

Analitik yöntemlerin yeşillik değerlendirme piktogramları Şekil 4'te sunulmuştur. Kromatografik yöntemin skoru 0,74 iken spektrofotometrik yöntemin skoru 0,84'tür. Kromatografik yöntemin AGREE piktogramında, GAC ilkeleri 1, 7, 8 ve 10'a karşılık gelen puanlar oldukça düşükken, ilke 2, 4, 6, 9 ve 11 için performans mükemmeldir (Şekil 4A). Spektrofotometrik yöntemin AGREE piktogramında, GAC prensipleri 1, 5 ve 7 için puanlar oldukça düşükken, prensip 2, 3, 4, 9, 10, 11 ve 12 için performans mükemmeldir (Şekil 4C). Her iki analitik yöntemin de yeşil olduğu söylenebilir, ancak spektrofotometrik yöntem kromatografik yöntemle göre

daha yeşildir. Referans için karşılık gelen renk skalası Şekil 4B'de sunulmuştur.



**Şekil 4.** A: Kromatografik yöntemin AGREE piktogramı, B: Referans için renk skalası, C: Spektrofotometrik yöntemin AGREE piktogramı.

### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Literatürde bildirilen tüm yöntemlerde HPLC analizinin mobil fazında organik modifiye edici olarak asetonitril veya metanol kullanılmış ve analiz süreleri oldukça uzun olmuştur. Bu da aşırı atık oluşumuna yol açmaktadır. Bu çalışmada, QTP'nin farmasötik ürünlerdeki miktar tayini için doğrulama sürecinin tüm gereksinimlerini karşılayan çevre ve operatör dostu kimyasallar kullanılarak yeşil kromatografik ve spektrofotometrik yöntemler geliştirilmiştir.

Geliştirilen analitik yöntemlerin numune hazırlama aşamasında toksik kimyasalların kullanımından kaçınılmıştır. Geliştirilen yöntemlerin AGREE metriği kullanılarak greenes profili çıkarılmıştır. Analitik yöntemlerin çevre dostu olması numune hazırlama aşamasından tespit aşamasına kadar değerlendirilmiştir. Numune hazırlama ve mobil fazda çevre ve operatör dostu kimyasalların kullanımı alternatif bir bakış açısı sağlamıştır. Sonuçlar, farmasötik ürünlerde QTP'nin miktar tayini için geliştirilen yöntemlerin kromatografik kalite kaybı olmadan gerçekleştirildiğini göstermiştir. Bu tür yeşil analiz yöntemleri, laboratuvarlarında daha çevre dostu analiz yöntemleri geliştirmek isteyen analistleri teşvik edecektir.

Atık oluşumunu azaltmak ve çevre kirliliğini önlemek için çevre dostu analitik yöntemler geliştirmek insanlığın geleceği için daha da önemli hale gelmiştir. Bu amaçla, dökme ve farmasötik ürünlerdeki QTP'nin kantitatif tayini için etanol bazlı mobil faz kullanan yeşil bir RP-HPLC yöntemi ve çözücü olarak ultra saf su kullanan spektrofotometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen analitik yöntemler ICH kriterleri kullanılarak doğrulanmıştır ve doğru, hassas, spesifik ve düşük tespit limitlerine sahiptir. Geliştirilen yöntemlerin tüm aşamalarında ultra saf su ve etanol gibi toksik olmayan, güvenli ve ekonomik organik çözücüler kullanılmıştır. Her iki yöntem de AGREE'ye göre çevre dostudur. Ayrıca geliştirilen yöntemlerin AGREE profil puanı yayınlanmış

yöntemlerden daha yüksektir. Dolayısıyla geliştirilen analitik yöntemler, farmasötik ürünlerdeki QTP'nin kantitatif analizinde analistlerin ve çevrenin güvenliği için halihazırda kullanılan yöntemlere çevre dostu ve ekonomik bir alternatif olabilir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Biçimsel analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak,

Yazar 3: Araştırma, Fikir Sahibi, Yazma

Yazar 4: Araştırma, Biçimsel analiz, Yazma

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

Armenta, S., Garrigues, S., Guardia, de la M. (2008). Greening analytical chemistry, *TrAC: Trends Anal. Chem.* **27**, 497–511.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>

Arulappa R.X., Sundarapandian M., Singh R., Venkataraman S. (2009). Spectrophotometric Method for Estimation of Quetiapine Fumarate in Bulk and Dosage Form, *Asian Journal of Research in Chemistry*, **2**, 452-453.

Assassi AL, Roy CE, Perovitch P, Auzevie J, Hamon T, Gaudin K. (2015). Green analytical method development for statin analysis. *J Chromatogr A*. Feb **6**;1380:104-11.

<http://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.066>

Aybaba, C., Caglayan, M., Palabiyik, I., Onur, F. (2012). Spectrophotometric methods for determination of quetiapine hemifumarate in pharmaceutical preparations using bromocresol purple and bromocresol green, *Turkish Journal Of Pharmaceutical Sciences*, **9**, 301-310.

Basavaiah, K., Rajendraprasad, N., Ramesh, P., Vinay, K. (2010). Sensitive ultraviolet spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals, *Thai Journal of Pharmaceutical Sciences*, **34**, 146-154.

<http://doi.org/10.56808/3027-7922.2177>

Basavaiah, K.V., Revanasiddappa, O.H., Ramesh, J.-T.P., Rajendraprasad, N. (2011). Titrimetric and sensitive spectrophotometric methods for the assay of quetiapine fumarate in pharmaceutical formulations, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, **17**, 99- 106.

<http://doi.org/10.2298/CICEQ100407059V>

Belal, F., Elbrashy, A., Eid, M., Nasr, J.J. (2008). Stability-Indicating HPLC method for the determination of quetiapine: application to tablets and human plasma, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **31** (9), 1283–1298. <https://doi.org/10.1080/10826070802019681>

Bellomarino, S.A., Brown, A.J., Conlan, X.A., Barnett, N.W. (2009). Preliminary evaluation of monolithic column high-performance liquid chromatography with tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) chemiluminescence detection for the determination of quetiapine in human body fluids, *Talanta* **77** (5), 1873–1876. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.023>

Burns, M.J. (2001). The pharmacology and toxicology of atypical antipsychotic agents, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **39** (1), 1–14. <http://doi.org/10.1081/CLT-100102873>

Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Reviewer Guidance: Validation of Chromatographic Methods; **1994**.

Dalvi, S.D., Nanda, R.K., Chitlange, S.S. (2018). Design of experiment in the bio-analytical determination of quetiapine fumarate in human plasma by a rp-hplc method, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **9** (7), 2875–2882.

Dedania, Z.R., Sheth, N.R., Dedania, R.R. (2013). Stability indicating high-performance thin-layer chromatographic determination of quetiapine fumarate, *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **4** (6), 2406–2414. [http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.4\(6\).2406-14](http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.4(6).2406-14)

Dogan, A., Can, C., Nursabah E., Akduman, B. (2020). Application of green methodology to pharmaceutical analysis using eco-friendly ethanol-water mobile phases, *Microchemical Journal*, Volume **157**, 104895. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>

Hussain, S., Mustafa, S.y.g.f., Salim, S. (2018). Oxidation of quetiapine by potassium dichromate in acid medium: A kinetic study, *International Journal of Pharmaceutical Research*, **10**, 172-177. <https://doi.org/10.31838/ijpr/2018.10.03.068>

Ingale, P.L., Dalvi, S.D., Gudi, S.V., Patil, L.D., Jadav, D.D., Kadam, Y.A. (2013). Development of analytical method for determination of quetiapine fumarate in bulk and tablet dosage form, *Der. Pharma. Chemica*, **5**, 26–30.

Karaca, S.A., Yilmaz, I.T., Şener, E., Uğur, D. (2016). Development and validation of a new HPLC method for the determination of quetiapine and its metabolites 7-hydroxy quetiapine and quetiapine sulfoxide in rat plasma, *Turk. J. Pharm. Sci.* **13** (1), 17–27. <http://doi.org/10.5505/tjps.2016.46855>

Khanvilkar, V.V., Parmar, D., Dalvi, V.J., Tambe, A., Kadam, V.J. (2013). High performance thin layer

- chromatographic method for estimation of quetiapine fumarate from human plasma, *Indo Am. J. Pharm. Res.* **3**, 7532–7540.
- Koel, M., Kaljurand, M. (2006). Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry, *Pure Appl. Chem.* **78** 1993–2002. <https://doi.org/10.1351/pac200678111993>.
- Krishna, S.R., Rao, B.M., & Rao, N.S. (2008). A validated stability indicating hplc method for the determination of related substances in quetiapine fumarate. *Rasayan J. Chem.* **1(3)**, 466–474.
- Kumar, N., Sangeetha, D., Goyal, R., Reddy, P.S. (2013). A validated stability-indicating RPLC method for the estimation of process-related impurities and degradation products of quetiapine fumarate in solid oral dosage form, *Acta Chromatogr.* **25 (2)**, 393–409 <http://doi.org/10.1556/AChrom.25.2013.2.13>
- Kunte, S., Wagh, R. (2009). Estimation of quetiapine in bulk drug and tablet dosage form, *International journal of chemical science*, **7**, 951-960.
- Lakshmi, P.B.S., Rambabu, C. (2012). Use of ion association reactions for the spectrophotometric determination of quetiapine, *Asian Journal of Chemistry*, **24**, 3521-3523.
- Nagaraju, P. (2015). Development and validation of RP-HPLC method for estimation of quetiapine fumarate in pharmaceutical formulations, *Pharm. Method.* **6(2)**, 105–108 <http://doi.org/10.5530/phm.2015.6.15>
- Pena-Pereira, F., Wojnowski, W., & Tobiszewski, M. (2020). AGREE—Analytical GREENess metric approach and software. *Anal. Chem.*, **92**, 10076–10082. <http://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>
- Płotka, J., Tobiszewski, M., Sulej, A.M., Kupska, M. Gorecki, T., Namiesnik, J. (2013). Green chromatography, *J. Chromatogr. A* **1307**, 1–20. <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.099>
- Płotka-Wasyłka, J. A. (2018). A new tool for the evaluation of the analytical procedure: Green analytical procedure index, *Talanta*, **181**, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.013>
- Pucci V., Mandrioli R., Ferranti A., Furlanetto S., Raggi M.A. (2003). Quality control of commercial tablets containing the novel antipsychotic quetiapine, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, **32** 1037-1044. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00206-1)
- Rajendraprasad, N., Basavaiah, K. (2017). U.R.A. Kumar, Isocratic ultra-performance liquid chromatographic assay of quetiapine fumarate in pharmaceuticals, *Thai J. Pharm. Sci.* **41 (1)**, 6–11.
- Rajendraprasad, N., Basavaiah, K., Vinay, B.K. (2011) Extractive spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals and human urine using calmagite as an ion-pair reagent, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, **17**, 259- 267. <http://doi.org/10.2298/CICEQ101124010R>
- Rajendraprasad, N., Basavaiah, K., Vinay, K.B. (2010). Sensitive and selective extraction-free spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals using two sulphonthalein dyes, *Journal of Pre-Clinical and Clinical Research*, **4**, 24-31.
- Rajendraprasad, N., Basavaiah, K., Vinay, K.B. (2012). Extractive spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals and spiked human urine, *Croatica Chemica Acta*, **85**, 9-17. <https://doi.org/10.5562/cca1770>
- Raju, I.S. Raghuram, P., Sriramulu, J. (2009). Development and validation of a new analytical method for the determination of related components in quetiapine hemifumarate, *Chromatographia* **70(3–4)**, 545–550. <http://doi.org/10.1365/s10337-009-1183-z>
- Ramadan, N.K., Mohamed, A.O., Fouad, R.M., Moustafa, A.A. (2012). Different stability-indicating methods for the determination of quetiapine fumarate. analytical chemistry, *Ind. J.* **12 (7)**, 264–276.
- Reddy, K.D., Kumar, B.V., Sayanna, K. (2014). Venkateshwali G., Spectrophotometric determination of drugs based on oxidation by acidic KMnO<sub>4</sub>, *World Journal of Pharmacy and pharmaceutical sciences*, **3**, 812-824. <http://doi.org/10.9790/5736-0660814>
- Rosa, P.C.P., Pires, I.F.R., Markman, B.E.O., Perazzo, F.F. (2013). Development and validation of RP-HPLC method for the determination of related compounds in quetiapine hemifumarate raw material and tablets, *J. Appl. Pharm. Sci.* **3 (8)**, 6–15.
- Sandra, P., Vanhoenacker, G., David, F., Sandra, K., Pereira, A. (2010). Green chromatography (part 1): introduction and liquid chromatography, *LCGC Eur.* **23**, 242–259.
- Saracino, M.A., Mercolini, L., Flotta, G., Albers, L.J., Merli, R., Raggi, M.A. (2006). Simultaneous determination of fluvoxamine isomers and quetiapine in human plasma by means of high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B* **843 (2)**, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2006.06.001>
- Sathiya, R., Krishnaraj, K., Muralidharan, S., Muruganatham, N. (2014). A simple and validated HPTLC method of evaluation for quetiapine fumarate in oral solid dosage form, *Eurasian J. Anal. Chem.* **5 (3)**, 246–253.

- Sharma, D., Srinivas, K.S., Gupta, P., Dwivedi, D.P., Dureja, H., Nagpal, M., Goyal, S. (2010). Simultaneous estimation of risperidone, olanzapine, quetiapine and their degradation products by HPLC, *Acta Pharm. Sci.* **52 (3)**, 345–352.
- Shashikant, B., Narkhede, S.P., Nikam, D., Sachde, C. (2009). Development and validation of UV Spectrophotometric method for determination of Quetiapine fumarate in two different dose tablets, *International Journal of ChemTech Research*, **1**, 898-904.
- Shen, G., Guo, L., Liu, L., Zhang, W., Liu, X. (2014). Simultaneous determination of clozapine, quetiapine and risperidone in human serum with on line solid-phase extraction-high performance liquid chromatography, *Chin. J. Anal. Chem.* (**12**), 1823–1827.
- Silva Gracia, M., Köppl, A., Unholzer, S., Haen, E. (2017). Development and validation of an HPLC-UV method for the simultaneous determination of the antipsychotics clozapine, olanzapine, and quetiapine, several beta-blockers and their metabolites, *Biomed. Chromatogr.* **31 (10)** 1–11.  
<http://doi.org/10.1002/bmc.3968>
- Srihari, G., Chakravarthi, I. (2011). Simple spectrophotometric method for determination of Quetiapine fumarate in tablets, *International Journal of chemical science*, **9**, 949-952.
- Suneetha, D., Lakshmana Rao, A. (2010). A validated rp-HPLC method for the estimation of quetiapine in bulk and pharmaceutical formulations, *J. Chem.* **7 (1)**, 61–66.  
<http://doi.org/10.1155/2010/105963>
- Talele, S.G. (2018). Stability-indicating high-performance liquid chromatography (HPLC) method development and validation for the determination of quetiapine fumarate in bulk and dosage form by HPLC, *Int. J. Green Pharm.* **12 (01)**, 188–193.
- Talusani, P., Sivasubramanian, L. (2013). Stability indicating RP-HPLC method for the estimation of quetiapine fumarate in bulk and tablet dosage form, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **5 (4)**, 269–272.  
<http://doi.org/10.22377/ijgp.v12i01.1618>
- Tobiszewski, M., Mechlinska, A. Namiesnik, J. (2010). Green analytical chemistry – theory and practice, *Chem. Soc. Rev.* **39** 2869–2878.  
<https://doi.org/10.1039/B926439F>
- Trivedi, R.K., Patel, M.C. (2011). Development and validation of a stability indicating RPUPLC method for determination of quetiapine in pharmaceutical dosage form, *Sci. Pharm.* **79 (1)**, 97–112.  
<http://doi.org/10.3797/scipharm.1009-12>
- Valarmathi R., Dhharshini, C.D., Senthamarai, R., Banu, S.F. (2013). Analytical method development of Quetiapine Fumerate in bulk and its Tablet Formulation by simple UV Spectrophotometry, *International Journal of Drug Development and Research*, **5**, 366-372.  
<http://doi.org/10.21608/ejchem.2020.37638.2774>
- Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1)-ICH harmonized tripartite guideline. International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use; **2005**.
- Vinay, K., Revenasiddappa, H. (2012). Spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals and human urine by two charge-transfer complexation reactions, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly/CICEQ*, **18**, 263-272.  
<http://doi.org/10.2298/CICEQ111006003V>
- Welch, C.J., Wu, N., Biba, M., Hartman, R., Brkovic, T., Gong, X., Helmy, R., Schafer, W., Cuff, J. Pirzada, Z., Zhou, L. (2010). Greening analytical chromatography, *TrAC: Trends Anal. Chem.* **29**, 667–680.  
<http://doi.org/10.1016/j.trac.2010.03.008>
- Yang, Y., Strickland, Z., Kapalavavi, B. Marple, R., Gamsky, C. (2011). Industrial application of green chromatography—I. Separation and analysis of niacinamide in skincare creams using pure water as the mobile phase, *Talanta* **84**, 169–174.  
<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.044>
- Youssef, R.M., Abdine, H.H., Barary, M.A., Wagih, M.M. (2016). Selective RP-HPLC method for determination of quetiapine in presence of coadministered drugs: application for long-term stability study of quetiapine in whole blood, *Acta Chromatogr.* **28 (3)**, 263–279.  
<http://doi.org/10.1556/1326.2016.28.2.2>

#### İnternet Kaynakları

1-<https://go.drugbank.com/salts/DBSALT002790>



## Nötrosofik Parametrelili Aşırı-Esnek Kümelerin Karar Vericiler İçin Bir Genellemesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 21.09.2023

Kabul/Accepted: 05.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### A Generalization of Neutrosophic Parametrized Hypersoft Sets For Decision Makers

Orhan DALKILIÇ\*

Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Matematik Bölümü, Mersin, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmanın amacı nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin belirsizlik ortamlarındaki karar verme sürecini geliştirmektir. Bu açıdan, karar verme süreciyle ilişkili veriler sanal mantıkla birlikte ele alınarak olası bir hatanın önüne geçilmiştir. Bu durumu tek bir hibrit matematiksel model olarak temsil eden sanal nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme kavramı önerilmiştir. Ayrıca bu kümeler üzerine bir karar verme algoritması inşa edilerek bir belirsizlik problemi üzerine uygulaması örneklendirilmiştir. İnşa edilen algoritma mevcut küme yapısıyla ilişkili üç yönlü bilginin nesnel bulanık kümesi kavramına dayandırılmıştır. Son olarak, elde edilen sonuçlar için bir tartışma sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme; Sanal nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme; Algoritma; Karar verme.

#### Abstract

The aim of this study is to improve the decision-making process of neutrosophic parametrized hypersoft sets in uncertain environments. In this respect, data related to the decision-making process was handled together with virtual logic to prevent a possible error. The concept of virtual neutrosophic parametrized hypersoft set, which represents this situation as a single hybrid mathematical model, is proposed. The constructed algorithm is based on the concept of an objective fuzzy set of three-way information associated with the existing set structure. Finally, a discussion of the results obtained is presented.

**Keywords:** Neutrosophic parametrized hypersoft set; Virtual neutrosophic parametrized hypersoft set; Algorithm; Decision-making.

#### 1. Giriş

Veri analizini ideal yakın bir şekilde gerçekleştirmek ve belirsizlikle karşılaşılan karar verme süreçlerini en doğru şekilde modellemek, birçok araştırmacının üzerinde çalıştığı bir konudur. Bu hedefe ulaşmak için, araştırmacılar genellikle bir dizi yöntem ve teknik kullanır. Bu çalışmalardan ilki Zadeh (1965) tarafından önerilen bulanık küme teorisidir. Klasik matematikten uzaklaşmamızı sağlayan bu teori sayesinde bir elemanın üyelik derecesi  $[0,1]$  aralığına genişletilmiştir. İlerleyen yıllarda karmaşık veri analizleriyle birlikte doğru bir modelleme için daha çok veriyi birlikte ele alan matematiksel araçlara ihtiyaç duyulmuştur. Bununla birlikte, Smarandache (1999) nötrosofi fikrini literatüre kazandırmıştır. Nötrosofi fikri; bir elemanın üyelik değerine, belirsizlik değerine ve üye olmama değerine dayanmaktadır. Bu sayede bir elemanın üç yönü, tek bir matematiksel model yardımıyla ifade edilir. Ancak bu matematiksel modeller oldukça başarılı yaklaşımlar olsa

da belirsizlik ortamlarındaki karar verme sürecini pratik bir şekilde ifade etmede zorluklara sahiptirler. Bu zorlukların bir parametreleme aracı eksikliğinden kaynaklandığını düşünen Molodtsov (1999) esnek kümeleri tanıtmıştır. Esnek kümeler bir nesne kümesi ve o kümeyle ilişkili parametre kümesine dayanan bir eşleşmeyi bünyesinde barındırır. Esnek kümelerin verileri modelleme konusundaki başarısı sayesinde günümüzde halen çok sayıda çalışma yapılmaya devam etmektedir (Al-Shami 2021, Balcı vd. 2022, Dalkılıç 2022, Liu *et al.* 2022, Voskoglou 2022, Zulqarnain 2021).

Birden fazla parametre kümesinin ilişkili olduğu özelliklerin sınıflandırılmasıyla elde edilen yeni tek bir parametreye dayanan esnek küme yapısı aşırı-esnek küme kavramıyla genişletilmiştir (Smarandache 2018). Bu sayede nesne kümesiyle ilişkili herbir parametre daha iyi bir şekilde tespit edilir. Bu küme tipinin karar verme süreçlerindeki etkinliğini arttırabilmek için aşırı-esnek kümeler diğer matematiksel modellerle birlikte ele

alınmıştır (Öztürk vd. 2019, Martin et al. 2021, Musa and Asaad 2021, Yolcu ve Öztürk 2021, Yolcu vd. 2021, Rahman et al. 2022). Bu çalışmanın konusu nötrosofik mantık ve parametreleme aracının birlikte değerlendirilerek ortaya atılan nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin daha etkin bir matematiksel araca dönüştürmektir (Rahman et al. 2021). Bunun için, günümüzde oldukça popüler bir kavram olan sanal mantık kavramından faydalanılmıştır. Bu sayede, sanal nötrosofik parametrelili aşırı-esnek (snp-ae-)küme kavramı inşa edilebilmiştir. Bu hibrit matematiksel model sayesinde elde edilen avantajlar aşağıdaki gibi verilmiştir:

- Karar verici tarafından ifade edilen üyelik değerleri, nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin yapısına ilave edilen alt ve üst yaklaşımlar sayesinde ideale yakın bir tespiti sağlar.
- Alt ve üst yaklaşımların değişken olması sayesinde karar verme sürecinde bu yaklaşımların etkisini ölçebilmemizi sağlayan bir özelliktir.

Bu yeni matematiksel hibrit küme üzerine bazı temel küme işlemleri de incelenmiştir. Ayrıca, snp-ae-kümelere dayanan bir karar verme algoritması inşa edilmiştir. Bu algoritmanın bir belirsizlik problemine uygulaması örneklendirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu bölümde; nötrosofik küme, esnek küme, aşırı-esnek küme ve nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme kavramları hatırlatılmıştır. Bu çalışma boyunca;  $U$  bir evrensel küme;  $2^U$ ,  $U$ 'nun kuvvet kümesi ve  $P$ ,  $U$  kümesiyle ilişkili parametrelerin kümesi olarak ifade edilmiştir.

**Tanım 2.1:**  $U$  üzerinde bir  $N$  nötrosofik kümesi

$$N = \{(\mu_N(u), \vartheta_N(u), \omega_N(u))/u, u \in U\} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada her  $u \in U$  için  $0^- \leq \mu_N(u) + \vartheta_N(u) + \omega_N(u) \leq 3^+$  koşulunu sağlayan  $\mu_N: U \rightarrow ]0^-, 1^+[$ ,  $\vartheta_N: U \rightarrow ]0^-, 1^+[$  ve  $\omega_N: U \rightarrow ]0^-, 1^+[$  fonksiyonlarına sırasıyla üye olma, belirsizlik ve üye olmama fonksiyonları denir (Smarandache 2005). Burada,  $0^- = 0 - \delta$  ve  $1^+ = 1 + \delta$  şeklinde ifade edilir ve "1" ve "0" standart kısım,  $\delta$  ise standart olmayan kısım olarak adlandırılır.

Bir nötrosofik küme üyelik değerlerini  $]0^-, 1^+[$  aralığına ait standart veya standart olmayan alt kümelerinden almaktadır. Ancak, özellikle bilimsel ve mühendislik alanlarında karşılaşılan belirsizlik ortamlarında nötrosofik

küme bu alt kümeler için kullanmak güçtür. Bu nedenle çalışma boyunca bir nötrosofik kümenin üyelik değerleri  $[0,1]$  aralığına ait alt kümeler için dikkate alınmıştır.

$N = \{(\mu_N(u), \vartheta_N(u), \omega_N(u))/u, u \in U\}$  ve  $M = \{(\mu_M(u), \vartheta_M(u), \omega_M(u))/u, u \in U\}$  iki nötrosofik küme olmak üzere nötrosofik kümeler üzerinde bazı temel küme işlemleri aşağıdaki gibi verilmiştir (Smarandache 2005):

- Her  $u \in U$  için  $N \subseteq M$  ancak ve ancak  $\mu_N(u) \leq \mu_M(u)$ ,  $\vartheta_N(u) \geq \vartheta_M(u)$ ,  $\omega_N(u) \geq \omega_M(u)$ .
- Her  $u \in U$  için  $N = M$  ancak ve ancak  $\mu_N(u) = \mu_M(u)$ ,  $\vartheta_N(u) = \vartheta_M(u)$ ,  $\omega_N(u) = \omega_M(u)$ .
- $N$ 'in tümleyeni  $N^c = \{(\omega_N(u), 1 - \vartheta_N(u), \mu_N(u))/u, u \in U\}$ .

$$\text{iv. } N \cap M = \left\{ \left( \begin{array}{l} \min\{\mu_N(u), \mu_M(u)\}, \\ \max\{\vartheta_N(u), \vartheta_M(u)\} \\ \max\{\omega_N(u), \omega_M(u)\} \end{array} \right) / u, u \in U \right\}$$

$$\text{v. } N \cup M = \left\{ \left( \begin{array}{l} \max\{\mu_N(u), \mu_M(u)\}, \\ \min\{\vartheta_N(u), \vartheta_M(u)\} \\ \min\{\omega_N(u), \omega_M(u)\} \end{array} \right) / u, u \in U \right\}$$

**Tanım 2.2:**  $E_P: P \rightarrow 2^U$  fonksiyonu aracılığıyla

$$E_P = \{(p, E_P(p)): p \in P\} \quad (2)$$

$U$  üzerinde bir esnek kümedir (Molodtsov 1999).

**Tanım 2.3:**  $p^1, p^2, \dots, p^n$  farklı parametreye dayanan  $P = P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n$  için  $H_P: P \rightarrow 2^U$  fonksiyonu aracılığıyla

$$H_P = \{(p, H_P(p)): p \in P\} \quad (3)$$

$U$  üzerinde bir aşırı-esnek kümedir (Smarandache 2018). Burada,  $1 \leq k \leq n$  ve  $k, m_k \in \mathbb{Z}^+$  için  $P_k = \{p_1^k, p_2^k, \dots, p_{m_k}^k\}$  şeklinde ifade edilir.

**Tanım 2.4:**  $N, P$  üzerinde bir nötrosofik küme olsun.  $U$  üzerinde bir  $\Omega_N$  nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme  $p^1, p^2, \dots, p^n$  farklı parametreye dayanan  $P = P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n$  için

$$\Omega_N = \left\{ \left( (\mu_N(p), \vartheta_N(p), \omega_N(p))/p, \Omega_N(p) \right) : p \in P \right\} \quad (4)$$

şeklinde (Rahman et al. 2021). Burada  $\mu_N, \vartheta_N, \omega_N: P \rightarrow [0,1]$  eşleşmeleri  $\Omega_N$  nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümenin üye olma, belirsizlik ve üye olmama derecelerini ifade eder. Dahası,  $1 \leq k \leq n$  ve  $k, m_k \in \mathbb{Z}^+$  için  $P_k =$

$\{p_1^k, p_2^k, \dots, p_{m_k}^k\}$  şeklinde ifade edilir. Ayrıca  $\Omega_N: P \rightarrow 2^U$  eşleşmesi  $\Omega_N$  nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümenin yaklaşım fonksiyonu olarak adlandırılır ve  $\mu_N(p) = 0$ ,  $\vartheta_N(p) = 1$ ,  $\omega_N(p) = 1$  ise  $\Omega_N(p) = \emptyset$  dir.

**Tanım 2.5:** Bir alt sanal parametre kümesi  $1 \leq i \leq n$  değeri için  $0 \leq \alpha_i < \mu_X(p_i)$  eşitsizliğini sağlayan  $\alpha_i$  değerlerinin katkısıyla  $\underline{P} = \{p_1^{\alpha_1}, p_2^{\alpha_2}, \dots, p_n^{\alpha_n}\}$  şeklinde ifade edilir (Dalkılıç ve Demirtaş 2021). Burada  $p_i^{\alpha_i}$  parametresine  $p_i$  parametresinin  $\alpha_i$  değerince OLUMSUZ YÖNDE GELİŞİM PARAMETRESİ denir.

**Tanım 2.6:** Bir üst sanal parametre kümesi  $1 \leq i \leq n$  değeri için  $0 \leq \bar{\alpha}_i \leq 1 - \mu_X(p_i)$  eşitsizliğini sağlayan  $\bar{\alpha}_i$  değerlerinin katkısıyla  $\bar{P} = \{p_1^{\bar{\alpha}_1}, p_2^{\bar{\alpha}_2}, \dots, p_n^{\bar{\alpha}_n}\}$  şeklinde ifade edilir (Dalkılıç ve Demirtaş 2021). Burada  $p_i^{\bar{\alpha}_i}$  parametresine  $p_i$  parametresinin  $\alpha_i$  değerince OLUMLU YÖNDE GELİŞİM PARAMETRESİ denir.

### 3. Materyal ve Metot

Bu bölümde, nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin bir genelmesi olan snp-ae-kümeler inşa edilmiştir. Bu sayede nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümeler için karar vericiye odaklı üyelik derecelerinin daha belirgin bir şekilde ifade edilebilmesi amaçlanır. Ayrıca snp-ae-kümelere dayanan tümleyen, alt küme, birleşim ve kesişim temel küme işlemleri incelenmiştir.

**Tanım 3.1:**  $\underline{N}, N, \bar{N}$  sırasıyla  $\underline{P}, P, \bar{P}$  üzerinde nötrosofik kümeler olsun.  $U$  üzerinde bir  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-küme  $p^1, p^2, \dots, p^n$  farklı parametreye dayanan  $P = P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n$  için

$$\underline{U}_N = \left\{ \left( \left( \mu_N(p^\alpha), \vartheta_N(p^\beta), \omega_N(p^\gamma) \right) / p, \underline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma}) \right) : \begin{array}{l} 0 \leq \alpha \leq \mu_N(p) \\ p^\alpha, p^\beta, p^\gamma \in \underline{P}; 0 \leq \beta \leq 1 - \vartheta_N(p) \\ 0 \leq \gamma \leq 1 - \omega_N(p) \end{array} \right\} \quad (5)$$

$$\mathcal{U}_N = \left\{ \left( \left( \mu_N(p), \vartheta_N(p), \omega_N(p) \right) / p, \mathcal{U}_N(p) \right) : p \in P \right\} \quad (6)$$

$$\bar{U}_N = \left\{ \left( \left( \mu_{\bar{N}}(p^{\bar{\alpha}}), \vartheta_{\bar{N}}(p^{\bar{\beta}}), \omega_{\bar{N}}(p^{\bar{\gamma}}) \right) / p, \bar{U}_N(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}}) \right) : \begin{array}{l} 0 \leq \bar{\alpha} \leq 1 - \mu_N(p) \\ p^{\bar{\alpha}}, p^{\bar{\beta}}, p^{\bar{\gamma}} \in \bar{P}; 0 \leq \bar{\beta} \leq \vartheta_N(p) \\ 0 \leq \bar{\gamma} \leq \omega_N(p) \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\mathcal{U}_N^S = \underline{U}_N \cup \mathcal{U}_N \cup \bar{U}_N \quad (8)$$

şekindedir. Burada  $\mu_N, \vartheta_N, \omega_N: P \rightarrow [0,1]$ ,  $\mu_{\bar{N}}, \vartheta_{\bar{N}}, \omega_{\bar{N}}: \bar{P} \rightarrow [0,1]$ . Ayrıca  $\underline{U}_N: \underline{P} \rightarrow 2^U$ ,  $\mathcal{U}_N: P \rightarrow 2^U$  ve  $\bar{U}_N: \bar{P} \rightarrow 2^U$  eşleşmelerine sırasıyla  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-kümenin alt yaklaşım fonksiyonu, yaklaşım fonksiyonu, üst yaklaşım fonksiyonu denir. Burada,  $1 \leq k \leq n$  ve  $k, m_k \in \mathbb{Z}^+$  için  $P_k = \{p_1^k, p_2^k, \dots, p_{m_k}^k\}$  şeklinde ifade edilir.

Dikkat edilmelidir ki; tanım gereği  $p^\alpha, p^\beta, p^\gamma \in \underline{P}$ ;  $p \in P$ ;  $p^{\bar{\alpha}}, p^{\bar{\beta}}, p^{\bar{\gamma}} \in \bar{P}$  için  $\left| \bar{U}_N(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}}) \right| \leq |\mathcal{U}_N(p)| \leq \left| \underline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma}) \right|$  eşitsizliği geçerlidir. Burada  $A$  bir küme olmak üzere  $|A|$  ifadesi  $A$ 'nın kardinalitesini ifade eder. Bu çalışma boyunca,  $U$  üzerinde tüm snp-ae-kümelerin ailesi  $SNPAE(U)$  ile ifade edilmiştir.

$= \{u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6, u_7\}$  nesnelere bir kümesi olsun. Ayrıca;  $P_1 = \{p_1^1\}$ ,  $P_2 = \{p_2^2, p_2^3\}$ ,  $P_3 = \{p_3^3\}$  için  $P = P_1 \times P_2 \times P_3$  olmak üzere  $P = \{(p_1^1, p_2^2, p_3^3), (p_1^1, p_2^3, p_3^3)\} = \{p_1, p_2\}$  üzerinde bir nötrosofik küme  $N = \{(0.44, 0.32, 0.4) / p_1, (0.2, 0.15, 0.37) / p_2\}$  şeklinde verilsin. Buna ilaveten,  $\underline{N} = \{(0.2, 0.5, 0.48) / p_1, (0.18, 0.56, 0.72) / p_2\}$  ve  $\bar{N} = \{(0.63, 0.2, 0.17) / p_1, (0.51, 0.1, 0.23) / p_2\}$  sırasıyla  $\underline{P}$  ve  $\bar{P}$  üzerinde bir nötrosofik küme olarak verilsin. Böylece

$$\begin{aligned} \underline{U}_N(p_1^{0.24, 0.18, 0.08}) &= \{u_1, u_3, u_5, u_6, u_7\}, \\ \underline{U}_N(p_2^{0.02, 0.41, 0.35}) &= \{u_2, u_4, u_5, u_6, u_7\}, \\ \mathcal{U}_N(p_1) &= \{u_1, u_3, u_5, u_6\}, \\ \mathcal{U}_N(p_2) &= \{u_4, u_5, u_6, u_7\}, \\ \bar{U}_N(p_1^{0.19, 0.12, 0.23}) &= \{u_1, u_5, u_6\}, \\ \bar{U}_N(p_2^{0.31, 0.05, 0.14}) &= \{u_4, u_6, u_7\} \end{aligned}$$

yaklaşım fonksiyonları için  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-küme aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\mathcal{U}_N^S = \left\{ \begin{array}{l} ((0.2, 0.5, 0.48) / p_1, \{u_1, u_3, u_5, u_6, u_7\}), \\ ((0.18, 0.56, 0.72) / p_2, \{u_2, u_4, u_5, u_6, u_7\}), \\ ((0.44, 0.32, 0.4) / p_1, \{u_1, u_3, u_5, u_6\}), \\ ((0.2, 0.15, 0.37) / p_2, \{u_4, u_5, u_6, u_7\}), \\ ((0.63, 0.2, 0.17) / p_1, \{u_1, u_5, u_6\}), \\ ((0.51, 0.1, 0.23) / p_2, \{u_4, u_6, u_7\}) \end{array} \right\}$$

Burada,  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-kümesinin yapısındaki nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümeleri aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$\begin{aligned} \underline{U}_N &= \left\{ \left( (0.2, 0.5, 0.48) / p_1, \{u_1, u_3, u_5, u_6, u_7\} \right), \right. \\ &\quad \left. \left( (0.18, 0.56, 0.72) / p_2, \{u_2, u_4, u_5, u_6, u_7\} \right) \right\}, \\ \bar{U}_N &= \left\{ \left( (0.44, 0.32, 0.4) / p_1, \{u_1, u_3, u_5, u_6\} \right), \right. \\ &\quad \left. \left( (0.2, 0.15, 0.37) / p_2, \{u_4, u_5, u_6, u_7\} \right) \right\}, \\ \overline{U}_N &= \left\{ \left( (0.63, 0.2, 0.17) / p_1, \{u_1, u_5, u_6\} \right), \right. \\ &\quad \left. \left( (0.51, 0.1, 0.23) / p_2, \{u_4, u_6, u_7\} \right) \right\} \end{aligned}$$

Burada ifade edilen alt ve üst değerler rastgele seçilmemiştir. Örneğin;  $p_2$  için  $\underline{\alpha}_2, \underline{\beta}_2, \underline{\gamma}_2$  değerleri  $0 \leq \underline{\alpha}_2 = 0.02 \leq 0.2, 0 \leq \underline{\beta}_2 = 0.41 \leq 1 - 0.15, 0 \leq \underline{\gamma}_2 = 0.35 \leq 1 - 0.3$  ve değerleri  $0 \leq \overline{\alpha}_2 = 0.31 \leq 1 - 0.2, 0 \leq \overline{\beta}_2 = 0.05 \leq 0.15, 0 \leq \overline{\gamma}_2 = 0.1 \leq 0.37$  aralıklarından seçilmiştir.

**Tanım 3.2:**  $\underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere her  $p^\alpha, p^\beta, p^\gamma \in \underline{P}$  için  $\mu_N(p^\alpha) = 0$  ve  $\vartheta_N(p^\beta) = \omega_N(p^\gamma) = 1$  ise  $\underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesine  $N$ -boş snp-ae-küme denir ve  $\underline{U}_{N_0}^S$  ile gösterilir. Eğer  $N = \emptyset$  ise  $\underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesine boş snp-ae-küme denir ve  $\underline{U}_\emptyset^S$  ile gösterilir.

**Tanım 3.3:**  $\underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere

- her  $p^\alpha, p^\beta, p^\gamma \in \underline{P}$  için  $\mu_N(p^\alpha) = 1, \vartheta_N(p^\beta) = \omega_N(p^\gamma) = 0$  ve  $\underline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma}) = U,$
- her  $p \in P$  için  $\mu_N(p) = 1, \vartheta_N(p), \omega_N(p) = 0$  ve  $\underline{U}_N(p) = U,$
- her  $p^{\bar{\alpha}}, p^{\bar{\beta}}, p^{\bar{\gamma}} \in \bar{P}$  için  $\mu_{\bar{N}}(p^{\bar{\alpha}}) = 1, \vartheta_{\bar{N}}(p^{\bar{\beta}}) = \omega_{\bar{N}}(p^{\bar{\gamma}}) = 0$  ve  $\overline{U}_N(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}}) = U$

ise  $\underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesine  $N$ -evrensel snp-ae-küme denir ve  $\underline{U}_N^S$  ile gösterilir. Eğer  $N = P$  ise  $\underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesine evrensel snp-ae-küme denir ve  $\underline{U}_P^S$  ile gösterilir.

**Tanım 3.4:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere her  $p^{\alpha_M}, p^{\alpha_N}, p^{\beta_M}, p^{\beta_N}, p^{\gamma_M}, p^{\gamma_N} \in \underline{P}$  için  $\mu_M(p^{\alpha_M}) \leq \mu_N(p^{\alpha_N}), \vartheta_M(p^{\beta_M}) \geq \vartheta_N(p^{\beta_N}), \omega_M(p^{\gamma_M}) \geq \omega_N(p^{\gamma_N})$  ve  $\underline{U}_M(p^{\alpha_M, \beta_M, \gamma_M}) \subseteq \underline{U}_N(p^{\alpha_N, \beta_N, \gamma_N}),$  her  $p \in P$  için  $\mu_M(p) \leq \mu_N(p), \vartheta_M(p) \geq \vartheta_N(p), \omega_M(p) \geq \omega_N(p)$  ve  $\underline{U}_M(p) \subseteq \underline{U}_N(p),$  her  $p^{\bar{\alpha}_M}, p^{\bar{\alpha}_N}, p^{\bar{\beta}_M}, p^{\bar{\beta}_N}, p^{\bar{\gamma}_M}, p^{\bar{\gamma}_N} \in \bar{P}$  için  $\mu_{\bar{M}}(p^{\bar{\alpha}_M}) \leq \mu_{\bar{N}}(p^{\bar{\alpha}_N}), \vartheta_{\bar{M}}(p^{\bar{\beta}_M}) \geq \vartheta_{\bar{N}}(p^{\bar{\beta}_N}), \omega_{\bar{M}}(p^{\bar{\gamma}_M}) \geq \omega_{\bar{N}}(p^{\bar{\gamma}_N})$  ve  $\overline{U}_M(p^{\bar{\alpha}_M, \bar{\beta}_M, \bar{\gamma}_M}) \subseteq \overline{U}_N(p^{\bar{\alpha}_N, \bar{\beta}_N, \bar{\gamma}_N})$

koşullarının gerçekleşmesiyle  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S$  kümesinin snp-ae-alt kümesidir ve  $\underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_N^S$  ile gösterilir. Ayrıca;  $\underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_N^S$  ve  $\underline{U}_N^S \hat{=} \underline{U}_M^S$  ise  $\underline{U}_M^S = \underline{U}_N^S$  eşitliği gerçekleşir.

**Özellik 3.1:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S, \underline{U}_L^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere

- $\underline{U}_\emptyset^S \hat{=} \underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_N^S \hat{=} \underline{U}_L^S.$
- $\underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_N^S$  and  $\underline{U}_N^S \hat{=} \underline{U}_M^S \Leftrightarrow \underline{U}_M^S = \underline{U}_N^S.$
- $\underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_N^S$  and  $\underline{U}_N^S \hat{=} \underline{U}_L^S \Rightarrow \underline{U}_M^S \hat{=} \underline{U}_L^S.$

**İspat.** Tanım 3.3 ve Tanım 3.4'ten açıktır.

**Tanım 3.5:**  $\underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere  $\underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesinin tümleyeni  $[\underline{U}_N^S]^c$  ile ifade edilen bir snp-ae-kümedir ve

$$\underline{U}_N^c = \left\{ \left( \left( \omega_N(p^\alpha), 1 - \vartheta_N(p^\beta), \mu_N(p^\alpha) \right) / p, \underline{U}_N^c(p^{\alpha, \beta, \gamma}) \right) : p^\alpha, p^\beta, p^\gamma \in \underline{P}; \begin{array}{l} 0 \leq \underline{\alpha} \leq \mu_N(p) \\ 0 \leq \underline{\beta} \leq 1 - \vartheta_N(p) \\ 0 \leq \underline{\gamma} \leq 1 - \omega_N(p) \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$\underline{U}_N^c = \left\{ \left( \left( \omega_N(p), 1 - \vartheta_N(p), \mu_N(p) \right) / p, \underline{U}_N^c(p) \right) : p \in P \right\} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \overline{U}_N^c &= \left\{ \left( \left( \omega_{\bar{N}}(p^{\bar{\alpha}}), 1 - \vartheta_{\bar{N}}(p^{\bar{\beta}}), \mu_{\bar{N}}(p^{\bar{\alpha}}) \right) / p, \overline{U}_N^c(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}}) \right) : p^{\bar{\alpha}}, p^{\bar{\beta}}, p^{\bar{\gamma}} \in \bar{P}; \begin{array}{l} 0 \leq \bar{\alpha} \leq 1 - \mu_N(p) \\ 0 \leq \bar{\beta} \leq \vartheta_N(p) \\ 0 \leq \bar{\gamma} \leq \omega_N(p) \end{array} \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

için

$$[\underline{U}_N^S]^c = \underline{U}_N^c \cup \underline{U}_N^c \cup \overline{U}_N^c \quad (12)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\underline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma}) = U \setminus \underline{U}_N^c(p^{\alpha, \beta, \gamma}), \underline{U}_N(p) = U \setminus \underline{U}_N^c(p)$  ve  $\overline{U}_N(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}}) = U \setminus \overline{U}_N^c(p^{\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma}})$  dir.

**Özellik 3.2:**  $\underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere

- $[\underline{U}_\emptyset^S]^c = \underline{U}_P^S.$
- $[\underline{U}_P^S]^c = \underline{U}_\emptyset^S.$
- $[[\underline{U}_N^S]^c]^c = \underline{U}_N^S.$

**İspat.** Açıktır.

**Tanım 3.6:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S$  snp-ae-kümelerinin birleşimi

- her  $p^{\alpha_M}, p^{\alpha_N}, p^{\beta_M}, p^{\beta_N}, p^{\gamma_M}, p^{\gamma_N} \in \underline{P}$  için  $\mu_{M \cup N}(p^{\alpha_{M \cup N}}) = \max\{\mu_M(p^{\alpha_M}), \mu_N(p^{\alpha_N})\},$   $\vartheta_{M \cup N}(p^{\beta_{M \cup N}}) = \min\{\vartheta_M(p^{\beta_M}), \vartheta_N(p^{\beta_N})\},$   $\omega_{M \cup N}(p^{\gamma_{M \cup N}}) = \min\{\omega_M(p^{\gamma_M}), \omega_N(p^{\gamma_N})\}$  ve



$$\underline{U}_{M \cup N}(p^{\alpha_{M \cup N}, \beta_{M \cup N}, \gamma_{M \cup N}}) = \underline{U}_M(p^{\alpha_M, \beta_M, \gamma_M}) \cup \underline{U}_N(p^{\alpha_N, \beta_N, \gamma_N}),$$

- her  $p \in P$  için  $\mu_{M \cup N}(p) = \max\{\mu_M(p), \mu_N(p)\}$ ,  $\vartheta_{M \cup N}(p) = \min\{\vartheta_M(p), \vartheta_N(p)\}$ ,  $\omega_{M \cup N}(p) = \min\{\omega_M(p), \omega_N(p)\}$  ve  $\underline{U}_{M \cup N}(p) = \underline{U}_M(p) \cup \underline{U}_N(p)$ ,
- her  $p^{\alpha_M}, p^{\alpha_N}, p^{\beta_M}, p^{\beta_N}, p^{\gamma_M}, p^{\gamma_N} \in \bar{P}$  için  $\mu_{\overline{M \cup N}}(p^{\alpha_{M \cup N}}) = \max\{\mu_{\overline{M}}(p^{\alpha_M}), \mu_{\overline{N}}(p^{\alpha_N})\}$ ,  $\vartheta_{\overline{M \cup N}}(p^{\beta_{M \cup N}}) = \min\{\vartheta_{\overline{M}}(p^{\beta_M}), \vartheta_{\overline{N}}(p^{\beta_N})\}$ ,  $\omega_{\overline{M \cup N}}(p^{\gamma_{M \cup N}}) = \min\{\omega_{\overline{M}}(p^{\gamma_M}), \omega_{\overline{N}}(p^{\gamma_N})\}$  ve  $\overline{U}_{M \cup N}(p^{\alpha_{M \cup N}, \beta_{M \cup N}, \gamma_{M \cup N}}) = \overline{U}_M(p^{\alpha_M, \beta_M, \gamma_M}) \cup \overline{U}_N(p^{\alpha_N, \beta_N, \gamma_N})$ ,

koşullarını gerçekleyen  $\underline{U}_M^S \hat{\cap} \underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesidir.

**Tanım 3.7.:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S$  snp-ae-kümelerinin kesişimi

- her  $p^{\alpha_M}, p^{\alpha_N}, p^{\beta_M}, p^{\beta_N}, p^{\gamma_M}, p^{\gamma_N} \in \underline{P}$  için  $\mu_{M \cap N}(p^{\alpha_{M \cap N}}) = \min\{\mu_M(p^{\alpha_M}), \mu_N(p^{\alpha_N})\}$ ,  $\vartheta_{M \cap N}(p^{\beta_{M \cap N}}) = \max\{\vartheta_M(p^{\beta_M}), \vartheta_N(p^{\beta_N})\}$ ,  $\omega_{M \cap N}(p^{\gamma_{M \cap N}}) = \max\{\omega_M(p^{\gamma_M}), \omega_N(p^{\gamma_N})\}$  ve  $\underline{U}_{M \cap N}(p^{\alpha_{M \cap N}, \beta_{M \cap N}, \gamma_{M \cap N}}) = \underline{U}_M(p^{\alpha_M, \beta_M, \gamma_M}) \cap \underline{U}_N(p^{\alpha_N, \beta_N, \gamma_N})$ ,
- her  $p \in P$  için  $\mu_{M \cap N}(p) = \min\{\mu_M(p), \mu_N(p)\}$ ,  $\vartheta_{M \cap N}(p) = \max\{\vartheta_M(p), \vartheta_N(p)\}$ ,  $\omega_{M \cap N}(p) = \max\{\omega_M(p), \omega_N(p)\}$  ve  $\underline{U}_{M \cap N}(p) = \underline{U}_M(p) \cap \underline{U}_N(p)$ ,
- her  $p^{\alpha_M}, p^{\alpha_N}, p^{\beta_M}, p^{\beta_N}, p^{\gamma_M}, p^{\gamma_N} \in \bar{P}$  için  $\mu_{\overline{M \cap N}}(p^{\alpha_{M \cap N}}) = \min\{\mu_{\overline{M}}(p^{\alpha_M}), \mu_{\overline{N}}(p^{\alpha_N})\}$ ,  $\vartheta_{\overline{M \cap N}}(p^{\beta_{M \cap N}}) = \max\{\vartheta_{\overline{M}}(p^{\beta_M}), \vartheta_{\overline{N}}(p^{\beta_N})\}$ ,  $\omega_{\overline{M \cap N}}(p^{\gamma_{M \cap N}}) = \max\{\omega_{\overline{M}}(p^{\gamma_M}), \omega_{\overline{N}}(p^{\gamma_N})\}$  ve  $\overline{U}_{M \cap N}(p^{\alpha_{M \cap N}, \beta_{M \cap N}, \gamma_{M \cap N}}) = \overline{U}_M(p^{\alpha_M, \beta_M, \gamma_M}) \cap \overline{U}_N(p^{\alpha_N, \beta_N, \gamma_N})$ ,

koşullarını gerçekleyen  $\underline{U}_M^S \hat{\cap} \underline{U}_N^S$  snp-ae-kümesidir.

**Özellik 3.3:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S, \underline{U}_L^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere  $\star, \ast \in \{\hat{\cap}, \hat{\cup}\}$  için

- $\underline{U}_M^S \hat{\cap} \underline{U}_P^S = \underline{U}_M^S$  ve  $\underline{U}_M^S \hat{\cup} \underline{U}_P^S = \underline{U}_P^S$ .
- $\underline{U}_M^S \hat{\cap} \underline{U}_\emptyset^S = \underline{U}_\emptyset^S$  ve  $\underline{U}_M^S \hat{\cup} \underline{U}_\emptyset^S = \underline{U}_M^S$ .
- $\underline{U}_M^S \star \underline{U}_M^S = \underline{U}_M^S$ .
- $\underline{U}_M^S \star \underline{U}_N^S = \underline{U}_N^S \star \underline{U}_M^S$ .
- $(\underline{U}_M^S \star \underline{U}_N^S) \star \underline{U}_L^S = \underline{U}_M^S \star (\underline{U}_N^S \star \underline{U}_L^S)$ .
- $\underline{U}_M^S \ast (\underline{U}_N^S \star \underline{U}_L^S) = (\underline{U}_M^S \ast \underline{U}_N^S) \ast (\underline{U}_M^S \ast \underline{U}_L^S)$ .

**İspat.** Tanım gereği açıktır.

**Özellik 3.4:**  $\underline{U}_M^S, \underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  olmak üzere,

- $[\underline{U}_M^S \hat{\cap} \underline{U}_N^S]^c = [\underline{U}_M^S]^c \hat{\cap} [\underline{U}_N^S]^c$ .
- $[\underline{U}_M^S \hat{\cup} \underline{U}_N^S]^c = [\underline{U}_M^S]^c \hat{\cup} [\underline{U}_N^S]^c$ .

**İspat.** Tanım gereği açıktır.

#### 4. Bir Karar Verme Algoritması

Bu bölümde karar vericilerin ifade ettiği üyelik değerlerinin ideale yakın bir şekilde tespit edebilmenin önemi incelenmiştir. Bu amaca yönelik karar vericilere odaklan snp-ae-kümeler için bir algoritma inşa edilmiştir. Ayrıca bir belirsizlik probleminin çözümlenmesi ile elde edilen sonuçlara yönelik bir tartışma verilmiştir.

**Tanım 4.1:**  $\underline{U}_N^S \in SNPAE(U)$  kümesinin nesnel bulanık kümesi  $[\underline{U}_N^S]^B$  olmak üzere  $\mu_M^B, \vartheta_M^B, \omega_M^B: U \rightarrow [0,1]$  için

$$\mu_N^B(u) = \frac{3^{-1}}{|P|} \left[ \begin{array}{l} \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in P} \mu_N(p^{\alpha}) \mu_{\underline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) + \\ \sum_{p \in P} \mu_N(p) \mu_{\underline{U}_N(p)}(u) + \\ \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in \bar{P}} \mu_{\overline{N}}(p^{\alpha}) \mu_{\overline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) \end{array} \right] \quad (13)$$

$$\vartheta_N^B(u) = \frac{3^{-1}}{|P|} \left[ \begin{array}{l} \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in P} \vartheta_N(p^{\beta}) \mu_{\underline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) + \\ \sum_{p \in P} \vartheta_N(p) \mu_{\underline{U}_N(p)}(u) + \\ \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in \bar{P}} \vartheta_{\overline{N}}(p^{\beta}) \mu_{\overline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) \end{array} \right] \quad (14)$$

$$\omega_N^B(u) = \frac{3^{-1}}{|P|} \left[ \begin{array}{l} \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in P} \omega_N(p^{\gamma}) \mu_{\underline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) + \\ \sum_{p \in P} \omega_M(p) \mu_{\underline{U}_N(p)}(u) + \\ \sum_{p^{\alpha}, p^{\beta}, p^{\gamma} \in \bar{P}} \omega_{\overline{N}}(p^{\gamma}) \mu_{\overline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma})(u) \end{array} \right] \quad (15)$$

olmak üzere

$$[\underline{U}_N^S]^B = \{(\mu_N^B(u) + \vartheta_N^B(u) - \omega_N^B(u))/u: u \in U\} \quad (16)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $\mu_{\underline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma}), \mu_{\underline{U}_N(p)}, \mu_{\overline{U}_N}(p^{\alpha, \beta, \gamma}): U \rightarrow \{0,1\}$  üyelik fonksiyonlarına sırasıyla  $\underline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma}), \underline{U}_N(p), \overline{U}_N(p^{\alpha, \beta, \gamma})$  yaklaşım fonksiyonlarının her  $u \in U$  için üyelik değerlerini ifade eder. Ayrıca;  $|P|$ ,  $P$  parametre kümesinin kardinalitesini ifade eder.

#### Algoritma 1:

**Adım 1.**  $U$  evren kümesi ve  $M, P$  parametre kümesi üzerinde bir nötrosofik küme olmak üzere belirsizlik problemi ifade eden temel kümeleri gir.

**Adım 2.** Temel kümelere dayanarak  $U$  üzerinde problemi modelleyen bir  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-kümesini gir.

**Adım 3.**  $\mathcal{U}_N^S$  kümesinin  $[\mathcal{U}_N^S]^B$  nesnel bulanık kümesini inşa et.

**Adım 4.**  $\mu_{[\mathcal{U}_N^S]^B}(u_k) = \max \left\{ \mu_{[\mathcal{U}_N^S]^B}(u_l) : u_l \in U \right\}$  değerini için mevcut belirsizlik problemine yönelik en uygun nesne  $u_k$  elemanıdır.

Algoritma 1'in bir belirsizlik problemi üzerinde çözümlenmesi aşağıdaki gibi verilmiştir:

**Problem:** Bir televizyon almak isteyen müşteri, TV mağazasına başvurduğunda, karar vermesi gereken pek çok farklı parametre ile karşılaşır. Bu parametreler arasında ekran tipi, enerji sınıfı ve çözünürlük gibi faktörler bulunmaktadır. Televizyonlar bu özelliklere göre mağaza sahibi tarafından sınıflandırılmıştır: ekran tipi LED TV olarak belirlenmiştir, enerji sınıfı ise A, B ve C olarak gruplandırılmıştır. Çözünürlük ise 4K olarak ifade edilmiştir.

Mağazadaki televizyon seçeneklerini inceleyen müşteri, kendisi için en uygun televizyonu belirlemek istemektedir. Bu amaçla, mağazadaki tüm televizyonlar için belirli parametreler kullanılarak bir değerlendirme yapılır. Bu değerlendirme, nötrosofik küme kavramıyla ifade edilir (bakınız Adım 1). Nötrosofik kümeler, müşterinin tercihlerini belirleyen belirsizlik derecelerini ifade eder. Örneğin, bir televizyonun ekran tipi, enerji sınıfı ve çözünürlüğü için uygunluk dereceleri, bu nötrosofik kümeler üzerinden değerlendirilir.

Mağaza, müşterinin tercihlerini belirlemek için nötrosofik değerlendirmeleri kullanır. Bu değerlendirmeler, müşterinin önceliklerine ve tercihlerine bağlı olarak her bir televizyonun uygunluğunu belirler. Bu şekilde, müşteriye en uygun seçenekleri sunmak için analizler yapılır ve önerilerde bulunulur. Bu süreç, müşterinin ihtiyaçlarına en iyi şekilde yanıt verecek televizyonun belirlenmesine yardımcı olur.

Bu konuda televizyonların bir sınıflandırmasını ifade eden parametre kümeleri ekran tipi, enerji sınıfı, çözünürlük olmak üzere sırasıyla  $P_1 = \{p_1^1: LED TV\}$ ,  $P_2 = \{p_2^1: A, p_2^2: B, p_2^3: C\}$ ,  $P_3 = \{p_3^1: 4K\}$  şeklinde verilsin. Bu durumda  $P = P_1 \times P_2 \times P_3$  için  $P = \{(p_1^1, p_2^1, p_3^1), (p_1^1, p_2^2, p_3^1), (p_1^1, p_2^3, p_3^1)\} = \{p_1, p_2, p_3\}$  olmak üzere bu mağazada üç tip parametre türünden

televizyon vardır. Bu kişi kendisi için en uygun televizyonu almak istemektedir. Bu amaca yönelik Algoritma 1'den faydalanılarak her bir adım aşağıdaki gibi verilmiştir:

**Adım 1.** Mağazada bulunan televizyonların kümesi  $U = \{u_1, u_2, u_3, u_4, u_5, u_6\}$  olarak verilsin.  $P$  üzerinde bir  $N = \{(0.23, 0.15, 0.8)/p_1, (0.34, 0.5, 0.27)/p_2, (0.36, 0.3, 0.21)/p_3\}$  nötrosofik kümesi, bu kişinin  $P$  kümesine ait parametrelerin kendisi için uygunluğunu ifade eder. Ayrıca; ifade edilen üyelik derecelerinin daha net bir şekilde temsili için  $\underline{P}$  ve  $\overline{P}$  üzerindeki nötrosofik kümeler sırasıyla

$$\underline{N} = \left\{ \begin{array}{l} (0.21, 0.65, 0.9)/p_1, \\ (0.14, 0.55, 0.43)/p_2, \\ (0.33, 0.6, 0.54)/p_3 \end{array} \right\}$$

$$\overline{N} = \left\{ \begin{array}{l} (0.67, 0.1, 0.15)/p_1, \\ (0.66, 0.3, 0.25)/p_2, \\ (0.85, 0.1, 0.18)/p_3 \end{array} \right\}$$

şeklinde verilsin.

**Adım 2.** TV mağazası, parametre kümeleri üzerinde ifade edilen nötrosofik değerlere dayanarak mağazadaki tüm televizyonların bir değerlendirmesini  $\mathcal{U}_N^S$  snp-ae-küme yardımıyla aşağıdaki gibi ifade etmiştir:

$$\mathcal{U}_N^S = \left\{ \begin{array}{l} ((0.21, 0.65, 0.9)/p_1, \{u_1, u_3, u_5, u_6\}), \\ ((0.14, 0.55, 0.43)/p_2, \{u_2, u_3, u_4, u_5\}), \\ ((0.33, 0.6, 0.54)/p_3, \{u_1, u_2, u_4, u_6\}), \\ ((0.23, 0.15, 0.8)/p_1, \{u_1, u_3, u_6\}), \\ ((0.34, 0.5, 0.27)/p_2, \{u_2, u_4, u_5\}), \\ ((0.36, 0.3, 0.21)/p_3, \{u_2, u_4, u_6\}), \\ ((0.67, 0.1, 0.15)/p_1, \{u_3, u_6\}), \\ ((0.66, 0.3, 0.25)/p_2, \{u_2, u_4\}), \\ ((0.85, 0.1, 0.18)/p_3, \{u_2, u_6\}) \end{array} \right\}$$

**Adım 3.**  $\mathcal{U}_N^S$  için  $[\mathcal{U}_N^S]^B$  nesnel bulanık küme aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$[\mathcal{U}_N^S]^B = \left\{ \begin{array}{l} -0,01/u_1, 0,35/u_2, 0,05/u_3, \\ 0,26/u_4, 0,09/u_5, 0,2/u_6 \end{array} \right\}$$

Örneğin;  $u_1$  için,

$$\mu_N^B(u_1) = \frac{3^{-1}}{3} \left[ \begin{array}{l} (0.21 * 1 + 0.14 * 0 + 0.33 * 1) + \\ (0.23 * 1 + 0.34 * 0 + 0.36 * 0) + \\ (0.67 * 0 + 0.66 * 0 + 0.85 * 0) \end{array} \right]$$

$$= 0.086$$

$$\vartheta_N^B(u_1) = \frac{3^{-1}}{3} \left[ \begin{array}{l} (0.65 * 1 + 0.55 * 0 + 0.6 * 1) + \\ (0.15 * 1 + 0.5 * 0 + 0.3 * 0) + \\ (0.1 * 0 + 0.3 * 0 + 0.1 * 0) \end{array} \right]$$

$$= 0.156$$

$$\omega_N^B(u_1) = \frac{3^{-1}}{3} \left[ \begin{array}{l} (0.9 * 1 + 0.43 * 0 + 0.54 * 1) + \\ (0.8 * 1 + 0.27 * 0 + 0.21 * 0) + \\ (0.15 * 0 + 0.25 * 0 + 0.18 * 0) \end{array} \right] \\ = 0.249$$

olmak üzere  $\mu_{[v_N^S]}^B(u_1) = \mu_N^B(u_1) + \vartheta_N^B(u_1) - \omega_N^B(u_1) = 0.086 + 0.156 - 0.249 = -0.01$  elde edilir.

**Adım 4.**  $\mu_{[v_N^S]}^B(u_2) = \max \left\{ \mu_{[v_N^S]}^B(u_i) : u_i \in U \right\} = 0.35$  eldesi için bu kişi için en uygun televizyonun  $u_2$  olduğu tespit edilir.

#### 4.1 Bir Karşılaştırma

Bu alt bölümde, nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme ve snp-ae-kümeler bu bölümde verilen problem için ele alınmıştır. Bu sayede alt ve üst yaklaşımların karar verme sürecindeki etkisi irdelenmeye çalışılmıştır. Algoritma 1 ve X çalışmasında verilen yaklaşım ile elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de aşağıdaki gibi verilmiştir:

**Çizelge 1.** Her bir nesne için yaklaşımlardan elde edilen üyelik değerleri

Nesneler	Algoritma 1	(Rahman et al. 2021):X
$u_1$	-0.01	-0.1
$u_2$	0.35	0.34
$u_3$	0.5	-0.1
$u_4$	0.26	0.39
$u_5$	0.9	0.24
$u_6$	0.2	0.34

Çizelge 1 incelendiğinde, sadece Algoritma 1'in her bir nesne arasında kesin ayrımı yapabildiği görülmektedir. Ancak, X çalışmasında bazı nesnelere için aynı üyelik değerleri elde edilmiştir, bu da hangi nesnenin seçim için uygun olabileceğini belirlemeyi zorlaştırmıştır. Ayrıca, en uygun nesnenin tespiti konusunda da farklı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu nedenle, karar vericiler tarafından ifade edilen üyelik değerlerini daha iyi belirleyebilen alt ve üst yaklaşımların kullanıldığı snp-ae-kümelerin daha tercih edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

#### 5. Tartışma ve Sonuç

Bir belirsizlik ortamında veri kümelerinin ifadesi karar vericilere odaklanır. Ancak karar vericiler, verileri ifade etme aşamasında olası bir hata yapabilir. Bu durumu alt ve üst yaklaşımlarla destekleyen bir sanal mantık kavramı, son zamanlarda literatürde birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu çalışmanın amacı nötrosofik parametrelili

aşırı-esnek kümeleri sanal mantık kavramıyla birlikte ele alarak bu küme yapısının karar verme süreçlerindeki başarısını arttırmaktır. Bu amaca yönelik sanal nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme kavramı inşa edilmiştir. Bu çalışmanın sınırlılıkları arasında, nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin sanal mantık kavramıyla birleştirilmesinin tam olarak tüm belirsizlikleri ele alamaması bulunmaktadır. Bu anlamda daha kompleks veri kümelerinin ifade edilebilmesi için daha hibrit küme yapılarının inşa edilebilmesi sağlanabilir.

Sanal nötrosofik parametrelili aşırı-esnek küme kavramına yönelik bazı temel küme işlemleri çalışılmıştır. Ardından nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelere dayanan bir karar verme algoritması önerilmiştir. Bu algoritmanın bir belirsizlik ortamında nasıl kullanılması gerektiği örneklendirilmiştir. Son olarak, aynı belirsizlik ortamında nötrosofik parametrelili aşırı-esnek kümelerin sanal mantıkla ele alınmasındaki etkinliği için bir tartışma verilmiştir. Bu çalışmanın karar vericileri daha pasif bir şekilde modelleyebilen matematiksel modellerin geliştirilebilmesine yönelik bir motivasyon kaynağı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, bu çalışma gelecekteki araştırmacılara, belirsizlik içeren çeşitli alanlarda daha fazla çalışma yapma konusunda bir temel sağlayabilir. Özellikle, farklı belirsizlik türleri veya karar verme süreçlerindeki daha karmaşık senaryolar üzerinde derinlemesine analizler yapılabilir ve yeni karar verme algoritmaları geliştirilebilir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Al-Shami, T.M., 2021. Bipolar soft sets: relations between them and ordinary points and their applications. *Complexity*, 6621854.
- Balci, M.A., Batrancea, L.M. and Akgüller, Ö., 2022. Network-Induced Soft Sets and Stock Market Applications. *Mathematics*, **10(21)**, 3964.
- Dalkılıç, O., 2022. A decision-making approach to reduce the margin of error of decision makers for bipolar soft set theory. *International Journal of Systems Science*, **53(2)**, 265-274.

- Dalkılıç, O. and Demirtaş, N., 2021. VFP-Soft Sets and Its Application on Decision Making Problems, *Journal of Polytechnic*, **24(4)**, 1391-1399.
- Liu, J.B., Ali, S., Mahmood, M.K. and Mateen, M.H., 2022. On m-polar diophantine fuzzy N-soft set with applications. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, **25(3)**, 536-546.
- Martin, N., Smarandache, F. and Broumi, S., 2021. Covid-19 decision-making model using extended plithogenic hypersoft sets with dual dominant attributes. *International journal of neutrosophic science*, **13(2)**, 75-86.
- Molodtsov, D., 1999. Soft set theory-first results, *Computers & Mathematics with Applications*, **37**, 19-31.
- Musa, S.Y. and Asaad, B.A., 2021. Bipolar hypersoft sets. *Mathematics*, **9(15)**, 1826.
- Öztürk, T. Y., Aras, C. G. and Bayramov, S., 2019. A new approach to operations on neutrosophic soft sets and to neutrosophic soft topological spaces. *Communications faculty of sciences University of Ankara Series A1 mathematics and Statistics*, **10(3)**, 481-493.
- Rahman, A.U., Saeed, M. and Dhital, A., 2021. Decision making application based on neutrosophic parameterized hypersoft set theory. *Neutrosophic Sets and Systems*, **41(1)**, 2.
- Rahman, A.U., Saeed, M. and Khalifa, H.A.W., 2022. Decision making application based on parameterization of fuzzy hypersoft set with fuzzy setting. *Italian Journal of Pure and Applied Mathematics*, **48**, 1033-1048.
- Smarandache, F., 1999. A unifying field in logics. neutrosophy: Neutrosophic probability, set and logic. *American Research Press*.
- Smarandache, F., 2005. Neutrosophic set, a generalisation of the intuitionistic fuzzy sets. *Italian Journal of Pure and Applied Mathematics*, **24**, 287-297.
- Smarandache, F., 2018. Extension of Soft Set of Hypersoft Set, and then to Plithogenic Hypersoft Set, *Neutrosophic Sets and Systems*, **22**, 168-170.
- Voskoglou, M.G., 2022. A Hybrid Model for Decision Making Utilizing TFNs and Soft Sets as Tools. *Equations*, **2**, 65-69.
- Yolcu, A. and Öztürk, T.Y., 2021. Fuzzy hypersoft sets and it's application to decision-making. *Theory and application of hypersoft set*, 50-64.
- Yolcu, A., Smarandache, F. And Öztürk, T. Y., 2021. Intuitionistic fuzzy hypersoft sets. *Communications faculty of sciences University of Ankara Series A1 mathematics and Statistics*, **70(1)**, 443-455.
- Zadeh L.A., 1995. Fuzzy sets. *Information and Control*, **8**, 338-353.
- Zulqarnain, R.M., Xin, X.L., Garg, H. and Khan, W.A., 2021. Aggregation operators of pythagorean fuzzy soft sets with their application for green supplier chain management. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems*, **40(3)**, 5545-5563.

## Logaritmik İdeal Yakınsaklık

### Logarithmic Ideal Convergence

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 24.07.2024

Kabul/Accepted: 04.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

Ayfer BOZTEPE , Erdinç DÜNDAR\* 

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

### Öz

Yapılan bu çalışmada, öncelikle,  $J(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı tanımlanmıştır ve  $(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı ile  $J(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı arasındaki ilişki verilmiştir. Daha sonra, logaritmik  $J$ -yakınsaklık kavramı ve logaritmik  $J$ -Cauchy dizi kavramı tanımlanarak aralarındaki ilişki araştırılmıştır. Ayrıca logaritmik  $J^*$ -yakınsaklık kavramı tanımlanarak logaritmik  $J$ -yakınsaklık ile ilişkisi incelenmiştir. Son olarak logaritmik  $J^*$ -Cauchy dizi kavramı tanımlanarak logaritmik  $J$ -Cauchy dizi ile arasındaki ilişki araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *İdeal;  $J$ -yakınsaklık; Logaritmik yakınsaklık;  $J$ -Cauchy dizi; Logaritmik  $J$ -yakınsaklık.*

### Abstract

In this paper, firstly, the concept of  $J(H, 1)$ -summability is defined and the relation between the concepts of  $(H, 1)$ -summability and  $J(H, 1)$ -summability is given. Then, the concept of logarithmic  $J$ -convergence and the concept of logarithmic  $J$ -Cauchy sequence are defined and their relations is investigated. Also, the concept of logarithmic  $J^*$ -convergence is defined and its relation with logarithmic  $J$ -convergence is investigated. Finally, the concept of logarithmic  $J^*$ -Cauchy sequence is defined and its relation with logarithmic  $J$ -Cauchy sequence is investigated.

**Keywords:** *İdeal;  $J$ -convergence; Logarithmic convergence;  $J$ -Cauchy sequence; Logarithmic  $J$ -convergence.*

### 1. Giriş

Bu makalede  $\mathbb{N}$  doğal sayılar kümesi ve  $\mathbb{R}$  reel sayılar kümesi olarak alınmıştır. Toplanabilme teorisinde önemli bir yakınsaklık çeşidi olan istatistiksel yakınsaklık kavramını Schoenberg (1959) ve Fast (1951) birbirinden bağımsız olarak yakınsak olan reel sayı dizilerinin bir genelleştirilmiş olarak tanımlamışlardır. Daha sonra Kostyrko vd. (2000) ideal yakınsaklık kavramını istatistiksel yakınsaklığın bir genelleştirilmiş hali olarak tanımlayarak bir çok önemli özelliklerini vermişlerdir. Bunla birlikte Gürdal (2004) ve aynı zamanda Nabiev vd. (2007) ideal Cauchy dizisi tanımlayarak ideal yakınsaklık ile ilişkisi ve önemli bazı özelliklerinin incelemişlerdir. Alghamdi vd. (2013) logaritmik yoğunluk ve logaritmik istatistiksel yakınsaklık kavramlarını tanıtmıştır. Nuray (2022) lacunary  $(H, 1)$  toplanabilirlik, lacunary kuvvetli harmonik toplanabilirlik, lacunary istatistiksel  $(H, 1)$  toplanabilirlik ve lacunary istatistiksel logaritmik yakınsaklık kavramlarını tanımlamış ve bu kavramlar arasındaki ilişkileri incelemiştir.

Bu çalışmada öncelikle,  $J(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı tanımlanmıştır ve  $(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı ile  $J(H, 1)$ -toplabilirlik kavramı arasındaki ilişki verilmiştir.

Daha sonra, logaritmik  $J$ -yakınsaklık kavramı ve logaritmik  $J$ -Cauchy dizi kavramı tanımlanarak aralarındaki ilişki araştırılmıştır. Ayrıca logaritmik  $J^*$ -yakınsaklık kavramı tanımlanarak logaritmik  $J$ -yakınsaklık ile ilişkisi incelenmiştir. Son olarak logaritmik  $J^*$ -Cauchy dizi kavramı tanımlanarak logaritmik  $J$ -Cauchy dizi ile arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu çalışma logaritmik yoğunluk ile tanımlanan logaritmik istatistiksel yakınsaklığın bir genelleştirilmesi olan logaritmik ideal yakınsaklık kavramının tanımlanması açısından toplanabilme teorisinde faydalı bir kaynak olacaktır.

### 2. Temel Tanımlar ve Kavramlar

Şimdi, makalede temel olarak kullanılan ve aşağıda belirtildiği gibi literatürde mevcut olan bazı önemli tanım ve kavramlar verilecektir. (Alghamdi et al. 2013, Alotaibi and Mursaleen 2012, Das et al. 2011, Edely and Mursaleen 2009, Fast 1959, Fridy 1985, Gürdal and Huban 2014, Gürdal and Açık 2008, Gürdal et al. 2009, Kostyrko et al. 2000, Moric 2004, Mursaleen and Mohiuddine 2012, Nabiev et al. 2007, Nabiev et al. 2019, Nuray 2022, Savaş and Gürdal 2015, Şahiner et al. 2011, Tripathy et al. 2012, Ulusu and Dündar 2014, Ulusu and Nuray 2020, Yamancı and Gürdal 2013).

Her  $\varepsilon > 0$  için

$$\lim_n \frac{1}{n} |\{k \leq n: |x_k - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise  $x = (x_k)$  dizisi  $L$  ye istatistiksel yakınsak denir.

Bir  $(x_i)$  dizisinin harmonik ortalaması

$$\tau_n := \frac{1}{\ell_n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{i}$$

biçiminde tanımlanmıştır. Burada  $n = 1, 2, \dots$  için

$$\ell_n := \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} \approx \log n$$

dir.

Bir  $(x_i)$  dizisi eğer

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\ell_n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{i} = a$$

ise  $a$  ya  $(H, 1)$ -toplanabilir denir.

Tüm  $(H, 1)$  toplanabilir reel dizilerin kümesi  $H$  ile gösterilecektir.  $0$  sayısına  $(H, 1)$ -toplanabilir tüm reel dizilerin kümesini  $H^0$  ile gösterilecektir. Sıradan yakınsamanın her zaman harmonik toplanabilirliği gerektirdiği ve bunun tersinin yalnızca ek koşullar altında geçerli olduğu iyi bilinmektedir.

Bir  $(x_i)$  dizisi eğer

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\ell_n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - a|}{i} = 0$$

ise  $a$  ya güçlü harmonik toplanabilir denir.

Bir  $x = (x_k)$  dizisi için

$$\tau_n := l_n^{-1} \sum_{k=1}^n x_k / k$$

olsun. Burada

$$l_n = \sum_{k=1}^n 1/k \approx \log n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

dir.

Eğer  $\tau = (\tau_n)$  dizisi  $L$  ye yakınsak ise  $x$  dizisi  $L$  ye  $(H, 1)$ -toplanabilir denir, yani  $(H, 1) - \lim x = L$  dir. Eğer  $k = 1$  ise, bu durumda

$$l_n = \sum_{k=1}^n 1/k = n$$

ve  $(H, 1)$ -toplanabilirlik,  $(C, 1)$ -toplanabilirliğe indirgenir. Bir  $x = (x_k)$  dizisinin, eğer  $\tau = (\tau_n)$  dizisi istatistiksel olarak  $L$  ye yakınsak ise  $(H, 1)$  istatistiksel toplanabilir denir, yani

$$st - \lim \tau = L = H(st) - \lim x$$

dir. İstatistiksel toplanabilen  $(H, 1)$  tüm dizilerin kümesini,  $H(st)$  ile belirtiriz ve bu tür dizilere istatistiksel  $(H, 1)$ -toplanabilir diziler adını veririz.

Eğer her  $\varepsilon > 0$  için

$$\lim_n \frac{1}{\ell_n} |\{k \leq n: \frac{1}{k} |x_k - L| \geq \varepsilon\}| = 0$$

ise, bu durumda  $x = (x_k)$  dizisi  $L$  ye logaritmik istatistiksel yakınsaktır denir.

Bir  $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$  sınıfı aşağıdaki şartları sağlıyorsa bir idealdir denir:

(i)  $\emptyset \in \mathcal{J}$ ,

(ii)  $A, B \in \mathcal{J}$  olduğunda  $A \cup B \in \mathcal{J}$  dir,

(iii)  $A \in \mathcal{J}$  ve  $B \subseteq A$  olduğunda  $B \in \mathcal{J}$  dir.

$\mathcal{J}$  ideali için eğer  $\mathbb{N} \notin \mathcal{J}$  şartı sağlanıyorsa bu durumda,  $\mathcal{J}$  ya gerçek (nontrivial) ideal ve  $\mathcal{J}$  gerçek (nontrivial) ideali için de her  $n \in \mathbb{N}$  için  $\{n\} \in \mathcal{J}$  şartı sağlanıyorsa bu durumda da  $\mathcal{J}$  idealine uygun (admissible) ideal denir.

Bir  $\mathcal{F} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$  sınıfı

(i)  $\emptyset \notin \mathcal{F}$ ,

(ii)  $A, B \in \mathcal{F}$  olduğunda  $A \cap B \in \mathcal{F}$ ,

(iii)  $A \in \mathcal{F}$  ve  $B \supseteq A$  olduğunda  $B \in \mathcal{F}$

şartlarını sağlıyorsa bu durumda  $\mathcal{F}$  ye  $\mathbb{N}$  üzerinde bir filtre denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$  bir gerçek ideal ise

$$\mathcal{F}(\mathcal{J}) = \{M \subset \mathbb{N}: (\exists H \in \mathcal{J})(M = \mathbb{N} \setminus H)\}$$

kümesi  $\mathbb{N}$  üzerinde bir filtredir. Bu filtreye  $\mathcal{J}$  idealine karşılık gelen süzgeç adı verilir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$  bir admissible idealine ait her karşılıklı ayırık ve sayılabilir  $\{A_1, A_2, \dots\}$  kümeler ailesi için  $A_j \Delta B_j$  ( $j \in \mathbb{N}$ ) sonlu küme ve  $B = \bigcup_{j=1}^{\infty} B_j \in \mathcal{J}$  şartlarını sağlayan sayılabilir bir  $\{B_1, B_2, \dots\}$  kümeler ailesi varsa  $\mathcal{J}$  idealine  $(AP)$  özelliğine sahiptir denir.

$\mathcal{J} \subset 2^{\mathbb{N}}$  bir admissible ideal olmak üzere 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 olmak üzere 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 olmak üzere eğer  $x_M = (x_{m_k})$  altkümesi alışımlı 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.

**Lemma 2.1** (Nabiev vd. 2007)  $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$ ,  $(AP)$  özelliğine sahip bir admissible ideal olmak üzere  $F(\mathcal{J})$  filtresini alalım. Bu durumda, her  $i$  için  $\{P_i\}_1^{\infty}$ ,  $\mathbb{N}$  kümesinin alt kümelerinin sayılabilir bir ailesi ve  $P_i \in F(\mathcal{J})$  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. Bulgular

Bu kısımda öncelikle  $\mathcal{J}(H, 1)$ -toplanabilirlik tanımı yapılarak  $(H, 1)$ -toplanabilir ile arasındaki ilişki verilmiştir. Çalışma boyunca  $\mathcal{J} \subseteq 2^{\mathbb{N}}$  bir admissible ideal olarak kabul edilecektir.

**Tanım 3.1.**  $x = (x_n)$  dizisi için

$$\ell_n = \sum_{k=1}^n \frac{1}{k} \approx \log n \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

olmak üzere,

$$\tau_n = \frac{1}{\ell_n} \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{k}$$

olsun. Eğer  $\tau = (\tau_n)$  dizisi  $L$  ye  $\mathcal{J}$ -yakınsak yani,

$$\mathcal{J} - \lim \tau = L = H(\mathcal{J}) - \lim x$$

ise bu durumda,  $x$  dizisi  $L$  ye  $\mathcal{J}(H, 1)$ -toplanabilir denir.

Diğer bir ifade ile her  $\varepsilon > 0$  için

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{\ell_n} \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{k} - L \right| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

ise,  $x$  dizisi  $L$  ye  $\mathcal{J}(H, 1)$ -toplanabilir denir.

**Teorem 3.1.** Eğer bir  $x = (x_n)$  dizisi  $L$  ye  $(H, 1)$ -toplanabilir ise bu durumda,  $L$  ye  $\mathcal{J}(H, 1)$ -toplanabilirdir.

**İspat:**  $x = (x_n)$  dizisi  $L$  ye  $(H, 1)$ -toplanabilir olsun. Bu durumda, her  $\varepsilon > 0$  için bir  $n_0 = n_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  var öyle ki her  $n > n_0$  için

$$\left| \frac{1}{\ell_n} \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{k} - L \right| < \varepsilon$$

dir. Buradan her  $\varepsilon > 0$  için

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \left| \frac{1}{\ell_n} \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{k} - L \right| \geq \varepsilon \right\} \subseteq \{1, 2, \dots, n_0\}$$

olduğu açıktır.  $\mathcal{J}$  uygun ideal olduğundan  $\{1, 2, \dots, n_0\} \in \mathcal{J}$  ve dolayısıyla  $A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$  elde edilir. Buradan da  $x$  dizisi  $L$  ye  $\mathcal{J}(H, 1)$ -toplanabilirdir.

Şimdi logaritmik  $\mathcal{J}$ -yakınsaklık ve logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi tanımları yapılarak aralarındaki ilişki incelenmiştir.

**Tanım 3.2.** Eğer her  $\varepsilon > 0$  için,

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

ise bu durumda,  $x = (x_n)$  dizisi  $L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}$ -yakınsaktır denir. Bu yakınsaklık

$$\mathcal{J}(\log) - \lim x = L \text{ veya } x_n \xrightarrow{\mathcal{J}(\log)} L$$

ile gösterilir.

**Tanım 3.3.** Eğer her  $\varepsilon > 0$  için bir  $N = N(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  vardır öyle ki

$$B(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - x_N| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

ise bu durumda,  $x = (x_n)$  dizisine logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi denir.

**Teorem 3.2.** Eğer bir  $x = (x_n)$  dizisi  $\mathcal{J}(\log)$ -yakınsak ise logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisidir.

**İspat:**  $x = (x_n)$  dizisi  $L$  ye  $\mathcal{J}(\log)$ -yakınsak olsun. Bu durumda, her  $\varepsilon > 0$  için

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

dir.  $\mathcal{J}$  bir ideal olduğundan  $N \notin A(\varepsilon)$  sağlayan bir  $N \in \mathbb{N}$  vardır. Her  $\varepsilon > 0$  için  $N = N(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  olmak üzere

$$B(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - x_N| \geq 2\varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

kümesini alalım. Şimdi

$$\frac{1}{n} |x_n - L| + \frac{1}{n} |x_N - L| \geq \frac{1}{n} |x_n - x_N|$$

eşitsizliği dikkate alındığında eğer  $n \in B(\varepsilon)$  ise bu durumda,

$$\frac{1}{n} |x_n - L| + \frac{1}{n} |x_N - L| \geq 2\varepsilon$$

olduğu görülür. Diğer taraftan  $N \notin A(\varepsilon)$  olduğundan

$$\frac{1}{n} |x_N - L| < \varepsilon$$

olduğu açıktır. Buradan da her  $\varepsilon > 0$  için

$$\frac{1}{n} |x_n - L| > \varepsilon$$

olup, dolayısıyla  $n \in A(\varepsilon)$  elde edilir ki

$$B(\varepsilon) \subset A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$$

olduğu görülür. Buradan  $B(\varepsilon) \in \mathcal{J}$  yani,  $(x_n)$  dizisi bir logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisidir.

Şimdi de logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -yakınsaklık tanımı yapılarak logaritmik  $\mathcal{J}$ -yakınsaklık ile arasındaki ilişki verilmiştir.

**Tanım 3.4.** Bir  $x = (x_n)$  dizisi için,  
 $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ ,  $M \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$   
 (yani  $\mathbb{N} \setminus M \in \mathcal{J}$ ) kümesi var öyle ki

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{m_k} |x_{m_k} - L| = 0$$

oluyorsa,  $x$  dizisi  $L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -yakınsak denir ve

$$\mathcal{J}^*(\log) - \lim x = L \text{ veya } x_n \xrightarrow{\mathcal{J}^*(\log)} L$$

biçiminde gösterilir.

**Teorem 3.3.** Eğer bir  $x = (x_n)$  dizisi  $L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -yakınsak ise  $x, L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}$ -yakınsaktır.

**İspat:** Bir  $x$  dizisinin  $L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -yakınsak olduğunu kabul edelim. Bu durumda, bir

$M = \mathbb{N} \setminus H = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$  olmak üzere

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{m_k} |x_{m_k} - L| = 0 \quad (1)$$

olacak şekilde bir  $H \in \mathcal{J}$  kümesi vardır.  $\varepsilon > 0$  alalım.

Buradan (1) eşitliği gereğince her  $k > k_0$  için

$$\frac{1}{m_k} |x_{m_k} - L| < \varepsilon$$

olacak şekilde  $k_0 = k_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  vardır. Açık olarak

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq \varepsilon \right\} \subseteq H \cup \{m_1 < m_2 < \dots < m_{k_0}\} \quad (2)$$

dir. (2) kapsamasının sağ tarafındaki küme  $\mathcal{J}$  ya ait olduğundan  $A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$  olur. Böylece  $x$  dizisi  $L$  ye logaritmik  $\mathcal{J}$ -yakınsaktır.

**Teorem 3.4.** Eğer  $\mathcal{J}$  ideali (AP) şartına sahip ise  $\mathcal{J}(\log)$ -yakınsak bir dizi  $\mathcal{J}^*(\log)$ -yakınsaktır.

**İspat:**  $\mathcal{J}$  idealinin (AP) koşulunu sağladığını kabul edelim.  $\mathcal{J}(\log) - \lim_{n \rightarrow \infty} x_n = L$  olsun. Bu durumda, her  $\varepsilon > 0$  için

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

olduğu açıktır. Şimdi  $k \geq 2$  ve  $k \in \mathbb{N}$  için

$$A_1 = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq 1 \right\}$$

ve

$$A_k = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{k} \leq \frac{1}{n} |x_n - L| < \frac{1}{k-1} \right\}$$

kümelerini alalım.  $i \neq j$  için  $A_i \cap A_j = \emptyset$  olduğu açıktır.

(AP) koşulundan bir  $\{B_n\}_{n \in \mathbb{N}}$  küme dizisi vardır öyle ki  $j \in \mathbb{N}$  için  $A_j \Delta B_j$  sonlu ve

$$B = \bigcup_{j=1}^{\infty} B_j \in \mathcal{J}$$

dir.  $M = \mathbb{N} \setminus B$  için

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ (n \in M)}} x_n = L$$

olduğunu ispatlamak yeterlidir.  $\eta > 0$  olmak üzere

$\frac{1}{k+1} < \eta$  olacak şekilde  $k \in \mathbb{N}$  alalım. Bu durumda,

$$\left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - L| \geq \eta \right\} \subset \bigcup_{j=1}^{k+1} A_j$$

olur.  $j = 1, 2, \dots, k+1$  için  $A_j \Delta B_j$  sonlu kümeler olduğundan,

$$\left( \bigcup_{j=1}^{k+1} B_j \right) \cap \{n \in \mathbb{N} : n > n_0\}$$

$$= \left( \bigcup_{j=1}^{k+1} A_j \right) \cap \{n \in \mathbb{N} : n > n_0\}$$

olacak şekilde bir  $n_0 \in \mathbb{N}$  vardır.  $n > n_0$  ve  $n \notin B$  ise

$$n \in \bigcup_{j=1}^{k+1} B_j$$

ve (1) eşitliğinden

$$n \notin \bigcup_{j=1}^{k+1} A_j$$

elde edilir. Ancak bu durumda,

$$\frac{1}{n} |x_n - L| < \frac{1}{k+1} < \eta$$

olup, böylece

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ (n \in M)}} x_n = L$$

elde edilir.

Son olarak logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi tanımlanarak logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi ile aralarındaki ilişki incelenmiştir.

**Tanım 3.5.** Eğer bir  $x = (x_n)$  dizisinin  $x_M = (x_{m_k})$  alt dizisi alışımlı bir Cauchy dizisi olacak şekilde bir  $M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ ,  $M \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$  kümesi mevcut yani,

$$\lim_{k, p \rightarrow \infty} \frac{1}{m_k m_p} |x_{m_k} - x_{m_p}| = 0$$

ise  $x$  dizisine denir.

**Teorem 3.5.** Eğer  $x = (x_n)$  dizisi bir logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi ise  $x$  dizisi aynı zamanda logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi olur.

**İspat:**  $x = (x_n)$  dizisi bir logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi olsun. Bu durumda tanım gereği her  $\varepsilon > 0$  ve tüm  $p, k > k_0 = k_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  için

$$\frac{1}{m_k m_p} |x_{m_k} - x_{m_p}| < \varepsilon$$

olacak şekilde bir



$M = \{m_1 < m_2 < \dots < m_k < \dots\} \subset \mathbb{N}$ ,  $M \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$  vardır.  $N = N(\varepsilon) = m_{k_0+1}$  olsun. Bu durumda, her  $\varepsilon > 0$  için  $k > k_0 = k_0(\varepsilon) \in \mathbb{N}$  olduğunda

$$\frac{1}{m_k} |x_{m_k} - x_N| < \varepsilon$$

eşitsizliği geçerlidir. Şimdi  $H = \mathbb{N} \setminus M$  alalım. Bu durumda,  $H \in \mathcal{J}$  ve

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - x_N| \geq \varepsilon \right\} \\ \subseteq H \cup \{m_1 < m_2 < \dots < m_{k_0}\} \quad (3)$$

olduğu açıktır. Burada (3) kapsamasının sağ tarafındaki küme  $\mathcal{J}$  ya ait olduğundan her  $\varepsilon > 0$  için  $A(\varepsilon) \in \mathcal{J}$  olacak şekilde bir  $N = N(\varepsilon)$  bulunabilir. Dolayısıyla  $x$  dizisi logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisidir.

**Teorem 3.6.** Eğer  $\mathcal{J}$  ideali (AP) şartını sağlayan bir uygun bir ideal ise bu durumda logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi ve logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi kavramları çakışır.

**İspat:** Eğer bir  $x = (x_n)$  dizisi logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi ise  $\mathcal{J}$  idealinin (AP) özelliğine sahip olmasına gerek olmadan Teorem 3.4 den  $x$  dizisi logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisidir. Şimdi  $x$  dizisinin bir logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi olduğunu kabul edelim  $x$  dizisinin bir logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisi olduğunu göstermek yeterlidir.  $x$  dizisi bir logaritmik  $\mathcal{J}$ -Cauchy dizisi olsun. Bu durumda tanım gereği her  $\varepsilon > 0$  için

$$A(\varepsilon) = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{n} |x_n - x_N| \geq \varepsilon \right\} \in \mathcal{J}$$

olacak şekilde  $N = N(\varepsilon)$  vardır. Şimdi  $i = 1, 2, \dots$  için

$$m_i = N\left(\frac{1}{i}\right) \text{ olmak üzere}$$

$$P_i = \left\{ n \in \mathbb{N} : \frac{1}{nm_i} |x_n - x_{m_i}| < \frac{1}{i} \right\}$$

kümesini alalım. Burada,  $i = 1, 2, \dots$  için  $P_i \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$  olduğu açıktır.  $\mathcal{J}$  ideali (AP) şartını sağladığından Lemma 2.1 den bir  $P \subset \mathbb{N}$  var öyle ki  $P \in \mathcal{F}(\mathcal{J})$  ve tüm  $i$  için  $P \setminus P_i$  sonludur. Şimdi

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \frac{1}{nm} |x_n - x_m| = 0$$

olduğunu gösterelim. Bunu ispatlayabilmek için  $\varepsilon > 0$  ve  $j \in \mathbb{N}$  alalım öyle ki  $j > \frac{2}{\varepsilon}$  olsun. Eğer  $m, n \in P$  ise  $P \setminus P_j$  sonlu bir kümedir dolayısıyla tüm  $m, n > k(j)$  ler için  $m \in P_j$  ve  $n \in P_j$  olacak şekilde  $k = k(j)$  vardır. Dolayısıyla tüm  $m, n > k(j)$  için

$$\frac{1}{nm_j} |x_n - x_{m_j}| < \frac{1}{j} \quad \text{ve} \quad \frac{1}{mm_j} |x_m - x_{m_j}| < \frac{1}{j}$$

ve dolayısıyla  $m, n > k(j)$  için

$$\frac{1}{nm} |x_n - x_m| < \frac{1}{nm_j} |x_n - x_{m_j}| + \frac{1}{mm_j} |x_m - x_{m_j}| \\ < \varepsilon$$

elde edilir. Böylece  $x$  dizisi bir logaritmik  $\mathcal{J}^*$ -Cauchy dizisidir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu çalışma Prof. Dr. Erdiç DÜNDAR danışmanlığında Ayfer BOZTEPE tarafından yürütülen "Logaritmik Yakınsaklık Tipleri" başlıklı yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme

Yazar 2: Araştırma, Biçimsel analiz, Doğrulama, Yazma – orijinal taslak, Görselleştirme, Kaynak sağlama

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 4. Kaynaklar

- Alghamdi, M.A., Mursaleen, M. and Alotaibi, A., 2013. Logarithmic density and logarithmic statistical convergence. *Advances in Difference Equations*, **2013** :227. <https://doi.org/10.1186/1687-1847-2013-227>
- Alotaibi, A. and Mursaleen, M., 2012. A-Statistical summability of Fourier series and Walsh-Fourier series. *Applied Mathematics and Information Sciences*, **6(3)**, 535-538.
- Das, P., Savaş, E. and Ghosal, S.K., 2011. On generalized of certain summability methods using ideals. *Applied Mathematics Letters*, **24(9)**, 1509-1514. <https://doi.org/10.1016/j.aml.2011.03.036>
- Edely O. H. H. and Mursaleen M, 2009, On statistical A-summability, *Mathematics of Computation Modelling*, **49**, 672-680. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2008.05.053>
- Fast, H., 1951. Sur la convergence statistique. *Colloquium Mathematicae*, **2(3-4)**, 241-244. <https://doi.org/10.4064/cm-2-3-4-241-244>
- Fridy J. A., 1985. On statistical convergence. *Analysis*, **5**, 301-313. <https://doi.org/10.1524/anly.1985.5.4.301>
- Gürdal, M. and Huban, M. B., 2014. On  $\mathcal{J}$ -convergence of double sequences in the topology induced by random 2-norms, *Matematički Vesnik*, **66(1)** 73-83.
- Gürdal, M. and Açıık, I., 2008. On  $\mathcal{J}$ -Cauchy sequences in 2-normed spaces, *Mathematical Inequalities and Applications*, **11(2)**, 349-354. <http://dx.doi.org/10.7153/mia-11-26>
- Gürdal, M., Şahiner, A. and Açıık, I., 2009. Approximation theory in 2-Banach spaces, *Nonlinear Analysis*, **71(5-6)**, 1654-1661. <http://dx.doi.org/10.1016/j.na.2009.01.030>
- Kostyrko, P., Šalát, T. and Wilczyński, W., 2000.  $\mathcal{J}$ -convergence, *Real Analysis Exchange*, **26(2)**, 669-686.

<http://dx.doi.org/10.2307/44154069>

Móricz, F., 2004. Theorems relating to statistical harmonic summability and ordinary convergence of slowly decreasing or oscillating sequences, *Analysis*, **24**, 127-145.

<http://dx.doi.org/10.1524/anly.2004.24.14.127>

Mursaleen, M. and Mohiuddine, S.A., 2012. On ideal convergence in probabilistic normed spaces. *Mathematica Slovaca*, **62**, 49-62.

<http://dx.doi.org/10.2478/s12175-011-0071-9>

Nabiev, A., Pehlivan, S. and Gürdal, M., 2007. On  $\mathcal{J}$ -Cauchy sequence. *Taiwanese Journal of Mathematics*, **11(2)**, 569-576.

<http://dx.doi.org/10.11650/twjm/1500404709>

Nabiev, A., Savaş, E. and Gürdal, M., 2019. Statistically localized sequences in metric spaces, *Journal of Applied Analysis and Computation*, **9(2)**, 739-746.

<http://dx.doi.org/10.11948/2156-907X.20180157>

Nuray, F., 2022. Lacunary statistical harmonic summability. *Journal of Applied Analysis and Computation*, **12(1)**, 294-301.

<http://dx.doi.org/10.11948/20210155>

Schoenberg, I.J., 1959. The integrability of certain functions and related summability methods. *The American Mathematical Monthly*, **66(5)**, 361-375.

<https://doi.org/10.1080/00029890.1959.11989303>

Şahiner, A., Gürdal, M. and Yigit, T., 2011. Ideal convergence characterization of the completion of linear  $n$ -normed spaces. *Computers & Mathematics with Applications*, **61(3)**, 683-689.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.camwa.2010.12.015>

Savaş, E. and Gürdal, M., 2015.  $\mathcal{J}$ -statistical convergence in probabilistic normed spaces. Politehnica University of Bucharest. Scientific Bulletin. Series A. Applied Mathematics and Physics, **77(4)**, 195-204.

Tripathy, B.C., Hazarika, B. and Choudhary, B., 2012. Lacunary  $\mathcal{J}$ -convergent sequences. *Kyungpook Mathematical Journal*, **52(4)**, 473-482.

<http://dx.doi.org/10.5666/KMJ.2012.52.4.473>

Ulusu, U. and Dündar, E., 2014.  $\mathcal{J}$ -lacunary statistical convergence of sequences of sets. *Filomat*, **28(8)**, 1567-1574.

<http://dx.doi.org/10.2298/FIL1408567U>

Ulusu, U. and Nuray, F., 2020. Lacunary  $\mathcal{J}$ -invariant convergence. *Cumhuriyet Science Journal*, **41(3)**, 617-624.

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.689877>

Yamancı, U. and Gürdal, M., 2013. On lacunary ideal convergence in random-normed space. *Journal of Mathematics*, **2013**, 8 pages.

<http://dx.doi.org/10.1155/2013/868457>

## Effect of 1wt% Gold Nanoparticles on the Electrical and Detection Parameters of Gold Chloride/n-Si and Gold Chloride/p-Si Photodiodes

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 02.05.2024

Kabul/Accepted: 03.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### % 1 Oranında Altın Nanoparçacıklarının Altın Klorür/n-Si ve Altın Klorür/p-Si Fotodiyotlarının Elektriksel ve Ayırt Edici Parametreleri Üzerine Etkileri

Hatice KAÇUŞ \* 

Ardahan University, Engineering Faculty, Department of Electrical and Electronics Engineering, 75002, Ardahan, Turkey



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Abstract

We coated a thin film of Gold (III) Chloride dye decorated with Au nanoparticles on both n-Si and p-Si wafers using the spin-coating method. Then, metal-semiconductor (MS) devices were obtained by evaporating the schottky (Co metal) and ohmic (Al metal) contacts on the front and back surfaces of the Au nanoparticle-decorated Gold (III) Chloride film-coated wafers, respectively. Thus, Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si Schottky photodiodes were fabricated and measured with I-V measurements under dark and various light conditions at room temperature. The devices showed good rectifying behaviors and low barrier height properties. Various device parameters such as ideality factor, barrier height, and series resistance values are very important for the electrical properties of the diodes. These values are calculated and compared with each other. The Au nanoparticles (NPs)-doped devices showed good photovoltaic properties. The detection parameters demonstrated that the fabricated devices could be used for optoelectronic applications.

**Keywords:** Gold (III) Chloride; Gold Nanoparticles; Photodiode; Organic Dyes; Responsivity; Detectivity

#### Öz

Spin kaplama tekniği kullanılarak hem n-Si hem de p-Si yüzeyleri Au nanoparçacık ile katkılanmış Altın (III) Klorür ince filmi ile kaplandı. Daha sonra, Au nanoparçacık katkılanmış Altın (III) Klorür filmi ile kaplı numunelerin sırasıyla ön ve arka yüzeyleri schottky (Co) ve ohmik (Al) metal kontaktları buharlaştırılarak metal-yarı iletken aygıtlar elde edildi. Böylece, Co/ Altın (III) Klorür: Au NP/n-Si ve Co/ Altın (III) Klorür: Au NP/p-Si Schottky fotodiyotları elde edildi ve oda sıcaklığında karanlık ve çeşitli ışık şartları altında I-V ölçümleri yapıldı. Aygıtlar iyi doğrultma davranışları ve düşük bariyer yükseklikleri gösterdi. İdealite faktörü, bariyer yüksekliği, seri direnç değerleri gibi çeşitli aygıt parametreleri diyotların elektriksel özellikleri açısından oldukça önemlidir. Bu değerler hesaplandı ve birbirleriyle karşılaştırıldı. Au nanoparçacık ile katkılanmış aygıtlar, iyi fotovoltaiik özellik gösterdi. Seçicilik parametreleri, üretilen aygıtların optoelektronik uygulamalar için geliştirilebileceğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Altın (III) Kloride; Altın Nanoparçacık; Fotodiyot; Organik Boyalar; Duyarlılık; Ayırt Edicilik (Seçicilik)

#### 1. Introduction

Recently, the hybrid materials consisting of a mixture of organic and inorganic materials have allowed the emergence of a new field such as hybrid optoelectronic devices (Aslam Manthrammel et al. 2019). Particularly, the combination of devices such as photodiodes, organic or hybrid dye-sensitized solar cells and materials such as highly conductive polymers or developing inorganic semiconductor has led to serious research (Jackle et al. 2015). In recent studies, the photodiode come to the fore among the devices produced using hybrid materials.

Photodiodes (PDs) are photosensors with Schottky, p-n and p-i-n junction structures that convert incoming photon energy into electricity. When the photodiode is

excited by photon with higher energy than band gap, electron-hole pairs are produced by light illumination inside the space charge region. Then, electron-hole pairs produced by photons are separated by electric field of junction and thus, preventing recombination of photo-generated pairs. Then, these charges are drifted by electric field of junction and the photocurrent is accomplished (Tataroğlu et al.2016). The incorporation of a new interfacial layer between metal-semiconductor such as an organic dye or an insulating layer opens significant opportunities for the formation of hybrid structures and fabrication of optoelectronic devices (Kacus et al.2020). The interfacial layer separating metal and semiconductor surfaces prevents diffusion and reactions at the interface.

In recent years, important researches have been revealed on devices consisting of metal-semiconductor hybrid structures integrated with organic interface layers used in applications such as photodiode (PD), photovoltaic (PV) cells, FETs, and LEDs ( Taşçıoğlu et al. 2010, Ameline et al. 2015). However, the obtained new photodiodes differ from ideal devices due to the inhomogeneities caused by the interface, changing series resistance, and the extra energy distribution states forming at the interface. The interface of metal-semiconductor structures can be developed using a variety of techniques such as organic dye layer. Organic dye materials with low cost and easy manufacturing procedures ( Ikram et al. 2015, Akkaya et al. 2019) improve device performance and also electrical characteristics of metal-semiconductor structures. For instance, organic dyes can increase or decrease device parameters such as the ideality factor ( $n$ ), schottky barrier height ( $\Phi_b$ ), and series resistance ( $R_s$ ) ( Akkılıç et al. 2006, Yüksel et al. 2013 ).

Technical methods (maceration, distillation, fermentation, decantation, precipitation, and filtering) have widely used in the production of organic dyes obtained from flowers, seeds, fruits, bark, root of plants and insects ( Santos et al. 2018 ). Gold (III) Chloride, traditionally known as auric chloride, consists of gold and chlorine. Gold (III) Chloride has molecular formula  $Au_2Cl_6$  (Büche et al. 2008 ) and solvent in water as well as ethanol. It has a square planar and decomposes temperature (over 160 °C) or varying light conditions. The bonding in Gold (III) Chloride dye has accepted somewhat covalent (Clark et al.1958).

Moreover, energy band and chemical bonding structures of organic materials can be easily modified. Thus, these materials are often preferred in excellent performance photodiode (PDs) devices. The noble metal (Au, Ag and Pt) nanoparticles can be done with this modification. These noble metal nanoparticles show surface plasmon resonance behavior and thus, exhibit near-field effects around particles due to the collective oscillations of conduction electrons (Kacus et al.2019, Kacus et al. 2021, Kacus et al.2020). Such oscillations result from coupling the incident radiation with the of vibrational frequency of the metal nanoparticles when wavelength of the radiation is bigger compared to the size of the metal nanoparticles ( Zhang et al.2008, Spinelli et al. 2012 ). The doping metal nanoparticles into the organic interface layer can improve the optical and electrical properties of metal-insulator-semiconductor (MIS) devices. These properties may be manipulated by changing the shape or size of the noble metal nanoparticles and dielectric parameters of the environment ( Kelly et al.2003, Mock et

al. 2002). Theoretically, it is proven that altering geometry of metal nanoparticles can tune the resonance wavelength and thus, complex nanostructures can be form increasingly sharp and strong resonance (Kottmann et al. 2001). Photon scattering from metal nanoparticles increases the optical path length of the incident light and thus, this case improves the effective optical thickness in the active or interface layer of the electronic devices.

Theoretical and experimental studies have reported the importance of organic dyes, the fabrication and improving of metal-semiconductor devices in the literature. In previous studies, Kacus et al. (2021) obtained Co/Aniline Blue: Au NPs/ $n$ -Si/ Al device and investigated electrical properties under dark and various light conditions (range from 100-400 mW/cm<sup>2</sup>). The reverse bias current increased depending on increasing light values, and this confirmed the photodiode behavior in the study.

The ideality factor ( $n$ ) and schottky barrier height ( $\Phi_b$ ) in values of the Co/Aniline Blue/ $n$ -Si/ Al were reported as 2.12 and 0.60 eV while they were obtained as 1.93 and 0.72 eV for Co/Aniline Blue: AuNPs/ $n$ -Si/ Al, respectively. The doping Au NPs into the Aniline Blue interlayer affected device parameters such as decreasing of  $n$  value and increasing of  $\Phi_b$  value. Ganesh et al. (2018) obtained indigo carmine photodiode and applied wide range voltage and frequencies for optoelectronic applications. Seo et al. (2011) investigated the photovoltaic properties of coumarin dyes containing a low-band- gap chromophore of ethylenedioxythiophene (EDOT) and also calculated fill factor and efficiency as 0.70 and 6.07% under irradiation (the standard AM 1.5).

Özkartal et al. (2019) fabricated photodiode as using Methyl Violet organic interlayer and electrical properties of photodiode were calculated. It has been found that methyl violet dye modified the barrier height of diodes. Reem et al. (2018) obtained Al/coumarin/ $p$ -Si/Al diode and the high photoresponse properties of this device have resulted to be used as photodiode device. Koçyiğit et al. (2021) obtained Co/CR: Au/ $n$ -Si and Co/CR: Au/ $p$ -Si Schottky photodetector and these devices have the characteristics of I-V measurements under dark and various light power (at room temperature) conditions. The obtained devices exhibited both good rectifying and low barrier height properties. The fabricated two devices can be preferred for photodiode and photodetector technology. Cavusoglu et al. (2024) studied the electrical properties of the Al/Au:CuO/ $n$ -Si device using current-voltage ( $I-V$ ) measurements for various light power densities. These heterojunctions exhibited good photodiode behavior. Responsivity and specific values of

heterojunction device are 3.44 A/W and  $1.58 \times 10^{10}$  Jones for the 2% Au-doped CuO interfacial layer.

In the present work, Gold (III) Chloride: Au NPs interface was used to form an effective hybrid photodiode between Co and n-Si layers. Spin coating method was used this work for being simple, low cost and convenient. According to literature studies, there is no work for fabrication and investigating the electrical measurements of this hybrid structures. Thus, we aim to analyze the potential use of Gold (III) Chloride: Au NPs material for photodiode technology and current-voltage measurement of device was performed under the various light intensity and dark conditions, respectively. The responsivity and photosensitivity parameters of n-Si and p-Si substrates photodiodes were compared in detail.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Cleaning of Si-Substrate and creation of front and back contacts

Gold (III) Chloride dye and Au NPs were obtained from Sigma-Aldrich and 0.1 g of Gold (III) Chloride was dissolved in 10 ml of water, and then Au NPs (1wt%) were doped with Gold (III) Chloride solution to obtain a mixture of Gold (III) Chloride: Au NPs. This mix was stirred with a magnetic stirrer for 12 h at room condition (25 °C). N-Si and p-Si semiconductor used in this study have a thickness of 400  $\mu\text{m}$ , carrier concentration of  $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , orientation of 100, and resistivity of 5-10  $\Omega\text{-cm}$ . These substrates were divided into 1 $\text{cm}^2$  pieces and cleaned using the RCA procedure as described in Kacus et al. (2020). Following chemical cleaning procedure has been used for n-Si and p-Si wafer (Kacus et al. 2020):

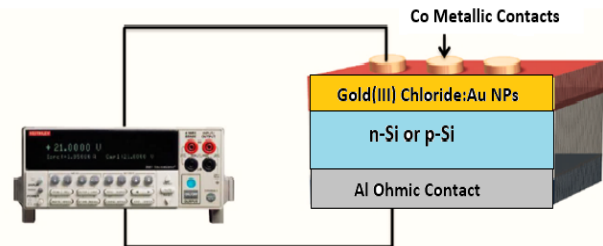
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , 60 °C,  $t=10\text{min}$  (RCA1).
- Deionised water rinse.
- $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , 60 °C,  $t=10\text{min}$  (RCA2)
- Deionised water rinse.
- Drying in  $\text{N}_2$  gas.

After cleaning, back (ohmic) contact (Aluminium, Al, metal) of n-Si and p-Si wafers were formed with using thermal evaporation system at  $\sim 10^{-6}$  Torr pressure. These ohmic contact substrates (n-Si and p-Si wafers) have annealed in an  $\text{N}_2$  environment (5 min and 15 min) to provide ohmic contact with low resistance, respectively. Then, Gold (III) Chloride: Au NPs mixture was covered on the brilliant surfaces of the Si wafers by a spin coating (3000 rpm and 50 s) and left to dry. After this coating process, schottky contact (Cobalt, Co metal) was formed on thin film by VAKSIS DC magnetron sputtering by using an array of mask with  $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  opening areas for the obtaining rectifying contact. As a result, the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs

/p-Si hybrid structure photodiodes were completed and the schematic illustration of the hybrid structure devices are shown in Figure 1.

### 2.2 Equipment and measurements

The electrical I-V measurements of the obtained hybrid structure photodiodes were formed by Keithley 2400 Picoammeter/Voltage Source under the dark conditions. The Sciencetech solar simulator (AM1.5) was used to determine the effect of light on the device parameters (range from 100-400  $\text{mW/cm}^2$ ).



**Figure 1.** Schematic illustration of the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes.

## 3. Results and Discussions

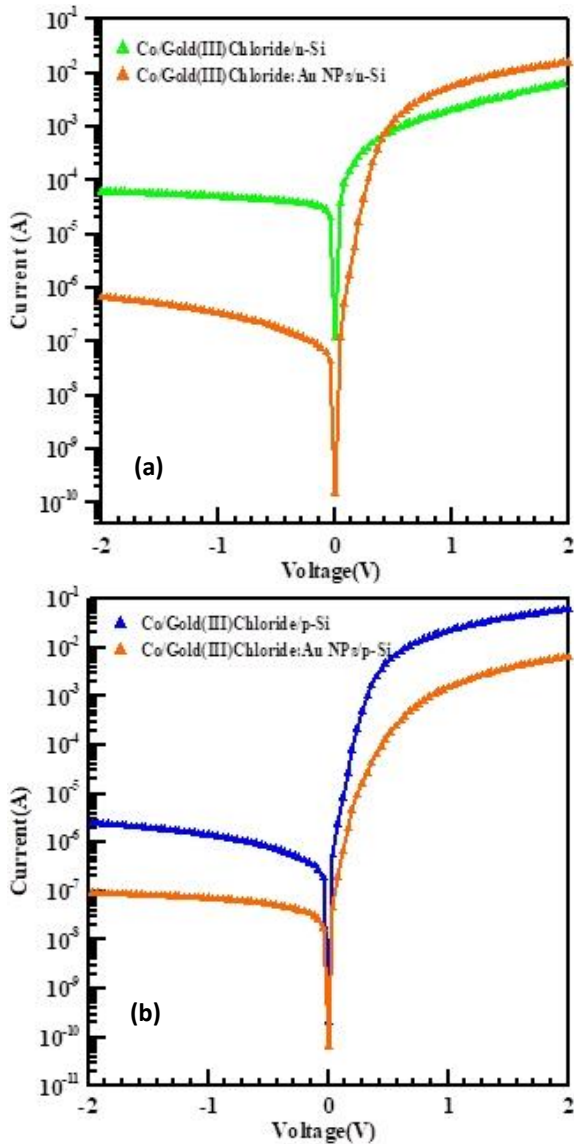
I-V plots of the Co/Gold (III) Chloride /n-Si, Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si, Co/Gold (III) Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes have been shown in Figure 2a and b to understand the effect of Au nanoparticles on different semiconductor types photodiodes at  $\pm 2\text{V}$ , respectively. The current was decreased with Au NPs for Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes at reverse bias and under the dark conditions. After the interface layer is doped with Au NPs, the current decreases at the reverse bias voltage, and this can be explained by electron-hole recombination as a function of charge carriers and low minority carrier concentration (Kacus et al. 2021). Furthermore, the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si photodiode exhibited clearly a large current shift. These differences can be attributed to the work functions of Co metal, n-type Si semiconductor, p-type Si semiconductor, and Au NPs, which are 5 eV, 4.05 eV, 5.15 eV and 3.6eV, respectively (Yılmaz et al. 2020). Since the work function of the n-Si semiconductor is closer to Co metal, rectifying contact can occur easily between the Co metal and n-Si type semiconductor. Gold (III) Chloride and  $\text{SiO}_2$  (native oxide) layers on the Si wafers can help to form rectifying contact but, the rectifying contact can not occur easily between Co metal and p-Si semiconductor (Zandonay et al. 2008). Various device parameters such as ideality factor ( $n$ ), schottky barrier height ( $\Phi_b$ ) as well as series resistance ( $R_s$ ) values were obtained from I-V characteristics of both

photodiodes. After Au NPs doped to Gold (III) Chloride dye, Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs/n-Si photodiode showed better performance than Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si, Co/Gold (III)Chloride /n-Si and Co/Gold (III)Chloride /p-Si photodiodes. Firstly, the thermionic emission theory (TE) was employed to obtain the  $n$  and  $\Phi_b$  values. Then, these calculated values for all photodiodes are listed in Table 1 under the dark condition.

Equations of thermionic emission theory is given as below (Kacus et al. 2020):

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

The  $T$ ,  $q$ ,  $V$ ,  $k$ ,  $I_0$  and  $n$  terms are temperature, charge of electron, the applied voltage, boltzmann constant, saturation current and ideality factor, respectively.



**Figure 2.** Semi-logarithmic I-V characteristics of the **a)** Co/Gold (III)Chloride /n-Si, Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /n-Si and **b)** Co/Gold (III)Chloride /p-Si, Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes under dark condition.

The barrier height values are calculated from saturation current ( $I_0$ ) equation and are given as below:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_b}{kT}\right) \quad (2)$$

where  $A$  ( $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  for n-type Si),  $A^*$  ( $112 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  for n-type Si and  $11 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  for p-type Si) and the barrier height ( $\Phi_b$ ) are effective diode area, Richardson constant and barrier height of zero bias, respectively. The formulas of idealite factor ( $n$ ) and barrier height ( $\Phi_b$ ) values are given as below (Kacus et al. 2020):

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

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (4)$$

The  $n$  and  $\Phi_b$  values of the Co/Gold (III)Chloride /n-Si device were calculated as 5.89 and 0.54 eV and also, these values were determined as 1.50 and 0.71 eV for Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si device, respectively. While the  $n$  and  $\Phi_b$  values of the Co/Gold (III)Chloride /p-Si device were determined as 1.74 and 0.62 eV, these values have calculated as 1.92 and 0.69 eV for Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si device. The ideality factor and barrier height values are slightly different for Co/Gold (III) Chloride /n-Si and Co/Gold (III) Chloride : Au NPs /n-Si devices than for Co/Gold (III)Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride : Au NPs /p-Si devices due to the work function differences of the n-type Si and p-type Si semiconductor wafers. These experimental results can be expressed with metal-semiconductor (M-S) interfaces and the different work function of different type semiconductor (Kacus et al. 2021). The ideal factor of ideal rectifying device is unity and also, various effects such as series resistance, the inhomogeneous of interface layer and the presence of oxide layer on semiconductor wafers cause the ideality factor to be higher than "1" [30]. The experimental results reported that Au NPs into the Gold (III) Chloride layer effected device parameters. Hence, presence of noble metals nanoparticles in the interface layer of the device can change the inhomogeneity of schottky barrier height. The current transport mechanism is a temperature-dependent process across the metal-semiconductor (M-S) interface and low temperatures cause a decrease in schottky barrier height resulting in electrons can surmount the lower barrier height. When a large number of electrons gain enough energy at high temperature conditions, they can overcome high barrier heights ( Bilgili et al. 2019). At room temperature, the decrease in  $n$  values can be

attributed to a reduction in the defect state density and the increased surface roughness at the metal-dielectric interface due to the incorporation of Au NPs into the device and the increase of  $R_s$  values. Additionally, the  $n$  value of device with the plasmonic layer is significantly decreased compared to the value of the device with the gold chloride layer at higher temperature and this case can affect electronic properties of device. Moreover, this situation can be explained by the decrease in interfacial defect states and the increase in free carrier concentration across the metal-semiconductor junction (Gayen et al. 2014).

Another method used to confirm the results of device parameters obtained from the thermionic emission (TE) theory is the Norde method (Norde, 1979). The Norde function plots of the Co/Gold (III)Chloride /n-Si, Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si, Co/Gold (III)Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes are shown in Figure 3, respectively. The obtained photodiodes demonstrated a characteristic behavior such as normal Norde function. The following formula expresses the Norde function:

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - kT \left( \frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (5)$$

The  $\gamma$  is an integer which is higher than  $n$ . Then, the  $F(V)$  versus  $V$  plot of these devices is drawn and the minimum value of this plot is shown in the  $F(V) - V$  plot. The next stage, Eq.6 is used to calculate barrier height ( $\Phi_b$ ) value:

$$\Phi_b = F(V_m) + \left( \frac{V_m}{\gamma} - \frac{kT}{q} \right) \quad (6)$$

**Table 1** Various device parameters of Co/Gold (III)Chloride /n-Si Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si, Co/ Gold (III)Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes

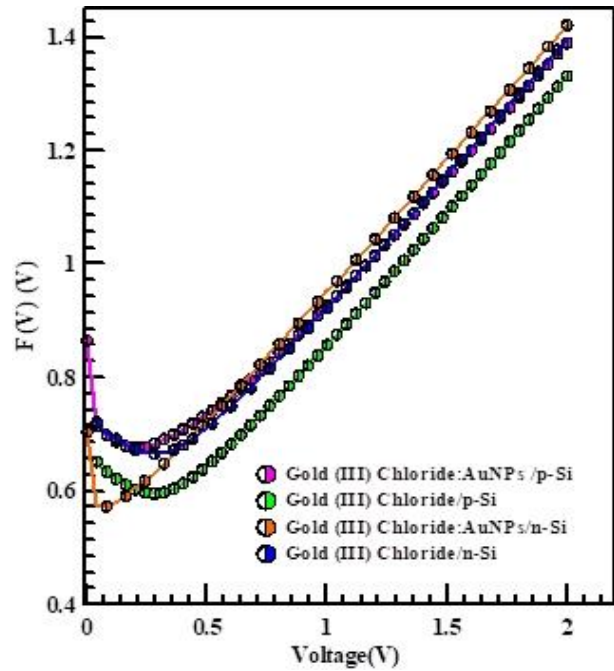
Device Structure	I-V		dV/d(lnI)		H(I)-I		Norde			Rectifying Ratio(RR)
	n	$\Phi_b$ (eV)	n	$R_s(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	$\Phi_b$ (eV)	$\Phi_b$ (eV)	$R_s(\Omega)$		
Gold (III)Chloride /n-Si	5.89	0.54	10.43	156.83	158.71	0.51	0.57	32.21	104.29	
Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si	1.50	0.71	1.78	86.69	86.86	0.67	0.77	108.7	22720	
Gold (III)Chloride /p-Si	1.74	0.62	1.74	24.83	24.90	0.69	0.47	13.30	23345	
Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si	1.92	0.69	3.71	173.20	176.70	0.65	0.51	435.1	64330	

The determined ideality factor and barrier height values by other methods are in good agreement with obtained parameters from the thermionic emission theory. Another technique used to confirm the calculated device parameters is Cheung method (Cheung et al. 1986). The  $dV/d(\ln I)$  and  $H(I)$  are two Cheung functions and thus, they exhibit straight lines when the functions are plotted against current. The  $n$ ,  $\Phi_b$ , and two  $R_s$  values were

where  $F(V_m)$  and  $V_m$  are the minimum values of  $F(V)$  and the corresponding voltage, respectively. Then, experimental serial resistance ( $R_s$ ) value is obtained from the following Eq.7:

$$R_s = \frac{kT}{q} \frac{\gamma-n}{I_{min}} \quad (7)$$

The barrier height ( $\Phi_b$ ), series resistance ( $R_s$ ) and rectifying ratio(RR) values for obtained devices are listed in Table 1. The rectifying ratio (RR) values increased for the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si (D2) and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si (D4) photodiodes with Au nanoparticles (NPs)-doped devices.



**Figure 3.** Norde plots of  $F(V)$  vs  $V$  of Co/Gold (III)Chloride /n-Si, Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si, Co/Gold (III)Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes.

determined using these plots. The determination of the device parameters with these plots has been reported in previous studies (Koçyiğit et al. 2019). In this method, serial resistance ( $R_s$ ) value of the device is expressed as below:

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (8)$$

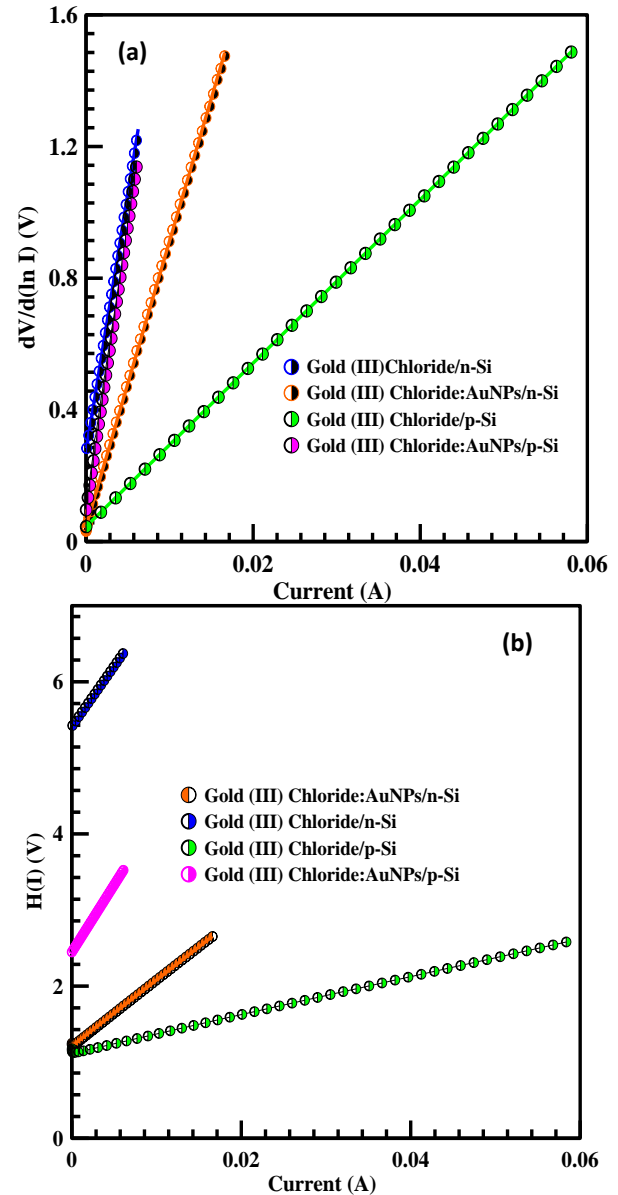
$$H(I) = V - n \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (9)$$

and

$$H(I) = IR_s + n\Phi_b \quad (10)$$

The Cheung plots of the obtained Co/Gold (III) Chloride /n-Si, Co/Gold(III) Chloride:AuNPs/n-Si, Co/Gold (III) Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si devices are demonstrated in Figure 4a and b for dark condition, respectively. The Cheung plots exhibited good linearity for the obtained photodiodes. The calculated  $n$ ,  $\Phi_b$ , and two  $R_s$  values are shown in Table 1 for the obtained photodiode devices. The determined device parameters confirm the correction of the results and these values are in harmony with the obtained results with other techniques (Luongo et al. 2017). The metal nanoparticles doping with organic materials caused the formation of agglomerations due to the potential attractive forces between Gold (III) Chloride and metal nanoparticles (Coetzee et al. 2020) and thus, this case led to increase series resistance values. The agglomeration around metal nanoparticles can cause higher resistance for the Co/Gold (III) Chloride : AuNPs /p-Si device resulting in doping Au nanoparticles in the Gold (III) Chloride solution. According to the obtained results, Au NPs doped into interface layer may affect the distribution of the interface states of metal-insulator-semiconductor (MIS) structures. The new interfacial states, such as oxide-organic interface states, can be formed by chemical interactions between interface layer and n-Si surface.

The I-V graphs of the obtained Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si devices are demonstrated in Figure 5a and b under dark and various light conditions at  $\pm 1V$ , respectively. The fabricated devices exhibited normal diode behavior due to current passage at forward biases and current blockage at reverse biases (Ejderha et al. 2009). When photodiodes are exposed to light, the current increases in the reverse bias voltage under various light power densities due to characteristics of photodiodes. It can produce photocurrent when energies of photons are higher than schottky barrier height. The photodiode devices composed of Au nanoparticles are shown in Figure 5a and b. In this approach, the produced photocurrent are directly related to the plasmonic properties of different metal nanoparticles. When thin Gold (III) Chloride:Au NPs layer used as the active layer, it absorbs the incident light and free carriers are produced and also, charges separated due to the electric field's influence at the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs/n-Si or Co/Gold (III) Chloride: Au NPs/p-Si interface.

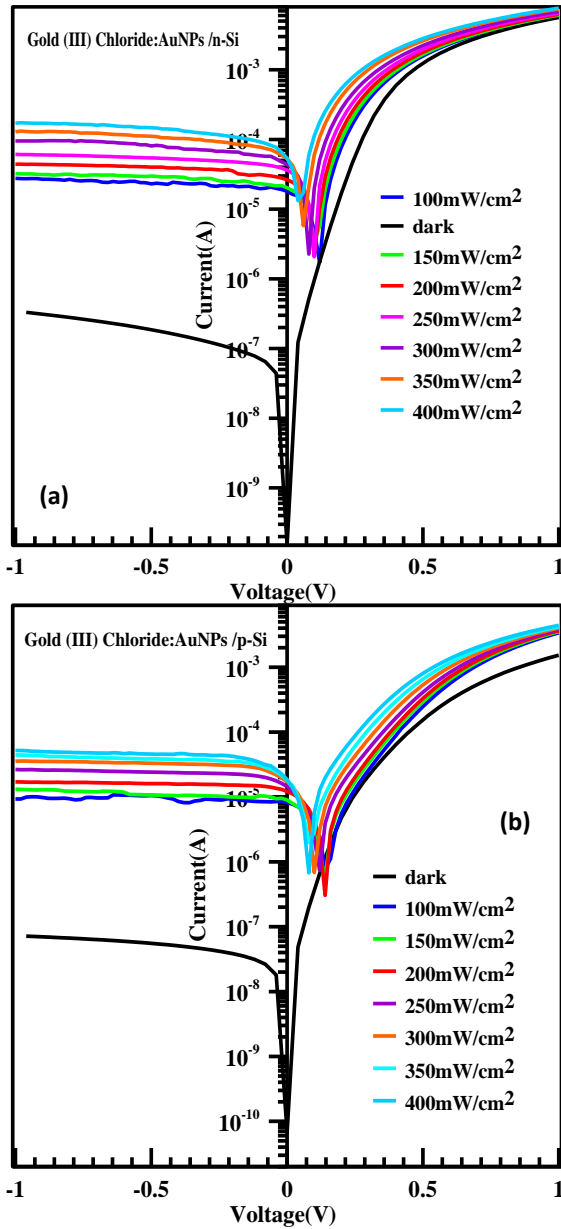


**Figure 4.** Cheungs plots of  $dV/d\ln(I) - I$  (a) and  $H(I) - I$  (b) of Co/Gold (III) Chloride /n-Si, Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si, Co/ Gold (III) Chloride /p-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes.

The built-in field in the reverse bias leads electrons to be instantly transferred from the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs/n-Si structure to n-Si semiconductor. While holes are transported in the Gold (III) Chloride:Au NPs layer toward the Co electrode, electrons are collected by the Al electrode. Thus, the reverse current value effectively increased than the dark current due to the generation of free carriers (El-Nahass et al. 2007). In the dark condition, electrons can pass through lower barriers due to the inhomogeneity of the Gold (III) Chloride:Au NPs/n-Si interface. Therefore, the current preferentially flows through the patches with lower barriers ( $\Phi_b$ ). When some electrons are exposed to light, they gain high energy and thus, the excited electrons gain enough energy to overcome a larger barrier. This case may lead to an



increase in the  $\Phi_b$  value and a decrease in the  $n$  value (Budak et al.2020, Kaplan et al. 2021)and also, Table 1 can be listed.



**Figure 5.** Semi-logarithmic  $i$ - $V$  characteristics of the **a)** Co/Gold (III) Chloride : Au NPs /n-Si and **b)** Co/Gold (III) Chloride : Au NPs /p-Si photodiodes under various light conditions.

The Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si photodiode has lower dark reverse current and higher photocurrent than the Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiode due to close work functions of n-Si and Co element at a certain light power. When the obtained Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes are exposed to light, the forward bias current does not change so much depending on increasing light power. The difference in work function of n-type and p-type semiconductor can be attributed to the difference in forward and reverse bias currents. The reverse bias current of the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs

/n-Si and Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes increased with increasing light power. However, reverse current shows a flat profile with increasing light at reverse biases. When photodiodes are exposed to light, it causes an increase in the charge carriers at the interface and a change in the minimum current values at the forward bias region, and thus the devices exhibited photovoltaic behavior (Tatar et al.2009).

The responsivity ( $R$ ) is an important parameter and the input-output gain of the device is determined with this value (Gayen et al. 2014). The rectifying ratio ( $RR$ ) (for a certain voltage value), responsivity ( $R$ ), and specific detectivity ( $D^*$ ) formulas are given as follows:

$$RR = \frac{I_{forward}}{I_{reverse}} \quad (11)$$

$$R = \frac{I_p}{PA} \quad (12)$$

$$D^* = R \sqrt{\frac{A}{2qI_{dark}}} \quad (13)$$

where  $I_p$  is photocurrent,  $P$  is incident power density, and  $A$  is the effective area of detector. The photodiode parameters such as rectifying ratio ( $RR$ ), photocurrent ( $I_{ph}$ ), responsivity ( $R$ ), and specific detectivity ( $D^*$ ) of Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes are listed in Table 2 and 3 with the increasing light power intensity, respectively. Other important parameters such as detectivity ( $D^*$ ), responsivity ( $R$ ), rectifying ratio ( $RR$ ) and photocurrent ( $I_{ph}$ ) also characterize a photodiode. In Fig. 6a,b,c and d detectivity ( $D^*$ ), responsivity ( $R$ ), rectifying ratio ( $RR$ ) and photocurrent ( $I_{ph}$ ) profiles of the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes with the various light intensities are shown. The rectifying property of Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes decreased in the light conditions due to increased charge transport at reverse biases in the interface while the obtained photodiodes have shown good rectifying behaviors in the dark condition (Orak et al. 2018) As the light power intensity increased, the reverse biases current increased, and thus  $RR$  values of the obtained photodiodes decreased (Yildiz et al.2020). The photodiode behaviors of the obtained Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si junctions clearly confirm this case. The  $RR$  values decreased for the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and

Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes with the various light power. The RR values of the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiode is higher than the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si photodiode. This decrease in RR values depending on increasing light power confirmed the photodiode behavior of the fabricated devices. The responsivity of all photodiodes increased depending on increasing light power. The responsivity values of the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si photodiode were almost four times higher than that of the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiode. The photocurrent values increased almost linearly depending on increasing light power intensity for Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /p-Si photodiodes, but the photocurrent values of the Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /n-Si photodiode were slightly higher than that of the Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /p-Si photodiode. The responsivity (R) and specific detectivity (D\*) values of the Co/Gold (III)

Chloride: AuNPs /n-Si photodiode were higher than that of the Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /p-Si photodiode. The doping of Au NPs into the interface improves good stability of photodiode depending on the increase in light power intensity and this case is beneficial for performance. The responsivity (R) and detectivity (D\*) values of the obtained photodiodes are in good agreement with the calculated values in the literature (Shafique et al.2019, Gao et al. 2019). Furthermore, ON/OFF Ratios of the Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /p-Si photodiodes are shown in Table 2 and 3, respectively. The change of ON/OFF ratios with light intensity is just like the change of photocurrent. The changes in both Table 2 and 3 show that the density of photo-generated carriers increases with increasing light intensity and these Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: AuNPs /p-Si devices are a suitable design for high-performance photodiode applications.

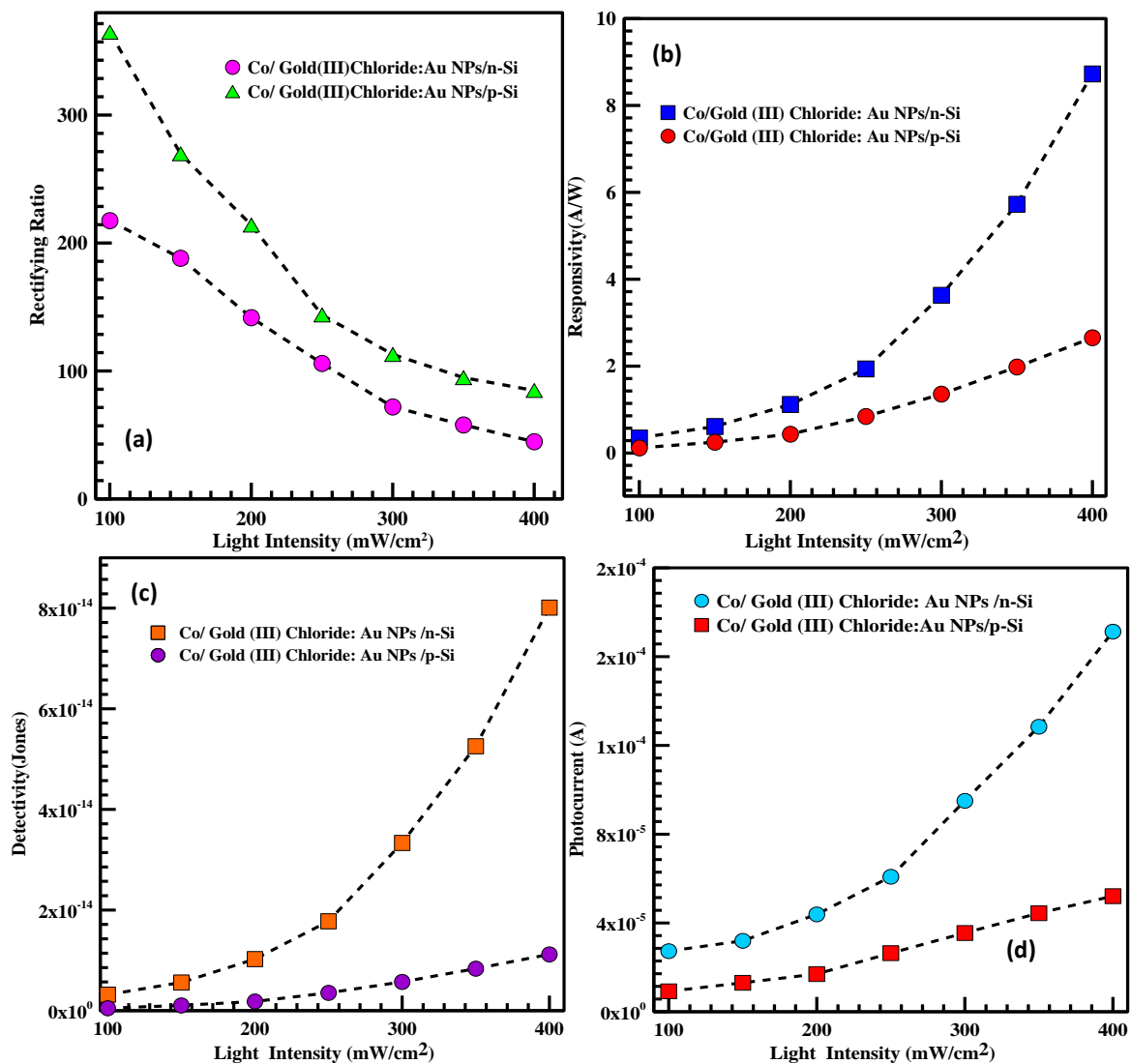


Figure 6. a) Rectifying Ratio, b) Responsivity, c) Detectivity and d) Photocurrent plots of the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes depending on the various light intensities.

Figure 7 depicts the ON/OFF Ratio reverse light intensity plots of the Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes. The ON/OFF ratio of the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si photodiode changed from 79.52 (100 mW/cm<sup>2</sup>) to 498.65 (400 mW/cm<sup>2</sup>). The ON/OFF ratio of the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiode changed from 127.28 (100 mW/cm<sup>2</sup>) to 718.58 (400 mW/cm<sup>2</sup>). Experimental results showed that Au NPs made a significant

improvement on the photodiodes. This situation can be explained that Au NPs with surface plasmon resonance (LSPR) affected significantly the sensitivity of the Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes depending on light intensity. The Gold (III) Chloride: Au NPs interface material has shown different responses at various wavelengths or energy values, and these responses may enable its use in optoelectronics under various light intensities.

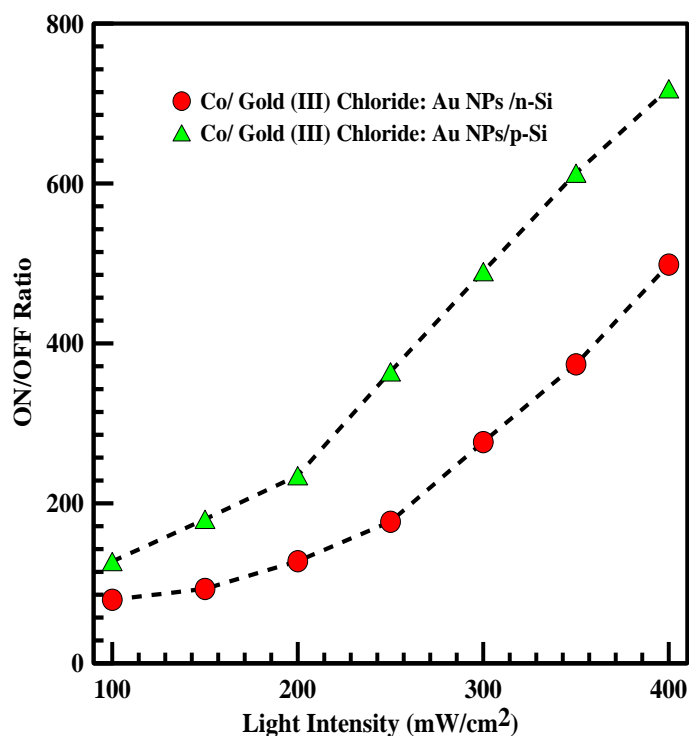


Figure 7. The ON/OFF Ratio versus light intensity for the Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiodes.

Table 2 The detector parameters of Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si photodiode at  $\pm 1V$

Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	$I_{ph}$	$I_{dark}$	ON/OFF Ratio	Responsivity (R)	Detectivity (D)	Rectifying Ratio (RR)
100	2.73E-05	3.4E-07	79.52	0.347	3.19E-15	217.5
150	3.19E-05	3.4E-07	93.091	0.610	5.61E-15	188.1
200	4.38E-05	3.4E-07	127.74	1.117	1.03E-14	141.6
250	6.08E-05	3.4E-07	177.08	1.937	1.78E-14	105.8
300	9.50E-05	3.4E-07	276.67	3.631	3.33E-14	71.90
350	0.000128	3.4E-07	373.92	5.726	5.26E-14	57.80
400	0.000171	3.4E-07	498.65	8.727	8.01E-14	44.70

Table 3 The detector parameters of Co/ Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si photodiode at  $\pm 1V$

Light Intensity (mW/cm <sup>2</sup> )	$I_{ph}$	$I_{dark}$	ON/OFF Ratio	Responsivity (R)	Detectivity (D)	Rectifying Ratio (RR)
100	9.22E-06	7.2E-08	127.28	0.117	4.96E-16	364.77
150	1.30E-05	7.2E-08	180.14	0.249	1.05E-15	269.79
200	1.70E-05	7.2E-08	234.69	0.433	1.83E-15	214.08
250	2.64E-05	7.2E-08	364.58	0.841	3.55E-15	143.8
300	3.55E-05	7.2E-08	489.85	1.356	5.72E-15	112.9
350	4.44E-05	7.2E-08	612.95	1.980	8.35E-15	94.80
400	5.20E-05	7.2E-08	718.58	2.654	1.12E-14	84.70

#### 4. Conclusion

The Gold (III) Chloride: Au NPs and Gold (III) Chloride were used as interlayer in between Co metal and both n-type and p-type silicon, and also these layers were covered with spin coating technique for obtained Co /Gold (III) Chloride: Au NPs /n-Si, Co/Gold (III) Chloride: Au NPs /p-Si, Co/Gold (III) Chloride/n-Si and Co/Gold (III) Chloride/p-Si photodiodes. The I-V measurements of the photodiodes were compared with each other and characterized under the dark and light conditions. The diode parameters were calculated from Thermionic Emission theory, Norde and Cheung methods using I-V measurements for dark conditions and were discussed of detail. The calculated serie resistance values are suitable for both undoped and Au-doped devices. The photovoltaic parameters such as photocurrent, responsivity and detectivity values were obtained and compared with Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes. The rectification ratio (RR) of the fabricated photodiodes decreased with the increase of light power density, and thus the devices show good rectification properties. The Au-doped photodiodes demonstrated linear photocurrent (I<sub>ph</sub>) behavior, good responsivity property (R) and detectivity property (D\*) such as a typically photodiode. The responsivity (R) and detectivity (D\*) values of the Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si photodiode slightly increased with increasing light power intensity while the Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiode almost stayed constant. It was emphasized that these two photodiodes could be used in the industry based on the obtained experimental results. Although the rectification ratio (RR) values of devices decreased with increasing light power intensity, the photocurrent values linearly improved both of the Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /n-Si and Co/Gold (III) Chloride:AuNPs /p-Si photodiodes. According to experimental results, the obtained photodiode devices can be used for optoelectronic applications.

#### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

#### Conflict of Interest

The authors do not have financial and personal relationships with other people or organizations that could inappropriately influence their work.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Study design, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review and editing.

#### Data Availability Statement

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

#### 5. References

- Akkaya, A., B.B. Kantar, B.B., Ayyildiz, B.E., Programs, T., 2019. Fabrication and characterization of Au / Carmine / N-GaAs Schottky diode by spin coating technique **11** (3) (2019) 49–55, <https://doi.org/10.21597/jist.942302>
- Akkılıç, K., Aydın, M.E., Uzun, İ., Kılıçoğlu, T., 2006. The calculation of electronic parameters of an Ag/chitin/n-Si Schottky barrier diode. *Synthetic-metals*, **156** (14–15) 958–962 <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.06.012>.
- Ameline, D., Diring, S., Farre, Y., Pellegrin, Y., Naponiello, G., Blart, E., Charrier, B., Dini, D., Jacquemin, D., Odobel, F., 2015. Isoindigo derivatives for application in p-type dye sensitized solar cells. *RSC Advances*, **5** (2015) 85530–85539. <https://doi.org/10.1039/C5RA11744E>.
- Aslam Manthrammel, M., Yahia, I.S., Mohd Shkir, AlFaify, S., Zahran, H.Y., Ganesh, V., Yakuphanoglu, F., 2019. Novel design and microelectronic analysis of highly stable Au/Indigo/n-Si photodiode for optoelectronic applications. *Solid State Sciences*, **93**, 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.04.007>
- Bilgili, A.K., Güzel, T., Özer, M., 2019. Current-voltage characteristics of Ag/TiO<sub>2</sub>/n-InP/ Au Schottky barrier diodes. *Journal of Applied Physics*, **125** (2019), 035704. <https://doi.org/10.1063/1.5064637>
- Budak, H., Duman, S., Kaya, F.S., Ashkhasi, A., Gürbulak, B., 2020. Effect of Temperature and Illumination on the Current-Voltage Characteristics of a Al/p-GaSe/In Diode. *Journal Electronic Materials*, **49** (10) (2020) 5698–5704. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08322-4>.
- Büchel, K.H., Moretto, H.H., Werner, D., 2008. *Industrial Inorganic Chemistry Book*, John Wiley & Sons, 2008.
- Cavusoglu H, Akbar, H.A., Sakalak, H., Koçyiğit, A., Durmaz, F., Yıldırım, M., 2024. Investigation of the Influence of Au (Gold) Doping Concentration on the Structural, Morphological, Optical, and Electrical Parameters of an Al/Au:CuO/n-Si Heterojunction Device. *Journal of Electronic Materials*, **53**, 5, 2382–2397. <https://doi.org/10.1007/s11664-024-10973-6>
- Cheung, S.K., Cheung, N.W., 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, **49** (1986) 85. <https://doi.org/10.1063/1.97359>
- Clark, E.S., Templeton, D.H., MacGillavry, C.H., 1958. The crystal structure of gold (III) chloride. *Acta Crystallographica*, **11** (4), 284–288, <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000694>.

- Coetzee, D., Venkataraman, M., Militky, J., M. Petru, M., 2020. Influence of nanoparticles on thermal and electrical conductivity of composites. *Polymers (Basel)*, **12**, 742. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12040742>
- Ejderha, K., Yıldırım, N., Abay, B., Turut, A., 2009. Examination by interfacial layer and inhomogeneous barrier height of temperature-dependent I-V characteristics in Co/p-InP contacts. *Journal of Alloys Compounds*, **484** (2009) 870–876. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.05.062>
- El-Nahass, M.M., Zeyada, H.M., Abd-El-Rahman, K.F., Darwish, A.A.A., 2007. Fabrication and characterization of 4-tricyanovinyl-N, N-diethylaniline/p-silicon hybrid organic-inorganic solar cells. *Solar Energy Materials Solar Cells*, **91** (12) (2007) 1120–1126. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.03.016>
- Ganesh, V., Manthrammel, M.A., Shkir, M., Yahia, I.S., Zahran, H.Y., Yakuphanoglu, F., AlFaify, S., 2018. Organic semiconductor photodiode based on indigo carmine/n-Si for optoelectronic applications. *Applied Physics Materials Science Processing*, **124** (6) (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1832-x>
- Gao, X.D., Fei, G.T., Xu, S.H., Zhong, B.N., Ouyang, H.M., Li, X.H., De Zhang, L., 2019. Porous Ag/TiO<sub>2</sub>-Schottky diode based plasmonic hot-electron photodetector with high detectivity and fast response. *Nanophotonics*, **8** (2019) 1247–1254. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0094>
- Gayen, R.N., Bhattacharyya, S.R., Jana, P., 2014. Temperature dependent current transport of Pd/ZnO nanowire Schottky diodes. *Semiconductor Science Technology*, **29** (2014), 095022, <https://doi.org/10.1088/02681242/29/9/095022>
- Ikram, M., Imran, M., Nunzi, J.M., Bobbara, S.R., Ali, S., Islah-u-din., 2015. Efficient and low cost inverted hybrid bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **7** (4) (2015) 043148. <https://doi.org/10.1063/1.4929603>
- Jackle, S., Mattiza, M., Liebhaber, M., Bronstrup, G., Rommel, M., Lips, K., Christiansen, S., 2015. Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells. *Scientific Reports*, **5**, 13008; <https://doi.org/10.1038/srep13008>
- Kacus, H and Aydogan, S., Optical Characteristics of Au Nanoparticles and Electrical Characteristics of Au Contacts on Si by Embedded Au Nanoparticles Schottky Devices at Low Temperatures and Under the Illumination. Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4265577>
- Kacus, H., Metin, O., Sevim, M., Biber, M., Baltakesmez, A., Aydogan, S., 2021. A comparative study on the effect of monodisperse Au and Ag nanoparticles on the performance of organic photovoltaic devices. *Optical Materials*, **116** (2021) 111082. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111082>
- Kacus, H., Aydoğan, Ş., M. Biber, M., Metin, Ö., and Sevim, M., 2019. The power conversion efficiency optimization of the solar cells by doping of (Au:Ag) nanoparticles into P3HT:PCBM active layer prepared with chlorobenzene and chloroform solvents. *Materials Research Express*, **6** (2019) 095104, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab309a>
- Kacus, H., Y. Sahin, Y., S. Aydogan, S., Incekara, U., Yilmaz, M., 2020. Co/aniline blue/silicon sandwich hybrid heterojunction for photodiode and low-temperature applications. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, **23** (6) (2020) 109963622090994. <https://doi.org/10.1177/109963622090994>
- Kacus, H., Yilmaz, M., Incekara, U., Kocyigit, A., Aydogan, S., 2021. The photosensitive activity of organic/inorganic hybrid devices based on Aniline Blue dye: Au nanoparticles (AB@Au NPs), *Sensors and Actuators A*, **330** (2021) 112856. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112856>
- Kacus, H., Yilmaz, M., Kocyigit, A., Incekara, U., S. Aydogan, S., 2020. Optoelectronic properties of Co/pentacene/Si MIS heterojunction photodiode. *Physical B Condensed Matter*, **597** 412408. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412408>
- Kacus, H., Biber, M., Aydoğan, Ş., 2020. Role of the Au and Ag nanoparticles on organic solar cells based on P3HT: PCBM active layer. *Applied Physics A*, **126**, 817. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03992-7>
- Kaplan, N., Taşçı, E., Emrulloğlu, M., Gökce, H., Tuğluoğlu, N., Eymur, S., 2021. Analysis of illumination dependent electrical characteristics of  $\alpha$ -styryl substituted BODIPY dye-based hybrid heterojunction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32** (12), 16738–16747. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06231-8>
- Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C., 2003. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal Physical Chemistry B*, **107**, 668–677, <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kocyigit, A., Yıldırım, M., Sarılmaz, A., Ozel, F., 2019. The Au/Cu<sub>2</sub>WSe<sub>4</sub>/p-Si photodiode: electrical and morphological characterization, *Journal of Alloys Compounds*, **780**, 186–192. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.11.372>
- Kocyigit, A., Yilmaz, M., Aydogan, S., Incekara, U., Kacus, H., 2021. Comparison of n and p type Si-based Schottky photodiode with interlayered Congo red dye. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **135**, 106045. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106045>

- Kottmann, J.P., Martin, O.J.F., Smith, D.R., Schultz, S., 2001. Optical Properties and Applications of Shape Controlled Metal Nanostructures. *Chemistry Physical Letter*, **341**, 1–6.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00171-3).
- Luongo, G., Giubileo, F., Genovese, L., Lemmo, L., Martucciello, N., Di Bartolomeo, A., 2017. I-V and C-V characterization of a high-responsivity graphene/silicon photodiode with embedded MOS capacitor. *Nanomaterials*, **7**, 158.  
<https://doi.org/10.3390/nano7070158>
- Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A., Schultz, S., 2002. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *Journal Chemistry Physical*, **116**, 6755.  
<https://doi.org/10.1063/1.1462610>.
- Norde, H., 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, **50**, 5052–5053.  
<https://doi.org/10.1063/1.325607>
- Orak, İ., Kocyiğit, A., Karataş, Ş., 2018. The analysis of the electrical and photovoltaic properties of Cr/p-Si structures using current-voltage measurements. *Silicon*, **10**, 2109–2116.  
<https://doi.org/10.1007/s12633-017-9731-x>.
- Ozkartal, A., Ameen, R.H., Temirci, C., Turut, A., 2019. Electrical properties of Sn/Methyl Violet/p-Si/Al Schottky diodes. *Materials Today Processing*, **18**, 1811–1818.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.668>.
- Reem, A.W., 2018. Photocurrent and photocapacitance properties of an Al/Coumarin/p-Si/Al photodiode. *Silicon*, **10**(4), 1639–1643.  
<https://doi.org/10.1007/s12633-017-9647-5>.
- Santos, dos C., Brum, L.F.W., Fátima Vasconcelos R., Velho, S.K., dos Santos, J.H.Z., 2018. Color and fastness of natural dyes encapsulated by a sol-gel process for dyeing natural and synthetic fibers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **86** (2), 351–364.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4631-0>.
- Seo, K.D., Song, H.M., Lee, M.J., Pastore, M., Anselmi, C., De Angelis, F., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., Kim, H.K., 2011. Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigments*, **90** (3), 304–310.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.009>.
- Shafique, S., Yang, S., Wang, Y., Woldu, Y.T., Cheng, B., Ji, P., 2019. High-performance photodetector using urchin-like hollow spheres of vanadium pentoxide network device. *Sensors Actuators: A Physics*, **296**, 38–44.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.07.003>.
- Spinelli, P., Polman, A., 2012. Prospects of near-field plasmonic absorption enhancement in semiconductor materials using embedded Ag nanoparticles. *Optic Express*, **20**, 641–654.  
<https://doi.org/10.1364/OE.20.00A641>.
- Taşçioğlu, İ., Aydemir, U., Altındal, Ş., The explanation of barrier height inhomogeneities in Au/n-Si Schottky barrier diodes with organic thin interfacial layer. *Journal of Applied Physics*, **108**, 064506.  
<https://doi.org/10.1063/1.3468376>.
- Tatar, B., Bulgurcuoglu, A.E., Gokdemir, P., Aydogan, P., Yilmazer, D., Özdemir, O., Kutlu, K., 2009. Electrical and photovoltaic properties of Cr/Si Schottky diodes. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5208–5212.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.040>
- Tataroglu, A., Dayan, O., Ozdemir, N., Serbetci, Z., Al-Ghamdi, A.A., Dere, A., El-Tantawy, F., Yakuphanoglu, F., 2016. Single crystal ruthenium(II) complex dye based photodiode. *Dyes Pigments*, **132**, 64–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.04.044>.
- Yildiz, D.E., Gullu, H.H., Sarilmaz, A., Ozel, F., Kocyiğit, A., Yildirim, M., 2020. Dark and illuminated electrical characteristics of Si-based photodiode interlayered with CuCo5S8 nanocrystals. *Journal Materials of Science: Materials in Electronics*, **31**, 935–948.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02603-3>.
- Yilmaz, M., Kocyiğit, A., Cirak, B.B., Kacus, H., Incekara, U., Aydogan, S., 2020. The comparison of Co/hematoxylin/n-Si and Co/hematoxylin/p-Si devices as rectifier for a wide range temperature. *Materials Science Semiconductor Processing*, **113**, 105039,  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105039>
- Yüksel, O.F., Tuğluoğlu, N., Gülveren, B., Şafak, H., Kuş, M., 2013. Electrical properties of Au/perylene-monoimide/p-Si Schottky diode. *Journal of Alloys Compounds*, **577**, 30–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.157>.
- Zandonay, R., Delatorre, R.G., A.A. Pasa, A.A., 2008. Electrical characterization of electrodeposited Co/p-Si Schottky diodes. *ECS Transactions*, **14**, 359–363.  
<https://doi.org/10.1149/1.2956050>.
- Zhang, J.Z., Noguez, C., 2008. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, **3**, 127–150.  
<https://doi.org/10.1007/s11468-008-9066-y>.

## Polarizasyonu Yeniden Yapılandırılabilir Grafen Tabanlı Terahertz Anten Tasarımı

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 29.05.2024

Kabul/Accepted: 09.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Polarization Reconfigurable Graphene-Based THz Antenna Design

Ersin BULAN\* , Miraç Dilruba GEYİKOĞLU 

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada, mikroşerit antenin ışına sağlayan yama kısmında grafen malzemesi kullanılarak yeniden yapılandırılabilir polarizasyonlu anten tasarımı önerilmiştir. Önerilen anten 1.65 THz çalışma frekansında, üçgen mikroşerit anten konfigürasyonu kullanılarak tasarlanmıştır. Önerilen antenin -10 dB referansında empedans bant genişliği yaklaşık %12.2, yönlülük değeri 4.13 dBi ve yönlü uzak alan ışına örüntüsüne sahiptir. Yeniden yapılandırılabilir yama antenin konfigürasyonu, grafenin kimyasal potansiyeli değiştirilerek dairesel polarizasyon, eliptik polarizasyon ve lineer polarizasyon elde edilebilecek şekilde tasarlanmıştır. DC bias gerilimi uygulanarak oluşturulan harici elektrik alanı ile grafenin fermi enerji seviyesi doğrudan etkilenmektedir. Çeşitli fermi enerji seviyeleri sayesinde 1.65 THz'de eksenel oran 1.23 dB, 6.50 dB ve 40 Db değerlerinin elde edildiği gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen; THz Anten; Polarizasyon; Yeniden Yapılandırılabilir Anten

#### Abstract

In this study, a reconfigurable polarization antenna design was proposed using graphene material in the radiating patch part of a microstrip antenna. The proposed antenna was designed at an operating frequency of 1.65 THz using a triangular microstrip antenna configuration. The proposed antenna has an impedance bandwidth of approximately 12.2% at the -10 dB reference, a directivity value of 4.13 dBi, and a directional far-field radiation pattern. The configuration of the reconfigurable patch antenna was designed to achieve circular, elliptical, and linear polarization by changing the chemical potential of graphene. The Fermi energy level of graphene is directly affected by the external electric field created by the application of a DC bias voltage. Different Fermi energy levels allow the achievement of axial ratio of 1.23 dB, 6.50 dB, and 40 dB at 1.65 THz.

**Keywords:** Graphene; THz Antenna; Polarization; Reconfigurable Antenna

#### 1. Giriş

Son yirmi yılda veri trafiği, veri iletişim ihtiyacının sürekli artması sebebiyle benzeri görülmemiş bir hızla artış göstermektedir. Kablosuz cihazlar, yapay zekâ, Nesnelerin İnterneti, Metaverse, Makine Öğrenimi gibi yeni gelişen teknolojiler ve sistemler, yüksek iletişim hızları gerektirmektedir (Xu ve Skorobogatiy 2022). Kablosuz ağların hızla gelişmesi ile kullanıcılar daha geniş frekans bandına ve yüksek veri hızına ihtiyaç duymaktadır. Bu talep, hem daha büyük bant genişliği hem de daha kompakt iletişim bileşenleri gerektirdiğinden, iletişim uygulamalarını sürekli olarak daha yüksek çalışma frekanslarına (daha kısa dalga boyları) doğru sürüklenmektedir. Modern kablosuz iletişim dünyası, daha geniş bant genişliği ile daha yüksek veri hızı sağladığı için Terahertz (THz) spektrumuna doğru ilerlemektedir (Federici ve Moeller 2010). Kablosuz iletişim için geliştirilmiş kanal kapasitesi ve yüksek veri hızı gerekli olduğundan Tera-bit/sn (Tbps) hızında veri transferi yapabilen THz aralığında çalışan antenli iletişim sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaç

doğrultusunda çeşitli anten tasarımları literatüre kazandırılmıştır (Xu ve Skorobogatiy 2022, Das ve Varshney 2021, Upendar ve Kumar 2021). THz dalgalarını göndermek ve almak için antenlerin küçük boyutlu ve yüksek hassasiyetli olması talep edilen önemli özelliklerdendir (Aliqab vd. 2022). THz frekans aralığı düşük dalga boyuna sahip olması sebebiyle minyatürleştirmeye uygunluğundan dolayı mikroşerit yama anteni dikkat çeken bir anten çeşididir.

THz anten uygulamalarında, istenen performans göre çeşitli metaller kullanılmaktadır. (Tamagnone ve ark. 2012). Bakır, THz bandındaki anten uygulamaları için en fazla tercih edilen metaldir (Keller ve ark. 2014). Ancak, THz frekanslarında bakır kullanımı ile düşük hareketlilik, dar bant genişliği, düşük kazanç, düşük güç işleme kapasitesi, zayıf empedans uyumu ve önemli ölçüde zayıflama gibi dezavantajların ortaya çıktığı görülmektedir (Shalini ve Ganesh Madhan 2021). Bunun nedeni mikrodalga frekansında iletkenliğin gerçek kısmının önemli olması ve dolayısıyla yüzey direncinin baskın olmasıdır. Tasarımlarda kullanılan geleneksel

malzemelerin yanı sıra, THz dalgaları için gelecek vaat eden, iletkenliğin hem gerçel hem de imajiner kısmı üzerinde dinamik kontrol sağlanabilen ve iletkenliği büyük ölçüde frekansa bağlı olarak değişkenlik gösteren, 2 boyutlu bir malzeme olan grafen önemli bir malzemedir. Geleneksel metallerin kullanımında ortaya çıkan dezavantajların giderebilmesi için grafen tabanlı antenler, metal antenlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Grafen, altın ve gümüş gibi diğer soy metallere kıyasla çok yüksek iletkenliğe ve düşük plazma frekansına sahip iki boyutlu bir malzemedir. Bu nedenle, grafen tabanlı antenlerin THz frekanslarında elektromanyetik dalgaları verimli bir şekilde yayması beklenmektedir. Ayrıca ayarlanabilir özelliklere sahip olduğu için anahtarlama görevinde kullanılarak anten performanslarında güçlendirici etki ortaya çıkarmaktadır.

Kiani vd. (2021) ve Yaghoobi vd. (2022) gibi literatürde yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde, grafen tabanlı mikroserit yama antenlerin konfigürasyonu üzerinde farklı DC gerilimi uygulaması ile anahtarlama yapılarak dairesel ve lineer polarizasyon arasında geçişler elde edilmiştir. Diğer taraftan Madhan ve Nissiyah (2021), Dash ve Patnaik (2020) gibi farklı araştırmalar incelendiğinde ise grafen tabanlı yama antenlere farklı DC gerilimi uygulanarak kimyasal potansiyelin değiştirilmesi ile antenin rezonans frekansının kaydırılması sağlanmıştır. Önerilen anten konfigürasyonu eşkenar üçgen şeklinde tasarlandı. Tasarlanan anten 1.65 THz merkez frekansında analiz edildi. Analizi yapılan frekans, tıp alanında THz kanserli hücrelerin görüntülenmesi ve tedavisi için kullanılmaktadır (Polat vd 2022). Simülasyonlar CST Microwave Studio yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Antene ait performans parametreleri detaylı olarak sunulmuştur.

Yazarların bilgisine göre üç polarizasyon çeşidinin tek anten konfigürasyonu üzerinde grafenin ayarlanabilirlik özelliği kullanılarak elde edildiği bir çalışma ile karşılaşılmadı. Önerilen çalışma ile literatüre grafen tabanlı yenilikçi bir anten kazandırılarak, tek konfigürasyon üzerinde grafen fermi enerji seviyesi değiştirilerek doğrusal, dairesel ve eliptik polarizasyon elde edildi.

## 2. Grafenin THz Bandında Modellenmesi

Grafen, dahili olarak kimyasal doping ve harici olarak elektriksel kontrol yöntemleri ile ayarlanabilen karmaşık iletkenliğe sahip sıfır enerji aralıklı bir yarı iletkenidir (Naghdehforushha ve Moradi 2017). Grafen iletkenliğinin izotropik olduğu ve herhangi bir manyetik alana maruz kalmadığı varsayılarak manyetostatik-biasin olmadığı bir durumda Kubo formülüne dayalı olarak grafen yüzey iletkenliği, intraband  $\sigma_{intra}$  (bant içi) ve interband  $\sigma_{inter}$

(bantlar arası) olmak üzere iki bölümden oluşur (Jabbarzadeh vd. 2019).

$$\sigma_s = \sigma_{inter} + \sigma_{intra} \quad (1)$$

Fiziksel olarak, interband elektron-boşluk çifti oluşturma ve rekombinasyon olaylarına karşılık gelir. Intraband ise serbest taşıyıcı iletkenliğine bağlıdır. Grafenin iletkenliği hesaplamak için Kubo formülü kullanılmaktadır (Jabbarzadeh vd. 2019).

$$\sigma_{inter} = \frac{-je^2}{4\pi\hbar} \ln \left( \frac{2|\mu_c| - (\omega - j\tau^{-1})\hbar}{2|\mu_c| + (\omega - j\tau^{-1})\hbar} \right) \quad (2)$$

$$\sigma_{intra} = \frac{-e^2 k_B T}{\pi\hbar^2} \left( \frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln(-e^{\mu_c/(k_B T)} + 1) \right) \frac{j}{\omega - j\tau^{-1}} \quad (3)$$

2. ve 3. formüllerde,  $\mu_c$  grafenin kimyasal potansiyeli veya Fermi enerjisi ( $E_f$ )'dir ve grafen üzerinde bir bias (polarlama) gerilimi veya elektrostatik bir polarlama kullanılarak ayarlanabilir. T Sıcaklığı,  $e$  elektronun yük sayısını,  $\hbar = h/(2\pi)$  azaltılmış Planck sabitini ( $h$ , Planck sabit),  $\tau$  dinlenme süresini,  $\omega$  açısal frekansı ve  $k_B$  Boltzmann sabitini ifade eder (Jabbarzadeh vd. 2019).

THz frekans aralığında, bir fotonun enerjisi, fermi enerjisine kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir (Varshney ve ark. 2018). Bu nedenle, THz aralığında grafenin bantlar arası (interband)  $\sigma_{inter}$  iletkenlik değeri, bant içi (intraband)  $\sigma_{intra}$  iletkenliğine kıyasla oldukça düşüktür ve ihmal edilebilir. THz frekans bandında foton enerjisi Fermi enerjisi  $E_f$ 'den çok daha azdır ( $E_f \gg k_B T$ ), bu nedenle, grafenin iletkenliği Drude modeli ile basitleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir.

$$\sigma(\omega, E_f, \tau) = \frac{-e^2 E_f}{\pi\hbar^2} \frac{j}{\omega - j\tau^{-1}} \quad (4)$$

4. eşitlikten açıkça görüldüğü gibi grafenin intraband iletkenliği  $\mu_c$  ve  $\tau$  ile ciddi bir şekilde bağlantılıdır. Grafen iletkenliği, kimyasal potansiyel tarafından değiştirilebilir ve bu kimyasal potansiyel, doplanma konsantrasyonunu değiştirerek veya harici elektrostatik bir gerilim uygulayarak değiştirilebilir. Dinlenme süresi veya gevşeme süresi  $\tau$ , grafen iletkenliğinin temel parametresidir. Grafen örneğinin kalitesine bağlıdır ve kimyasal potansiyel fonksiyonu olarak değiştirilir.

Grafen kimyasal potansiyeli  $\mu_c$ , 0-1 eV aralığında bir değer almaktadır (Sharma ve Dominic, 2018).  $\mu_c$ , yük taşıyıcı yoğunluğuna bağlıdır ve elektrostatik bias ile kontrol edilir.  $V_g$  bias (polarlama) gerilimi tanımlayan  $\mu_c$  veya  $E_f$ 'yi ile aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$E_f = \mu_c \approx \hbar V_f \sqrt{\frac{\pi\epsilon_r\epsilon_0 V_g}{et_s}} \quad (5)$$

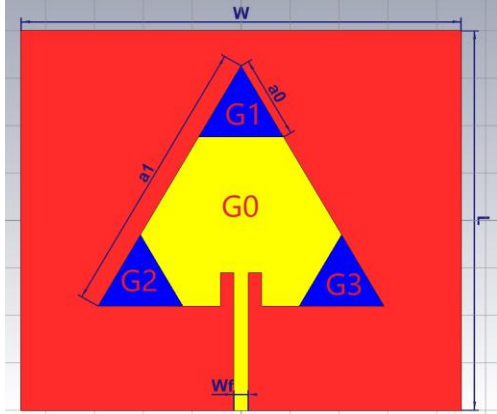
$\epsilon_0$  boşluğun dielektrik geçirgenlik katsayısı,  $\epsilon_r$  yalıtkan malzeme bağlı dielektrik geçirgenlik katsayısı,  $V_f = 1,1 \times 10^6$  m/s grafenin Fermi hızı,  $t_s$  grafen ve elektrot arasındaki (altaş) kalınlık ve  $V_g$  grafen üzerine uygulanan gerilimdir. Grafen,  $\mu_c$  kimyasal potansiyeli 0 yapan DC gerilim değeri



ile dielektrik olarak işlev görür. Bununla birlikte,  $\mu_c$  kimyasal potansiyeli sıfırdan farklı yapan DC gerilimi değeri ile polarlanırsa iletken olarak işlev görür.

## 2. Materyal ve Metot

Şekil 1'de tasarlanan grafen tabanlı mikroşerit yama antenin görüntüsü verilmiştir. Yama antenin ışımaya yapmayı sağlayan grafen iletken kısmı silisyumdioksit ( $\text{SiO}_2$ ) katmanı üzerinde yer almaktadır.  $\text{SiO}_2$  polimerik biyomalzeme olması ve alttaşa ayarlanabilir olma özelliği katmasından dolayı tercih edilmiştir.



Şekil 1. Tasarlanan Yama Antenin Geometrisi

Mikroşerit anten tasarımında tercih edilen dielektrik profillerin dielektrik sabitleri  $2.2 \leq \epsilon_r \leq 12$  aralığında olmalıdır. Bu çalışmada 3.9 dielektrik katsayısına ( $\epsilon_r$ ) sahip  $\text{SiO}_2$  seçilmiştir.

Dielektrik tabaka yüksekliği  $t_p \ll \lambda_0$  olmak üzere

$$0.003\lambda_0 \leq h \leq 0.05\lambda_0 \quad (6)$$

aralığında seçilir. Bu tasarımda  $0.55\mu\text{m} \leq h \leq 9\mu\text{m}$  aralığında olacak şekilde parametrelerin optimizasyonuna uygun gelen h kalınlığı belirlendi.  $\text{SiO}_2$  alttaşı ise alttaşa aynı genişlik ve uzunluğa sahip  $t_g$  kalınlıklı grafen toprak yüzeyi üzerinde yer almaktadır.

Üçgen mikroşerit anten konfigürasyonunda a1 kenar uzunluğu aşağıdaki denklemle hesaplanarak bulunur.

$$a = \frac{2c}{3f_r \sqrt{\epsilon_r}} \quad (7)$$

Toprak tabakasının genişlik ve uzunluğu Nakar (2004)'a göre alt tabaka kalınlığının yaklaşık altı katı kadar yama boyutlarından daha büyük olmalıdır.

$$W = 6 * h + a \quad (8)$$

$$L = 6 * h + \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (9)$$

6,7,8 ve 9 numaralı denklemlere göre mikroşerit yama antenin fiziksel boyutları belirlendi ve Çizelge 1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1. Antenin fiziksel ölçüleri

Boyut	L	W	W <sub>f</sub>	L <sub>f</sub>	h	t <sub>p</sub>	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>
$\mu\text{m}$	80	90	3	22	4,50	0.785	17.32	58.37

Mikroşerit kare yama antenlerde farklı polarizasyon oluşturmada uygulanan iki yöntem vardır:

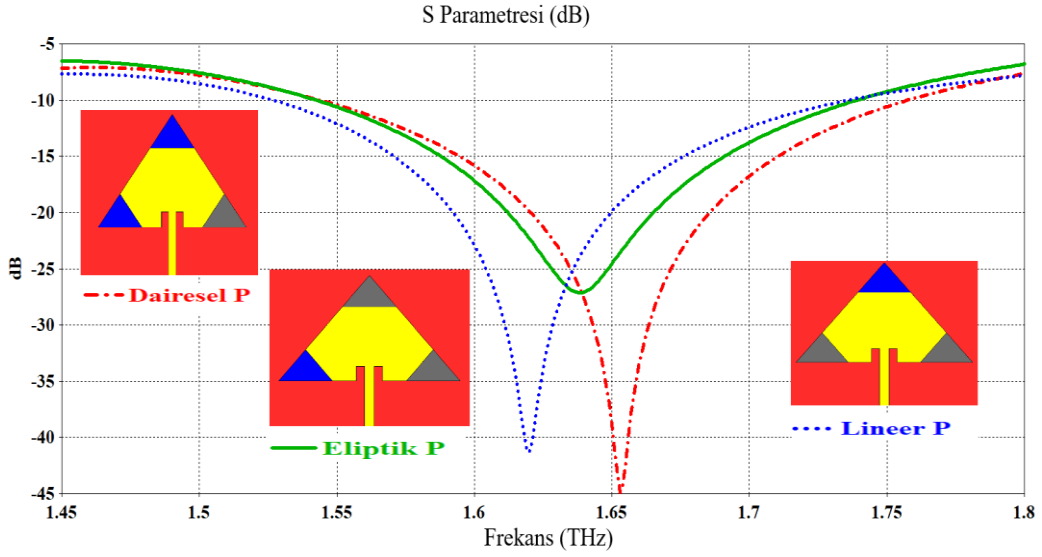
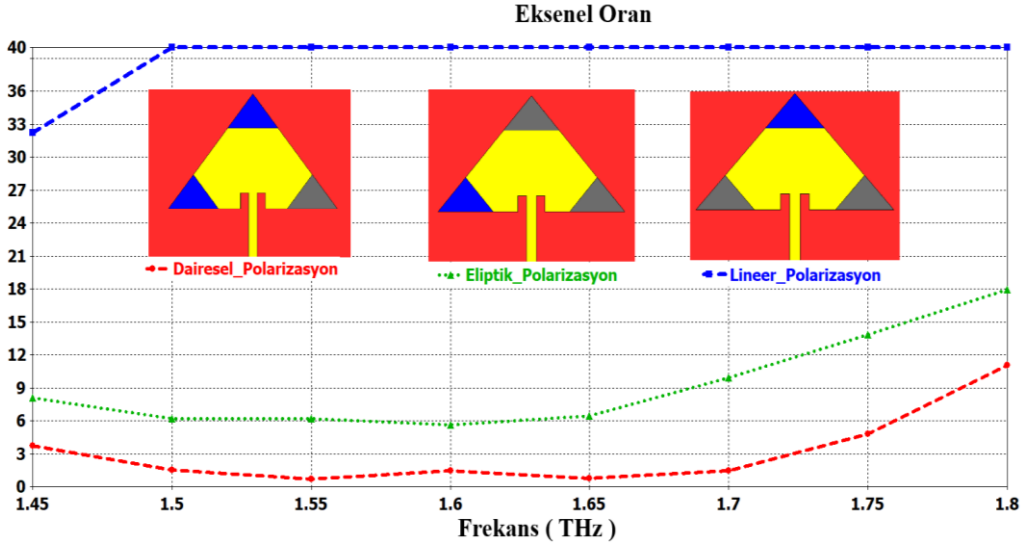
- 1) Yama kenarlarında kesik yapmak
- 2) Yamanın köşegen köşelerine ek bölümler eklemek

Antenin kenarlarında kesik oluşturulduğunda sadece dairesel polarizasyon tipli anten oluşturulmakta ve bu durumda Polarizasyon değişmediği için yeniden yapılandırılabilir anten olarak tasnif edilememektedir.

Antenin köşelerine ek bölümler ilave ederek farklı polarizasyona sahip antenler tasarlanabilmektedir. Sonuç olarak, tasarlanan anten üzerindeki akım dağılımı değişerek faz farkına sahip elektrik alanlar elde edilmektedir.

Bu çalışmada, üçgen şekilli yama anten üzerine köşegen köşelerine ek bölümler eklenerek polarizasyon değişikliği uygulandı. İlk aşamada Denk.7 ile eşkenar üçgen mikroşerit yamaya ait boyutlar belirlendi. Daha sonra eş kenar üçgen uzunluğunun yaklaşık üçte bir değeri kadar büyüklüklerde köşegenler üzerine yeni eşkenar üçgenler eklendi (G1, G2,G3). G1, G2,G3 parçaları üzerine farklı grafen  $\mu_c$  değerleri uygulanarak anahtarlama yöntemi ile 3 farklı polarizasyonu sağlayacak konfigürasyonlar (eliptik, dairesel ve lineer) belirlendi. Grafen yama anten bölümlerinin her biri birbirinden bağımsız bir DC gerilimine sahip olabilmesi için her bir kenar ile antenin orta kısmı (G0) arasında küçük boşluklar bırakılmıştır. Bu kısa mesafe, antenin farklı bölümlerinin DC bias gerilim bağımsızlığını sağlarken, anten yüzeyindeki nihai akım dağılımını etkilememektedir. Sağ üçgen (G3), sol üçgen (G2) ve üst üçgen (G1) ile ana parça (G0) arasına bırakılan boşluk mesafesi  $0.01 \mu\text{m}$ 'dir. Grafen kesitlerinin üzerine potansiyel enerji uygulanarak iletken olması sağlanırken potansiyel enerji uygulanmayarak yalıtkan olması sağlanmaktadır.

Bu şekilde grafen yardımıyla açık (mavi)/kapalı (gri) olacak şekilde anahtarlama sağlanarak elektriksel uzunluk üzerinde değişiklik yapılmaktadır. Tasarlanan antenin grafen katmanlarının polarizasyonu ayarlamak için  $\mu_c$  değerleri Çizelge 2'de gösterilmektedir. Önerilen antenin farklı polarizasyonlardaki konfigürasyon sonuçlarına göre elde edilen yansıma katsayıları, aksenal oranlar (AR), duran dalga oranları (VSWR) ve yönlülük örüntüleri simülasyon sonuçları 3. bölümde yer almaktadır.

Şekil 2. Önerilen Antenin Farklı Anahtarlama için Yansıma Katsayısı ( $S_{11}$ ) Sonuçları

Şekil 3. Önerilen Antenin Farklı Anahtarlama için Eksenel Oran Sonuçları

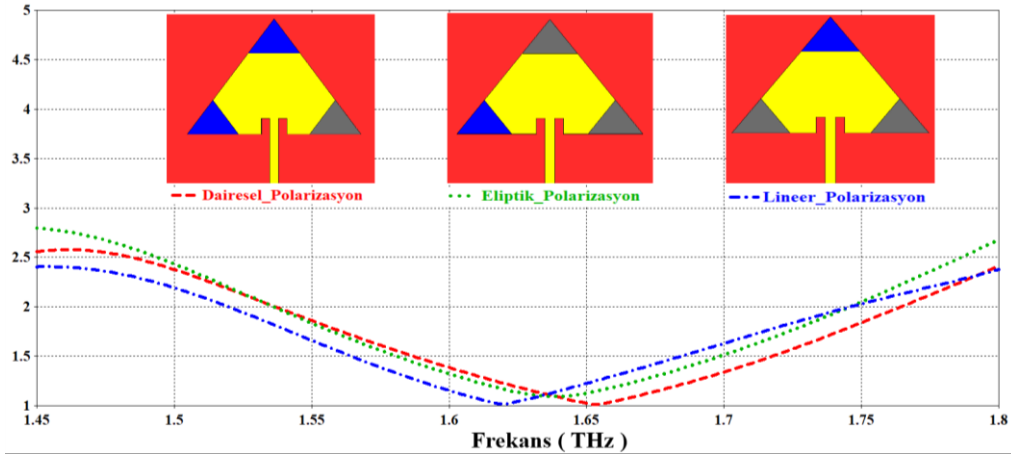
### 3. Bulgular

Grafen yardımıyla yapılan anahtarlama (açık - mavi / kapalı - gri) sayesinde elektriksel uzunluk üzerinde değişiklikler yapılmaktadır. Elektriksel uzunlukta oluşan farklılıklara göre rezonans frekansı, eksenel oran, VSWR gibi parametreler incelenmektedir. Önerilen antenin 1.65 THz çalışma frekansı için eliptik, dairese ve lineer polarizasyon konfigürasyonlarda elde edilen yansıma katsayı sonuçları Şekil 2'de gösterilmektedir. Polarizasyon dönüşümünde en iyi yansıma katsayısı sonucu dairese konfigürasyonu sağlayan antenden elde edilmiştir ve geri dönüş kaybı -45dB'dedir. Lineer ve eliptik polarizasyonda çalışma frekansında minimal kayma olduğu gözlemlenmektedir.

Önerilen antenin farklı anahtarlama ile elde edilen eksenel oran sonuçları Şekil 3'te gösterilmektedir. Farklı

kombinasyonlar ile antenin ışınma konfigürasyonu değiştirilerek üç polarizasyon durumu sağlanmaktadır. Dairesel polarizasyon için üst (G1) ve sol (G2) üçgen grafen kesitlerine potansiyel enerji uygulanması ve sağ (G3) üçgen kesite potansiyel enerji uygulanmamasıyla eksenel oran 1.65 THz çalışma frekansında 3 dB değerinin altına düşürülmüştür. Benzer şekilde sol (G2) üçgen grafen kesitine potansiyel enerji uygulanırken üst (G1) ve sağ (G3) üçgen grafen kesitlerine potansiyel enerji uygulanmayarak eliptik polarizasyon için eksenel oran değeri 3 dB-10 dB aralığına çıkarılmıştır. Son olarak sağ (G3) ve sol (G2) üçgen grafen kesitlerine potansiyel enerji uygulanmayarak ve üst (G1) üçgen grafen kesitine potansiyel enerji uygulayarak yama antenin eksenel oranı 40 dB olarak elde edilmesi ile lineer polarizasyon sağlamıştır.

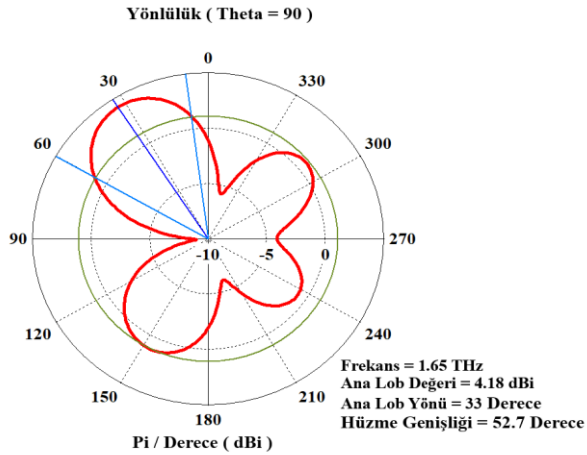
## Gerilim Duran Dalga Oranı ( VSWR )



Şekil 4. Önerilen Antenin Farklı Anahtarlama için VSWR Sonuçları

VSWR değeri empedans uyumunun sağlanabilmesi için 1-2 değer aralığında olması beklenir. Şekil 4'te görüldüğü üzere üç polarizasyon durumunda da 1.65 THz çalışma frekansında 1.5 değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 5'te önerilen anten için dairesel polarizasyonun elde edildiği konfigürasyonda 1.65 THz'deki yönlülük örüntüsü verilmiştir. Ana lob değeri 4.18 dBi ve hüzmeye genişliği 52.7 derecede yönlü yayılım yapmaktadır.

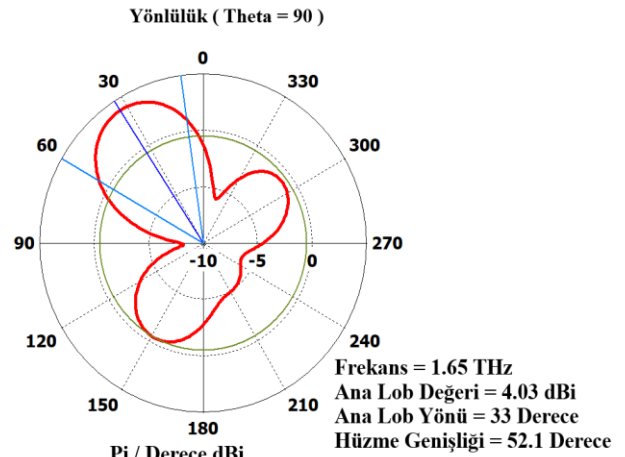


Şekil 5. f=1.65 THz'de Dairesel Polarize Anten Konfigürasyonu için Yönlülük

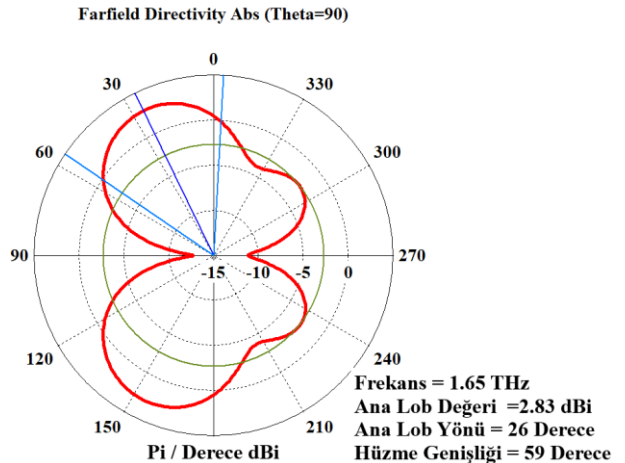
Şekil 6'da önerilen anten için eliptik polarizasyonun elde edildiği konfigürasyonda 1.65 THz'deki yönlülük örüntüsü verilmiştir. Anahtarlama ile polarizasyon değişikliği sağlanırken, ana lob değeri ve hüzmeye genişliğinde azalma meydana gelmiştir. Yönlü bir örüntü modeli sergilemesinin yanı sıra geri ve yan lob seviyelerinde azalma meydana gelmiştir.

Şekil 7'de önerilen anten için lineer polarizasyonun elde edildiği konfigürasyonda 1.65 THz'deki yönlülük örüntüsü verilmiştir. Ana lob değeri 2.83dBi seviyesine düşerken hüzmeye genişliğinde artış söz konusu olmuştur. Yönlülük

örüntüsü tipik dipol anten modeline benzemektedir. Şekil 7'de önerilen anten için lineer polarizasyonun elde edildiği konfigürasyonda 1.65 THz'deki yönlülük örüntüsü verilmiştir. Ana lob değeri 2.83dBi seviyesine düşerken hüzmeye genişliğinde artış söz konusu olmuştur. Yönlülük örüntüsü tipik dipol anten modeline benzemektedir.



Şekil 6. f=1.65 THz'de Eliptik Polarize Anten Konfigürasyonu için Yönlülük



Şekil 7. f=1.65 THz'de Lineer Polarize Anten Konfigürasyonu için Yönlülük

**Çizelge 2.** Grafen katmanlarının durumu için 1.65 THz rezonans frekansındaki anten değerleri

Anahtarlama Durumu		Kimyasal Potansiyel Değerleri (eV)	Polarizasyon	Eksenel Oran (dB)	VSWR	Bant Genişliği (GHz)
Açık	Kapalı					
G0,G2	G1,G3	$G0 = 0,605$ $G2 = 0,70$	Eliptik	6,50	1,12	197,41
G0,G1	G2,G3	$G0 = 0,605$ $G1 = 1,00$	Lineer	40	1,22	209,27
G0,G1,G2	G3	$G0 = 0,605$ $G1 = 1,00$ $G2 = 0,70$	Dairesel	1,23	1,02	215,68

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu makalede, grafen tabanlı polarizasyonu yeniden yapılandırılabilir mikroşerit anten tasarımı ve performans parametrelerinin ayrıntılı incelemesi sunulmuştur. Önerilen anten, THz bandında veri trafiği, veri iletişim ihtiyacının sürekli artması sebepleriyle haberleşmede farklı polarizasyon ihtiyacının sağlanabilmesi için analiz edilmiştir. Temel üçgen yama üzerine eklenen üç farklı grafen tabakası üzerinde anahtarlama yapılarak antenin farklı konfigürasyonları için elektriksel uzunluk değişikliği sağlanmıştır. Anahtarlama için grafenin ayarlanabilir iletkenlik özelliği kullanılmıştır. İlk incelemede G0,G1 kısımlarının açık konumda G2,G3 kısımlarının kapalı konumda olması durumunda eksenel oranı değeri 40 dB olarak elde edilmiş ve 1.65 THz merkez frekansı etrafında lineer polarizasyon sağlanmıştır. İkinci incelemede G0,G2 kısımları açık konuma, G1,G3 kısımları kapalı konuma alınmıştır. Bu durumda eksenel oran 6.5 dB olarak edilmiş ve eliptik polarizasyon özelliği sağlamıştır. Finalde G0,G1 ve G2 kısımları açık konuma, G3 kısmı kapalı konuma alınarak 1.23 dB eksenel oran elde edilerek dairesel polarizasyon elde edilmiştir. Toplam da üç farklı anahtarlama sayesinde aynı anten üzerinde farklı polarizasyonlar sağlanabilmiştir. Tek anten üzerinde elde edilen polarizasyon çeşitliliği sayesinde THz bandında veri trafiği, veri iletişim ihtiyacının karşılanmasında önemli bir aday haline gelmektedir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar-1: Kaynaklar, Araştırma, Metodoloji, Deney tasarımı, Deneyleme, Yazma, Biçimsel analiz – Görselleştirme,  
Yazar-2: Proje Yöneticisi, Doğrulama

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Aliqab, K., Alsharari, M., Sorathiya, V., Armghan, A., 2023. A Numerical Investigation of Graphene-Based Hilbert-Shaped Multi-Band MIMO Antenna for the Terahertz Spectrum Applications. *Sensors*, **23**, 37-56. <https://doi.org/10.3390/s23010037>
- Dash, S. ve Patnaik, A., 2020. Behavior of graphene based planar antenna at microwave and terahertz frequency. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, **40**, 100800 <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100800>
- Das, P. ve Varshney, G., 2021. Analysis of tunable THz antennas integrated with polarization insensitive frequency selective surfaces. *Optical and Quantum Electronics*, **53**, 645-666. <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03320-0>
- Dudla, P., Kolli, V.R, Varre, V.P, Manepalli, V.R ve Pulikonda, B.C., 2022. Performance prediction of graphene-based patch antenna using different ground plane dimensions. *Materialstoday: Proceedings* **50**, 2392-2397. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.255>
- Geyikoglu, M. D., Polat h. K., Çavusoglu, B., Ertugrul, M. Abbasian, K., 2022. Designing Graphene- Based Antenna for Terahertz Wave Ablation (TWA) System. *Erzincan Üniversitesi Erzincan University Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. **15(2)**, 507-514. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.1014513>
- Gupta, R., Varshney, G. ve Yaduvanshi, R.S., 2021. Tunable terahertz circularly polarized dielectric resonator antenna. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **239**, 166800. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166800>
- Jabbarzadeh, F., Heydari, M., & Habibzadeh-Sharif, A., 2019. A comparative analysis of the accuracy of Kubo formulations for graphene plasmonics. *Materials Research Express*, **6**, 086209. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1e02>
- Khan, A.K., Shaem, T.A. ve Alim, M.A., 2020. Graphene patch antennas with different substrate shapes and

- materials. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, **202**, 163700  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163700>
- Kiani, N., Hamedani, F.T. ve Rezaei P., Chashmi, M.J. Danaie,M., 2020. Polarization Controlling Approach In Reconfigurable Microstrip Graphene-Based Antenna. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, **203**, 163942.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163942>
- Kiani, N., Hamedani, F.T. ve Rezaei,P., 2021. Polarization Controlling Method In Reconfigurable Graphene Based Patch Four Leaf Clover Shaped Antenna. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, **231**, 166454.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166454>
- Mabrouk, A. M., Seliem, A. G., Donkol, A. A., 2022. Reconfigurable graphene-based metamaterial polarization converter for terahertz applications. *Optical and Quantum Electronics*, **54**, 769-782.  
<https://doi.org/10.1007/s11082-022-04163-z>
- Madhan, M. G., Shalini, M., 2021. A compact antenna structure for circular polarized terahertz radiation. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **231**, 166393.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166393>
- Naghdehforushha,S.A. ve Moradi,G., 2019. An improved method to null-fill H-plane radiation pattern of graphene patch THz antenna utilizing branch feeding microstrip line. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **181**, 21-27.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.155>
- Nakar, P.S., 2004. Design of a compact microstrip patch antenna for use in wireless cellular devices. Yüksek Lisans Tezi, Florida State University, Florida, 74
- Nissiyah, J. G., Madha, M.G., 2021. Graphene based microstrip antenna for triple and quad band operation at terahertz frequencies. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **231**, 166360.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166360>
- Upender, P. ve Amarjit Kumar, A., 2021. Quad-Band Circularly Polarized Tunable Graphene Based Dielectric Resonator Antenna for Terahertz Applications. *Silicon*, **14**, 5513-5526.  
<https://doi.org/10.1007/s12633-021-01336-5>
- Xu, G ve Skorobogatiy,M., 2022. Wired THz Communications. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **43**, 728-778.  
<https://doi.org/10.1007/s10762-022-00879-x>
- Yaghobi,M., Rezaei,P., ve Fakharian, M.M., 2022. Graphene-based flat microstrip patch antenna with circular polarization controllability. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, **261**, 169159.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169159>

## The Effects of Heat-Moisture Modified Tapioca Starch on Dough Rheology and Bread Quality

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 09.07.2024

Kabul/Accepted: 20.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Isı-Nem Uygulamasıyla Modifiye Edilmiş Tapyoka Nişastasının Hamur Reolojisi ve Ekmek Kalitesi Üzerine Etkileri

Hümevra ÇETİN BABAĞLU\* 

Selçuk University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Konya, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Abstract

In this study, the effects of substituting wheat flour with 5% and 10% tapioca starch (TS) and heat-moisture modified tapioca starch (MTS) on dough rheology and bread quality were investigated. The addition of MTS increased the water absorption of wheat flour ( $p < 0.05$ ). While the use of TS and MTS reduced stability, they increased the degree of softening ( $p < 0.05$ ). The highest stability (13.50 min) and the lowest degree of softening (22.00 BU) were found in the control sample ( $p < 0.05$ ). While the addition of TS did not change the maximum resistance value of the flour ( $p > 0.05$ ), the addition of 10% MTS decreased this value ( $p < 0.05$ ). The addition of MTS increased the moisture content of bread samples ( $p < 0.05$ ). No significant difference was determined among the specific volume values of the samples ( $p > 0.05$ ). With the addition of TS,  $L^*$  and  $b^*$  values in bread crusts increased, while the  $a^*$  value decreased ( $p < 0.05$ ). The crust color values of bread samples containing 10% MTS were found to be similar to the control sample ( $p > 0.05$ ). With the addition of TS, the number of pores decreased, and the area increased, resulting in fewer but larger pores ( $p < 0.05$ ). The pore structure and textural properties of bread samples produced with the addition of 5% MTS was found to be similar to the control sample ( $p > 0.05$ ). 5% of MTS can be used as a substitute for wheat flour in bread production.

**Keywords:** Bread; Extensograph; Farinograph; Pore structure; Tapioca starch; Texture

#### 1. Introduction

Bread is an important baked product because of its high consumption. Wheat flour is the main ingredient for bread production. However, due to the factors such as high demand, geographical conditions, climate change, and inadequate functionality, alternative sources are being sought. The quality of bread made from wheat flour cannot be achieved with substitutes that do not contain gluten. Therefore, improving the technological properties of substances that will be substituted for wheat flour is of great importance (Rodriguez-Sandoval *et al.* 2017).

#### Öz

Bu çalışmada, buğday ununun %5 ve %10 oranında tapyoka nişastası (TS) ve ısı-nem uygulamasıyla modifiye edilmiş tapyoka nişastasıyla (MTS) ikamesinin hamur reolojisi ve ekmek kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. MTS ilavesi, buğday ununun su absorpsiyonunu artırmıştır ( $p < 0.05$ ). TS ve MTS kullanımı stabiliteyi azaltırken, yumuşama derecesini artırmıştır ( $p < 0.05$ ). En yüksek stabilite (13.50 dakika) ve en düşük yumuşama derecesi (22.00 BU) kontrol örneğine ait bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). TS ilavesi buğday ununun maksimum direnç değerini değiştirmemiştir ( $p > 0.05$ ), ancak %10 MTS ilavesi bu değeri azaltmıştır ( $p < 0.05$ ). MTS ilavesi ekmek örneklerinin nem içeriğini artırmıştır ( $p < 0.05$ ). Örneklerin spesifik hacim değerleri arasında önemli bir fark belirlenmemiştir ( $p > 0.05$ ). TS ilavesiyle ekmek kabuklarının  $L^*$  ve  $b^*$  değerleri artarken,  $a^*$  değeri azalmıştır ( $p < 0.05$ ). %10 MTS içeren ekmek örneklerinin kabuk renk değerleri kontrol örneği ile benzer bulunmuştur ( $p > 0.05$ ). TS ilavesiyle gözenek sayısı azalırken toplam gözenek alanı artmıştır, dolayısıyla daha az sayıda ve daha büyük gözenekler oluşmuştur ( $p < 0.05$ ). %5 MTS ilavesiyle üretilen ekmek örneklerinin gözenek yapısı ve tekstürel özellikleri kontrol örneğiyle benzer bulunmuştur ( $p > 0.05$ ). Buğday ununa %5 MTS ikame edilerek ekmek üretiminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Ekmek; Ekstensograf; Farinograf; Gözenek yapısı; Tapyoka nişastası; Tekstür

Cassava is a plant that has low nutritional requirements and is also drought resistant (Milde *et al.* 2012). Therefore, it is a good alternative to carbohydrate sources that require specific soil and climate conditions. Kızıl-Aydemir *et al.* (2019) reported that the cassava plant is an important energy crop that can be cultivated in arid and infertile lands in Türkiye. While cassava refers to the root of the plant, tapioca is used to describe the starch and other processed products obtained from this plant (Hsieh *et al.* 2019). Tapioca starch can be derived from cassava root and has appealing properties for food formulations (Kaveh *et al.* 2020). The isolation of starch from cassava

tubers is relatively easier than from other starchy plants due to its low protein, fat, and fiber content (Javadian *et al.* 2021). Tapioca starch is hypoallergenic and contains high molecular weight amylose. It can develop a less firm gel due to its lower amylose content, and it has a lower gelatinization temperature compared to many other starches (Kaveh *et al.* 2020). Tapioca starch is low-priced, has high viscosity, a mild flavor, and a clear paste appearance (Javadian *et al.* 2021). Tapioca starch is particularly a good alternative for products where wheat flour is imported and some studies showed its substitution for wheat flour. However, the use of tapioca starch in bread production has disadvantages due to the absence of gluten, such as increase in hardness, decrease in specific volume, dense texture and heterogeneous pore structure (Prameswari *et al.* 2018).

The modification can improve the technological properties of starch such as; the advanced cooking characteristics, improved texture, increase in freeze-thaw stability and delay of staling (Miyazaki *et al.* 2008). Additionally, through modification, the properties of starch such as solubility, microstructure, adhesion, gel clarity, film-forming ability, gel transparency, gel tendency, and syneresis can also be altered and improved (Javadian *et al.* 2021).

The physical, chemical, or enzymatic treatments can be used for modification of starch, thus the molecular organization of starch can change or be rearranged, polymers can be degraded, or incorporation of chemical groups can be allowed via modification (Dariva *et al.* 2021). Among these methods, the physical modification method is widely used because it is not a chemical process, it is an environmentally friendly method, and it does not result in the formation of harmful by-products. Physical modification can be applied through thermal and non-thermal methods. The hydrothermal modification method is a simple, easy, safe, low-cost, and green physical modification method. In this method, starch is heated above the gelatinization temperature at limited moisture content (10-35%). The process can be applied for 15 minutes to 16 hours (Marta *et al.* 2022).

The method performed at high humidity and below the gelatinization temperature but above the glass transition temperature is a modification that can improve the physicochemical properties of starch without altering its granular structure. This process can modify the starch's molecular weight (amylose/amylopectin ratio), microscopic crystalline structure, physicochemical properties, and in vitro digestibility (Yalçın *et al.* 2020). Modified starches can be incorporated into bread

formulations by substituting wheat flour for various purposes, such as improving product quality and delaying staling (Rodriguez-Sandoval *et al.* 2017).

In this study, the potential use of modified tapioca starch which has been modified using a hydrothermal method in bread production has been investigated. Wheat flour was substituted with both tapioca starch and modified tapioca starch to investigate the rheological properties of the flour. Additionally, the aim of this study was to determine the effect of modified tapioca starch on the quality characteristics of bread.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1 Materials**

Tapioca starch (TS), wheat flour (WF), salt, sugar and yeast were purchased from commercial companies in Konya, Türkiye.

### **2.2 Modification of tapioca starch by heat-moisture treatment**

The modified tapioca starch (MTS) was prepared using the method of Marta *et al.* (2022). The moisture content of TS was adjusted to 30%, and then the starch was kept into an air-tight container at 4°C for 24 h. The starch taken out of the refrigerator was kept in an oven at 100°C for 16 hours. Afterward, it was dried under 10% moisture content at 50°C for 24 hours, ground, and sieved through a 150-micron sieve. The heat-moisture treated TS was obtained and kept at room temperature until further use.

### **2.3 Bread production**

Bread production was carried out according to AACC (1999) and Saka *et al.* (2021). WF was substituted with TS or MTS at different ratios (0, 5 and 10%). To make dough, 1% sugar, 1.5% salt, and 3% yeast were added to the flour, and water was added depending on the amount determined in the farinograph. The mixture was kneaded for 10 minutes in a kitchen-type dough kneader (KitchenAid, 5KSM45, USA) at a slow speed. The kneaded dough was allowed to rest at room temperature for 30 min. Subsequently, 70 grams of dough were hand-shaped into rounds and proofed at 30°C and 80% relative humidity for 30 min. After fermentation, the dough samples were baked at 250°C for 10 minutes in an electrical oven (Model HN678G4S6, Siemens, Munich, Germany). The breads samples are shown in Figure 1. The control bread was produced with 100% WF. Bread variants containing 5% TS, 10% TS, 5% MTS and 10% MTS were referred as 5TS, 10TS, 5MTS and 10MTS, respectively.

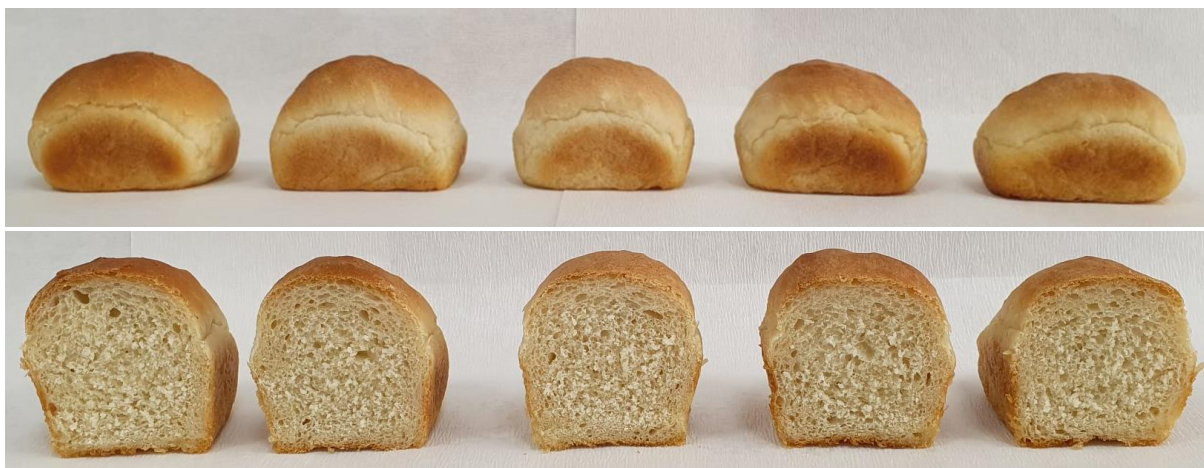


Figure 1. The bread samples (from left to right, control, 5TS, 10TS, 5MTS, 10MTS bread samples)

#### 2.4 Rheological analyses

The rheological characteristics of flour and starch mixes were assessed using the farinograph (Brabender GmbH & Co KG, Germany) according to Approved Method 54-21, and the extensograph (Brabender GmbH & Co KG, Germany) according to Approved Method 54-10 (AACC 2010). Only the values at 135 min among the extensograph parameters were discussed.

#### 2.5 Determination of moisture content and specific volume

The moisture content and specific volume values of bread samples were determined using the methods outlined in AACC Standard Method No: 44-01.01 and AACC Standard Method No: 10-05.01, respectively (AACC, 2010).

#### 2.6 Color measurement

The  $L^*$ ,  $a^*$ , and  $b^*$  color parameters of both the crumb and crust of bread samples were measured using a Minolta CR300 (Minolta Inc., Tokyo, Japan).

#### 2.7 Crumb pore count and total pore area measurement

The crumb pore count and total pore area of bread samples were measured using ImageJ software according to the method described by our previous study (Çetin-Babaoğlu *et al.* 2023). A flatbed scanner (HP LaserJet M1120 MFP, USA) was used to scan the bread slices. First, the unit of length was converted from pixels to cm. The image, converted to grayscale format, was masked using thresholding and transformed into a binary image. Finally, data were obtained through particle analysis.

#### 2.8 Texture profile analysis

The texture parameters (hardness, springiness, cohesiveness, chewiness) of bread samples was analysed using by a texture analyser (TA-TX2i, Stable Micro System, Surrey, UK) according to the method described by Zhou *et al.* (2021). A 2-cm thick slice was taken from the centre of

the samples with a bread knife. A 30-mm diameter cylindrical probe was used. The compression rate, the test speed, the pre-test speed and the post-test speed were 40%, 1 mm/s, 1.7 mm/s and 1 mm/s, respectively.

#### 2.9 Statistical analysis

The experiments were replicated twice. All data, presented as the mean of at least three measurements, were statistically analyzed using Minitab 16 software (Minitab Inc., USA) through one-way analysis of variance (ANOVA). Significant differences among group means were determined using Tukey's test ( $p < 0.05$ )

### 3. Results and Discussions

#### 3.1 Rheological properties of flour blends

The rheological behaviors of all flour blends during the farinograph and extensograph tests are provided in Table 1. Additionally, the extensograph graphs at 45, 90, and 135 minutes are illustrated in Figure 2. Although the water absorption of wheat flour did not change with the addition of TS ( $p > 0.05$ ), the addition of MTS increased water absorption ( $p < 0.05$ ). The highest water absorption value belonged to the sample containing 10% MTS ( $p < 0.05$ ). The sample with the shortest development time was the one containing 10% TS ( $p < 0.05$ ). The development time of other samples was found to be similar to the control sample ( $p > 0.05$ ). While the addition of TS and MTS reduced the stability value of wheat flour, it increased the degree of softening ( $p < 0.05$ ). Upon examination of the extensograph results, no significant disparity was observed among the energy, resistance to extension, and extensibility values of flour blends ( $p > 0.05$ ). However, the addition of 10% TS and 10% MTS notably diminished the maximum resistance value of wheat flour ( $p < 0.05$ ). The sample containing 10% MTS exhibited the lowest maximum resistance value ( $p < 0.05$ ).



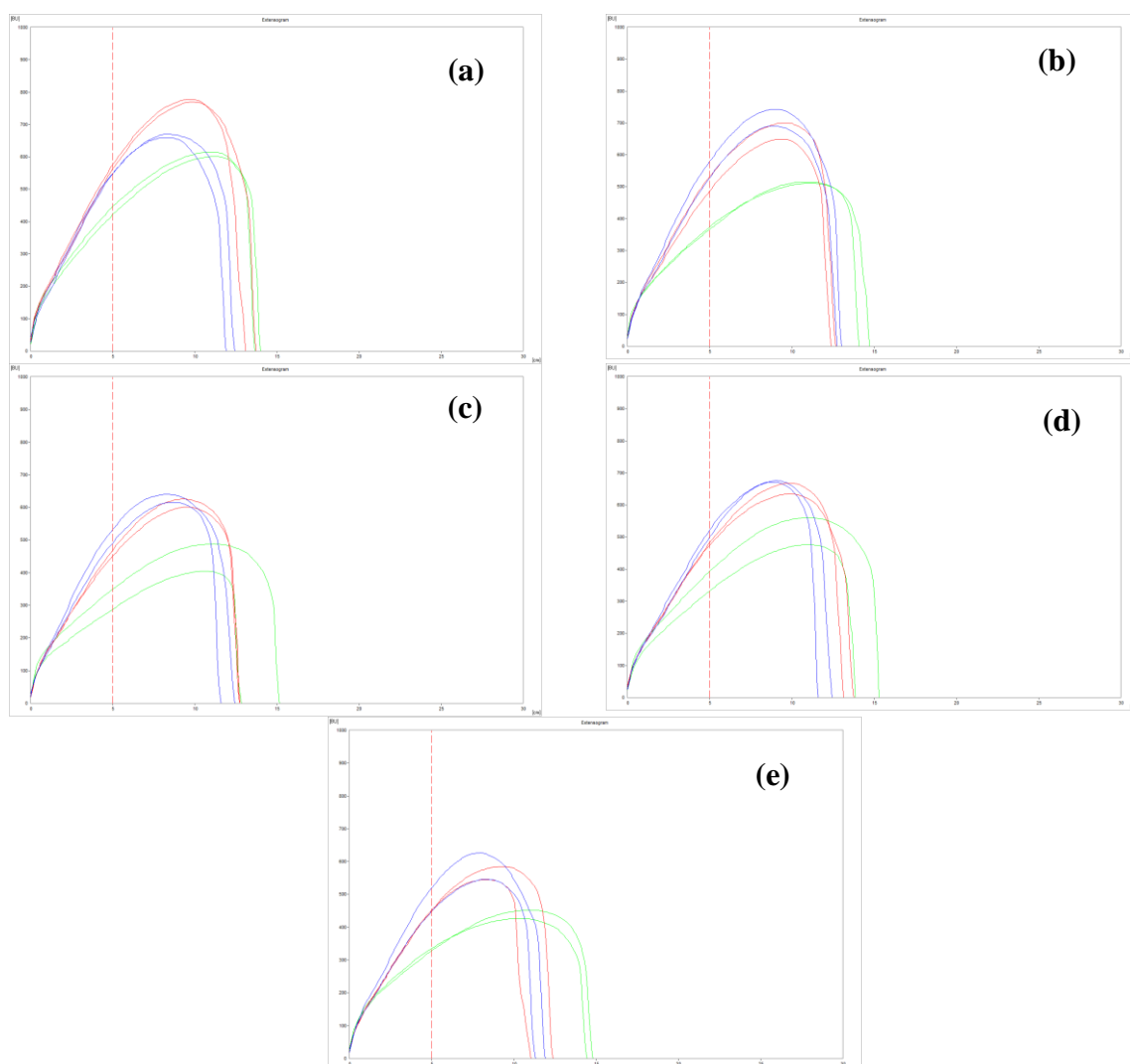
**Table 1.** The farinogram and extensogram (at 135 min proofing time) characteristics of wheat flour and mixtures containing wheat flour and tapioca starch or modified tapioca starch in various proportions (mean ± std error)

Flour mixture	Water Absorption (%)	Development Time (dk)	Stability (dk)	Degree of Softening (BU)
WF	59.90 ± 0.10 <sup>c</sup>	2.30 ± 0.00 <sup>a</sup>	13.50 ± 0.95 <sup>a</sup>	22.00 ± 2.01 <sup>b</sup>
95WF:5TS	59.80 ± 0.00 <sup>c</sup>	1.80 ± 0.10 <sup>ab</sup>	2.40 ± 0.20 <sup>b</sup>	54.00 ± 4.01 <sup>a</sup>
90WF:10TS	60.00 ± 0.20 <sup>c</sup>	1.50 ± 0.00 <sup>b</sup>	2.00 ± 0.10 <sup>b</sup>	57.00 ± 1.00 <sup>a</sup>
95WF:5MTS	62.80 ± 0.05 <sup>b</sup>	2.30 ± 0.18 <sup>a</sup>	2.60 ± 0.20 <sup>b</sup>	51.80 ± 2.26 <sup>a</sup>
90WF:10MTS	64.80 ± 0.10 <sup>a</sup>	1.90 ± 0.00 <sup>ab</sup>	2.20 ± 0.05 <sup>b</sup>	53.80 ± 2.76 <sup>a</sup>

Flour mixture	Energy (A) (cm <sup>2</sup> )	Resistance to Extension (R50) (BU)	Extensibility (E) (mm)	Maximum Resistance (Rm) (BU)
WF	104.00 ± 4.01 <sup>a</sup>	552.00 ± 30.41 <sup>a</sup>	122.00 ± 10.53 <sup>a</sup>	665.00 ± 31.59 <sup>ab</sup>
95WF:5TS	116.00 ± 7.02 <sup>a</sup>	557.00 ± 13.04 <sup>a</sup>	129.00 ± 8.02 <sup>a</sup>	716.00 ± 14.04 <sup>a</sup>
90WF:10TS	96.00 ± 9.03 <sup>a</sup>	514.00 ± 14.04 <sup>a</sup>	120.00 ± 4.01 <sup>a</sup>	628.00 ± 7.02 <sup>bc</sup>
95WF:5MTS	100.00 ± 8.02 <sup>a</sup>	514.00 ± 20.06 <sup>a</sup>	120.00 ± 9.03 <sup>a</sup>	674.00 ± 19.06 <sup>ab</sup>
90WF:10MTS	86.00 ± 8.53 <sup>a</sup>	488.00 ± 22.07 <sup>a</sup>	116.00 ± 5.01 <sup>a</sup>	586.00 ± 24.07 <sup>c</sup>

Superscript letters in the same column means statistical significance (p<0.05). WF: 100% wheat flour; 95WF:5TS: 95% wheat flour + 5% tapioca starch; 90WF:10TS: 90% wheat flour + 10% tapioca starch; 95WF:5MTS: 95% wheat flour + 5% modified tapioca starch; 90WF:10MTS: 90% wheat flour + 10% modified tapioca starch.



**Figure 2.** The extensogram characteristics of flour mixtures at 45 (green line), 90 (red line), 135 (blue line) min (The graphics are belonged to a) WF, b) WF with 5% TS, c) WF with 10% TS, d) WF with 5% MTS e) WF with 10% MTS)

The rheological characteristics of flour are mostly dependent on protein content and quality. The reduction in gluten content can lead to rapid development and hydration. Thus the development time and stability decrease, while the degree of softening increases (Mohebbi *et al.* 2018). Additionally, as energy, resistance to extension, and maximum resistance values decrease,

extensibility value increases (Çetin-Babaoğlu *et al.* 2022). The rheological values obtained from this study could be resulted from dilution of gluten with the addition of TS or MTS. However, the addition of MTS positively influenced the water absorption value of the flour. The modification process causes the disruption of hydrogen bonds between the amorphous and crystalline regions of starch,

leading to the expansion of the amorphous region. As a result, the hydrophilic property of starch increases. Additionally, the starch granule surface becomes more porous. For these reasons, the water absorption capacity of modified starch is higher than that of native starch. Additionally, the rearrangement of molecules, changes in gel strength, formation of cross-links, and reduction in the degree of double helix as a result of modification in starch may have also influenced the rheological properties. (Marta *et al.* 2022). Miyazaki *et al.* (2008) reported that the substituted samples which tend to shorten development time, show higher amount of water absorption. They stated that this result is relate hydrophilic property of starch. They determined, unlike this study, that the addition of TS and MTS reduced the water absorption of wheat flour. However, the starch

modification method used is crucial on these properties and the heat-moisture treatment method used in this study increased the water absorption value of TS.

### 3.2 Moisture contents and specific volumes of bread samples

The moisture content and specific volume values of bread samples are shown in Table 2. The addition of 10% MTS increased the moisture content of the bread sample ( $p < 0.05$ ). However, the moisture contents of the other bread samples were found to be similar to the control group ( $p > 0.05$ ). The addition of TS and MTS did not cause a significant change in specific volume of the bread samples ( $p > 0.05$ ).

**Table 2.** The physical characteristics of bread samples

Analyses	Control	5TS	10TS	5MTS	10MTS	
Moisture content (%)	41.44 ± 0.30 <sup>b</sup>	40.84 ± 0.09 <sup>b</sup>	41.30 ± 0.12 <sup>b</sup>	41.84 ± 0.42 <sup>ab</sup>	43.03 ± 0.12 <sup>a</sup>	
Specific volume (ml/g)	2.85 ± 0.05 <sup>a</sup>	2.79 ± 0.04 <sup>a</sup>	2.79 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.82 ± 0.00 <sup>a</sup>	2.71 ± 0.04 <sup>a</sup>	
CRUST	<i>L</i> *	61.00 ± 0.31 <sup>c</sup>	65.74 ± 0.20 <sup>ab</sup>	68.92 ± 1.18 <sup>a</sup>	65.20 ± 0.36 <sup>b</sup>	63.52 ± 0.18 <sup>bc</sup>
	<i>a</i> *	13.09 ± 0.34 <sup>a</sup>	11.09 ± 0.52 <sup>ab</sup>	9.65 ± 0.36 <sup>b</sup>	11.51 ± 0.39 <sup>ab</sup>	12.30 ± 0.20 <sup>a</sup>
	<i>b</i> *	32.67 ± 0.12 <sup>c</sup>	34.34 ± 0.45 <sup>ab</sup>	35.34 ± 0.24 <sup>a</sup>	34.19 ± 0.07 <sup>ab</sup>	33.00 ± 0.12 <sup>bc</sup>
	$\Delta E$	-	5.43 ± 0.50 <sup>ab</sup>	9.04 ± 0.24 <sup>a</sup>	4.77 ± 0.21 <sup>b</sup>	2.67 ± 0.12 <sup>b</sup>
CRUMB	<i>L</i> *	76.19 ± 0.95 <sup>b</sup>	77.55 ± 0.35 <sup>ab</sup>	79.84 ± 0.62 <sup>a</sup>	77.42 ± 0.04 <sup>ab</sup>	78.61 ± 0.20 <sup>ab</sup>
	<i>a</i> *	-2.14 ± 0.09 <sup>a</sup>	-2.14 ± 0.04 <sup>a</sup>	-2.30 ± 0.04 <sup>a</sup>	-2.24 ± 0.05 <sup>a</sup>	-2.25 ± 0.02 <sup>a</sup>
	<i>b</i> *	21.11 ± 0.28 <sup>a</sup>	21.45 ± 0.12 <sup>a</sup>	21.21 ± 0.72 <sup>a</sup>	21.57 ± 0.17 <sup>a</sup>	21.17 ± 0.01 <sup>a</sup>
	$\Delta E$	-	1.42 ± 0.31 <sup>b</sup>	3.73 ± 0.63 <sup>a</sup>	1.32 ± 0.09 <sup>b</sup>	2.42 ± 0.19 <sup>ab</sup>
Pore count/cm <sup>2</sup>	18.38 ± 0.38 <sup>a</sup>	14.13 ± 0.38 <sup>bc</sup>	12.63 ± 0.88 <sup>c</sup>	16.50 ± 0.50 <sup>ab</sup>	14.50 ± 0.75 <sup>bc</sup>	
Total pore area/cm <sup>2</sup>	0.47 ± 0.03 <sup>b</sup>	0.57 ± 0.00 <sup>ab</sup>	0.57 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.48 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.52 ± 0.03 <sup>ab</sup>	

Superscript letters in the same line means statistical significance ( $p < 0.05$ ). Mean ± std error ( $p < 0.05$ ).

Control: 100% wheat flour; 5TS: 5% tapioca starch + 95% wheat flour; 10TS: 10% tapioca starch + 90% wheat flour; 5MTS: 5% modified tapioca starch + 95% wheat flour; 10MTS: 10% modified tapioca starch + 90% wheat flour.

According to the farinograph results, since the addition of MTS increased the water absorption of the flour, it is expected that the moisture content of the bread samples containing MTS were high. Tapioca starch contains high levels of amylopectin (75-80%), which gives it a high swelling capacity (Hsieh *et al.* 201, Kaveh *et al.* 2020). This property can be further enhanced through modification methods. Manchun *et al.* (2012) reported that the swelling power of tapioca starch increased after modification with heat and ultrasound treatment. Furthermore, the water absorption capacity and solubility of starch granules are factors affecting swelling capacity and there is a positive relationship between them (Manchun *et al.* 2012). The increase in water absorption and swelling power can enhance the bread volume. With sufficient kneading, gluten can absorb an adequate amount of water and form a strong gluten matrix. The water and gas retained by the gluten matrix allow the dough to expand. Specific volume is inversely proportional to the weight of the bread and directly proportional to the bread volume. Excess water retained

by the dough can increase the specific volume (Kaveh *et al.* 2020). However, the amount and strength of gluten are important here. Adding a different substance to the flour can reduce the gluten concentration, leading to insufficient structure to retain the gas formed, and thus, a decrease in volume (Çetin-Babaoğlu *et al.* 2021). Despite not containing gluten, tapioca starch did not lead to a significant change in the specific volume values of bread samples in this study when substituted for wheat flour, both in its unprocessed form and after being modified by heat-moisture treatment. This is due to the complex mucoadhesive properties of tapioca starch, such as gelatinization and adhesiveness (Kaveh *et al.* 2020). In this study, the results showed that modification could enhance the technological properties of tapioca starch since it has the potential to enhance the dough's viscoelastic properties, allowing it to effectively capture and hold carbon dioxide gas bubbles generated during fermentation. It can provide cohesiveness, viscosity, and retain air bubbles in dough, in this way (Pongjaruvat *et al.* 2014).

### 3.3 Color values of bread samples

The color values of bread samples are given in Table 2. The addition of unprocessed or modified tapioca starch to bread increased the crust's brightness ( $L^*$ ) value ( $p < 0.05$ ). The lowest  $L^*$  value (61.00) was found in the control sample ( $p < 0.05$ ). The  $L^*$  value of the 10MTS sample's crust was similar to that of the control sample ( $p > 0.05$ ). The heat-moisture modification applied to the tapioca starch resulted in a decrease in the  $L^*$  value ( $p < 0.05$ ). In the 10TS crust sample, the brightness increased along with a decrease in the redness ( $a^*$ ) value and an increase in the yellowness ( $b^*$ ) value ( $p < 0.05$ ). The lowest  $a^*$  value (9.65) belonged to the 10TS crust ( $p < 0.05$ ). The  $a^*$  values of the crust in the other samples were found to be similar to that of the control sample ( $p > 0.05$ ). The addition of unprocessed or modified tapioca starch to the bread increased the yellowness value of the crust samples ( $p < 0.05$ ). For all color parameters of the crust, the values for 10MTS were found to be similar to those of the control sample, with the differences being statistically insignificant ( $p > 0.05$ ). Looking at the crumb color values, the brightness value of the bread sample containing 10% TS (79.84) was the highest ( $p < 0.05$ ), while the  $L^*$  values of the other samples were similar to that of the control sample ( $p > 0.05$ ). The redness and yellowness values of the crumbs did not change significantly with the addition of unprocessed or modified tapioca starch ( $p > 0.05$ ). Looking at the  $\Delta E$  values, it is observed that the bread sample containing 10% TS exhibited the greatest color change compared to the control sample, both in the crust and crumb ( $p < 0.05$ ). The color change in the other samples was found to be similar to each other ( $p > 0.05$ ).

The color of bread is a key attribute, along with its texture and aroma, that significantly influences consumer preferences. This characteristic is influenced by various factors including the moisture content, pH level, reducing sugar concentration, and amino acid composition of the dough. Additionally, baking conditions such as temperature, relative humidity, and the method of heating also play a crucial role (Kim *et al.* 2015). Kim *et al.* (2015) reported that in their study of gluten-free bread produced by substituting rice flour with varying proportions of tapioca starch, the crust  $L^*$  value of the control sample was 66.29. However, in samples containing tapioca starch, the crust  $L^*$  value ranged between 66.66 and 68.38. Furthermore, similar to our results, they found a decrease in the crust's redness value ( $a^*$ ) with the addition of tapioca starch. The yellowness value ( $b^*$ ) of the bread crumb increased with the addition of tapioca starch. The mentioned data supports the findings of our study. Additionally, based on the obtained results, it can be said that the applied heat-moisture modification method has been effective on the color values of tapioca starch. The brightness value of tapioca

starch decreased, while the redness value increased and the yellowness value decreased due to the heat treatment. Thus, similar color values to those of the control sample were obtained.

### 3.4 Crumb pore count and total pore area measurement of bread samples

The crumb pore count and total pore area values of bread samples are given in Table 2. The addition of tapioca starch decreased the number of pores per unit area in the bread samples while increasing the total pore area ( $p < 0.05$ ). This resulted in a bread crumb with larger, more irregular pores. However, modified tapioca starch at a 5% addition rate gave results similar to the control sample ( $p > 0.05$ ). For bread samples containing 10% modified tapioca starch, the number of pores per unit area decreased ( $p < 0.05$ ), while the total pore area was similar to that of the control sample ( $p > 0.05$ ). The bread sample containing 10% tapioca starch had the highest total pore area and the lowest number of pores ( $p < 0.05$ ).

Pores are classified into three categories based on their sizes. Those with areas smaller than 4 mm<sup>2</sup> are categorized as small, those with areas ranging from 4–8 mm<sup>2</sup> are categorized as medium, and those with areas larger than 8 mm<sup>2</sup> are categorized as large pores. Pores smaller than 1 mm<sup>2</sup> are considered artifacts (Polaki *et al.* 2010). During the mixing of dough ingredients, air is trapped in the liquid phase of the dough in the form of small nuclei. Additionally, carbon dioxide formation occurs during fermentation. The subsequent dough processing stages allow for the division of gas cells, increasing their number and improving their size distribution. During baking, the gases expand, causing the gas nuclei to enlarge. Wheat flour dough has the ability to stabilize expanding gas cells due to its unique visco-elastic properties. The starch-gluten matrix is crucial for the stabilization of gas cells. As the baking process continues, the structure stabilizes through starch gelatinization, the formation of retrograded amylose aggregate, and protein denaturation, allowing the gas cells to remain stable (Sroan *et al.* 2009). Adding a gluten-free substance to wheat flour dilutes gluten, resulting in a coarse dough structure. This weakened structure struggles to adequately contain the gas generated during fermentation, leading to an inclination for expanding pores to merge, thereby reducing pore count and forming large, irregular pores (Çetin-Babaoğlu *et al.* 2023). Starch gelatinization plays a crucial role in improving the physical properties of bread in the absence of gluten and in enhancing the dough's gas retention capacity due to starch's ability to form a matrix that can trap gas. Gel-forming starches can stabilize gas cells. In particular, starches such as corn, potato, rice, and tapioca are used for this purpose in gluten-free formulations (Horstmann *et al.* 2017). The modification process also affects starch's

gelatinization, retrogradation properties, reactivity, and molecular arrangement. Consequently, it can influence the resulting starch matrix and gluten-starch interaction, thereby improving the stabilization of gas cells (Miyazaki *et al.* 2008; Dariva *et al.* 2021).

### 3.5 Textural properties of bread samples

The values for the hardness, springiness, cohesiveness, and chewiness parameters from the texture profile analysis of bread samples are given in Table 3. The substitution of tapioca starch and modified tapioca starch did not have a significant effect on the springiness and chewiness values of the bread samples ( $p > 0.05$ ). However, tapioca starch increased the hardness value at

both usage rates and decreased the cohesiveness value when used at a rate of 10% ( $p < 0.05$ ). The hardness and cohesiveness values of the bread samples with modified tapioca starch were found to be similar to those of the control sample ( $p > 0.05$ ). The decrease in gluten concentration in the dough leads to the disruption of the gluten network and results in an inadequate structure to retain the gas formed in the dough (Zhang *et al.* 2022). Consequently, the bread volume is low, and the bread crumb becomes denser and firmer. The pore structure is also a significant factor affecting textural properties. An increase in cohesiveness is an indicator of increased product volume and gas retention capacity (Marta *et al.* 2024).

**Table 3.** Texture profile parameters of bread samples

Bread Sample	Hardness (g)	Springiness	Cohesiveness	Chewiness
Control	3394.87 ± 43.52 <sup>b</sup>	0.97 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.61 ± 0.01 <sup>a</sup>	2030.66 ± 20.96 <sup>a</sup>
5TS	4178.73 ± 35.96 <sup>a</sup>	0.95 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.56 ± 0.01 <sup>ab</sup>	2120.80 ± 38.07 <sup>a</sup>
10TS	4238.72 ± 99.64 <sup>a</sup>	0.94 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.54 ± 0.01 <sup>b</sup>	2252.93 ± 79.88 <sup>a</sup>
5MTS	3676.43 ± 22.06 <sup>ab</sup>	0.96 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.58 ± 0.01 <sup>ab</sup>	2053.22 ± 33.11 <sup>a</sup>
10MTS	3774.35 ± 269.71 <sup>ab</sup>	0.96 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.01 <sup>ab</sup>	2112.52 ± 109.38 <sup>a</sup>

Superscript letters in the same column means statistical significance ( $p < 0.05$ ). Mean ± std error ( $p < 0.05$ ). Control: 100% wheat flour; 5TS: 5% tapioca starch + 95% wheat flour; 10TS: 10% tapioca starch + 90% wheat flour; 5MTS: 5% modified tapioca starch + 95% wheat flour; 10MTS: 10% modified tapioca starch + 90% wheat flour.

Since tapioca starch substitution reduces gluten concentration, it leads to an increase in bread hardness and a decrease in cohesiveness. However, the effects of tapioca starch, whose technological properties were improved through modification, on the textural properties of the bread were found to be statistically insignificant ( $p < 0.05$ ). Therefore, substituting modified tapioca starch wheat flour would be more suitable than native tapioca starch. Rodriguez-Sandoval *et al.* (2017) investigated the textural properties of bread samples produced by substituting wheat flour with modified cassava starch at different levels (5, 7, and 10%). According to their results, the use of modified cassava starch increased the hardness values of the samples. The cohesiveness values of all samples were found to be similar. The use of 10% cassava starch led to an increase in firmness values. They concluded that the use of 5% modified cassava starch was suitable in terms of texture parameters. Of course, the modification method applied is highly decisive for the technological properties of the starch. The study conducted by Wang *et al.* (2024) demonstrates the importance of modification methods on the technological properties of starch. In the mentioned study, it was found that dually modified quinoa starch resulted in bread samples with textural properties similar to the control sample, while starches modified by a single method reduced the hardness of the bread samples. A similar trend was observed in chewiness values. The modification of starch did not cause significant changes in the cohesiveness values of the

bread samples. However, compared to native starch, modified starch reduced the gumminess values of the bread samples. Considering all the obtained results, Wang *et al.* (2024) reported that modified starch contributes to the dough's gas retention capacity by forming a three-dimensional gel structure in the dough, thereby reducing hardness, chewiness, and gumminess values. This situation may be related to the modification process altering the molecular arrangement of the starch, allowing for the formation of a stronger gel. As a result, the amount of water retained in the structure increases. Additionally, modification could lead to an increase in the amylose content, while expanding the amorphous regions, reducing the degree of double helices, and exposing more hydrophilic parts, which contribute to enhanced water absorption (Marta *et al.* 2022).

### 4. Conclusions

Tapioca starch is an ingredient used in bread formulations. However, because it lacks gluten, substituting it for wheat flour can reduce bread quality. It is typically used as an alternative or supplement to hydrocolloids in gluten-free formulations due to its contribution to structure. Its gel-forming ability is particularly important for forming the structure of the product. Enhancing this property and water absorption capacity through various modification methods can improve bread quality, thus in breads made with wheat flour, it may be preferred for its contribution to shelf life or bread texture. This study found that heat-moisture

modification improved some properties of native tapioca starch and concluded that using 5% modified tapioca starch in bread formulations yielded results similar to the control sample. The use of alternative flours and starch derivatives to wheat flour will increase agricultural diversity, and the widespread cultivation of crops with low climate and soil selectivity will contribute to the country's agriculture. Therefore, studies on the use of different materials in the production of bread, which is widely consumed, should be increased, and these literature data should be utilized for making the right choices. The cassava plant, being drought-resistant and having low soil and climate selectivity, has the potential to be cultivated in our country in the future. Therefore, flour and starch derived from this plant may be widely used in bakery products. Increasing production will also reduce the currently high cost. If high yields are achieved, the substitution rate of tapioca starch for wheat flour can be increased without compromising product quality. It would be useful to explore the application of different modification methods for this purpose. Although hydrothermal modification does not significantly increase the usage rate of tapioca starch as expected, the data obtained from this study will contribute to the literature. In future studies, the effects of starches whose properties, such as gel-forming ability, water absorption capacity, and retrogradation characteristics, are modified and improved through different modification methods on both bread quality and shelf life can be investigated.

#### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author- Conceptualization, Methodology / Study design, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review and editing.

#### Declaration of Competing Interest

The author declares no conflict of interest

#### Data Availability

Not Applicable

## 5. References

- AACC, 1999. Approved methods of American Association of Cereal Chemists (11th ed.). St. Paul, MN, US.
- AACC, 2010. Approved methods of the American Association of Cereal Chemists. St. Paul, MN, US.
- Çetin-Babaoğlu, H., Akın N. and Özkaya, B., 2021. Determination of quality characteristics of sourdough bread produced by isolated lactic acid bacteria and dephytinized wheat bran. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **66**, e23220567. [https://doi.org/10.1590/1678-4324\\_2023220567](https://doi.org/10.1590/1678-4324_2023220567)
- Çetin-Babaoğlu, H., Akın, N. and Özkaya, B., 2022. Effects of Dephytinized Wheat Bran on Rheological Properties of Dough and Sourdough Fermentation. *Selcuk Journal of Agriculture and Food Sciences*, **36**, 91-97. <https://doi.org/10.15316/SJAIFS.2022.013>
- Çetin-Babaoğlu, H., Arslan-Tontul, S., Karaduman, L. and Üzgü, Y., 2023. The usage of sourdough powder as the natural preservative and glycemic index lowering agent in salty muffins. *British Food Journal*, **125**, 3573-3584. <https://doi.org/10.1108/BFJ-12-2022-1108>
- Dariva, R.C., Bucior, D., Colet, R., Fernandes, I.A., Hassemer, G.S., Miotto, S.P.S., Cansian, R.L., Zeni, J., Backes, G.T. and Valduga, E., 2021. Techno-Functional properties of cheese breads with native and modified cassava starch produced in an industrial system. *Starch*, **73**, 2000116. <https://doi.org/10.1002/star.202000116>
- Horstmann, S.W., Lynch, K.M. and Arendt, E.K., 2017. Starch Characteristics Linked to Gluten-Free Products. *Foods*, **6**, 29. <https://doi.org/10.3390/foods6040029>
- Hsieh, C.F., Liu, W., Whaley, J.K. and Shi, Y.C., 2019. Structure, properties, and potential applications of waxy tapioca starches – A review. *Trends in Food Science and Technology*, **83**, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.11.022>
- Javadian, N., Nafchi, A.M. and Boolandi, M., 2021. The effects of dual modification on functional, microstructural, and thermal properties of tapioca starch. *Food Science and Nutrition*, **9(10)**, 5467-5476. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2506>
- Kaveh, Z., Azadmard-Damirchi, S., Yousefi, G. and Hosseini, S.M.H., 2020. Effect of different alcoholic-alkaline treatments on physical and mucoadhesive properties of tapioca starch. *Macromolecules*, **153**, 1005-1015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.230>
- Kızıl-Aydemir, S., Çilesiz, Y., Nadeem, M.A. and Karaköy, T., 2019. Enerji Bitkisi Manyok'ın (Manihotes culenta Crantz) Önemi ve Yetiştirilmesi. *Uluslararası Anadolu Ziraat Mühendisliği Bilimleri Dergisi*, **Özel Sayı:1**, 121-125.
- Kim, M., Yun, Y. and Jeong, Y., 2015. Effects of corn, potato, and tapioca starches on the quality of gluten-free rice bread. *Food Science and Biotechnology*, **24**, 913-919. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0118-8>
- Manchun, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S. and Sriamornsak, P., 2012. Effect of ultrasonic treatment on physical properties of tapioca starch. *Advanced Materials Research*, **506**, 294-297. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.506.294>

- Marta, H., Cahyana, Y., Bintang, S., Soeherman, G.P. and Djali, M., 2022. Physicochemical and pasting properties of corn starch as affected by hydrothermal modification by various methods. *International Journal of Food Properties*, **25**, 792-812.  
<https://doi.org/10.1080/10942912.2022.2064490>
- Marta, H., Yusnia, S.A., Fetriyuna, F., Arifin, H.R., Cahyana, Y. and Sondari, D., 2024. Application of flour blends from modified cassava and suweg flours in gluten-free steamed brownies. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **74**, 188-196.  
<https://doi.org/10.31883/pjfn/188615>
- Milde, L.B., Ramallo, L.A. and Puppo, M.C., 2012. Gluten-free bread based on tapioca starch: texture and sensory studies. *Food and Bioprocess Technology*, **5**, 888-896.  
<https://doi.org/10.1007/s11947-010-0381-x>
- Miyazaki, M., Maeda, T. and Morita, N., 2008. Bread quality of frozen dough substituted with modified tapioca starches. *European Food Research and Technology*, **227**, 503-509.  
<https://doi.org/10.1007/s00217-007-0747-0>
- Mohebbi, Z., Homayouni, A., Azizi, M.H. and Hosseini, S.J., 2018. Effects of beta-glucan and resistant starch on wheat dough and prebiotic bread properties. *Journal of Food Science and Technology*, **55**, 101-110.  
<https://doi.org/10.1007/s13197-017-2836-9>
- Polaki, A., Xasapis, P., Fasseas, C., Yanniotis, S. and Mandala, I., 2010. Fiber and hydrocolloid content affect the microstructural and sensory characteristics of fresh and frozen stored bread. *Journal of Food Engineering*, **97**, 1-7.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.04.031>
- Pongjaruvat, W., Methacanon, P., Seetapan, N., Fuongfuchat, A. and Gamonpilas, C., 2014. Influence of pregelatinised tapioca starch and transglutaminase on dough rheology and quality of gluten-free jasmine rice breads. *Food Hydrocolloids*, **36**, 143-150.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.09.004>
- Prameswari, I.K., Manuhara, G.J., amanto, B.S. and Atmaka, W., 2018. Effect of water volume based on water absorption and mixing time on physical properties of tapioca starch – wheat composite bread. *Journal of Physics: Conference Series*, **1022**, 012029.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1022/1/012029>
- Rodriguez-Sandoval, E., Otálvaro-Arenas, J.A. and Hernandez, V., 2017. Bread quality of flours substituted with modified cassava starches. *Starch*, **69**, 1600253.  
<https://doi.org/10.1002/star.201600253>
- Saka, M., Özkaya, B. and Saka, İ., 2021. The effect of bread-making methods on functional and quality characteristics of oat bran blended bread. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, **26**, 100439.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2021.100439>
- Sroan, B.S., Bean, S.R. and MacRitchie, F., 2009. Mechanism of gas cell stabilization in bread making. I. The primary gluten–starch matrix. *Journal of Cereal Science*, **49**, 32-40.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.07.003>
- Wang, D., Tang, Z., Chen, R., Zhong, X., Du, X., Li, Y.X. and Zhao, Z., 2024. Physicochemical properties of esterified/crosslinked quinoa starches and their influence on bread quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **104**, 3834-3841.  
<https://doi.org/10.1002/jsfa.13265>
- Yalçın, E., Masatcıoğlu, M.T. and Cındık, B., 2020. Normal, Mumlu (Waxy) ve Yüksek Amilozlu Nişastalar ve Gıdalardaki Fonksiyonel Özellikleri. *Gıda*, **45(6)**, 1261-1271.
- Zhang, S., Zhou, W. and Chen, C., 2022. Application of Tartary buckwheat bran flour modified by heat-moisture treatment in steamed bread processing. *Food Science and Technology, Campinas*, **42**, e71622.  
<https://doi.org/10.1590/fst.71622>
- Zhou, J., Yan, B., Wu, Y., Zhu, H., Lian, H., Zhao, J., Zhang, H., Chen, W. and Fan, D., 2021. Effects of sourdough addition on the textural and physicochemical attributes of microwaved steamed-cake. *LWT-Food Science and Technology*, **146**, 111396.  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111396>

## Farklı Olgunluk Aşamasındaki Üvez (*Sorbus Domestica*) Meyvesinden Üretilen Sirkelerin Bazı Fizikokimyasal ve Fitokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 25.06.2024

Kabul/Accepted: 05.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Determination of Some Physicochemical and Phytochemical Properties of Vinegars Produced From Service Tree (*Sorbus Domestica*) Fruits at Different Maturity Stages

Esra ESİN\* 

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 60250, Tokat, Türkiye.



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Yapılan bu çalışmada iki farklı olgunluk aşamasındaki (ham ve olgun) üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden geleneksel yöntemlerle sirke üretiminin yapılması ve üretilen sirkelerin fizikokimyasal ve fitokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sirke örneklerinde kurumadde, pH, titrasyon asitliği (TA) ve renk analizlerinin yanısıra toplam fenolik madde, toplam flavonoid ve antioksidan aktivite (ABTS, FRAP, DPPH) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ham üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden üretilen sirkelerin kuru Madde, pH, TA, L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla  $1.63\pm 0.03$ ,  $3.62\pm 0.01$ ,  $0.97\pm 0.01$ ,  $41.67\pm 0.58$ ,  $-0.16\pm 0.02$  ve  $6.77\pm 0.64$  olarak belirlenmiştir. Olgun üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden üretilen sirkelerin kuru madde, pH, TA, L\*, a\* ve b\* değerleri sırasıyla  $2.34\pm 0.06$ ,  $3.82\pm 0.02$ ,  $1.01\pm 0.02$ ,  $30.22\pm 0.65$ ,  $3.22\pm 0.18$  ve  $18.51\pm 0.93$  olarak tespit edilmiştir. İki farklı olgunluk aşamasındaki (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarları sırasıyla  $507.67\pm 24.01$   $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$  ve  $857.67\pm 19.85$   $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarında artışlar meydana geldiği ve bu artışların istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ) olduğu görülmektedir. Ham üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden üretilen sirkelerin ABTS, FRAP, DPPH ve toplam flavonoid miktarları sırasıyla  $1848.18\pm 37.48$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $1083.46\pm 34.35$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $192.65\pm 23.83$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  ve  $12.31\pm 5.21$   $\text{mg KE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Olgun üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden üretilen sirkelerin ABTS, FRAP, DPPH ve toplam flavonoid miktarları sırasıyla  $1973.18\pm 20.16$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $1131.22\pm 35.49$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $54.08\pm 7.14$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  ve  $922.31\pm 34.62$   $\text{mg KE ml}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, özellikle olgun üvez meyvelerinden üretilen sirkelerin birçok sirke çeşidine kıyasla daha fazla toplam fenolik madde miktarına sahip olduğu ve bu meyvenin sirke üretimi için potansiyel bir kaynak olduğu düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler** Üvez meyvesi, *Sorbus domestica*, Toplam fenolik, Toplam flavonoid, Renk, Antioksidan aktivite

#### Abstract

In this study, it was aimed to produce vinegar from service tree (*Sorbus domestica*) fruits at two different maturity stages (raw and ripe) by traditional methods and to determine the physicochemical and phytochemical properties of the produced vinegars. For this purpose, vinegar samples were analysed for dry matter, pH, titratable acidity (TA) and colour analyses as well as total phenolic matter, total flavonoids and antioxidant activity (ABTS, FRAP, DPPH). Dry matter, pH, TA, L\*, a\* and b\* values of vinegars produced from raw service tree fruit (*Sorbus domestica*) were determined as  $1.63\pm 0.03\%$ ,  $3.62\pm 0.01$ ,  $0.97\pm 0.01\%$ ,  $41.67\pm 0.58$ ,  $-0.16\pm 0.02$  and  $6.77\pm 0.64$ , respectively. Dry matter, pH, TA, L\*, a\* and b\* values of vinegars produced from ripe service tree fruit (*Sorbus domestica*) were  $2.34\pm 0.06\%$ ,  $3.82\pm 0.02$ ,  $1.01\pm 0.02\%$ ,  $30.22\pm 0.65$ ,  $3.22\pm 0.18$  and  $18.51\pm 0.93$ , respectively. Total phenolic matter values of vinegar samples produced from service tree fruit at two different maturity stages (raw and ripe) were determined as  $507.67\pm 24.01$   $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$  and  $857.67\pm 19.85$   $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$ , respectively. Based on the results acquired, it has been observed that as the maturity stages of the service tree fruit increases, there are increases in the total phenolic compound amounts in the vinegar samples, and these increases are statistically significant ( $p<0.05$ ). ABTS, FRAP, DPPH and total flavonoid amounts of vinegars produced from raw service tree fruit (*Sorbus domestica*) were determined as  $1848.18\pm 37.48$   $\mu\text{g TE/ml}$ ,  $1083.46\pm 34.35$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $192.65\pm 23.83$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  and  $12.31\pm 5.21$   $\text{mg KE ml}^{-1}$ , respectively. ABTS, FRAP, DPPH and total flavonoid amounts of vinegars produced from ripe service tree fruit (*Sorbus domestica*) were determined as  $1973.18\pm 20.16$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $1131.22\pm 35.49$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ ,  $54.08\pm 7.14$   $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  and  $922.31\pm 34.62$   $\text{mg KE ml}^{-1}$ , respectively. In conclusion, it is believed that vinegars produced from mature service tree fruits have a higher total phenolic content compared to many other types of vinegar, and that this fruit represents a potential source for vinegar production.

**Keywords** Service tree fruit; *Sorbus domestica*; Total phenolic; Total flavonoid; Colour, Antioxidant activity

## 1. Giriş

Rosaceae familyasının Pomoideae alt familyasına ait olan Üvez (*Sorbus L.*) odunsu bir bitkidir (Yersüren ve Zencir, 2019). 100 adet türü olduğu bilinen bu cinsin ülkemizde 12 türü ve 17 taksonunun var olduğu bilinmektedir. Bunlardan, *Sorbus aucuparia (L.)* (kuş üvezi), *Sorbus domestica (L.) Crantz.* (has üvez), *Sorbus torminalis (L.) Crantz.* (akcağaç yapraklı üvez) ve *Sorbus umbellata (Desf) Fritsch.* (ak üvez) en önemli türleri olup, genellikle süs bitkisi olarak ekonomik değere sahiptirler (Kartal ve Gür, 2020).

*S. domestica L.* türü daha çok Orta ve Batı Karadeniz Bölgesinde, Marmara Bölgesi ile İç Anadolu'nun kuzeyinde yaygın olmakla birlikte Göller yöresinde, İç Ege ile Hatay yöresinde de bulunur. Geçit bölgelerindeki illerde (Tokat gibi) yaygın olarak doğada kendiliğinden yetişmekte olup, kapama bahçeler şeklinde yetiştiriciliği yoktur. Klimakterik bir meyve türü olan üvez, çikolata rengine dönüşünce (yumuşayınca) çekirdeği ile beraber tüketilir. Meyve olgunlaştırılıp tüketildiği gibi işlenerek konserve, komposto, çay, meyve suyu, reçel, marmelat ve kurutulmuş gıda olarak da tüketilmektedir (Kartal ve Gür, 2020). Diğer besin maddeleri ile birlikte özellikle tanence zengin olması üvez meyvesinin tüketim açısından değerini arttırmaktadır (Atasever ve Gerçekcioğlu, 2013). << Üvez, içeriğindeki doğal antioksidanlar nedeniyle karaciğer hastalığı, şeker hastalığı, ilkbahar yorgunlukları, kış hastalıkları, ses kısılması, ishal gibi sağlık problemlerini önlemek ve safrayı güçlendirmek için kullanılır (Kartal ve Gür, 2020).

Sirke, tarih boyunca gıda ve içeceklerin saklanması ve tatlandırılması için kullanılan önemli bir fermente üründür. Sirke kelimesi "ekşi şarap" anlamına gelen Fransızca "winegar" kelimesinden doğmuş olup, etil alkolün asetik asit ile fermantasyonu sonucu meydana gelen biyokimyasal bir üründür (Karakayalı ve Kanca, 2021). Sirkeler, üretimi sırasında kullanılan hammaddeye bağlı olarak meyve ve tahıl sirkeleri olarak kategorize edilmektedir. Meyve sirkesi üretiminde genellikle hammadde olarak üzüm ve elma kullanılmasıyla birlikte yöresel olarak cennet hurması (persimmon) (Güney Kore, Japonya), çilek (İspanya), erik (Japonya), hindistancevizi (Güneydoğu Asya), hurma (Orta Doğu), incir (Türkiye), vişne (Avrupa, ABD) gibi çeşitli meyveler de sirke üretiminde genellikle yüksek şeker içeriği ve fermantasyona uygun özellikleri nedeniyle hammadde olarak tercih edilmektedir (Yücel Şengün ve Kılıç, 2018).

Son yıllarda, alternatif sirke kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Doğal ve yerel kaynaklardan sirke üretimi, çevresel sürdürülebilirlik ve yerel ekonomi açısından

avantajlar sunmaktadır. Meyve sirkesi genellikle meyve işleme yan ürünlerinden, tarımsal artıklardan ve standart altı meyvelerden yapılır, bu nedenle meyve sirkesi üretiminin maliyeti düşüktür. Meyve sirkесinin üretilmesi ile bu atıkların içerdiği organik asitler, vitaminler, mineraller ve biyoaktif maddeler iyi bir şekilde ürün içerisinde tutulabilmekte, böylece ticari değeri yüksek ürünler üretilmektedir. Bu bağlamda, çeşitli meyve türleri sirke üretimi için potansiyel alternatifler olarak değerlendirilmektedir (Xu ve ark., 2022). Ayrıca son yıllarda, bilinçli tüketici talepleri ve doğal ürünlere olan ilgi arttıkça, farklı meyve türlerinden elde edilen sirke çeşitleri popülerlik kazanmaktadır.

*S. domestica L* türünün meyvelerinin morfolojik ve kimyasal özellikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmakla birlikte (Termentzi ve ark.,2006; Termentzi ve ark.,2009; Atasever ve Gerçekcioğlu, 2013; Lüle ve Koyuncu, 2015; Sönmez ve Kırbağ, 2019; Kartal ve Gür, 2020) geleneksel tıpta yaygın olarak kullanılan *S. Domestica* nın ülkemizde yetişen meyvelerinden sirke üretimi ve ürün özellikleri ile ilgili literatürde her hangi bir veriye ulaşılmamıştır. Bu amaçla bu çalışmada *S. domestica L* türünün iki farklı olgunluk düzeyindeki meyvelerinden geleneksel yöntemle sirke üretimi gerçekleştirilmiş ve ürün özellikleri araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada materyal olarak kullanılan üvez meyvesi Tokat İli Pazar (40° 16' 38.1216" Kuzey ve 36° 17' 5.0928" Doğu) ilçesinden yabani ağaçlardan toplanarak temin edilmiştir. 2 farklı olgunluk düzeyindeki (ham ve olgun) üvez meyveleri 2022 yılı Eylül ayı başında toplanmıştır. Yeşil renkli meyveler ham, çikolata kahvesi renkli meyveler olgun olarak gruplandırılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Ham ve olgun üvez meyveleri



Sirke örneklerinin üretimi; Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin eldesi için doğal (yavaş) sirke üretim yöntemi uygulanmıştır. Araştırmada, sofrasekeri, maya (*Saccharomyces cerevisiae*) ve sirke anası kullanılarak, ham ve olgun üvez meyvelerinden iki farklı doğal sirke üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla; cam kavanozlara öncelikle üvez meyvelerinden (toz vs. yabancı maddelerden temizlenmiş) üzerine içilebilir nitelikte çeşme suyu ile yıkanarak, varsa çürük, yaprak ve dal parçacıklarından ayıklanmış) 2.0 kg eklenmiş, üzerlerine sırasıyla 180 g şeker ilave edilerek, distile su ile 5 L' ye tamamlanmış ve 25 °C' de yaklaşık 4 hafta süresince fermantasyona bırakılmıştır. Sirke oluşum süresince hammaddeler günde 2 kez karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır. Meyveler dibe çökene kadar karıştırma işlemi devam etmiştir. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra meyveler süzülüş ve sirke anası oluşumu beklenilmiştir. Sirke anası zamanla (yaklaşık 1 ay) dibe çökmeye başlamıştır. Sirke anasının dibe çökmesi ile sirkeleşme tamamlanmıştır. Sirke örnekleri pastörizasyon işlemi uygulanmadan şişelenmiş, analiz öncesinde cam şişelerde +4°C 'de buzdolabı

koşullarında depo edilmiştir. Çalışma 2 paralel olarak tekrarlanmıştır.

## 2.2. Metod

### 2.2.1. Uygulanan analizler

Toplam kuru madde, titrasyon asitliği, pH ve renk analizleri Cemeroglu (2010) belirttiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Sirke örneklerinin Folin-Ciocalteu (FC) yöntemi uygulanarak toplam fenolik madde miktarı tayini gerçekleştirilmiş ve sonuçlar µg gallik asit eşdeğeri (GAE) ml<sup>-1</sup> olarak verilmiştir (Arslan ve ark., 2023). Sirke örneklerinin antioksidan aktivitesinin belirlenmesi için katyon radikali indirgeme (ABTS<sup>•+</sup>) (Re ve ark., 1999), Demir (III) iyonu indirgeyici Antioksidan Gücü (FRAP) (Benzie ve Strain, 1996) ve serbest radikali giderme aktivitesi (DPPH<sup>•</sup>) (Blasi ve ark., 2016) tayini ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar µg TE (Trolox Eşdeğeri) ml<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Sirke örneklerinin toplam flavonoid madde miktarı Gaafar ve Salama (2013)'nın, metodunun modifikasyonu ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar mg kuersetin eşdeğeri (KE) ml<sup>-1</sup> olarak ifade edilmiştir. Uygulama ortalamaları Excelde Unpaired Sample T Test (Independent T-Test) kullanılarak 0.05 güven sınırında istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

**Çizelge 1.** Sirke örneklerine ait fizikokimyasal özellikler

Özellikler	Ham Üvez Sirkesi	Olgun Üvez Sirkesi
<b>Kuru Madde (% , g/100 ml)</b>	1.63±0.03 <sup>b*</sup>	2.34 ±0.06 <sup>a</sup>
<b>pH</b>	3.62±0.01 <sup>b</sup>	3.82±0.02 <sup>a</sup>
<b>TA (% , asetik asit cinsinden )</b>	0.97±0.01 <sup>b</sup>	1.01±0.02 <sup>a</sup>
<b>L*</b>	41.67±0.58 <sup>a</sup>	30.22±0.65 <sup>b</sup>
<b>a*</b>	-0.16±0.02 <sup>b</sup>	3.22±0.18 <sup>a</sup>
<b>b*</b>	6.77±0.64 <sup>b</sup>	18.51±0.93 <sup>a</sup>

\*Değerler ortalama ± standart sapma olarak ifade edilmiştir. Aynı satırda yer alan aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir (p>0.05).

## 3. Bulgular ve tartışma

### 3.1. Üvez meyve sirkelerinin fizikokimyasal özellikleri

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait toplam kuru madde, pH, titrasyon asitliği ve renk (L\*, a\* ve b\*) analizlerine ait bulgular Çizelge 1' de verilmiştir. İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin toplam kuru madde değerleri sırasıyla 1.63±0.03 ve 2.34 ±0.06 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile birlikte sirke örneklerinin toplam kuru madde değerlerinde artışlar meydana geldiği ve bu artışların önemli (p<0.05) bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Budak (2015) beyaz dut sirkelerinde

toplam kuru madde değerlerinin 2.90±0.08; Pashazadeh ve ark. (2021) siyah kuşburnu sirkelerinde toplam kuru madde değerlerinin %3.65±0.06; Prisacaru ve ark. (2021) muz kabuklarından üretimini gerçekleştirdikleri sirkelerde toplam kuru madde değerlerinin %2.11±0.11; Özdemir ve ark. (2022) kuşburnu sirkelerinde toplam kuru madde değerlerinin %1.76±0.01 aralıklarında değiştiğini bildirmiştir.

Sonuçlar arasındaki farklılıkların kullanılan hammaddeye ve sirke üretim yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir.

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait pH değerleri sırasıyla 3.62±0.01 ve

3.82±0.02 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde olgunluk düzeyinin örneklerin pH değerleri üzerinde değişiklikler meydana getirdiği ve sirke örneklerinin pH değerleri arasındaki farklılıkların önemli ( $p<0.05$ ) olduğu; olgunluk düzeyindeki artışa bağlı olarak sirke örneklerinin pH değerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Kadaş (2011) geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinin pH değerlerinin 3.28±0.26; Budak (2015) beyaz dut sirkelerinde pH değerlerinin 3.08±0.09; Yücel Şengün ve Kılıç (2018) ev yapımı beyaz dut sirkelerinde pH değerlerinin 2.87±0.43; Kaya ve ark. (2021) ev yapımı elma sirkelerinde pH değerlerinin 3.18; Zhai ve ark. (2021), taze elma sirkesinde pH değerini 4.18±0.01; Özdemir ve ark. (2022) alıç sirkelerinde pH değerlerinin 3.63±0.10; Özdemir ve ark. (2022) kuşburnu sirkelerinde pH değerlerinin 3.50±0.05 aralıklarında değiştiğini bildirmiştir. Sonuçlar arasındaki farklılıkların kullanılan hammaddeye ve sirke üretim yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir.

İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin titrasyon asitliği değerleri sırasıyla %0.97±0.01 ve %1.01±0.02 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin titrasyon asitliği değerlerinde artışlar meydana geldiği ve bu artışların önemli ( $p<0.05$ ) bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında titrasyon asitliği değerleri; geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinde 3.70 g/100 ml (Kadaş, 2011); beyaz dut sirkelerinde %5.72±0.12 (Budak, 2015); ev yapımı beyaz dut sirkelerinde 4.07±0.16 g/100 ml (Yücel Şengün ve Kılıç, 2018); ev yapımı elma sirkelerinde 10.20 g/l (Kaya ve ark., 2021); taze elma sirkesinde %6.16±0.33 g/100 ml (Zhai ve ark., 2021), alıç sirkelerinde %4.13±0.41 (Özdemir ve ark., 2022), kuşburnu sirkelerinde 4.62±0.31 (Özdemir ve ark., 2022) olarak bildirilmiştir. Çalışmada elde edilen bulguların literatürde verilen değerlerden düşük olduğu, sirkelerin asitliğindeki farklılıkların, hammaddelere, fermantasyonda rol oynayan asetik asit bakterilerinin miktarına / türüne ve fermantasyon süresine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir.

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait L\* değerleri sırasıyla 41.67±0.58 ve 30.22±0.65 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde olgunluk düzeyinin örneklerin L\* değerleri üzerinde değişiklikler meydana getirdiği ve sirke örneklerinin L\* değerleri arasındaki farklılıkların önemli ( $p<0.05$ ) olduğu; olgunluk düzeyindeki artışa bağlı olarak sirke örneklerinin L\* değerinde azalış meydana geldiği belirlenmiştir. L\* değerinin düşük olması rengin koyuluğunu ifade etmektedir. Üvez meyvesinin rengi olgunlaşma ile

yeşilden kahverengine doğru dönmektedir. Dolayısıyla L\* değerinin olgunlaşma ile azalması bu duruma bağlanmaktadır. Kadaş (2011), geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinin L\* değerlerinin 31.40±4.12; Zhai ve ark. (2021), taze elma sirkesinde L\* değerlerinin 45.86±1.78; Özdemir ve ark. (2022), kuşburnu sirkelerinde L\* değerlerinin 29.73±0.09 aralıklarında değiştiğini bildirmiştir. Yapılan çalışmalar, sirke renginin başta hammadde rengi olmak üzere sirke üretim aşamaları ve kullanılan üretim şekli ile de ilişkili olduğunu, farklı sirkelerin renk özelliklerinin önemli farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır.

İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin a\* değerleri sırasıyla -0.16±0.02 ve 3.22±0.18 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin a\* değerlerinde artışlar meydana geldiği ve bu artışların önemli ( $p<0.05$ ) olduğu görülmektedir. Üvez meyvesinden sirke yapımına dair benzer çalışmalar olmamasından dolayı farklı meyvelerden üretilen sirkeler ile kıyaslama yapılmaktadır. Kadaş (2011), geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinin a\* değerlerinin 20.48±3.22; Zhai ve ark. (2021), taze elma sirkesinde a\* değerlerinin 1.1±0.75; Özdemir ve ark. (2022), kuşburnu sirkelerinde a\* değerlerinin -2.82±0.02 aralıklarında değiştiğini bildirmiştir. Yapılan çalışmalarda hammadde olarak kullanılan meyvenin doğal renginin a\* değerleri üzerinde farklılık oluşturduğu düşünülmektedir.

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait b\* değerleri sırasıyla 6.77±0.64 ve 18.51±0.93 olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde olgunluk düzeyinin örneklerin b\* değerleri üzerinde değişiklikler meydana getirdiği ve sirke örneklerinin b\* değerleri arasındaki farklılıkların önemli ( $p<0.05$ ) bir etkiye sahip olduğu; olgunluk düzeyindeki artışa bağlı olarak sirke örneklerinin b\* değerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Örneklerin b\* değerinin olgunlaşma ile artmış olmasının nedeni, meyvenin olgunlaştıkça iç renginin daha sarı renk olduğundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Kadaş (2011), geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinin b\* değerlerinin 40.08±3.67; Zhai ve ark. (2021), taze elma sirkesinde b\* değerlerinin 13.80±0.24; Özdemir ve ark. (2022), kuşburnu sirkelerinde b\* değerlerinin 5.77±0.02 aralıklarında değiştiğini bildirmiştir. Yapılan çalışmalar, sirke renginin başta hammadde rengi olmak üzere sirke üretim aşamaları ve kullanılan üretim şekli ile de ilişkili olduğunu, farklı sirkelerin renk özelliklerinin önemli farklılıklar gösterdiğini ortaya koymaktadır.

**Çizelge 2.** Sirke örneklerine ait toplam fenolik madde, antiradikal aktivite ve toplam flavonoid özellikler

Özellikler	Ham Üvez Sirkesi	Olgun Üvez Sirkesi
<b>Toplam fenolik madde</b> ( $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$ )	507.67 $\pm$ 24.01 <sup>b*</sup>	857.67 $\pm$ 19.85 <sup>a</sup>
<b>ABTS</b> ( $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ )	1848.18 $\pm$ 37.48 <sup>b</sup>	1973.18 $\pm$ 20.16 <sup>a</sup>
<b>FRAP</b> ( $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ )	1083.46 $\pm$ 34.35 <sup>a</sup>	1131.22 $\pm$ 35.49 <sup>a</sup>
<b>DPPH</b> ( $\mu\text{g TE ml}^{-1}$ )	192.65 $\pm$ 23.83 <sup>a</sup>	54.08 $\pm$ 7.14 <sup>b</sup>
<b>Toplam flavonoid</b> (mg KE ml <sup>-1</sup> )	12.31 $\pm$ 5.21 <sup>b</sup>	922.31 $\pm$ 34.62 <sup>a</sup>

\*Değerler ortalama  $\pm$  standart sapma olarak ifade edilmiştir. Aynı satırda yer alan aynı harfle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiksel olarak önemli değildir ( $p>0.05$ ).

### 3.2. Üvez meyve sirkelerinin fitokimyasal özellikleri

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirkelere ait toplam fenolik ve flavonoid madde, üç farklı yöntemle (ABTS, FRAP, DPPH) belirlenen antioksidan aktivitelerine ait bulgular Çizelge 2' de gösterildiği gibidir. İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 507.67 $\pm$ 24.01  $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$  ve 857.67 $\pm$ 19.85  $\mu\text{g GAE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarında artışlar meydana geldiği ve bu artışların önemli ( $p<0.05$ ) bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Literatürde; üvez sirkesi ile ilgili olarak veri bulunamamasına karşın çeşitli sirkelerin toplam fenolik madde miktarlarının incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Kadaş (2011), geleneksel yöntemle üretilen alıç sirkelerinin toplam fenolik madde miktarını 502 $\pm$ 80 mg GAE L<sup>-1</sup>; Budak (2015), beyaz dut sirkelerinde toplam fenolik madde değerlerinin 972.71 mg GAE L<sup>-1</sup>; Yücel Şengün ve Kılıç (2018), ev yapımı beyaz dut sirkelerinde toplam fenolik madde miktarını 557.5 $\pm$ 28.99 mg GAE L<sup>-1</sup>; Yücel Şengün ve Kılıç (2020), incir sirkelerinde toplam fenolik madde miktarını 767  $\pm$ 8.48 mg GAE L<sup>-1</sup>, dut sirkelerinde 557.5  $\pm$ 28.99 mg GAE L<sup>-1</sup>; Pashazadeh ve ark. (2021), siyah kuşburnu sirkelerinde toplam fenolik madde miktarını 13.85 $\pm$ 0.30 mg GAE L<sup>-1</sup>; Prisacaru ve ark. (2021), muz kabuklarından üretimini gerçekleştirdikleri sirkelerde toplam fenolik madde miktarını 5.72 $\pm$ 0.44 mg GAE L<sup>-1</sup>; Özdemir ve ark. (2022), alıç sirkelerinde toplam fenolik madde miktarını 2420.73 mg GAE L<sup>-1</sup> olarak bildirmişlerdir. Sonuçlar karşılaştırıldığında olgun üvez meyvesinden üretilen sirkelerin sadece Budak (2015) ve Özdemir ve ark. (2022) çalışmalarından düşük olduğu, diğer hammaddelerden elde edilen sirke örneklerine göre daha yüksek toplam fenolik madde miktarına sahip olduğu görülmektedir. Sirke örneklerinde toplam fenolik madde miktarlarının birbirinden bu kadar farklılık göstermesinde en büyük sebebin kullanılan meyve

türünün özelliklerinin yanısıra fermantasyon ve depolama koşullarından da kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait ABTS miktarları sırasıyla 1848.18 $\pm$ 37.48  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  ve 1992.12 $\pm$ 33.73  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde olgunluk düzeyinin örneklerin ABTS değerleri üzerinde değişiklikler meydana getirdiği, sirke örneklerinin ABTS miktarları arasındaki farklılıkların önemli ( $p<0.05$ ) olduğu; olgunluk düzeyindeki artışa bağlı olarak sirke örneklerinin ABTS değerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Kırıcı (2017), güvem meyvesi sirkelerinde ABTS miktarını 2.3-12.7  $\mu\text{mol ml}^{-1}$ ; Aybek (2019), zivzik narı sirkesinde ABTS miktarını 0.5503 $\pm$ 0.1399 mg Trolox eşdeğeri ml<sup>-1</sup>; Özdemir (2019), Alıç sirkelerinde ABTS miktarını 13.01 $\pm$ 0.70mM; Özdemir ve ark. (2022), kuşburnu sirkelerinde ABTS miktarını 84.20 $\pm$ 10.11 mmol TE ml<sup>-1</sup> olarak bildirmişlerdir.

İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin FRAP değerleri sırasıyla 1083.46 $\pm$ 34.35  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  ve 1131.22 $\pm$ 35.49  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin FRAP değerlerinde artışlar meydana geldiği ancak bu artışların istatistiksel olarak önemli ( $p<0.05$ ) bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Aybek (2019), zivzik narı sirkesinde FRAP miktarını 18.8889 $\pm$ 1.7983 mg Trolox eşdeğeri ml<sup>-1</sup> olarak bildirmiştir.

İki farklı olgunluk düzeyinde (ham ve olgun) üvez meyvesinden üretilen sirke örneklerinin DPPH değerleri sırasıyla 192.65 $\pm$ 23.83  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  ve 54.08 $\pm$ 7.14  $\mu\text{g TE ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde üvez meyvesinin olgunluk düzeyinin artması ile sirke örneklerinin DPPH değerlerinde azalışlar meydana geldiği ve bu azalışların önemli ( $p<0.05$ ) olduğu görülmektedir. Alak (2015), bal sirkelerinde DPPH miktarını 233.01-1431.00 mg kg<sup>-1</sup>; Kılıç (2017), dört farklı ilden temin ettiği incir sirkelerinde DPPH miktarını %10.38-

73.79; Kırıcı (2017), güvem meyvesi sirkelerinde DPPH miktarını 0.1-1.2  $\mu\text{mol ml}^{-1}$ ; Haykir (2018), Trabzon hurması sirkesinde DPPH miktarını 0.06±0.02 mg TEAC  $\text{ml}^{-1}$ , muşmula meyvesi sirkesinde 0.234±0.015 mg TEAC  $\text{ml}^{-1}$ , alıç meyvesi sirkesinde 0.229±0.17 mg TEAC  $\text{ml}^{-1}$ ; Aybek (2019), zivzik narı sirkesinde DPPH miktarını 10.8751 mg Trolox eşdeğeri  $\text{ml}^{-1}$ ; Bozdemir ve ark. (2020), farklı markalara ait alıç sirkelerinde DPPH miktarını 38.70 ve 80.79  $\mu\text{L ml}^{-1}$ , nar sirkelerinde ise 6.38, 8.28 ve 5.83  $\mu\text{L ml}^{-1}$ ; Antoniewicz ve ark. (2021), 3 farklı elma çeşidinde DPPH miktarını %41.96-72.46; Pashazadeh ve ark. (2021), siyah kuşburnu sirkelerinde DPPH miktarını 99.52±1.72 mmol TE  $\text{ml}^{-1}$ ; Gao ve ark. (2022), 60 günlük fermantasyon sonrasında siyah kurt üzümü sirkelerinde DPPH miktarını %63.93±3.21; Özdemir ve ark. (2022), kuşburnu sirkelerinde DPPH miktarını 51.39±2.04 mmol TE  $\text{ml}^{-1}$  olarak bildirmişlerdir.

Ham ve olgun üvez meyvelerinden üretilen sirke örneklerine ait toplam flavonoid madde miktarları sırasıyla 12.31±5.21 mg KE  $\text{ml}^{-1}$  ve 922.31±34.62 mg KE  $\text{ml}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bulgular incelendiğinde olgunluk düzeyinin örneklerin toplam flavonoid madde miktarları üzerinde önemli ( $p<0.05$ ) olduğu ve olgunluk düzeyindeki artışa bağlı olarak sirke örneklerinin toplam flavonoid madde miktarında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Antoniewicz ve ark. (2021), 3 farklı elma çeşidinde toplam flavonoid madde miktarını 164.16-309.10  $\pm 0.06$  mg RE  $\text{L}^{-1}$  (mg of rutin equivalent in 1 L of liquid); Yıkılmış ve ark. (2021), geleneksel yöntemle üretilen domates sirkesinde toplam flavonoid madde miktarını 2.37 mg CE  $\text{ml}^{-1}$  (mg of (+)-kateşin eşdeğeri  $\text{L}^{-1}$ ); Gao ve ark. (2022), 60 günlük fermantasyon sonrasında siyah kurt üzümü sirkelerinde toplam flavonoid madde miktarını 3.99  $\pm 0.06$  mg  $\text{ml}^{-1}$  olarak bildirmişlerdir.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, hammadde ve üretim yöntemine bağlı olarak değerlerin farklı olduğu, farklı hammaddeler veya üretim yöntemleri kullanılarak üretilen sirkelerin kalite bakımından birbirlerinden farklı oldukları görülmektedir. Özellikle hammaddenin bileşiminin sirkenin bileşimi üzerinde direkt etkiye sahip olduğu, hammaddenin bileşimi üzerinde de; iklim, toprak koşulları, yetiştirme teknikleri ve çeşit gibi birçok faktörün etkili olduğu düşünülmektedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, iki farklı olgunluk aşamasındaki (ham ve olgun) üvez (*Sorbus domestica*) meyvesinden geleneksel yöntemlerle sirke üretiminin yapılması ve üretilen sirkelerin fizikokimyasal ve fitokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışma özellikle

olgun üvez meyvelerinden üretilen sirkelerin birçok sirke çeşidine göre daha yüksek toplam fenolik madde miktarına sahip olduğunu ve bu meyvenin sirke üretimi için potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, henüz üvez meyvesi üzerinde yapılan çalışmalar sınırlıdır ve meyveden elde edilen sirkenin fermantasyon süreci, kimyasal profili vb. üzerindeki etkileri hakkında ileride yapılacak çalışmalara daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar : Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

#### Teşekkür

Üvez meyvesinin temininde yardımcı olan Mehmet Demirel ve sirke üretiminde destek ve bilgilerini esirgemeyen Öğretim Görevlisi Salih Gümüş'e teşekkür ederim.

#### 5. Kaynaklar

- Alak, G. D. (2015). Bal ve bal sirkesinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. (Yüksek lisans tezi) Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Antoniewicz, J., Kochman, J., Jakubczyk, K., & Janda-Milczarek, K. (2021). The influence of time and storage conditions on the antioxidant potential and total phenolic content in homemade grape vinegars. *Molecules*, **26**(24): 7616. <https://doi.org/10.3390/molecules26247616>
- Arslan, A., Soysal, Y., & Keskin, M. (2023). Comparative investigation of drying and quality characteristics of organic and conventional black carrots dried by intermittent microwave and hot air. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **20**(3): 591-604. <https://doi.org/10.33462/jotaf.1169657>
- Atasever, Ö. Ö., & Gerçekcioğlu, R. (2013). Tokat ekolojisinden selekte edilen Üvez (*Sorbus domestica* L.) genotiplerinin bazı bitkisel özellikleri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi* (**2**), 97-101.
- Aybek, A. (2019). Geleneksel yöntemlerle zivzik narından sirke üretimi ve elde edilen sirkenin kalite parametrelerinin araştırılması. (Yüksek lisans tezi) Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt.
- Benzie. I.F., Strain. J.J.. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, **239**: 70–76.

- Blasi. F., Urbani. E., Simonetti. M. S., Chiesi. C., & Cossignani. L. (2016). Seasonal variations in antioxidant compounds of *Olea europaea* leaves collected from different Italian cultivars. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, **89**: 202-207. <https://doi.org/10.5073/JABFQ.2016.089.025>
- Bozdemir, M., Altan Kamer, D. D., Akgül, G., Gümüş, T. (2020). Farklı hammaddelerden üretilen sirkelerin bazı fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **18(1)**: 32-44. <https://doi.org/10.33462/jotaf.698475>
- Budak, N. (2015). Dut sirkesi oluşum sürecinde ileri analitik tekniklerle toplam antioksidan aktivitesi ve fenolik bileşenleri. *Meyve Bilimi*, **2(2)**: 27-31.
- Cemeroğlu. B.. 2010. Gıda Analizleri Genişletilmiş 2. Baskı. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. No:34. Bizim Grup Basımevi. Ankara.
- Gaafar. A.A., Salama. Z.A. (2013). Phenolic compounds from artichoke (*Cynara scolymus* L.) by-products and their antimicrobial activities. *Journal of Biology. Agriculture and Healthcare*. **3(12)**: 1-6
- Gao, Q., Song, Y., Liang, Y., Li, Y., Chang, Y., Ma, R., ... & Wang, S. (2022). Dynamics of physicochemical properties, functional compounds and antioxidant capacity during spontaneous fermentation of *lycium ruthenicum* Murr.(Qinghai-Tibet Plateau) Natural Vinegar. *Foods*, **11(9)**: 1344. <https://doi.org/10.3390/foods11091344>
- Haykir, E. S. (2018). Sirke üretim prosesinin bazı yabancı meyvelerin biyoaktif özelliklerine etkisi. (Yüksek Lisans Tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kadaş. Z.. (2011). Alıç sirkesinin biyoaktif özelliklerinin ve metabolik etkilerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) A.İ.B.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü. Bolu.
- Karakayalı, Z., & Kanca, B. (2021). Giresun mutfak kültüründe geleneksel sirke üretimi üzerine bir araştırma. *Journal of Tourism & Gastronomy Studies*, **9(3)**: 2216-2227. <https://doi.org/10.21325/jotags.2021.889>
- Kartal, T., & Gür, E. (2020). Üvez (*Sorbus domestica* L) Meyvesi Pomolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Lapseki Meslek Yüksekokulu Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, **1(1)**, 24-30.
- Kaya, M., Tutun, S., Usluer, M., & Tutun, H. (2021). Investigation of antiproliferative effects of home-made and commercial apple vinegars on myeloma cells. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, **9(12)**: 2173-2178. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v9i12.2173-2178.4416>
- Kılıç, G. (2017). Geleneksel yöntemlerle üretilen incir sirkesinin mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri. (Yüksek lisans tezi) Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kırcı, H. (2017). Güvem (*prunus spinosa*) meyvesinden fonksiyonel sirke üretimi. (Yüksek lisans tezi) Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Özdemir, B. G. (2019). Alıç sirkesinin antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi. (Yüksek lisans tezi) Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Özdemir, G. B., Özdemir, N., Ertekin-Filiz, B., Gökırmaklı, Ç., Kök-Taş, T., & Budak, N. H. (2022). Volatile aroma compounds and bioactive compounds of hawthorn vinegar produced from hawthorn fruit (*Crataegus tanacetifolia* (lam.) pers.). *Journal of Food Biochemistry*, **46(3)**: e13676. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13676>
- Özdemir, N., Pashazadeh, H., Zannou, O., & Koca, I. (2022). Phytochemical content, and antioxidant activity, and volatile compounds associated with the aromatic property, of the vinegar produced from rosehip fruit (*Rosa canina* L.). *Lwt*, **154**, 112716. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112716>
- Pashazadeh, H., Özdemir, N., Zannou, O., & Koca, I. (2021). Antioxidant capacity, phytochemical compounds, and volatile compounds related to aromatic property of vinegar produced from black rosehip (*Rosa pimpinellifolia* L.) juice. *Food Bioscience*, **44**, 101318. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101318>
- Prisacaru, A. E., Ghinea, C., Apostol, L. C., Ropciuc, S., & Ursachi, V. F. (2021). Physicochemical characteristics of vinegar from banana peels and commercial vinegars before and after in vitro digestion. *Processes*, **9(7)**: 1193. <https://doi.org/10.3390/pr9071193>
- Re. R., Pellegrini. N., Proteggente. A., Pannala. A., Yang. M., & Rice-Evans. C.. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, **26(9-10)**: 1231-1237.
- Xu, S., Ma, Z., Chen, Y., Li, J., Jiang, H., Qu, T., ... & Liu, S. (2022). Characterization of the flavor and nutritional value of coconut water vinegar based on metabolomics. *Food Chemistry*, **369**, 130872. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130872>
- Yıkımsı, S., Aksu, F., Altunatmaz, S. S., & Çöl, B. G. (2021). Ultrasound processing of vinegar: Modelling the impact on bioactives and other quality factors. *Foods*, **10(8)**: 1703. <https://doi.org/10.3390/foods10081703>
- Yücel Şengün, İ. & Kılıç, G. (2018). Dut sirkesinin mikrobiyolojik, fiziksel, kimyasal, antiradikal ve antimikrobiyal özellikleri. *Akademik Gıda*, **16(2)**:168-175.

<https://doi.org/10.24323/akademik-gida.449860>

Yücel Şengün, İ., & Kılıç, G. (2020). Total phenolic content and antibacterial activity of homemade fig and mulberry vinegar. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi-C Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji*, **9(1)**: 89-97.

<https://doi.org/10.18036/estubtdc.681028>

Zhai, X., Wang, X., Wang, X., Zhang, H., Ji, Y., Ren, D., & Lu, J. (2021). An efficient method using ultrasound to accelerate aging in crabapple (*Malus asiatica*) vinegar produced from fresh fruit and its influencing mechanism investigation. *Ultrasonics Sonochemistry*, **72**, 105464.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105464>

## Karabuğday Unu İkamesinin Ekmeklerin Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info  
Alındı/Received: 10.09.2024  
Kabul/Accepted: 11.10.2024  
Yayımlandı/Published: XX.XX.XX

### Investigation of the Effects of Buckwheat Flour Substitution on the Physical, Chemical and Sensory Properties of Bread

Erdi ERTAN<sup>1\*</sup> , Ramazan ŞEVİK<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada, karabuğday unu ilavesinin ekmek üretiminde kullanımı ve ekmeklerin fiziksel, kimyasal ve duyusal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. %0, %15 ve %30 oranlarında karabuğday unu kullanılarak üretilen ekmeklerin renk, hacim, sertlik, nem, küll, protein içeriği, antioksidan aktivite ve toplam fenolik madde miktarları analiz edilmiştir. Karabuğday unu oranı arttıkça ekmeklerin kabuk ve iç renk değerlerinde değişiklikler gözlemlenmiştir; iç kısmında L\* (aydınlık), a\* (kırmızılık) ve b\* (sarılık) değerlerinde düşüş olmuştur. Dış renk değerlerinde ise L\* azalırken, a\* ve b\* yükselmiştir. Ekmeklerin hacim, değerleri azalmış, ancak sertlik değerleri artmıştır. Protein içeriği karabuğday unu oranıyla birlikte artmış, antioksidan aktivite ve fenolik madde de benzer şekilde yükselmiştir. Duyusal analizler, karabuğday unu ilavesinin ekmeklerin gözenek yapısı, çiğnenebilirlik, sertlik, renk, lezzet ve genel kabul edilebilirlik üzerinde olumlu etkiler yarattığını göstermiştir.

#### Abstract

This study investigated the use of buckwheat flour addition in bread production and its effects on the physical, chemical and sensory properties of breads. Bread samples were produced using 0%, 15%, and 30% buckwheat flour, and analyses were conducted to assess their color, volume, hardness, moisture, ash, protein content, antioxidant activity, and total phenolic content. As the proportion of buckwheat flour increased, changes were observed in the crust and crumb color values, with decreases in L\* (lightness), a\* (redness), and b\* (yellowness) values in the crumb. In contrast, for the crust, L\* decreased while a\* and b\* increased. The volume of the bread decreased, but the hardness increased. Protein content rose in conjunction with the buckwheat flour percentage, and both antioxidant activity and phenolic content showed similar increases. Sensory analyses revealed that the addition of buckwheat flour had positive effects on the bread's crumb structure, chewiness, hardness, color, flavor, and overall acceptability.

**Anahtar Kelimeler:** Karabuğday, Ekmek, Fonksiyonel, Beslenme

**Keywords:** Buckwheat, Bread, Functional, Nutrition

#### 1. Giriş

Ekmek, insanlar tarafından hazırlanan ve tüketilen en eski gıdalardan biridir. Buğdayın ezilmesi, elde edilen unun su ile karıştırılması ve karışımın kızgın taşlar üzerinde pişirilmesi ile başlayan ekmek yapımı süreci, zaman içerisinde evrim geçirmiş ve günümüzde ileri teknolojilerin kullanıldığı bir bilim dalı haline gelmiştir (Göçmen 1996). Ülkemizde ekmek, diğer gıdalara göre ekonomik ve lezzet değerinin daha yüksek olması, beslenme alışkanlıklarımız ve sosyo-ekonomik yapımız nedeniyle sofralarımızın vazgeçilmez bir bileşenidir (Akgün 2007, Yılmaz 2019). Ekmek formülasyonunun iyileştirilmesi ve zenginleştirme çalışmaları, ekmeğin hem makro hem de mikro besin maddeleri açısından uygun bir profile sahip olmasını amaçlamaktadır. Yeni bir ürünün geliştirilmesinde, ekmeğin genel özelliklerinin optimum olması ve bu özelliklerin korunması büyük önem

taşımaktadır (Dirim vd. 2014, Ahmetoğlu 2020). Karabuğday (*Fagopyrum esculentum* Moench), Polygonaceae familyasına ve *Fagopyrum* cinsine ait, öncelikle kuzey yarımkürede yetiştirilen yıllık bir yalancı tahıldır. Bununla birlikte, dünya çapında yaygın olarak tüketilen bir gıdadır (Zhou vd. 2016). Karabuğday unu, yüksek besin değeri ve gluten içermemesi nedeniyle ekmek üretiminde önemli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. Karabuğday, Zn, Cu, Mn, Se gibi önemli mikroelementler ile K, Na, Ca ve Mg gibi makroelementleri (Crista ve Smietana, 2008) içermektedir. Ayrıca flavonoidler, polifenoller, inositol, organik asitler gibi temel fonksiyonel bileşenlerle birlikte yüksek miktarda protein, diyet lif, vitaminler, mineral maddeler ve temel çoklu doymamış yağ asitleri (Dizlek ve ark., 2009; Peng ve ark., 2012) barındırarak besleyici değeri yüksek bir gıda maddesi olarak öne çıkmaktadır. Karabuğday ile zenginleştirilmiş buğday ekmekleri, daha

fazla kuersetin içerdiği için antioksidan özellik taşıyor. Karabuğdayın içerdiği fenolik bileşikler, gıdaya eklenmesi durumunda hem sağlık açısından faydalar sağlamakta hem de gıdaların oksidasyona karşı korunmasına yardımcı olmaktadır (Lin ve ark., 2009). Bu çalışmada, farklı oranlarda (%0, %15, %30) karabuğday unu ile buğday ununu karıştırarak ekmekler üretilmiş ve bu ekmeklerin çeşitli fiziksel, kimyasal ve duyusal özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışmanın amacı, karabuğday unu ilavesinin ekmeklerin genel özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek ve değiştirmesi esas alınmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1 Ekmek Üretimi**

Ekmek denemeleri için piyasadan temin edilen ekmeklik beyaz buğday unu kullanılmış, maya olarak ekmek mayası (Pakmaya) tercih edilmiştir. Toz şeker ve tuz ise "Migros" adlı zincir marketlerin kendi markalı ürünlerinden alınmıştır. Su olarak içilebilir nitelikte ortalama 25 °C çeşme suyu kullanılmıştır. Ekmek üretiminde, AACC direkt ekmek pişirme metodu zenginleştirilmiş ekmek yapımına kısmen uyarlanarak kullanılmıştır. 100 gram un için; 3 gram maya, 2 gram tuz, 2 gram şeker, 60 mL su kullanılmıştır. Karabuğday katkılı ekmekler, formülasyonda bulunan un karışımı ile karabuğday %0, %15, %30 oranında yer değiştirilmiştir. Hamur bileşenleri, Varimixer Bear AR10 (Broendby, Danimarka) marka yoğurucuda toplam 6 dakika boyunca, ilk 2 dakika yavaş ve ardından 4 dakika hızlı olmak üzere karıştırılmıştır. Oluşan hamurlar, oda sıcaklığında 10 dakika boyunca ön fermentasyona bırakılmış, ardından her biri 300 gram olacak şekilde parçalara ayrılıp şekillendirilmiştir. Şekillendirilen hamurlar, ekmek yapımında kullanılan pişirme kaplarına (ölçüler: 13 cm genişlik, 25 cm uzunluk ve 6,5 cm derinlik) yerleştirilmiş ve Sveba Dahlen (Fristad, İsveç) fermentasyon kabininde, 35 °C sıcaklık ve %75 nem oranında 45 dakika boyunca dinlendirilmiştir. İstenen boyutlara ulaşan hamurlar, (Sveba Dahlen S8) fırında 200 °C'de 18 dakika süreyle serbest pişirilmiştir. Soğutma işlemi, ekmekler oda sıcaklığında 25 °C'ye ulaşana kadar bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

### **2.2 Fiziksel Analizler**

#### **2.2.1 Renk**

Ekmek örneklerinin kabuk, iç renk değerleri Minolta CR-400 kullanılarak "L\*" (0 = siyah, 100 = beyaz), "a\*" (pozitif = kırmızı, negatif = yeşil) ve "b\*" (pozitif = sarı, negatif = mavi) değerleri ile ölçülmüştür (Francis 1998).

#### **2.2.2 Ağırlık, Hacim ve Spesifik Hacim**

Ekmekler pişirilme akabinde 1 saat süreyle bekletilmiş, ardından hacim ve ağırlıklarına bakılmıştır. Hacim

ölçümünde kolza tohumunun yer değiştirmesi esas alınmıştır. Özgül hacim değeri, hacim değerinin ağırlık değerine bölünmesiyle elde edilmiştir (Elgün vd. 2001).

### **2.2.3 Tekstür Profili Analizi Bulguları**

Ekmek numunelerinin sertlik değerleri pişirme işleminden 24 saat sonra Texture Analyser (TA-XT2i) kullanılarak belirlenmiştir. Analiz AACC 74-09 yöntemine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için, her biri 25 mm kalınlığında olan orta ekmek dilimleri seçilmiştir. Ekmeklerin sertlik değerleri, %25 sıkıştırma oranına sahip 36 mm çapında silindirik bir prob ve 5 kg'lık bir yük hücresi kullanılarak ölçülmüştür (Anonim 2002, Yılmaz 2014).

### **2.3 Kimyasal Analizler**

#### **2.3.1 Nem**

Örneklerin nem içeriği, AACC Method 44-15A'ya göre analiz edilmiştir. Yaklaşık 5 gram öğütülmüş ekmek örnekleri, önceden tartılıp daraları kaydedilmiş alüminyum ölçüm hücrelerine yerleştirilmiştir. İçinde örnekler bulunan hücreler tekrar tartılmış, ardından 105 °C'de bir etüvde (Mettler UN30, Almanya) 120 dakika boyunca kapakları açık şekilde kurutulmuştur. Süre bitiminde hücreler hızla etüvden çıkarılarak desikatöre alınmış ve örnekler oda sıcaklığına (yaklaşık 1 saat) gelene kadar bekletilmiştir. Sonrasında hücreler yeniden tartılarak toplam nem kaybı Eşitlik.1'e göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Nem} = A / B \times 100 \quad (1)$$

A: Nem kaybı (g), B:Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

#### **2.3.2 Kül**

Ekmeklerin kül içerikleri, AOAC (2000) standartlarına göre belirlenmiştir. Porselen kroze, nitrik asit ilave edilerek bir gün bekletildikten sonra saf su ile yıkanmış ve kurutularak sabit ağırlığa getirilmiştir. 3 gram örnek, sabit ağırlığa sahip porselen kroze içerisine hassas terazide tartılmış ve kül fırınında 550±5 °C sıcaklıkta, 7 saat süresince, kalıntı beyaz renge yakın olana kadar yakılmıştır. Yakma işlemi sonrasında krozede kalan kütle, başlangıçtaki kütleyle oranlanarak örneklerin kül içerikleri hesaplanmıştır.

#### **2.3.3 Protein**

UDK 129 Kjeldahl Azot Protein Tayin Cihazı aracılığıyla, Kjeldahl yöntemi kullanılarak protein içeriği analiz edilmiştir. Örnekler, yoğun sülfürik asit ile yüksek sıcaklıkta parçalanarak amonyum sülfatın amonyağa dönüştürülmesi sağlanmıştır. Kjeldahl balonuna iki adet katalizör tablet ve 1 gram örnek eklenmiştir. Üzerine 25 ml yoğun sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilave edildikten sonra balon Kjeldahl düzeneğine yerleştirilmiştir. Çözeltinin rengi



mavi-yeşile dönene kadar (yaklaşık 2 saat) yakma işlemi sürdürülmüş ve ardından işlem sonlandırılmıştır. Soğutulan balon, destilasyon cihazına yerleştirilmiştir. Erlene 50 ml % 4 borik asit ( $H_3BO_3$ ) çözeltisi eklenmiş ve 2 damla metilen mavisi-kırmızısı indikatörü ilave edilmiştir. Örnek üzerine 70 ml saf su ve 80 ml % 33'lük sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi eklenerek destilasyona başlanmıştır. Destilasyon sonrası titrasyona geçilmiş, 0,1 N hidroklorik asit (HCl) ile çözelti menekşe rengine dönene kadar titrasyon yapılmıştır ( $V_1$ ). Aynı işlem kör deneyle tekrarlanarak harcanan HCl miktarı kaydedilmiştir ( $V_0$ ). Kullanılan 0,1 N HCl miktarına dayanarak toplam azot miktarı hesaplanmıştır. Toplam azot miktarı, sonrasında 6,25 ile çarpılarak protein içeriği bulunmuştur. Örneklerin azot seviyeleri ise AACC (2000) ölçütlerine göre tespit edilmiştir.

### 2.3.4 Toplam Fenolik İçerik

Toplam fenolik içerik Folin-Ciocalteu yöntemine göre kolorimetrik olarak tespit edilmiştir. Örnekler 1 g tartılmış ve 10 mL çözücü (metanol/hidroklorik asit/distile su, 8:1:1, v/v) içinde 22 °C' de 2 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt sonra 3000 rpm'de 10 dakika santrifüj yapılmıştır (Gao vd. 2002, Beta vd. 2005). Ekstraktın 0.1 ml'si bir test tüpüne aktarılmış, 0.5 ml Folin-Ciocalteu reaktifi (%10, w/v, su içinde) ve 1.5 ml sodyum karbonat çözeltisi (%20, w/v, su içinde) ilave edilmiş ve distile su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Test tüpleri 22 °C' de ışısız ortamda 2 saat inkübeden sonra spektrofotometrede 760 nm'de absorbans değeri okunmuş ve toplam fenolik içerik gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak hesaplanmıştır (Slinkard ve Singelton 1977, Gamez-Meza vd. 1999).

### 2.3.5 Antioksidan Aktivite

Ekmeklerin antioksidan aktiviteleri, Bhebhe, Chipurura ve Muchuweti (2015) yöntemine bazı modifikasyonlar yapılarak belirlenmiştir. Antioksidan aktivite, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikallerinin yakalanma kapasitesine göre ölçülmüştür. Antioksidan reaksiyonu, 0.5 ml ekstraktın taze hazırlanmış 3.5 ml 1mM etanol-DPPH (250 ml etanolde 0.01 g DPPH) çözeltisine eklenmesiyle başlatılmıştır. Çözelti, karanlık ortamda oda sıcaklığında 30 dakika inkübe edilmiş ve ardından 517 nanometre dalga boyunda absorbansı Spektrofotometre (Jenway 6300) ile ölçülmüştür. Aynı işlemler, son konsantrasyonu 0.254 g/100 ml olan Trolox standart çözeltisi için de uygulanmış ve sonuçlar 100 gram kuru madde başına mmol Trolox eşdeğeri antioksidan kapasitesi olarak ifade edilmiştir.

### 2.3.6 Duyusal Analiz

Ekmeklerin duyusal değerlendirilmesi, yaşları 22 ile 48 arasında değişen, sigara içmeyen 10 sağlıklı panelist tarafından gerçekleştirilmiştir. Ekmekler panelistlere oda

sıcaklığında plastik tabaklar üzerinde sunulmuştur. Panelistlerden ekmekleri simetri, gözenek yapısı, tat/koku, görünüm, çiğnenebilirlik ve genel kabul edilebilirlik açısından 1-9 arasında derecelendirmeleri istenmiştir.

### 2.3.7 İstatistiksel Analizler

Analizler için SPSS(Versiyon 22) kullanılmıştır. Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak belirtilmiştir. ANOVA ve Duncan testleri kullanılmıştır.

**Tablo 1.** Ekmeklere Ait Renk Analizi Sonuçları

Ekmek İçi	L*	a*	b*
%0	70.31 $\pm$ 1.49	2.40 $\pm$ 0.15	12.45 $\pm$ 0.20
%15	69.83 $\pm$ 1.10	2.25 $\pm$ 0.13	11.48 $\pm$ 0.87
%30	66.71 $\pm$ 1.19	2.33 $\pm$ 0.15	10.18 $\pm$ 0.78
p-değeri	0.05	0.07	0.04*
Ekmek Kabuğu			
%0	62.86 $\pm$ 2.33	10.21 $\pm$ 0.55	24.9 $\pm$ 1.48
%15	59.75 $\pm$ 2.51	12.78 $\pm$ 0.42	25.66 $\pm$ 1.3
%30	58.02 $\pm$ 4.6	12.64 $\pm$ 2.52	26.55 $\pm$ 1.78
p-değeri	0.03*	0.02*	0.01*

**Tablo 2.** Ekmeklere Ait Hacim, Spesifik Hacim, Ağırlık Analizi Sonuçları

Oran(%)	Hacim (ml)	SpesifikHacim (ml/g)	Ekmekte Ağırlık (g)
%0	425.00 $\pm$ 7.07	1.96 $\pm$ 0.01	217.00 $\pm$ 1.41
%15	375.00 $\pm$ 7.07	1.78 $\pm$ 0.01	211.00 $\pm$ 5.66
%30	355.00 $\pm$ 7.07	1.65 $\pm$ 0.04	215.50 $\pm$ 3.54
p-değeri	0.01*	0.02*	0.05

**Tablo 3.** Tekstür Analizi Sonuçları

Oran (%)	Sertlik(g)
%0	1932.19 $\pm$ 102.81
%15	2010.82 $\pm$ 63.52
%30	2095.73 $\pm$ 55.10
p-value	0.05

**Tablo 4.** Nem, Kül ve Protein Miktarı Sonuçları

Oran (%)	Nem (%)	Kül (%)	Protein (%)
%0	0.48 $\pm$ 0.00	2.97 $\pm$ 0.02	6.12 $\pm$ 0.04
%15	0.47 $\pm$ 0.00	3.20 $\pm$ 0.03	8.50 $\pm$ 0.01
%30	0.36 $\pm$ 0.00	3.29 $\pm$ 0.02	9.59 $\pm$ 0.02
p-değeri	0.04*	0.04*	0.03*

**Tablo 5.** Ekmeklere Ait Antioksidan Aktivite ve Toplam Fenolik Madde Analizi Sonuçları

Oran	Toplam Fenolik Madde (mgGAE/g)	Antioksidan aktivite
%0	3.69 $\pm$ 0,05	1.92 $\pm$ 0.08
%15	6.56 $\pm$ 0,04	1.95 $\pm$ 0.04
%30	9.97 $\pm$ 0,04	2.03 $\pm$ 0.06
p-değeri	0.01*	0.01*

**Tablo 6.**Ekmeklere Ait Duyusal Analiz Sonuçları

Oran (%)	Kabuk Rengi	İç Renk	Gözenek Yapısı	Çiğnenebilirlik	Sertlik	Lezzet	Genel Kabul
%0	5.80±1.99	6.70±0.67	6.10±0.99	6.30±0.67	6.05±0.52	6.20±0.79	6.20±1.03
%15	6.70±1.25	7.40±0.52	6.90±1.10	7.00±0.67	6.10±0.99	6.60±0.52	6.90±0.74
%30	7.00±1.33	7.60±0.52	6.90±1.20	7.20±1.23	6.40±0.70	7.20±0.92	7.50±0.97
p-value	0.05	0.02*	0.03*	0.01*	0.04*	0.02*	0.03*

\* p<0.05 değerler istatistiksel olarak anlamlıdır

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1 Renk Analizi

Renk analizi sonuçları Tablo 1’de gösterilmiştir. Karabuğday unu oranının artmasıyla birlikte ekmeklerin kabuk ve iç renk değerlerinde bir değişim olduğu gözlenmiştir. İç renk değerlerinde L\* (aydınlık) değeri azalırken, a\* (kırmızılık) ve b\* (sarılık) değerlerinde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Dış renk değerlerinde ise, L\* değeri azalırken, a\* ve b\* değerlerinde artış olmuştur. Bu değişiklikler, karabuğday ununun koyu renkli olması ve ekmeklere karakteristik bir renk katmasından kaynaklanmaktadır (Francis 1998).

#### 3.2 Hacim ve Spesifik Hacim

Ekmeklerin hacim ve spesifik hacim analizi değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir. Karabuğday unu ilavesi, ekmeklerin hacim ve spesifik hacim değerlerinde azalmaya neden olmuştur. %0 karabuğday unu içeren ekmeklerin hacmi 425 ml iken, %30 karabuğday unu içeren ekmeklerde bu değer 355 ml’ye düşmüştür. Spesifik hacim değerleri de benzer şekilde azalmıştır. Bu durum, karabuğday ununun gluten içermemesi nedeniyle ekmek yapısının daha az kabarık olmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Elgün vd. 2001). Daha önce yapılan çalışmada, çalışmamıza benzer şekilde ekmek örneklerinde karabuğday unu miktarının artırılması ile ekmek hacmi genel olarak azalmaktadır. Sciarini ve ekibi (2019) tarafından gerçekleştirilen araştırmada, karabuğday içeren ekmek örneklerinin kontrol örneklerine kıyasla hacim olarak daha küçük olduğu ortaya konmuştur.

#### 3.3 Tekstür Profili Analizi Bulguları

Ekmeklere ait tekstürel analiz sonuçları Tablo 3’te gösterilmiştir. 25 °C’de 24 saat depolama sonunda en düşük sertlik değerine kontrol grubunda, en yüksek sertlik değerine ise % 30 oranında karabuğday unu içeren ekmeklerde ulaşılmıştır. Ekmeklerin sertlik değerleri, karabuğday unu oranının artmasıyla birlikte artmıştır. Bizim çalışmamızı destekler nitelikte, Scarini ve ark. (2019), beyaz buğday ununa farklı oranlarda karabuğday unu ekleyerek gerçekleştirdikleri araştırmada, karabuğday unu ikamesinin sertlik değerlerini artırdığını göstermiştir.

#### 3.4 Nem, Kül, Protein

Ekmek örneklerine ait nem, kül, protein içerikleri Tablo 4’te verilmiştir. Ekmeklerin en yüksek kül içeriğine %30 karabuğday ilaveli ekmeklerde, en düşük kül içeriğine ise kontrol örneklerinde belirlenmiştir. Çalışmamızda karabuğday unu ilavesi arttıkça nem içeriğinin azaldığı gösterilmiştir. Lin ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada, karabuğday ilavesinin ekmek örneklerinin nem içeriğini azalttığını tespit etmiştir. Benzer bulgular, Mohajan ve ark. (2019), tarafından yapılan çalışmada da rapor edilmiştir. Ekmeklerde karabuğday oranı arttıkça protein içeriğinin arttığı görülmüştür. Karabuğday proteini, aminoasit yapısı bakımından diğer tahıl proteinlerine kıyasla besinsel olarak daha üstün olmasının yanı sıra, yüksek biyolojik değere sahip proteinler için önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir (Mariotti ve ark. 2013).

#### 3.5 Antioksidan Aktivite, Toplam Fenolik Madde Analizi Sonuçları

Karabuğday unu oranı arttıkça ekmeklerin antioksidan aktivitesi de düzenli bir şekilde artmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada, karabuğday ununun diğer tahıllara kıyasla daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve bu özelliklerin işlenmiş gıdalara da taşınabileceği gösterilmiştir (Kim vd. 2004). Karabuğday unu eklenmesiyle artan antioksidan aktivite, bu ekmeğin sağlık açısından daha yararlı olabileceğini göstermektedir. Fenolik bileşikler, bitkilerde doğal olarak bulunan ve antioksidan özelliklere sahip olan kimyasallardır (Kreft vd. 2006). Yapılan bir çalışmada, karabuğdayın çiçek ve yaprakları rutin, kuersetin, toplam fenolik bileşikler açısından zengin olduğu gösterilmiştir (Acar vd. 2011). Bu bileşiklerin miktarındaki değişimler, ekmekteki biyoyararlılıklar ve sağlık yararları üzerinde farklı etkiler yaratabilir.

#### 3.6 Duyusal Analiz

Ekmeklere ait duyusal analiz sonuçları, Tablo 6’te gösterilmiştir. Karabuğday unu ilavesinin ekmeklerin renk, gözenek yapısı, çiğnenebilirlik, sertlik, lezzet ve genel kabul edilebilirlik üzerinde olumlu etkileri olduğu

görülmektedir. %30 karabuğday unu içeren ekmekler, kabuk rengi, iç renk, gözenek yapısı ve genel kabul edilebilirlik açısından en yüksek puanları almıştır. Bu durum, karabuğday ununun ekmeklere kattığı benzersiz tat ve dokudan kaynaklanmaktadır (Lin vd. 2009). Bununla birlikte, %15 karabuğday unu içeren ekmeklerin sertlik değerleri daha düşük bulunmuştur, bu da ekmeğin daha yumuşak ve çiğnenebilir olduğunu göstermektedir. Yarpuz (2011) tarafından %0, %10, %15 ve %20 oranlarında karabuğday ilavesiyle yapılan ekmek çalışmasında, duyuşal değerlendirmelerde dört farklı ekmek örneği genel beğeni açısından incelendiğinde, %10 ve %15 karabuğday unu içeren ekmeklerin, karabuğday içermeyen ekmeğe göre daha yüksek puan aldığı tespit edilmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmanın sonuçları, karabuğday unu ilavesinin ekmeklerin besin değerlerini artırdığını, duyuşal özelliklerini iyileştirdiğini ve ekmeklerin daha yumuşak ve çiğnenebilir olmasını sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, karabuğday ununun gluten içermemesi nedeniyle ekmek yapısının hacim artışını azalttığı da gözlemlenmiştir. Bu nedenle, karabuğday unu kullanılarak yapılan ekmeklerin formülasyonlarının, istenen doku ve yapı özelliklerini koruyacak şekilde optimize edilmesi önemlidir. Gelecekteki çalışmalar, farklı karışım oranları ve ek katkı maddeleri kullanarak ekmeklerin yapısal ve besinsel özelliklerini daha da iyileştirmeyi hedefleyebilir. Bu bulgular, karabuğday unu kullanımının ekmek üretiminde potansiyel bir alternatif olduğunu ve tüketici taleplerini karşılayabilecek besleyici ve lezzetli ekmeklerin üretilebileceğini göstermektedir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deneyleme, Verileri Toplama-Literatür Taraması, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – Orijinal taslak

Yazar 2: Biçimsel Analiz, Doğrulama, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma-Orijinal taslak

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dâhil edilmiştir.

#### 5.Kaynaklar

AACC International (2000). Approved Methods, 10th ed., American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.

AOAC, 2000. Official Methods of Analysis Association of Official Analytica Chemists. 17th ed., AOAC International, Gaithersburg, MD.

Acar, R., Unver, A., Arslan, D., Ozcan, M.M., & Gunes, A. (2011). Effect of Plant Parts and Harvest Period on Rutin, Quercetin, Total Phenol Contents and Antioxidant Activity of Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench) Cultivated in Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, **23(7)**, 3240–3242.

Ahmetoğlu, F. 2020. Yerelması (Helianthus Tuberosus) İlavesi ile Glütensiz Ekmek Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 93.

Akgün, F.B., 2007. Ekşi Hamur Tozu Eldesi ve Ekmek Üretiminde Kullanılabilme Olanakları, (yüksek lisans tezi). PÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 57.

Anonim, 1990. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 8th ed., St. Paul, MN, USA: AACC.

Anonim, 2002. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, St. Paul: AACC.

Beta, T., Nam, S., Dexter, J. E., Sapirstein, H. D. 2005. Phenolic content and antioxidant activity of pearled wheat and roller-milled fractions. *Cereal Chemistry*, **82(4)**, 390-393. <https://doi.org/10.1094/CC-82-0390>

Bhebhe, M., Chipurura, B., and Muchuweti, M., 2015. Determination and comparison of phenolic compound content and antioxidant activity of selected local zimbabwean herbal teas with exotic aspalathus linearis. *South African Journal of Botany*. **100**, 213-218 <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2015.06.006>

Christa, K., Soral-Şmietana, M., 2008. Buckwheat grains and buckwheat products - nutritional and prophylactic value of their components - a review. *Czech Journal of Food Sciences*, **26(3)**, 153-162. <https://doi.org/10.17221/1602-CJFS>

Dirim, S. N., Ergün, K., Çalışkan, G., Özalp H., Balkesen N.2014. Farklı Unların Ekmeğin Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*, **12(4)**, 27-35.

Dizlek, H., M. Özer, E. İnanç ve H. Gül. 2009. Karabuğday'ın bileşimi ve gıda sanayiinde kullanım olanakları. *Gıda*, **34**, 337-324.

Elgün, A., Türker, S. ve Bilgiçli, N. 2001. Tahıl ve Ürünlerinde Analitik Kalite Kontrolü. *Konya Ticaret Borsası Yayınları*, Yayın No:2, Konya

Francis, F.J. 1998. Colour analysis, in: *Food Analysis*, S.S. Nielsen (Ed.), An Aspen Publishers, Maryland, Gaithersburg, USA, pp. 599-612.

Gamez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J. A., Medina-Juarez, L. A., Ortega-Garcia, J., Cazarez-Casanova, R., & Angulo-Guerrero, O., 1999. *Antioxidant activity in soybean oil of extracts from Thompson grape bagasse*.

- JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **76(12)**, 1445-1447.  
<https://doi.org/10.1007/s11746-999-0182-4>
- Göçmen, D., 1996. Hamur Hazırlanmasında Şerbetçiotu ve Laktik Starter Kullanımının Hamur ve Ekmeğin Özelliklerine Etkileri. (Doktora tezi) UÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği ABD, Bursa, 87.
- Gyamfi, M. A., Yonamine, M., & Aniya, Y., 1999. *Free-radical scavenging action of medicinal herbs from Ghana: Thonningia sanguinea on experimentally-induced liver injuries. General Pharmacology: The Vascular System*, **32(6)**, 661-667.  
[https://doi.org/10.1016/s0306-3623\(98\)00238-9](https://doi.org/10.1016/s0306-3623(98)00238-9)
- Kim S.L., Kim S.K, Park C.H. 2004. Introduction and nutritional evaluation of buckwheat sprouts as a new vegetable. *Food Research International* **37(4)**, 319-327.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2003.12.008>
- Kreft, I., Fabjan, N., Yasumoto, K. 2006. Rutin Content in Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) Food Materials and Products. *Food Chemistry*, **98(3)**, 508-512.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.081>
- Lin, L. Y., Liu, H. M., Yu, Y. W., Lin, S. D., Mau, J. L. 2009. Quality and Antioxidant Property of Buckwheat Enhanced Wheat Bread. *Food Chemistry*, **112(4)**, 987-991.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.022>
- Lin, L., Wang, H., Lin, S., Liu, H., Mau, J. (2012). *Changes in buckwheat bread during storage. Journal of Food Processing and Preservation*. **37**, 285-290  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00647.x>
- Mariotti, M., M. A. Pagani and M. Lucisano. 2013. *The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures. Food Hydrocolloids*, Vol. **30**: 393-400.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.07.005>
- Peng, L., S. Wang, L.Zou, J. Zhao and G. Zhao. 2012. *HPLC fingerprint of buckwheat from different habitats and varieties. Phcog Journal*, Vol. **31**: 5-10.  
<https://doi.org/10.5530/pj.2012.31.2>
- Slinkard, K., Singleton, V. L. 1977. Total phenol analysis: *Automation and comparison with manual methods. American Journal of Enology and Viticulture*, **28(1)**, 49-55.  
<https://doi.org/10.5344/ajev.1974.28.1.49>
- Yarpuz, D. 2011. Glutensiz Ekmek Üretimi Üzerine Araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 113.
- Yılmaz, Y. 2014. Piyasaya Sunulan Glutensiz Ekmek Yapımına Uygun Karışımların Kalite ve Alma Yönünden Değerlendirmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 68.
- Zhou, M., Wang, Z., & Zhu, F. (2016). *Nutritional Composition and Health Benefits of Buckwheat. Food Chemistry*, **200**, 313-320.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.092>

## Uzaktan Algılama ve Veri Bilimi Teknikleriyle Orman Yangınları için Meteorolojik Etkilerin İzlenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 23.05.2024

Kabul/Accepted: 12.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Monitoring Meteorological Impacts for Forest Fires with Remote Sensing and Data Science Techniques

Mustafa Mutlu UYSAL<sup>1\*</sup>, Murat UYSAL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balıkesir Orman Bölge Müdürlüğü, Balıkesir, Türkiye

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada uzaktan algılama veri ve teknikleriyle çalışma alanına özgü meteorolojik veri seti oluşturulup Google Colab ortamında python kodları kullanılarak orman yangınları için meteorolojik etkilerin izlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda Google Earth Engine Kataloğundan çalışma alanına ait Terra Climate görüntüleri aylık zamansal çözünürlükte indirilerek Arcmap yazılımı ile ön işleme yapılmıştır. Çalışma alanında gerçekleşmiş orman yangını koordinatları ile yangın var/yok noktası oluşturulmuştur. Bu noktalar bulunduğu pikseller için değer çıkarımı yapılarak Evapotranspirasyon, Rüzgâr hızı, Toprak nemi, Yağış, Maksimum sıcaklık, Minimum sıcaklık ve Potansiyel güneş radyasyonundan oluşan 2050\*8 satır\*sütundan oluşan veri seti hazırlanmıştır. Google Colab ortamında veri analizleri yapılarak Orman yangınları ile korelasyonları Evapotranspirasyon -0,57, Rüzgâr hızı 0,20, Nem -0,13, Yağış -0,67, Maksimum sıcaklık 0,29, Minimum sıcaklık 0,24 ve Potansiyel güneş radyasyonu 0,13 olarak tespit edilmiştir.

#### Abstract

In this study, it was aimed to create a meteorological data set specific to the study area with remote sensing data and techniques and to monitor the meteorological effects of forest fires by using Python codes in the Google Colab environment. In this context, TerraClimate images of the study area were downloaded monthly from the Google Earth Engine Catalog and pre-processed with Arcmap software. A fire/no fire point was created with the coordinates of the forest fire that occurred in the study area. By extracting values for the pixels where these points are located, a data set consisting of 2050 \* 8 rows \* columns consisting of Evapotranspiration, Wind speed, Humidity, Precipitation, Maximum temperature, Minimum temperature and Potential solar radiation was prepared. Data analysis was made in the Google Colab environment and correlations with forest fires were calculated and they were found -0.57 for Evapotranspiration, 0.20 for Wind speed, -0.13 for Humidity, -0.67 for Precipitation, 0.29 for Maximum temperature, 0.24 for Minimum temperature and 0.13 for Potential solar radiation.

**Anahtar Kelimeler:** Uzaktan Algılama; Veri Bilimi; Orman Yangını; İklim; Korelasyon

**Keywords:** Remote sensing; Data Science; Forest Fire; Climate data; Correlation

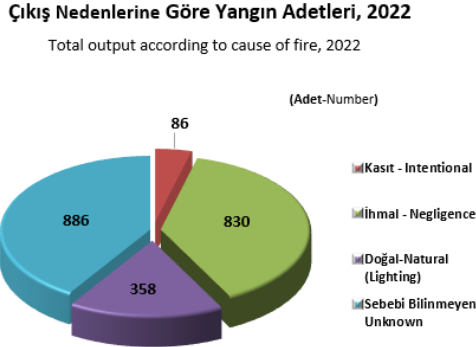
#### 1. Giriş

Ormanlar karasal ekosistemde canlıların yaşamsal unsurlarından olup toprak, su ve iklim gibi doğal faktörlerin bütünlüğünü ve sürdürülebilirliğini sağlarlar. Orman yangınları sosyal ve ekonomik etkilerin yanı sıra ekosistemin bozulmasına sebep olan afetlerdendir. Dünyada iklim değişimi etkileri artmakta olup iklim krizinin orman yangınlarında da artışa sebep olacağı öngörülmektedir. Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli 6. Raporunun Sentez Raporunda mevcut durum hakkında 21. yüzyılın ilk yirmi yılında (2001-2020) küresel yüzey sıcaklığının 1850-1900'den 0,99 [0,84 ila 1,10] °C daha yüksek olduğu belirtilmiştir (URL-1). Yüksek hava sıcaklıkları, düşük bağıl nem ile kuru ve şiddetli rüzgârların bulunduğu dönemlerde oluşan yangınlar şiddetli olmaktadır. Genel olarak, sıcaklığın çok yüksek, bağıl

nemin ise %10'un altına düştüğü durumlarda potansiyel yangın tehlikesi çok yüksek olarak değerlendirilir. Akdeniz iklim kuşağında bulunan ülkemizin de ege ve Akdeniz bölgeleri orman yangınları riski en yüksek alanlar olup iklim değişikliği etkileriyle afet risklerinde de artış beklenmektedir (Küçük & Sağlam, 2004; Kavzoğlu, 2021.) Ülkemizde yangınlar çıkış nedenlerine göre Kasıt, İhmal, Doğal ve Sebepi Bilinmeyen yangınlar üst başlığında sınıflandırılmıştır. Şekil 1' de görüldüğü gibi 2022 yılında ülkemiz genelinde oluşan yangınların %41'nin sebebi bilinmemektedir.

Orman yangınlarının tamamen önlemek pek mümkün olmasa bile yangın öncesi tedbirlerle, yangınların sayısını, şiddetini ve oluşacak zararları en aza indirilmesi mümkündür. Bu sebeple orman yangınlarının sebepleri, alınması gereken önlemler ve yangın davranışlarına

yönelik birçok akademik ve kurumsal araştırmalar bulunmaktadır. Uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemleri teknikleri ormanlar gibi büyük alanlara yönelik incelemelerde en önemli kaynak ve uygulama haline gelmiş olup bu tekniklerle yapılmış birçok araştırma mevcuttur (Çolak & Sunar, 2020; Sabuncu & Özener, 2019; Kavlak vd. 2020; Alkayış vd. 2022).



Şekil 1. Yangın İstatistikleri 2022 (URL-2)

Geleneksel ölçüm teknikleri orman yangını risk değerlendirmesi için faydalı ve zemin doğrulaması için de gereklidir. Ancak bu teknik maliyetli ve zaman alıcıdır. Uzaktan algılama ve CBS, orman yangını riskini yerel ve büyük ölçekte yüksek doğrulukla ve zaman açısından verimli bir şekilde tahmin etme, haritalandırma ve değerlendirme fırsatı vermektedir. Yangın yönetiminde her aşamada risk tahmini, tespit ve analiz için yine uzaktan algılama teknolojilerinden yararlanılmaktadır (Çolak & Sunar, 2020). Özellikle son yıllarda gelişen bilgi teknolojileri ile nesnelerin interneti gibi veri üreticilerinin artması bu verilerin depolanması gibi gelişmeler ile büyük veriler oluşmuştur. Uzaktan algılama ve yapay zeka teknikleri entegre edilerek büyük verilerden orman yangınları için risk analizi araştırmaları yapılmaktadır (Satır vd. 2016; Hacısalihoğlu, 2018; Thach vd. 2018; Sayad vd. 2019; Beşli & Tenekeci, 2020; Naderpour vd. 2021).

Orman yangınları için risk tahmini çalışmalarında kullanılan değişkenler farklılık gösterse de sıcaklık, Yağış, Nem, Rüzgar hızı gibi değişkenler parametre haline gelmiş olup tahminlerde en çok kullanılan meteorolojik değişkenlerdir (Thach vd. 2018; Zhang vd. 2019; Novo vd. 2020; Naderpour vd. 2021; Mohajane vd. 2021). Bu çalışmada da en çok kullanılan meteorolojik değişkenlerin yanı sıra potansiyel güneş radyasyonu ve gerçek evapotranspirasyon değişkenleri de ele alınmıştır.

Bu çalışmanın amacı uzaktan algılama kaynaklı veriler ve çalışma alanı içerisinde gerçekleşmiş 6 yıllık orman yangını koordinatları ile bir adet bağımlı değişken (yangın var/yok) ve 7 adet bağımsız değişkenden (maksimum sıcaklık, minimum sıcaklık, yağış, rüzgar, toprak nemi,

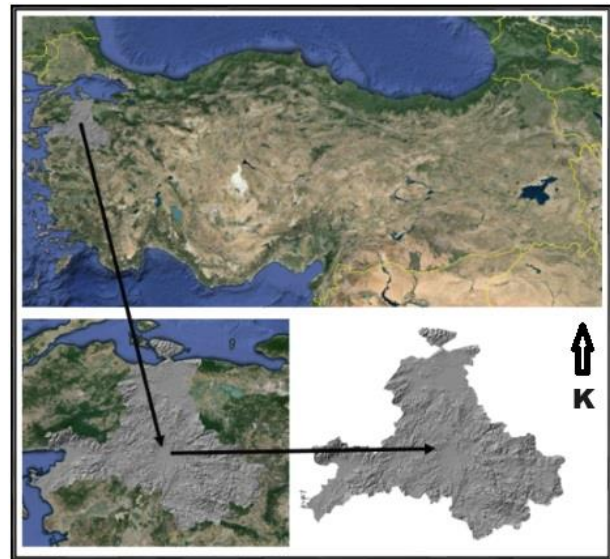
evapotranspirasyon ve potansiyel güneş radyasyonu) oluşan veri seti oluşturmak, oluşturulan veri setinden bulut tabanlı Google colab ara yüzünde orman yangınları için meteorolojik etkileri analiz etmektir.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmada uygulama alanı için temin edilen yangın noktası koordinatları, 2017 ve 2022 yılları arasında bulunan 6 yılda mayıs ayından eylül ayına kadar aylık zamansal çözünürlükte sınıflandırılıp her nokta geçmiş uydu görüntülerinden kontrol edilip hatalı noktalar veya doğruluğu kesinleştirilemeyen noktalar elimine edilmiştir. Kesinleştirilen noktalardaki yanan alanlar için her piksel yangın var değeri atanmıştır. Rastgele nokta üretimi ve eşit dağılım kontrollü olarak yangın yok noktaları üretilmiştir. TerraClimate ve Aster GDEM verilerinden 30\*30 konumsal çözünürlüklü 7 adet bağımsız değişken Arcmap ortamında haritalandırılıp bağımlı değişkenle çakıştırılmıştır. Her piksel için değer çıkarımı yapılarak 2050\*8 satır ve sütundan oluşan veri seti hazırlanmıştır. Veri seti Google Colab ara yüzünde Python dili kullanılarak Keşifsel Veri Analizi ile veri seti görselleştirilip korelasyon analizi yapılmıştır.

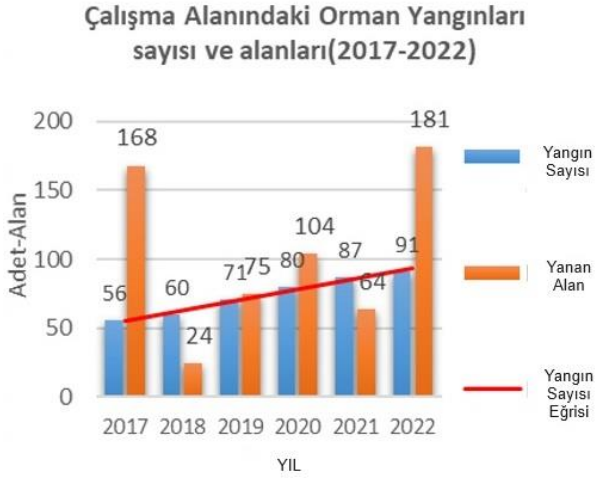
### 2.1 Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak Balıkesir Orman Bölge Müdürlüğü sorumluluk sahası olan yaklaşık Balıkesir il sınırlarında bulunan alan adalar hariç tutularak belirlenmiştir (Şekil 2). Yüzölçümü 14.299 km<sup>2</sup> olan Balıkesir'in toprakları 39,20° - 40,30° Kuzey paralelleri ve 26,30° - 28,30° Doğu meridyenleri arasında yer alır. Hem Marmara hem de Ege denizine kıyısı bulunan Balıkesir'in ege kıyılarında akdeniz iklimi hakimken doğusunda karasal kuzeyinde ise karadeniz iklimi özellikleri görülmektedir (URL-3).



Şekil 2. Lokasyon Haritası

Çalışma alanı olarak belirlenen ve Balıkesir Orman Bölge Müdürlüğü sorumluluk sahasında kalan alanda 2017 ve 2022 yılları arasında 445 adet yangın gerçekleşmiş olup yıllara göre yangın sayısı ve yanan alan miktarı şekil 3' te gösterilmiştir. Yanan alan miktarı her ne kadar yıllara göre değişse de yangın sayısı geçmişten günümüze artış göstermektedir.

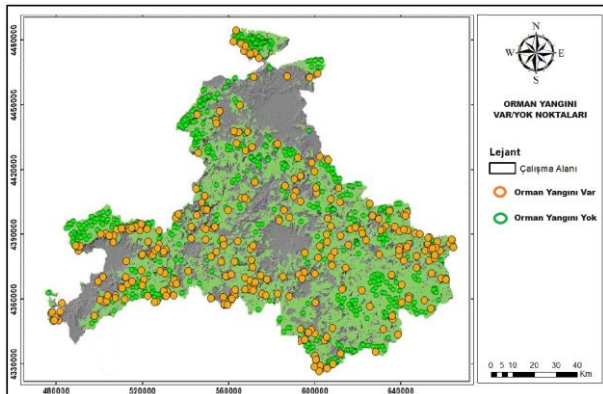


**Şekil 3.** Orman Genel Müdürlüğü, Yangın İstatistikleri 2022 (Balıkesir OBM)

## 2.2 Veri Seti

### 2.2.1 Bağımlı değişken

Bağımlı değişken olan orman yangınları 2017 ila 2022 yılları arasında mayıstan başlayıp eylül sonuna kadar olan yangınlardan oluşturulmuştur. Yangın noktaları incelenerek komşu piksellerde yanmış alanda kalıyorsa o piksellere de yangın var değeri atanmıştır. Çalışma alanı içerisinde eşit dağılım gözetilerek yaklaşık yangın Var sayısı kadar yangın Yok pikseli üretilmiştir. Sonuç olarak 2050 piksele değer atanarak bağımlı değişken oluşturulmuştur (Şekil4,5).



**Şekil 4.** Orman Yangını var(turuncu)/yok(yeşil) noktaları



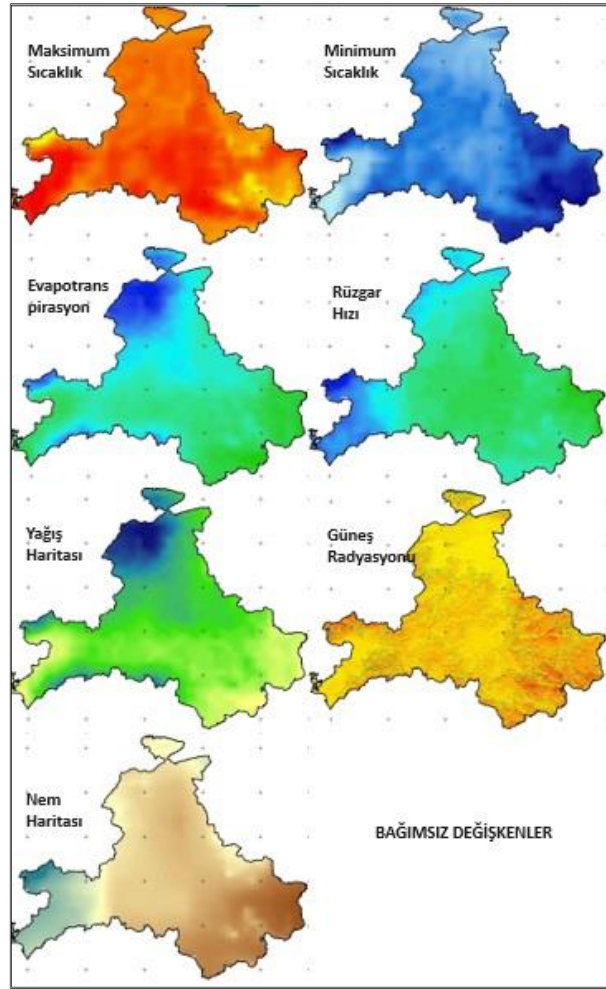
**Şekil 5.** Orman Yangını Görüntüsü

### 2.2.2 Bağımsız değişkenler

Bağımsız değişkenler Maksimum sıcaklık, Minimum sıcaklık, Yağış, Toprak Nemi, Rüzgar hızı, Gerçek evapotranspirasyon, Potansiyel güneş radyasyonundan oluşan meteorolojik parametrelerdir. Google Earth Engine platformu ile temin edilen ham veriler ArcGIS yazılımı ile çalışma alanına uygun olarak sınırlandırılarak aynı formatta aynı piksel boyutunda ve aynı datum ve projeksiyonda( Datum: ITRF, Projeksiyon: UTM) düzenlenmiştir(URL-4). Potansiyel güneş radyasyonu hariç diğer değişkenler Terra Climate iklim verisinin aylık zamansal çözünürlükte üretilmiştir. Sadece Potansiyel güneş radyasyonu ASTER GDEM verilerinden üretilmiş olup yıllık zamansal çözünürlükte üretilmiştir.

Bağımsız değişkenlerden sıcaklıklar, yağış, rüzgar, evapotranspirasyon ve nem Terra Climate verisinden temin edilmiş olup 2017 ila 2022 yılları arasında mayıs ayından eylül ayına kadar 6\*5 olarak 30 adet harita üretilmiştir. Aylık zamansal çözünürlükte olup Bilinear yeniden örneklem tekniği ile 30m\*30m konumsal çözünürlükte düzenlenmiştir (Şekil 6).

Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin tamamı görüntülerden piksel değer çıkarımı yapılarak veri seti oluşturulmuştur (Tablo 1). Bağımsız değişkenlerin tamamı kantitatif veridir. Veri seti oluşturulduktan sonra keşifsel veri analizi ve veri görselleştirme teknikleriyle veri seti incelenmesi yapılmıştır. Her bir değişken için histogram oluşturulmuş Çeyreklikler yardımıyla aykırı değerler tespit edilerek veri setinden bazı satırlar elimine edilmiştir. Potansiyel güneş radyasyonu, ASTER uydu görüntüsünden elde edilen Sayısal Yükseklik Modelinden Arcmap yazılımı ile alansal güneş radyasyonu olarak üretilmiştir. Yıllık zamansal çözünürlük ve 30m\*30m konumsal çözünürlükte düzenlenmiştir.



Şekil 6. Bağımsız Değişkenler

Tablo 1. Veri seti

G_Evapotranspirasyon	Ruzgar_hizi	Nem	Yagis	Maksmim_S	Minumum_S	P_Gunes_Rad	VAR/YOK
24.76967959	2.400593745	20.52415648	22.02276887	16.39867468	4.850178912	1350755	0
24.77599506	3.024131289	35.57440643	15.75868711	30.3245766	16.34163185	1265373	1
24.99432157	3.439732938	43.86272336	11.32897351	29.70685854	16.20414256	1117838	1
25.17209341	2.230800155	34.42318322	19.27574831	18.28477486	7.322981496	1011784	0
25.20021393	3.079279023	39.83622096	7.841611626	28.20009194	14.78334802	1376915	0
25.36406694	1.861013751	23.60730586	23.04901202	22.05660576	11.53226883	1293784	1
25.3780814	2.484760175	23.5	22.84760175	18.1609593	6.230479651	1354358	0
25.53218132	3.38958081	43.34479352	9.320151681	29.15034335	15.26425885	1189632	0
25.53829749	4.827161004	40.92920886	15.31978389	29.58165456	20.68100691	1086616	1
25.60649335	2.9563849	39.70274552	17	26.16438822	13.97888489	1085266	1
25.62107791	3.173318103	38.20465604	15.12257803	29.07626737	15.18971409	1131888	1

	G_Evapotranspirasyon	Ruzgar_hizi	Nem	Yagis	Maksmim_S	Minumum_S	P_Gunes_Rad	VAR/YOK
G_Evapotranspirasyon	1.000000	-0.274551	0.486245	0.808645	-0.267104	-0.174528	-0.172606	-0.570371
Ruzgar_hizi	-0.274551	1.000000	0.004006	-0.289803	0.285675	0.424101	-0.043047	0.201751
Nem	0.486245	0.004006	1.000000	0.089742	-0.509688	-0.489881	-0.151147	-0.131919
Yagis	0.808645	-0.289803	0.089742	1.000000	-0.169687	-0.043913	-0.111088	-0.674265
Maksmim_S	-0.267104	0.285675	-0.509688	-0.169687	1.000000	0.913831	0.019999	0.295064
Minumum_S	-0.174528	0.424101	-0.489881	-0.043913	0.913831	1.000000	-0.060819	0.238999
P_Gunes_Rad	-0.172606	-0.043047	-0.151147	-0.111088	0.019999	-0.060819	1.000000	0.131226
VAR/YOK	-0.570371	0.201751	-0.131919	-0.674265	0.295064	0.238999	0.131226	1.000000

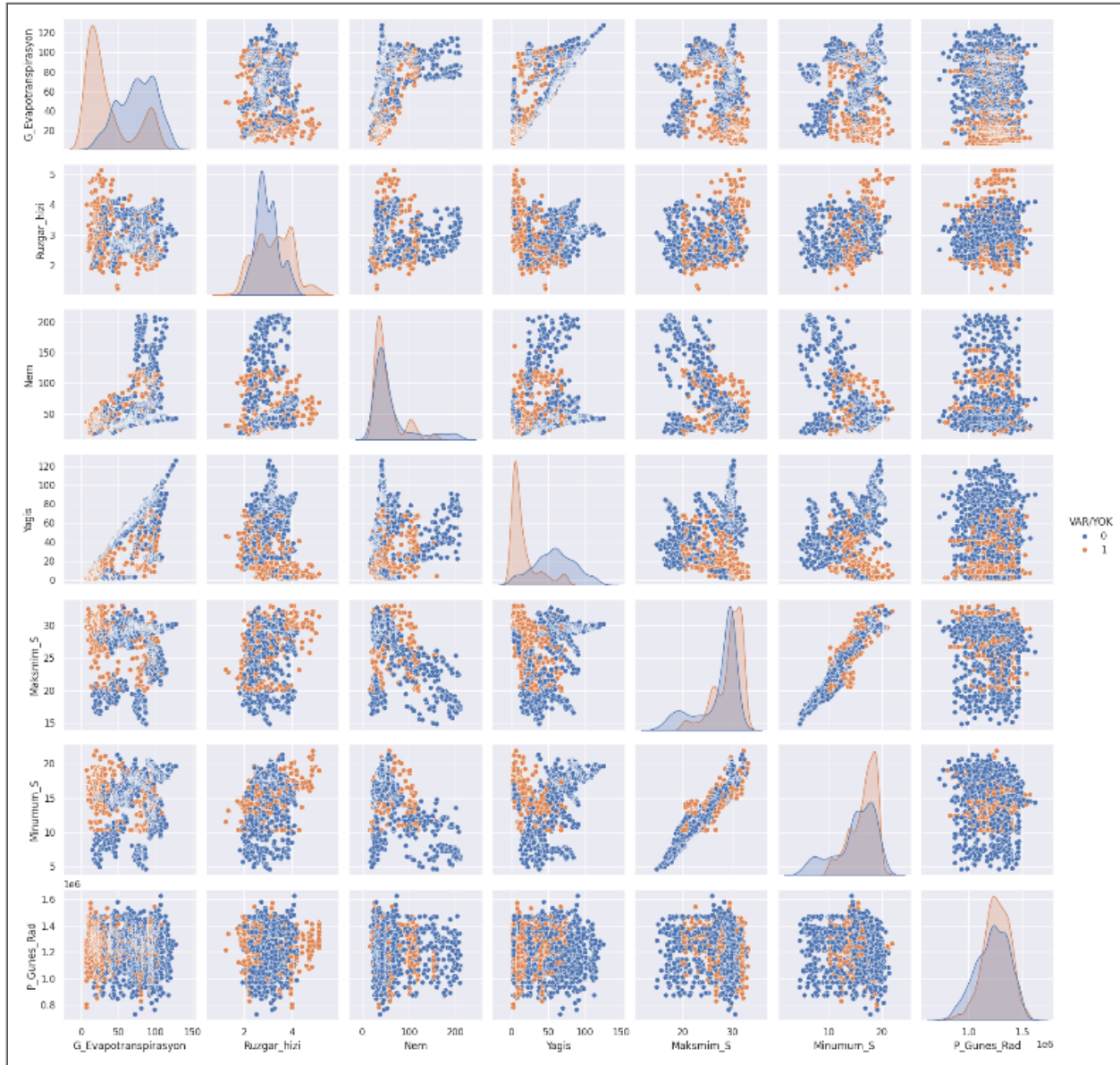
Şekil 7. Korelasyon Isı Haritası



### 3. Bulgular

Çalışma alanına özgü meteorolojik parametreler ve yangınlardan oluşturulan veri seti ile bölgedeki iklimsel değişkenlerin yangınlar üzerindeki etkisini ortaya koymak

için veri bilimi teknikleriyle bulut tabanlı Google Colab arayüzü ve python yazılım dilinde analiz yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin hem kendi arasında hem de bağımlı değişkenle ilişkilerini gösteren korelasyon matrisi ve korelasyon ısı haritası oluşturulmuştur. (Şekil 7, 8).



Şekil 8. Korelasyon Matrisi

Tablo 2. Meteorolojik değişkenlerin yangınlar ile korelasyonları

Bağımsız değişkenler	Değer	Negatif/Pozitif
Maksimum Sıcaklık	0,29	Pozitif Korelasyon
Minimum Sıcaklık	0,24	Pozitif Korelasyon
Yağış	-0,67	Negatif Korelasyon
Rüzgar hızı	0,20	Pozitif Korelasyon
Toprak Nemi	-0,13	Negatif Korelasyon
Evapotranspirasyon	-0,57	Negatif Korelasyon
Güneş Radyasyonu	0,13	Pozitif Korelasyon

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bulgular incelendiğinde veri setini oluşturan meteorolojik değişkenlerin sürekli değişken olması aynı zamanda aylık zamansal çözünürlükte kullanılmasına rağmen korelasyon yönlerinin beklentiler çerçevesinde gerçekleşmiş olup veri setinin kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır (Tablo 2).

Bağımsız değişkenlerin kendi içindeki korelasyonlarda da maksimum ve minimum sıcaklık arasında, yağış ve gerçek evapotranspirasyon arasında ve Nem ve yağış arasındaki yüksek korelasyonlar göze çarpmaktadır.

Maksimum Sıcaklık korelasyonu 0,30 değerinde olup bu değişkenin artışı orman yangınlarının artışı ile pozitif korelasyon göstermiştir.

Minimum Sıcaklık korelasyonu 0.24 değerinde olup bu değişkenin artışı orman yangınları ile pozitif korelasyon göstermiştir.

Yağış değişkeninin korelasyonu -0,67 değerinde olup bu değişkendeki artış orman yangınları ile negatif yönlü ve yüksek korelasyon göstermiştir.

Rüzgar hızı korelasyonu 0,20 değerinde olup değişkenin artışı orman yangınları ile pozitif yönde korelasyon göstermiştir.

Toprak Nemi korelasyonu -0,13 değerinde olup değişkenin artışı ile orman yangını arasında negatif yönlü korelasyon tespit edilmiştir.

Gerçek Evapotranspirasyon korelasyonu -0,57 değerinde olup orman yangınları ile negatif yönlü ve yüksek korelasyon göstermiştir.

Potansiyel Güneş Radyasyonu korelasyonu 0,13 değerinde olup düşük de olsa orman yangınları ile pozitif yönde korelasyon oluşturmuştur.

Bağımsız değişkenlerin kendi içindeki çok yüksek korelasyon veri tekrarına sebep olabileceği göz önünde bulundurularak bu çalışmada kullanılan meteorolojik değişkenlerin tamamında orman yangınları oluşumuna etkileri ortaya konmuş ve risk tahminleri gibi öncül çalışmalarda kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Literatürde orman yangınları için risk tahmini yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılan değişkenlerin yanı sıra Evapotranspirasyon ve Güneş radyasyonu değişkenlerinin de kullanılmasının tahmin modellerine katkı sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın nicel bulgularına göre orman yangınlarının oluşumundaki meteorolojik etkilerden aşağıdaki gibi bir tanım yapabiliriz;

Yağışların, terleme ve buharlaşma olarak tanımlanan evapotranspirasyonun ve toprak neminin düştüğü

bununla birlikte yüksek hava sıcaklığı ve rüzgar hızının olduğu potansiyel güneş radyasyonu bakımından yüksek alanlar orman yangınları için yüksek risk taşımaktadır.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Bu çalışma Prof. Dr. Murat UYSAL danışmanlığında Mustafa Mutlu UYSAL tarafından devam etmekte olan " Derin Öğrenme Algoritmaları kullanılarak Orman Yangını Risk Tahmini" başlıklı doktora (Tez no: 10433866) tezinden türetilmiştir.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Görselleştirme, Analiz ve yorumlama, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Denetleme/danışmanlık, Proje yönetimi

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma Doktora Tez içi makale olarak üretilmiştir. Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

#### 5. Kaynaklar

- Alkayış, M.H., Karslıoğlu, A. ve Onur, M. İ., 2022. Muğla ili Menteşe yöresi orman yangını risk potansiyeli haritasının coğrafi bilgi sistemleri ile belirlenmesi. *Geomatik*, **7(1)**, 10-16. <https://doi.org/10.29128/geomatik.791545>
- Beşli, N. ve Tenekeci, E., 2020. Uydu verilerinden karar ağaçları kullanarak orman yangını tahmini. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **11(3)**, 899-906 <https://doi.org/10.24012/dumf.661925>
- Çolak, E. ve Sunar, F., 2020. Evaluation of forest fire risk in the Mediterranean Turkish forests: A case study of Menderes region, Izmir. *International journal of disaster risk reduction*, **45**, 101479. <https://doi.org/10.1016/j.ijdrr.2020.101479>
- Kavlak, M. Ö., Kurtipek, A. ve Çabuk, S. N., 2020. Coğrafi Bilgi Sistemleri ile orman yangını risk haritası oluşturulması: Ören örneği. *Resilience*, **4(1)**, 33-54. <https://doi.org/10.32569/resilience.597887>
- Küçük, Ö. ve Sağlam, B., 2004. Orman yangınları ve hava halleri. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **4(2)**, 220-231.
- Mohajane, M., Costache, R., Karimi, F., Pham, Q. B., Essahlaoui, A., Nguyen, H. and Oudija, F., 2021. Application of remote sensing and machine learning algorithms for forest fire mapping in a Mediterranean area. *Ecological Indicators*, **129**, 107869. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107869>
- Naderpour, M., Rizeei, H. M. and Ramezani, F., 2021. Forest fire risk prediction: a spatial deep neural

- network-based framework. *Remote Sensing*, **13(13)**, 2513.  
<https://doi.org/10.3390/rs13132513>
- 4-<https://developers.google.com/earthengine/dataset>  
(01.02.2024)
- Novo, A., Fariñas-Álvarez, N., Martínez-Sánchez, J., González-Jorge, H., Fernández-Alonso, J. M. and Lorenzo, H., 2020. Mapping forest fire risk—a case study in Galicia (Spain). *Remote Sensing*, **12(22)**, 3705.  
<https://doi.org/10.3390/rs12223705>
- Sabuncu, A. ve Özener, H., 2019. Uzaktan algılama teknikleri ile yanmış alanların tespiti: İzmir Seferihisar orman yangını örneği. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 2019; 5(2): 317-326  
<https://doi.org/10.21324/dacd.511688>
- Satir, O., Berberoglu, S. and Donmez, C., 2016. Mapping regional forest fire probability using artificial neural network model in a Mediterranean forest ecosystem. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, **7(5)**, 1645-1658.  
<https://doi.org/10.1080/19475705.2015.1084541>
- Sayad, Y. O., Mousannif, H. ve Al Moatassime, H., 2019. Predictive modeling of wildfires: A new dataset and machine learning approach. *Fire safety journal*, **104**, 130-146.  
<https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2019.01.006>
- Thach, N. N., Ngo, D. B. T., Xuan-Canh, P., Hong-Thi, N., Thi, B. H., Nhat-Duc, H. ve Dieu, T. B., 2018. Spatial pattern assessment of tropical forest fire danger at Thuan Chau area (Vietnam) using GIS-based advanced machine learning algorithms: A comparative study. *Ecological informatics*, **46**, 74-85  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2018.05.009>
- Zhang, G., Wang, M. ve Liu, K., 2021. Deep neural networks for global wildfire susceptibility modelling. *Ecological Indicators*, **127**, 107735.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107735>
- Hacisalihoğlu, M., 2018. Çok kriterli karar analizi ile orman yangını risk haritalarının oluşturulması: Karabük örneği. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 115.
- Bilgili, E., Küçük, Ö., Sağlam, B. ve Coşkuner, A. (2021). Orman yangınları: sebepleri, etkileri, izlenmesi, alınması gereken önlemler ve rehabilitasyon faaliyetleri. Prof. Dr. Taşkın KAVZOĞLU (Editör), Türkiye Bilimler Akademisi Yayınları, 3-23.  
<http://dx.doi.org/10.53478/TUBA.2021.039>

#### İnternet

- 1-<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/summaryfor/policymakers/>(01.04.2024)
- 2-<https://www.ogm.gov.tr/tr/ekutuphane/>  
(01.03.2024)
- 3-<https://tr.wikipedia.org/wiki/Bal%C4%B1kesir>  
(01.03.2024)

## Effect of GNP Addition on Thermal and Electrical Properties of Polycarbonate-poly(butylene terephthalate) Blends

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 04.07.2024

Kabul/Accepted: 11.10.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### GNP İlavesinin Polikarbonat-Poli(bütülen tereftalat) Karışımlarının Termal ve Elektriksel Özellikleri Üzerinde Etkisi

Mecit ÖGE 

Bartın Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Abstract

PC-PBT/GNP nanocomposite samples were fabricated via melt-compounding technique. The agglomeration state of the produced samples was investigated via optical microscopy. The thermal properties of the samples were assessed with DSC and TGA techniques. Electrical conductivity tests were also performed to determine whether a conductive pathway is established due to GNP addition. The crystallinity calculations derived from DSC measurements showed that the crystallinity of samples was reduced with increasing GNP content. The increased degradation temperatures with increasing filler content showed that a slight improvement in the thermal stability of the PC-PBT blends is achieved by increasing the filler ratio. Electrical conductivity test results indicated establishment of a conductive pathway at higher filler ratios with  $1.35 \times 10^{-4}$  S/m and  $6.89 \times 10^{-4}$  S/m conductivity values for 5 % and 7 % filler weight fractions, respectively.

**Keywords:** PC/PBT Blend; Nanomaterials; Thermal Properties, Electrical Conductivity.

#### Öz

PC-PBT/GNP nanokompozit numuneleri, eriyik karıştırma tekniği ile üretildi. Üretilen numunelerin topaklaşma durumu dijital mikroskopi ile incelendi. Numunelerin termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile değerlendirildi. GNP ilavesi nedeniyle iletken bir yol oluşup oluşmadığını belirlemek için elektriksel iletkenlik testleri de yapıldı. DSC ölçümlerinden elde edilen kristallik hesaplamaları, GNP içeriği arttıkça numunelerin kristallüğünde bir miktar azalma olduğunu gösterdi. Dolgu maddesi içeriği arttıkça artan bozunma sıcaklıkları, PC-PBT karışımlarının termal kararlılığında dolgu oranının artmasıyla hafif bir iyileşme sağlandığını gösterdi. Elektriksel iletkenlik test sonuçları, % 5 ve % 7 ağırlık fraksiyonları için sırasıyla  $1.35 \times 10^{-4}$  S/m ve  $6.89 \times 10^{-4}$  S/m iletkenlik değerleri ile daha yüksek dolgu oranlarında iletken bir yol oluştuğunu gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** PC/PBT Karışımı; Nanomalzemeler; Termal Özellikler, Elektriksel İletkenlik

#### 1. Introduction

Polymer blends and their combination with reinforcing materials such as micro and nano-scale organic and inorganic fillers have become indispensable materials for substituting metal components with lighter polymer based-composites that have more enhanced electrical and thermal properties in a wide variety of industries. In the last couple of decades, Polycarbonate-poly(butylene terephthalate) (PC/PBT) polymer blends have found extended use particularly in automotive industry for interior and exterior automotive applications such as car bumpers, car consoles, spoilers, side panels, etc. In these applications, PBT provides thermal stability while PC provides impact resistance and dimensional stability (Ferreira et al. 2020). In polymer matrix composites, the polymers that form the matrix or base material group are organic compounds consisting of long molecular chains containing many bonds connected to carbon atoms and are divided into three groups: thermoplastic, thermoset and elastomer (Sastri 2014).

The properties of polymer matrix composites largely depend on the interface adhesion between the matrix and the filler. The shape, size and orientation of the filler material play an important role in the homogeneity and isotropy of the composite material (Guchait et al. 2022). The advantage of nano-sized fillers compared to micro-sized fillers lies in their extremely high surface/volume ratio, leading to increased surface energy due to Van der Waals bonds and surface tension, outcompeting other factors such as density and gravitational force, thus giving the material superior mechanical and thermal properties even at low additive rates (Ajitha et al. 2020, Alshammari et al. 2022, Meschi et al. 2015). Owing to the perfect interaction between the filler and the matrix materials in polymer matrix nanocomposites, superior properties can be obtained even at nano-filler ratios of less than 5 % by weight, compared to those obtained at micro-macro filler ratios up to 50 % (Liu and Cheng 2023).

Enhanced electrical conductivity is another highly demanded feature for polymer materials used for exterior

automobile parts such as bumpers, that require electrostatic painting. It is thought that graphene-based nano-admixtures, which are used to reduce the electrical percolation threshold, which is an indicator of electrical conductivity in many other polymers and polymer mixtures (Krause et al. 2018, Rahaman et al. 2022), can also be used for this purpose in PC/PBT mixtures. Graphene-based nano-fillers have been often preferred over ceramic and metal-based fillers due to their superior structural and functional features and they have been widely used for reinforcement in nanocomposites. The features of the resulting nano-composite materials are closely related to the dispersion of the nano-filler within the matrix, the interaction between the matrix and the filler, as well as the direction of the fillers within the matrix, which is also related to the type of the subject graphene-based filler (Mittal et al. 2015). Due to their planar structure and high aspect ratio, enabling the stress transfer within the surrounding matrix phase, GNPs provide superior mechanical and other physical characteristics as compared to non-filled polymers (Mahmun et al. 2021).

Enhancement of polymer material and composite properties via addition of fillers have been the subject of numerous studies (Taşdemir and Karadirek, 2024; Uzay, 2023; Gümüş, 2021). Huang et al. (2018) introduced small quantities of carbon nanotubes (CNTs) into PC/PBT blends to observe the changes in their macroscopic properties. They reported that, CNTs show homogeneous dispersion and induce a certain level of phase separation in PC/PBT phase morphology. They also reported improvements in mechanical and electrical properties (Huang et al. 2018). In another attempt to improve PC/PBT blend properties, Bai, et al. (2022) achieved enhanced interfacial adhesion between PC and PBT via in-situ grafting during the melt blending of polycarbonate / polybutylene Terephthalate / ethylene-methyl acrylate - glycidyl methacrylate (PC/PBT/EMA-GMA) blend, leading to significant improvements in the impact toughness of PC-PBT (Bai et al. 2022). Wen and Zheng (2019) examined the impact of the selective distribution of graphite nano-platelets on the thermal and electrical conductivities of PC/PBT blends and concluded that the thermal and electrical conductivities of the un-filled blends could be substantially improved via segregated dispersion of graphite nano-platelets in one of the co-continuous components of the blend (Wen and Zheng 2019). In order to improve the properties of this blend, several other studies have been carried out on supporting it with different co-polymers, micro and nano fillers, examining various material properties with tests specific to the

automotive industry, and developing different characterization methodologies. In these studies, it was generally observed that additive materials improved PC/PBT polymer matrix behavior. However, among these studies, no study has been encountered on assessment of the changes in the crystallinity, thermal stability and electrical conductivity of PC/PBT blends reinforced with graphene nano-platelets (GNPs). This study thus aims to investigate the impact of GNP addition on the thermal and electrical properties of PC-PBT blends. The experimental and theoretical results are discussed in relation to each other and in the context of existing literature.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Materials

Polycarbonate (PC-Lg Chem Lupoy, 1303EP-22, South Korea) and polybutylene terephthalate (PBT, Pimadure HS40N, Turkey) were purchased in granule form from Aydın Plastic Co. Ltd (Turkey) as the raw materials for polymer blends. Graphene nanoplatelets (GNPs) as the nanofiller were purchased in powder form from Nanografi Nano Technology (Turkey). The physical properties of the raw materials are shown in Tables 1 and 2.

**Table 1.** Physical properties of blend constituents

Material	Melt Flow Index (MFI)	Density
PC	22 g/10 min (300°C /1.2 kg)	1.2 g/cm <sup>3</sup>
PBT	30-45 g/10 min (250°C /2.16 kg)	1.31 g/cm <sup>3</sup>

**Table 2.** Physical properties of GNPs

Purity	>99.9%
Thickness	3 nm
Specific Surface Area	800 m <sup>2</sup> /g
Diameter	1.5 µm

### 2.2 Sample Preparation

In the present work, PC and PBT in granule form and GNPs in nano-powder form were used as the raw materials for the preparation of the nanocomposite samples. For all samples, PC and PBT weight ratio was kept constant as 1:1 and GNPs were added with filler weight fractions of 0.5 %, 1 %, 3 %, 5 % and 7 %, the filled samples are named as G0.5, G1, G3, G5 and G7, respectively, throughout the article. PC-PBT granules and GNP nano-powders were subjected to melt compounding under high temperature and shear stress conditions using a lab-scale melt mixer (KÖKBİR, M40, Turkey) at 260 °C. To ensure homogenization of the mixture, the semi-finished products were further subjected to shredding, extrusion in a single screw extruder (KÖKBİR-Turkey) and granulation (KÖKBİR-Turkey), thus they took the final nanocomposite granule form. Afterwards, a lab-scale hydraulic press equipped with hot and cold sections was

used to put the nanocomposite granules in plate forms to conduct the characterization studies. The work-flow diagram of the experimental studies is shown in Figure 1.

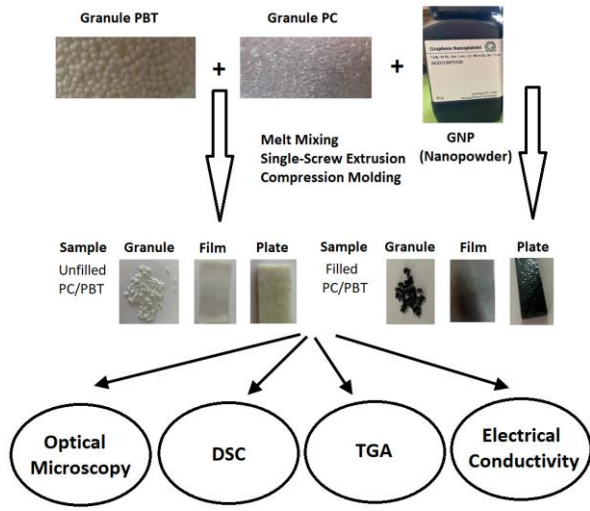


Figure 1. Work-flow diagram of experimental study

### 2.3. Optical Microscopy

An optical microscope (Nikon-ShuttlePix P400R-Japan) equipped with a motorized focusing stand controller (P-MFSC) and a touch panel display (P-TPM) was used to characterize the dispersion state of GNPs within the composite samples. Samples prepared in film form via compression molding with an approximate thickness of 1 mm were used to allow the transmission of the light through the samples.

### 2.4. Differential Scanning Calorimetry

Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses were performed to determine the melting and cold-crystallization behaviors of the samples using an AHP brand (Turkey) differential scanning calorimeter (DSC) with 3.6-4.0  $\mu\text{V}/\text{mW}$  sensitivity. A heating rate of 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  was applied between 50  $^{\circ}\text{C}$  and 280  $^{\circ}\text{C}$  under nitrogen atmosphere. The crystallization behavior of PBT component of the produced nanocomposites were calculated using the following formula:

$$XC = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times \varphi} \times 100 \% \quad (1)$$

Where,  $\Delta H_m$  is the fusion enthalpy and  $\Delta H_{cc}$  is the cold crystallization enthalpy obtained during DSC,  $\Delta H_m^0$  is the fusion enthalpy for fully crystalline PBT (142 J/g), and  $\varphi$  is the weight ratio of the PBT component within overall sample weight (Huang et al., 2018).

### 2.5. Thermogravimetric Analyses (TGA)

TGA were performed to evaluate the thermal stabilities of the produced nanocomposites on a Seiko brand analyzer

within the temperature range of 40  $^{\circ}\text{C}$  - 800  $^{\circ}\text{C}$  with a heating rate of 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere.

### 2.6. Electrical Conductivity

A Keysight brand insulation multimeter (U1461A) was used to evaluate the resistivity of the produced un-filled and nanocomposite samples. Two-point probe technique was applied, and the obtained resistivity values were converted and reported as conductivity values in S/m. Each test was repeated for five times and the average values were reported.

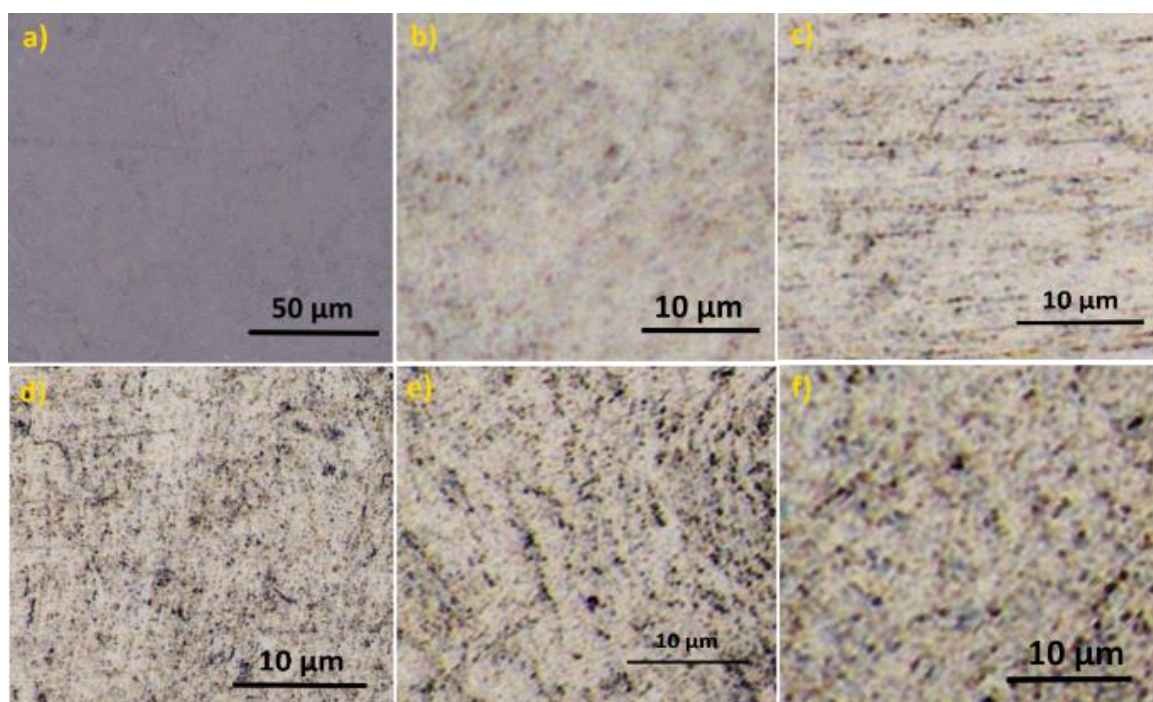
## 3. Results and Discussions

### 3.1. Dispersion State of GNPs and Phase Morphologies of the Samples

In the present study, the dispersion state of the filler for the nanocomposite samples were characterized using an optical microscope and for this purpose the film samples were used to enable transmission of the light. Figure 2 shows the optical microscope images of the samples under 80x magnification (for the un-filled sample) and 400x magnification (for the filled specimens). Due to the operating principle of the microscope, the non-filled (those without filler) areas are represented with lighter tones and the filled areas (filler locations) are represented with darker tones. Also, in the figure, the black dots represent the agglomerates of GNPs and bigger dots or localized black regions are indicative of poorer dispersion of filler. As observed in the figure, localizations or agglomerations start to occur after the filler ratio of 3 wt. % (Figure 2d) and bigger dots and localizations can be observed in the cases of 5 and 7 wt. % (Figures 2e-f). The same effect induced by agglomeration of carbon-based nano-fillers that cannot be broken down by shearing and high temperature of melt mixing after certain filler ratios has been reported in other studies as well (Karteri et al. 2023). Nevertheless, the extent of agglomerations or localizations is not much visible even in the case of 7 wt. %. As also indicated by the optical microscope image of the film sample of binary un-filled PC/PBT blend shown in Figure 2a, there is no evidence of a multiphase structure at the macro scale likely to be induced by insufficient miscibility between the blend components.

### 3.2. Thermal Behavior

Figure 3 shows the DSC heating curves and the calculated degrees of crystallinity for the un-filled and nanocomposite samples, and Table 3 shows the corresponding melting characteristics used for calculation of the degrees of crystallinity. The heating curves are characterized by two distinct peaks which is consistent with the previous studies on PC/PBT blends.



**Figure 2.** Optical microscope images of a) un-filled sample (80X), b) G0.5, c) G1, d) G3, e) G5 and f) G7 (400X)

The exothermic peaks between  $\sim 150$  °C and  $\sim 200$  °C arises from the cold crystallization of PBT constituent and the endothermic peaks are ascribed to the PBT crystallite fusion (Huang et al. 2018). As indicated by Figure 3, the highest degree of crystallinity is calculated for the un-filled PC-PBT sample. The crystallinity of G3 is close to that of the un-filled sample, then it is reduced by nearly 47% for G5 and increases again by  $\sim 29$  % for G7. It was found from the measured values that, the change in the crystallinity of the intermediate filler ratios (G05 and G1) are negligible so they were excluded for ease of interpretation.

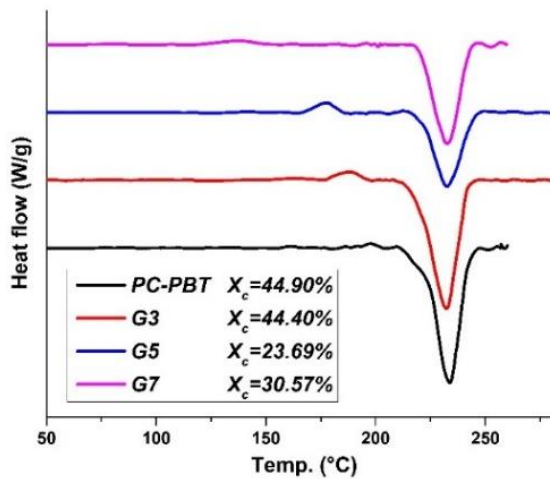
**Table 3.** Melting characteristics of un-filled and nanocomposite samples

Sample	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J g <sup>-1</sup> )	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )
PC-PBT	198.1	5.49	233.9	0.07
G3	188.8	5.46	232.1	0.29
G5	178.2	3.17	232.8	0.32
G7	138.6	3.9	232.7	0.2

The values in Table 3 show that, there is also negligible variation in the melting temperatures (Tm) of the samples whereas cold crystallization temperatures (Tcc) are significantly reduced by increasing the filler ratio. It is also noteworthy that Tcc of the samples has a sharp drop in the case of G7 to 138.6°C from 198.1°C for the un-filled sample. The crystallization kinetics in polymer nanocomposites are greatly influenced by the two opposing effects of fillers. One is their acting as heterogeneous nucleation sites which favors crystallinity,

and the other is hindrance of molecular chain mobility by nanofillers resulting in reduced crystallinity rates (Cyras et al., 2018). The adverse effect of increasing filler ratio on the crystallization kinetics is also attributable to the increased agglomeration hindering the growth of crystallites (Zare 2016) as well as the reduced distance between graphene nanoplatelets which reduces the probability of incorporation of additional nucleation sites into the growing polymer chain (Tarani et al., 2023). The transesterification reaction between PC and PBT is also accountable for the limited crystallization of PBT (Devaux et al., 1982). It can be postulated based on the above considerations that, the limiting effects of GNPs on the overall crystallization kinetics of the blend composites outcompeted the favoring effects in the particular case of 5 wt. % filler addition which led to a  $\sim 47$  % drop in the crystallinity rate. This drop is attributed to the increased agglomeration of nanofillers during the melt compounding process, and the subsequent increase (from 23.69 % at G5 to 30.57 % at G7) can be ascribed to the reduced extent of transesterification.

As also indicated by the crystallinity calculation results shown in Figure 3., the crystallinity of samples is reduced with increasing filler ratio. The reduction in the crystallinity of PBT constituent induced by GNPs is likely to induce impairment of the mechanical properties of the samples. However, mechanical properties such as tensile, flexural strength and impact strength are dependent on various mechanisms other than crystallinity, such as the extent of phase separation and transesterification that are likely to vary with varying filler content.



**Figure 3.** DSC heating curves and calculated degrees of crystallinity ( $X_c$ ) of PC/PBT/GNP samples with varying GNP content.

The thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of the un-filled and nanocomposite samples are shown in Figure 4a-b. On each curve in Figure 4b, the peak on the left represents the thermal degradation behavior of PBT and the one on the right represents that of PC component of the samples. The mass loss values acquired from the TGA software are included on the TG graph. Up to the filler ratio of 7 wt. %, total mass loss seems to be slightly reduced with increasing filler addition. Mass loss data (Figure 4a) may not provide precise information as to the thermal stability of the samples since filler mass is involved in the calculation (Tarrío-Saavedra et al., 2008). Nevertheless, after incorporating 7 wt. % filler, a slight increase is observed which seemingly arises from the decomposition of a higher amount of PC. This can be ascribed to the reduced miscibility between PC and PBT, due to the relatively lower extent of transesterification induced by high filler content (7 wt. %). The initial decomposition temperatures (IDT), the temperatures of maximum rate of mass loss (TDmax), and temperatures of end of degradation (TDend) are shown on the DTG graph (Figure 4b) for the un-filled and nanocomposite samples. As shown in the figure, the onset (IDT) temperatures for the PBT phase increases with 3 wt. % filler addition (from 355.3°C to 374.1°C, and slightly reduced with 5 wt. % and 7 wt. % filler ratios (369.7°C and 369.5°C, respectively). TDmax for PBT likewise exhibits an overall increase with addition of filler (from 393.8°C for the un-filled sample to 401.8°C for G7). TDend for PBT is increased from 428.2°C for the un-filled sample to 430.0°C for G7. TDmax for PC likewise increased from 502.3°C for the un-filled sample to 508.4°C for G7. TDend for PC is however reduced from 552.8°C for the un-filled sample to 541.5°C for G7. The overall increase in degradation temperatures indicate a slight improvement in the thermal stability of the polymer

blend by addition of filler. It can be stated based on the results that; the highest thermal stability as compared to the un-filled sample was achieved with 3 wt. % GNP addition (considering the onset degradation temperature for PBT). Similar results have been obtained in previous works. Wijerathne et al. (2023) reported that, GNP had insignificant effect on the thermal stability of virgin or recycled PC matrix (Wijerathne et al., 2023). In another work on the thermal stability of GNP reinforced polypropylene samples, Liang et al. (2018) attributed the improvement in the thermal stability to the mass-transport barrier effect induced by GNPs due to their high aspect ratio hindering the transport of decomposition products to material surface, i.e. a “thin sheet barrier effect”, the interactions between the nanofiller and the macromolecular polymer chains, and absorption of GNPs on the decomposition products’ free radicals. They also reported that, increasing the filler ratio also induces a heat transfer effect by forming a heat transfer network of GNPs, which competes with the thin sheet barrier effect to reduce thermal stability (Liang et al., 2018). In the present work, the initial increase and subsequent decrease in the degradation temperatures can also be ascribed to the contributive effect of a similar barrier effect and the reduction at higher filler ratios can be ascribed to the agglomeration of GNPs.

### 3.3. Electrical Conductivity Results

The electrical conductivities of the un-filled PC/PBT samples and PC/PBT-GNP nanocomposites with varying filler ratios are shown in Table 4. The electrical conductivity test result of the un-filled PC/PBT sample could not be received as it remained below the measuring sensitivity of the test device.

**Table 4.** Linear current conductivity test results

Samples	Conductivity (S/m)
G0.5	$(2.59 \pm 0.12) \times 10^{-8}$
G1	$(3.22 \pm 0.16) \times 10^{-8}$
G3	$(8.46 \pm 0.42) \times 10^{-6}$
G5	$(1.35 \pm 0.06) \times 10^{-4}$
G7	$(6.89 \pm 0.34) \times 10^{-4}$

It can be accordingly inferred from the fact that test results could be received after G0.5, the electrical conductivity of all nanocomposites are higher than the un-filled sample. The conductivity of G1 is slightly higher than that of G0.5 and it increases with two orders of magnitude for G3. This can be attributed to the fact that, carbon-based nano-fillers with high width-thickness ratios, as in the case of GNPs, are reported to tend to form conductive pathways at low percolation threshold values (Chen et al., 2019) after a certain weight ratio, which turns out to be 5 wt. % in the present case.



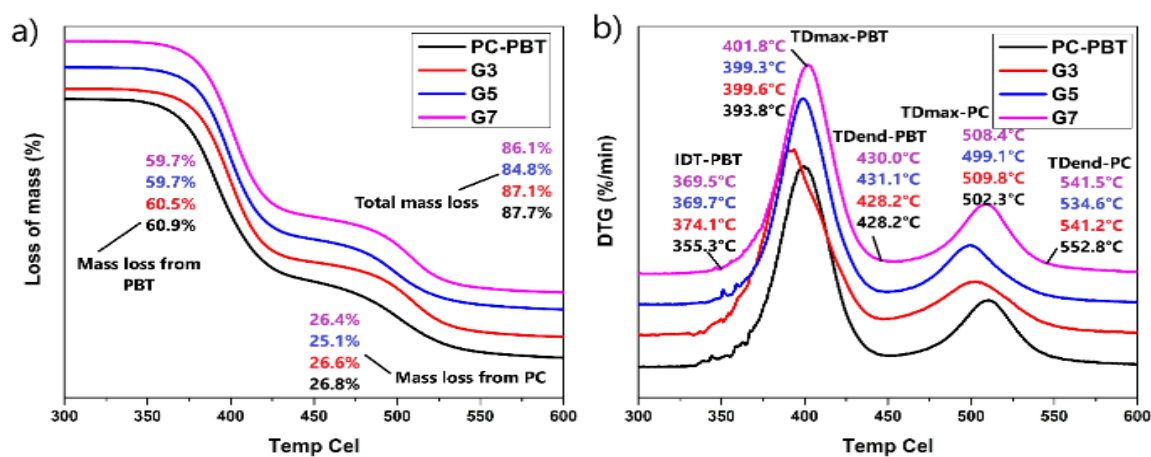


Figure 4. a) TG and b) DTG curves of un-filled and nanocomposite samples.

The formation of a conductive pathway at this filler ratio is more evident from the graph showing the conductivity (in S/m) versus filler ratio (Figure 5).

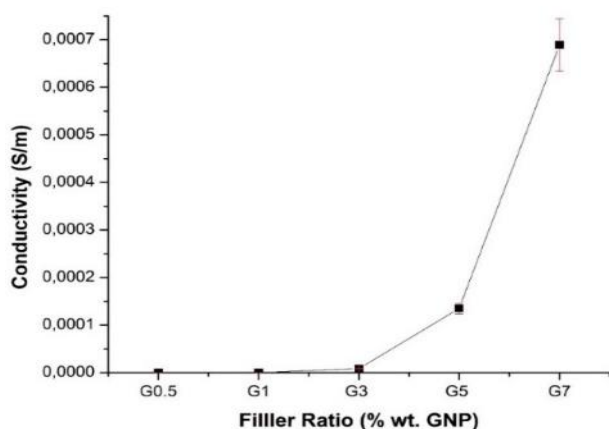


Figure 5. Variation of electrical conductivity with increasing filler ratio (each data point represents the average of 5 test results).

#### 4. Conclusions

Polymer nanocomposites consisting of PC, PBT as the polymer blend phases and GNP as the filler constituent were prepared via melt compounding method using a melt mixer. After the microstructural analyses, DSC, TGA and electrical conductivity measurements performed on the produced specimens, the following conclusions are drawn:

- Increasing the GNP filler weight fraction resulted in reduced degrees of crystallinity up to the filler fraction of 5 wt. % GNP after which a slight increase is observed with sample G7. The reduction is attributed to increased agglomeration and the subsequent increase is attributed to reduced transesterification by the effect of increased filler content.
- According to DTA-TGA results, the highest thermal stability is achieved with 3 wt. % GNP addition due to a mass-transport barrier effect induced by GNPs.

- According to the results of electrical conductivity tests, a conductive pathway was established with the filler ratio of 5 wt. % ( $1.35 \times 10^{-4}$  S/m) which is higher than that of G0.5 with four orders of magnitude. Electrical conductivity was further improved by ~410 % with G7, meaning that achievement of higher values is possible with higher weight fractions of GNP. The results of the present work are believed to contribute to the efforts in improving the properties of PC/PBT blends which have found wide application in automotive industry. The promising results presented in this work warrant further research on enhancement of PC/PBT properties using carbon nano-fillers.

#### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author: Conceptualization, Supervision, Methodology, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, all authors read and contributed to the manuscript.

#### Declaration of Competing Interest

The author declares no conflict of interest.

#### Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

#### Acknowledgement

The author acknowledges the support of Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under grant no: 123M666.

#### 5. References

- Alshammari, B. A., Wilkinson, A. N., Alotaibi, B. M., Alotibi, M. F., 2022. Influence of Carbon Micro-and Nano-Fillers on the Viscoelastic Properties of Polyethylene Terephthalate. *Polymers*, 14 (12) 2440. <https://doi.org/10.3390/polym14122440>
- Ajitha, A. R., Mathew, L. P., Thomas, S., 2020.

- Compatibilization of polymer blends by micro and nanofillers. *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*, 179–203.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00006-2>
- Bai, L., Liu, Z., Yu, C., Ma, M., Chen, S., Shi, Y., He., H., Wang, X. 2022. Enhanced interfacial adhesion for effectively stress transfer inducing the plastic deformation of matrix towards high-toughness PC/PBT/EMA-GMA blends. *Polymer*, **261**: 125403.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125403>
- Chen, J., Gao, X., Song, W., 2019. Effect of various carbon nanofillers and different filler aspect ratios on the thermal conductivity of epoxy matrix nanocomposites. *Results in Physics*, **15**, 102771.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102771>
- Cyras, V.P., D'Amico, D.A., Manfredi, L.B., 2018. Crystallization behavior of polymer nanocomposites, in: *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*. Elsevier, 269–311.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809453-2.00010-4>
- Devaux, J., Godard, P., Mercier, J.P., 1982. The Transesterification of Bisphenol-A Polycarbonate (PC) and Polybutylene Terephthalate (PBTP): A New Route to Block Copolycondensates. *Polymer Engineering and Science*, **22**: 4, 229-233.  
<https://doi.org/10.1002/pen.760220403>
- Ferreira, A. C., Diniz, M. F., Babetto Ferreira, A. C., 2020. Sanches, N. B., da Costa Mattos, E. FT-IR/UATR and FT-IR transmission quantitative analysis of PBT/PC blends. *Polymer Testing*, **85**, 106447.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106447>
- Guchait, A., Saxena, A., Chattopadhyay, S., Mondal, T., 2022. Influence of Nanofillers on Adhesion Properties of Polymeric Composites. *ACS Omega*, **7** (5), 3844–3859.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05448>
- Gümüş, B., 2021. Effect of Montmorillonite Clay on Physical Properties of HDPE/HGSCComposites. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. **21**(3): 735-744.  
<https://doi.org/10.35414/akufemubid.889971>
- Huang, T., Li, J.-L., Yang, J.-H., Zhang, N., Wang, Y., Zhou, Z.-W., 2018. Carbon nanotubes induced microstructure and property changes of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blend. *Composites Part B*, **133**: 177-184.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.037>
- Liang, J.Z., Wang, J.Z., Tsui, G.C.P., Tang, C.Y., 2018. Thermal properties and thermal stability of polypropylene composites filled with graphene nanoplatelets. *Journal of Thermoplastic Composite Material*, **31**: 246–264.  
<https://doi.org/10.1177/089270571769777>
- Liu, T-Y., Cheng, Y-W., 2023. *Advanced Polymer Nanocomposites*, 1nd ed., Polymers, ISBN: 978-3-0365-5957-5, Basel, Switzerland.
- Karteri, İ., Öge, M., Küçük, Y., Özdemir Öge, T., Özdemir, F. B., Karataőlı, M., Çulha, M. A., Babacan, T., 2023. Investigation of tribological properties of polypropylene (PP)—Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) blends reinforced with graphene nano-platelets (GNPs). *Tribology International*. **183**: 1084109.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108419>
- Krause, B., Barbier, C., Kunz, K., Pötschke, P., 2018. Comparative study of singlewalled, multiwalled, and branched carbon nanotubes melt mixed in different thermoplastic matrices. *Polymer*, **159**: 75–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.010>
- Mahmun, A., Kirtania, S., 2021. Evaluation of elastic properties of graphene nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, **44**, 1531–1535, (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.735>
- Meschi Amoli, B., Hu, A., Zhou, N. Y., Zhao, B., 2015. Recent progresses on hybrid micro–nano filler systems for electrically conductive adhesives (ECAs) applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26** (7), 4730–4745.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3016-1>
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., Lee, W. R., 2015. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**: 11–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>
- Rahaman, M., Gupta, P., Hossain, M., Aldabhi, A., 2022. Predicting Percolation Threshold Value of EMI SE for Conducting Polymer Composite Systems Through Different Sigmoidal Models. *Journal of Electronic Materials*, **51**(4): 1788–1803.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-022-09444-7>
- Sastri, V. R., 2014. *Plastics in Medical Devices*, Second ed., *Plastics Design Library* (Pdl), ISBN: 978-1-4557-3201-2, MA 02451, USA.
- Tarani, E., Arvanitidis, I., Christofilos, D., Bikiaris, D.N., Chrissafis, K., Vourlias, G., 2023. Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study. *J Mater Sci.*, **58**: 1621–1639.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-022-08125-4>
- Tarrío-Saavedra, J., López-Beceiro, J., Naya, S., Artiaga, R., 2008. Effect of silica content on thermal stability of

fumed silica/epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, **93 (12)**: 2133–2137.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.08.006>

Taşdemir, M., Karadirek, G. 2024. Polipropilen/Haşhaş Sapı (Papaver Somniferum) Polimer Kompozitinin Fiziksel Özelliklerine MAPP'nin Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. **24(2)**: 457-464.  
<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1381608>

Uzay, Ç. 2023. Investigating the Wear Behaviors of Silane Coated Silica Filled Glass/Epoxy Nanocomposites. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*. **23(1)**: 260-269.  
<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1106626>

Wen, B., Zheng, X. 2019. Effect of the selective distribution of graphite nanoplatelets on the electrical and thermal conductivities of a polybutylene terephthalate/polycarbonate blend. *Composites Science and Technology*, **174**: 68-75.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.017>

Wijerathne, D., Gong, Y., Afroj, S., Karim, N., Abeykoon, C., 2023. Mechanical and thermal properties of graphene nanoplatelets-reinforced recycled polycarbonate composites. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, **6 (1)**: 117–128.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.09.001>

Zare, Y., 2016. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf.*, **84**: 158–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>

## Effect of Diamond Grain Sizes on Cutting Forces and Specific Energy in Marble Milling Processes

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.07.2024

Kabul/Accepted: 03.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Mermer Frezeleme İşlemlerinde Elmas Tane Boyutlarının Kesme Kuvvetlerine ve Özgül Enerjiye Etkisi

Oğuzhan ÖZ\*, Erkan ÖZKAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Abstract

In this study, the effects of diamond grain size on cutting forces and specific energy parameters were investigated using vacuum brazed coated milling tools ( $T_{301}$ ,  $T_{405}$ ,  $T_{602}$ ) for milling marbles with different structural properties. Marbles, as natural building materials, are typically difficult to machine due to their different physical and mechanical properties. Bursa White marble with fine mineral grains with granoblastic texture and Muğla White marble with coarse mineral grains with crystalline texture were used in the experiments. Diamond coated milling tools produced by the newly developed vacuum brazing technology were used. In milling operations, 6000-10000-12000 rpm cutting speed, 1500-2250-3000 mm/min feed rate parameters were applied. The effects of diamond grain sizes were analyzed by investigating the  $F_z$  (N) value, cutting force  $F_c$  (N) value and specific energy values acting in the perpendicular direction during milling. As a result,  $T_{602}$  diamond tools showed better cutting performance than other tools. In the processing parameters, good results were obtained at 12000 rpm and 3000 mm/min feed rate. Muğla White marble has approximately 52% higher shear force and 77% higher specific energy value than Bursa White marble. It was determined that the structural properties of marbles have an effect on cutting performance.

**Anahtar Kelimeler:** Marble; spesifik enerji, kesme kuvveti, tane boyutu.

#### Öz

Bu çalışmada, farklı yapısal özelliklere sahip mermerlerin frezelemede vakumlu lehimleme yöntemiyle kaplanmış freze takımlar ( $T_{301}$ ,  $T_{405}$ ,  $T_{602}$ ) kullanılarak elmas tane boyutunun kesme kuvvetleri ve spesifik enerji parametrelerine olan etkileri araştırılmıştır. Mermerler, doğal yapı malzemesi olarak farklı fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı tipik olarak işlenmesi zor malzemelerdir. Deneylerde granoblastik dokuya sahip ince mineral taneli Bursa Beyaz mermer, kristalin dokuya sahip iri mineral taneli Muğla Beyaz mermer kullanılmıştır. Yeni geliştirilmiş olan vakumlu lehimleme teknolojisi ile üretilen elmas kaplamalı freze takımlar kullanılmıştır. Frezeleme işlemlerinde 6000-9000-12000 rpm kesme devri, 1500-2250-3000 mm/min ilerleme hızı parametreleri uygulandı. Frezeleme süresince Dik yönde etki eden  $F_z$  (N) değeri, kesme kuvveti  $F_c$  (N) değeri ve özgül enerji değerleri araştırılarak elmas tane boyutlarının etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak  $T_{602}$  elmas takımların diğer takımlara göre daha iyi kesme performansı göstermiştir. İşleme parametrelerinde ise 12000 dev/dk ve 3000 mm/dk ilerleme hızında iyi sonuçlar alınmıştır. Muğla Beyaz mermerin Bursa Beyaz mermere göre yaklaşık %52 kesme kuvveti ve %77 spesifik enerji değeri daha fazla olmuştur. Mermerlerin yapısal özelliklerinin kesme performansı üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

**Keywords:** Mermer; özgül enerji, kesme kuvvetleri, tane büyüklüğü

#### 1. Introduction

Natural stones have a long history in human history as architectural, artistic and building materials. Natural stones have played a significant role not only as building materials but also in sculpture and art. With CNC milling machines, different product designs can be made with various processes such as carving, embossing, relief, cutting and writing of natural stones, thus diversifying the usage areas of natural stone. Marbles as natural stone are widely used in CNC milling processes as they are frequently preferred in architecture, interior design, sculpture and many other applications due to their aesthetic appeal, durability and various color and pattern options (Özkan and Öz 2023, Özkan et al. 2023).

Metal materials are generally hard, durable and corrosive materials. They are widely used in industries such as automotive, construction, electronics and aerospace. They are easy to machine and shape with CNC. Metal milling machines are usually equipped with motors with higher rotational speeds and higher torques. Tungsten carbide high-speed steel cutters (HSS) and ceramic inserts and a wide variety of coatings such as TiN (Titanium Nitride), TiCN (Titanium Carbonitride), TiAlN (Titanium Aluminum Nitride), AlTiN (Aluminum Titanium Nitride), DLC (Diamond-Like Carbon) are commonly used as tool coatings. During machining, temperature control is important, cooling systems such as liquid, air and lubrication, and chip removal systems are needed.

Because the temperature increases during machining when working with hard and resistant materials, it is very important to control the temperature and remove the chips. Since it is a ductile material, a long and continuous chip strip is formed during milling in soft metals, while a brittle chip is usually formed in hard metals. Machining parameters such as cutting speed, feed rate and depth of cut affect the size of the chips (Altintas 2012, Chattopadhyay 2017, Haynes 2015). Natural stones are heavy, durable and aesthetically diverse materials. They are used in interior and exterior architecture, sculpture, and floor coverings. Natural stones are generally hard and brittle materials, so CNC milling machines are specially designed to take into account the hardness and brittleness of natural stone. CNC milling machines must have powerful motors and high torque, and must also have a machine structure that is resistant to vibrations that may occur during processing. For the reasons mentioned, cutting tools, cutting mechanics and all other processing parameters differ.

Wang et al. (2020) investigated the wear of diamond segments when cutting hard stones in different saw cutting modes. They used two types of saw cutting modes. The wear effects of trajectory and diamond segments were investigated. It was found that in the reciprocating sawing mode and when using cobalt-based segments, the cutting length and cutting time were shortened while the matrix was worn more slowly. Li et al. (2018) applied PNMM to investigate the drawing of rock material considering its dynamic behavior. With increasing cutting speed, MSE and cutting force also increased, the actual depth of cut was defined and found to increase with increasing rake angle. Turchetta and Polini (2011) tried to develop an empirical model to relate cutting parameters to force and energy values in milling operations of Coreno Perlato Royal stone. A simple linear relationship was used to model the metal removal rate, force and energy values. Lu et al. (2020) investigated tool wear in cutting white marble with a multilayer diamond-coated tool and studied the wear condition and failure mechanism of the tool. Abbassi et al. (2021) aimed to find the optimum cutting parameter to minimize the cylindricity and surface roughness of the holes using rotational speed in milling Calacatta-Carrara white marble. The optimization process was carried out using the Gray Relational Analysis (GRA) technique with minimum tolerances of cylindricity and roughness. Yan et al. (2021) aimed to optimize the parameters for milling zirconia ceramics with a polycrystalline diamond tool. For this purpose, they simulated a machining process based on the Johnson-Cook structural model using the finite

element method. The research investigated the effects of spindle speed, feed rate, radial and axial cutting depth on cutting force, tool flank wear, and material removal rate. The optimal parameter combination was found to be a spindle speed of 8000 rpm, a feed rate of 90.65 mm/min, a radial cutting depth of 0.10 mm, and an axial cutting depth of 1.37 mm. Balasubramanyam and Chittappa (2021) investigated the effects of cutting forces on the saw blade during deep sawing of granite to finite length. In order to compare the wear of two cutting wheels from different manufacturers, the wear of the diamond segment was compared when sawing granite with a circular saw. Ternero et al. (2021) investigated the wear of two sintering motors using five types of granite and marble with 15 different metallic binders at three different contact forces. They investigated the relationship between wear and mechanical properties of binders. Wang et al. (2021) investigated the mechanical interaction between rock and diamond particles. They studied the chip geometry model to investigate the relationship between diameter, depth, chip arc length and thickness. They found that the wear differences of diamond particles on the segment were caused by the difference in chip thickness and contact length; the wear values of small-diameter saw blade were higher than those of large-diameter saw blade. Sun et al. (2022) investigated the morphological characterization and wear behaviour of diamond grains in cutting granite with a circular saw by studying the crystal plane properties of diamonds. Abrasive wear and surface fatigue wear were found to be the main factors in the wear of diamond grains. Wu et al. (2023) investigated the cutting mechanism (chip formation and morphology, cutting force, temperature and surface roughness) of stone-plastic composite in vertical cutting experiments by finite element simulations. The depth of cut is directly proportional to the cutting force and surface roughness, while the cutting force is inversely proportional to heat generation. They concluded that surface roughness is directly proportional to rake angle and depth of cut and inversely proportional to cutting speed. Aslantas et al. (2009) investigated the effect of axial forces on the cutting performance of circular saws used in the marble cutting process. In addition to normal and tangential forces, the effects of axial forces on the economic life of the cutting disc and segment wear were also considered. Experimental results show that increasing the feed rate and depth of cut significantly increases the axial deflection of the cutting disc. Yin et al. (2023) In order to predict the machining error and milling depth during the machining of marble workpiece, a spherical hardness model of stone carving robotic manipulators (SCRM) was

established and the relationship between milling force and milling depth was investigated. An error compensation method for stone milling based on robot kinematics is established. Cserta and Gyurika (2021) investigated the effects of granite minerals on the surface roughness of three different granite samples at different cutting speeds. Although the three samples could not be evaluated together due to their different physicochemical properties, it was concluded that biotite minerals had the lowest surface roughness and 154ort h minerals had the highest surface roughness at the same cutting speed. Polini and Corrado (2021) An attempt was made to develop a digital twin to manage force, energy and tool wear in ornamental stone machining. Widely tested high quality models were used for simulation by cutting with diamond milling cutters and disk saws, taking into account the parameters of chip thickness, depth of cut and feed rate. There is a continuous and clear flow of information from the machine tool to the tool, from cutting force and energy estimation to tool wear prediction. Good agreement between virtual and experimental results was found. Wu et al. (2022) established a model of the average chip thickness in granite cutting. The wear mechanism of diamond segments with cutting forces, the width of the saw kerf and the wear morphology of diamond segments were analyzed. The average wear rate of the segments increases with the feed rate and the average diamond exposure is low due to the large load during granite cutting. The width of the saw kerf is gradually reduced during the sawing process, forming a cone with a wide top and narrow bottom. It was also found that the clearance of the saw kerf increases as the feed rate increases during cutting. Wan et al. (2023) investigated the cutting tool structure and performance affecting the cutting performance of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix (Cf/SiC) composites in milling. In the research, a polycrystalline diamond (PCD) tool designed with small micro-grooves on the edges was used and its geometrical parameters were optimized by finite element simulation. The results showed that the designed tool exhibited better cutting performance than the conventional straight-edged PCD tool. Song et al. (2023) investigated the cutting performance and wear behavior of Cf/SiC composites during milling process using different tools. The hard particles and protruding fiber wires formed during the milling process cause wear of diamond grains from PCD tools. Taking the spiral milling cutter of Qiao et al. (2022) as a reference, the temperature field of RCF milling cutter with single diamond coating produced by HFCVD setup was precisely simulated and analyzed using the finite volume method (FVM). As a result, it was found that the grain size and

thickness uniformity of diamond coatings under optimized HFCVD setup parameters were significantly improved at different positions in the axial direction, which demonstrated the effectiveness of simulation as an optimization method.

In this study, various studies have been carried out on different types of stones with carbide or electroplated tools. Milling operations are performed using tungsten carbide coated, electroplated diamond tools that can withstand the hard structure of natural stone and there is no other alternative tool. Vacuum brazed diamond milling tools produced by a new method in Turkey will be used and studies to determine the cutting performance of this tool will be carried out for the first time. The effects on the durability, cutting accuracy and overall performance of the newly manufactured tools in milling operations of marbles will be investigated to ensure that the cuts are more accurate and in accordance with the desired dimensions and to better understand the cutting mechanism.

### 3. Test Process

#### 3.1 Machinery and Experimental Design

In this study, an industrial natural stone milling machine (MEGASTONE 2030 4 AXIS MULTIFUNCTIONAL), which is widely used in practice, was used for milling operations at Afyon Kocatepe University, Department of Mining Engineering Laboratory. Real marbles of metamorphic origin extracted from marble quarries in Bursa and Muğla provinces were used in the experimental studies. The properties of the stones are listed in Table 1.



**Table 1.** Physico-mechanical properties

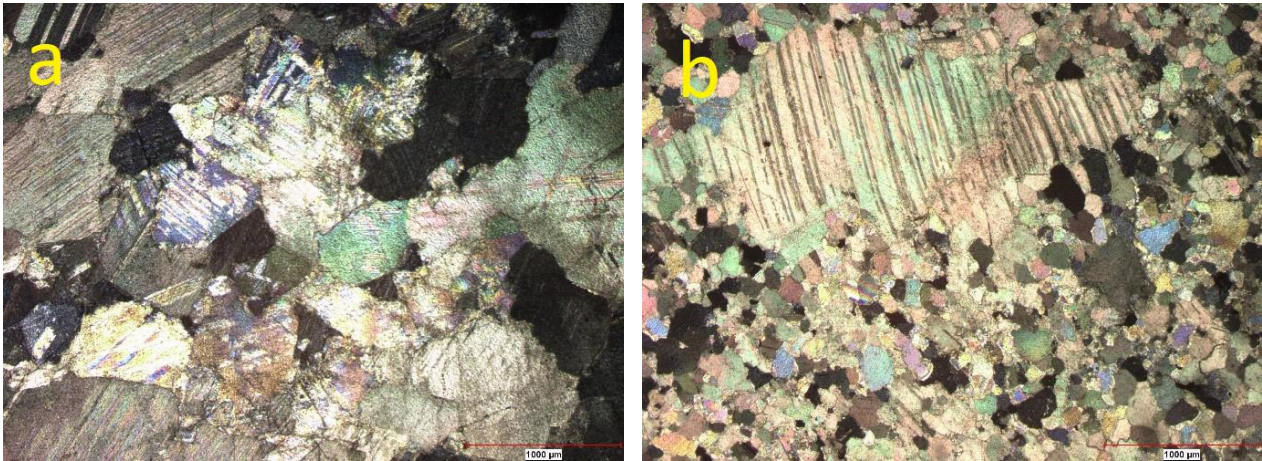
	P (%)	D (kg/m <sup>3</sup> )	WA (%)	CS (Mpa)	FS (Mpa)	AV (mm)
Bursa White Marble	0.5	2823	0.1	80	13.1	19.1
Muğla White Marble	0.6	2871	0.1	106	9.0	18.2

P: Porosity (EN 1936), D: Density (EN 1936), WA: Water Absorption (EN 13755), CS: Compressive Strength (EN 1926), FS: Flexural Strength (EN 13161), AV: Abrasion Value (EN 14157).

The mineralogical composition of the samples was examined by electron microscope (NIKON ECLIPSE 2V100POL). Bursa Marble has medium to coarse mineral grain size and Muğla Marble has fine to medium mineral grain size. Thin section images are given in Figure 1. The chemical structure of the samples was analyzed by XRF (X-ray fluorescence). It contains CaO compounds ranging between 98-100%. Characteristic properties of the stones are given in Table 2.

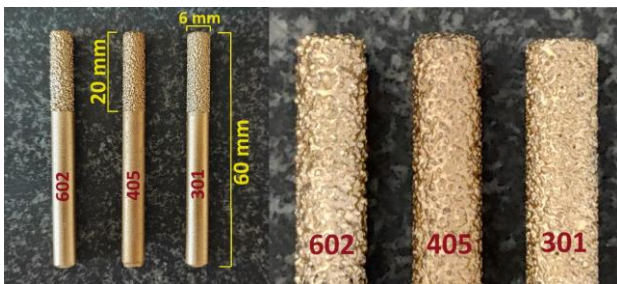
**Table 2.** Characteristic features

Sample	Code	Photo	Mineral Distribution	Texture	Particle Width ( $\mu\text{m}$ )		
					Minimum	Maximum	Average
Bursa White	B		% 98.94 Calcite	Granoblastic	5.5	1002.1	123.0
Muğla White	M		% 98.38 Calcite	Crystalline	33.1	2159.3	475.2



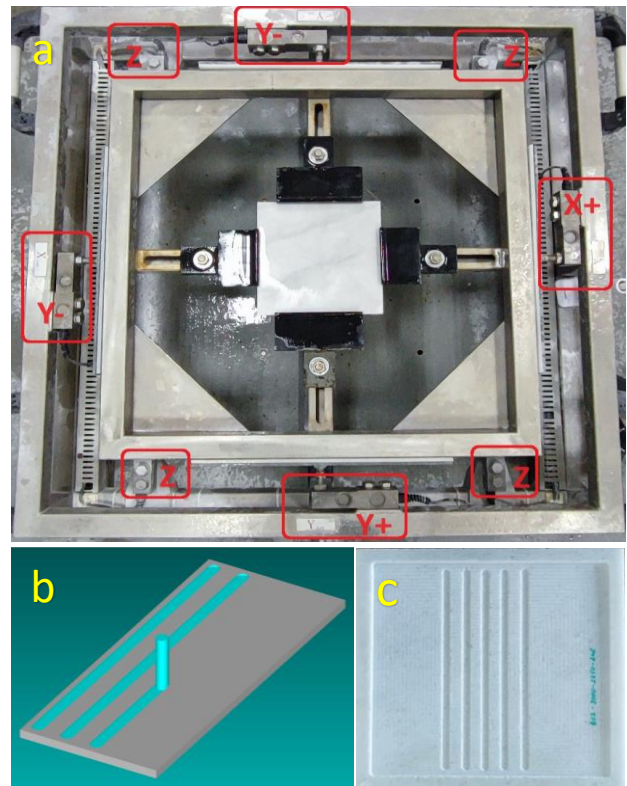
**Figure 1.** Mineralogical section images (a: Muğla White marble, b: Bursa White marble)

Three different tools with vacuum brazed diamond grain widths of 30/40 mesh ( $T_{301}$ ), 40/50 mesh ( $T_{405}$ ) and 50/60 mesh ( $T_{602}$ ) were used in the milling tests. The diamond cutting tools will be referred to as  $T_{301}$ ,  $T_{405}$ ,  $T_{602}$  respectively according to their diamond grain size. The cutting tool has a diameter of 6 mm and 20 mm of the tool with a total length of 60 mm is diamond coated (Figure 2). Diamond cutting tools will be referred to as  $T_{301}$ ,  $T_{405}$ ,  $T_{602}$  respectively according to their diamond grain size.



**Figure 2.** Vacuum diamond milling tools

The load meter test devices (ESIT BS model dynamometer) on the CNC vertical machining machine were used to measure the energy (watts) (Hioki power analyzer) and cutting force (N) ( $F_x$ ,  $F_y$ ,  $F_z$ ) (Defne lab. soft software) with a precision of 100 ms. Figure 3 shows the experimental flow.



**Figure 3.** a) Milling force measurement table (X, Y and Z axis force dynamometers are marked on the picture), b) Modeling with AlphaCAM, c) Surface image after milling.

For the milling process, experiments were carried out at 6000rpm-1500mm/min, 9000rpm-2250 mm/min,

12000rpm-3000 mm/min (Parameters will be expressed as V1, V2 and V3, respectively) with reference to our previous studies. The cutting condition was wet cutting. Full cutting was performed with the cutting tool. Samples with dimensions of 200x200x20 mm were used. The machining parameters are listed in Table 3.

Table 3. Parameters

Spindle Cycle (rpm)	Feed Rate (min/mm)	Axial depth of cut $a_p$ (mm)	Radial depth of cut $a_e$ (mm)	Milling type
6000	1500			
9000	2250	1	6	Wet
12000	3000			

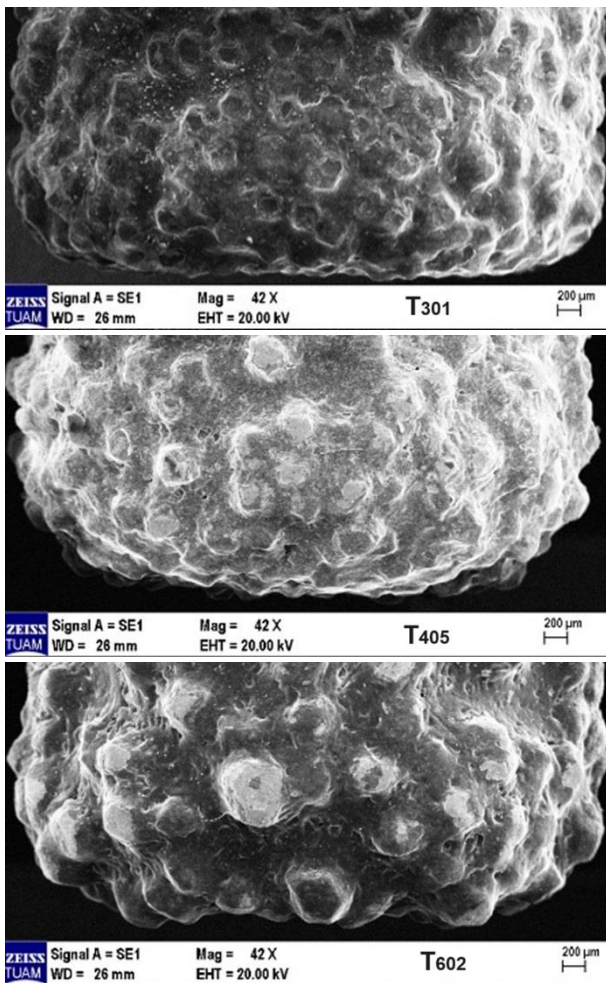


Figure 4. SEM Images of T<sub>301</sub>, T<sub>405</sub>, T<sub>602</sub> diamond tools.

The surface of the samples was leveled to eliminate the thickness differences that occurred during sizing in marble factories. To ensure measurement accuracy, the surface quality of all samples was brought to the same condition. Separate cutting tools were used for leveling operations. Milling is an interrupted machining process in which a high-frequency dynamic load is applied to the cutting tool. The interaction between cutting tool and

material affects the quality of the final product (Li et al. 2020). Changes in milling machinability with diamond tools coated with different grain widths at high and low cutting parameters were investigated. The effectiveness and relationship of the interaction between diamond grain size and stone on cutting forces and specific energy were investigated.

### 5. Results

The cross-sectional topographies of the vacuum diamond coatings (T301, T405 and T602 µm respectively) were observed by scanning electron microscopy (SEM) shown in Figure 4. The hard and abrasive nature of diamonds increases the size of the cut on the material surface of the material being machined by cutting tools and affects the cutting forces. Table 5 shows the specific cutting energy, cutting force and vertical force (Fz) applied during cutting.

Table 5. Results table.

Cutting Parameters	Diamond Code	Marble Code	Fz (N)	SE (J/cm <sup>3</sup> )	Fc (N)
6000 rpm – 1500 mm/min	T <sub>602</sub>	M	31.61	472.24	4.62
	T <sub>405</sub>	M	42.32	539.98	3.10
	T <sub>301</sub>	M	43.38	744.23	8.33
	T <sub>602</sub>	B	29.96	368.03	3.77
	T <sub>405</sub>	B	46.54	527.96	2.97
	T <sub>301</sub>	B	44.46	417.26	3.20
9000 rpm – 2250 mm/min	T <sub>602</sub>	M	59.01	623.70	2.78
	T <sub>405</sub>	M	41.96	746.09	3.74
	T <sub>301</sub>	M	35.87	521.41	3.97
	T <sub>602</sub>	B	46.84	548.23	3.21
	T <sub>405</sub>	B	46.22	492.07	3.22
	T <sub>301</sub>	B	30.89	456.00	2.66
12000 rpm – 3000 mm/min	T <sub>602</sub>	M	28.00	396.57	2.57
	T <sub>405</sub>	M	40.72	578.41	4.28
	T <sub>301</sub>	M	45.12	506.55	4.66
	T <sub>602</sub>	B	28.98	224.17	1.68
	T <sub>405</sub>	B	34.47	462.87	3.20
	T <sub>301</sub>	B	43.37	533.81	4.02

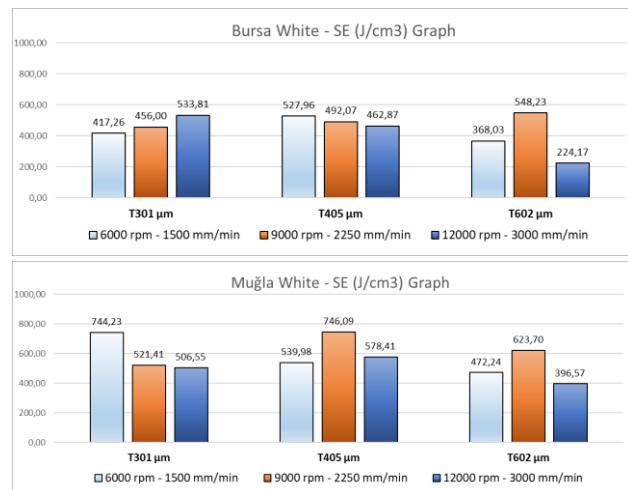


Figure 5. Specific energy graphs



Specific energy consumption values of the milling process of Muğla white (M) and Bursa white (B) marbles according to cutting parameters and diamond grain sizes are shown in Figure 5. There are differences in the specific energy consumption of M and B due to their crystalline and granoblastic texture, respectively. The average calcite grain size of M is approximately 4 times higher than B. The size and shape of calcite grains, internal arrangement of grains and bonding between grains are different in M and B rocks. The lowest SE values for M and B were found at T602 tool and V3 cutting parameter. We can also say that the SE value of B rock is approximately 77% easier to cut than M rock.

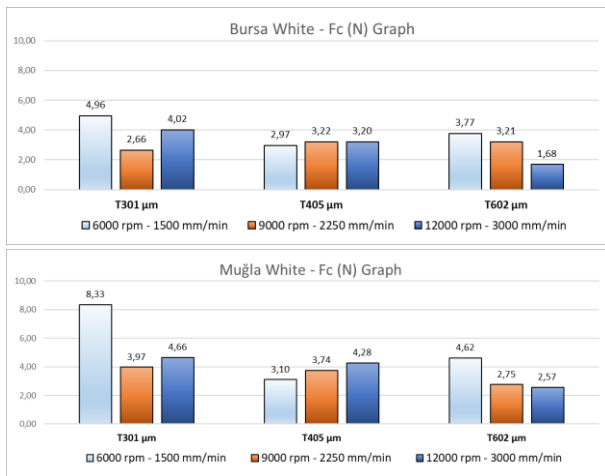


Figure 6. Fc (N) force value graphs

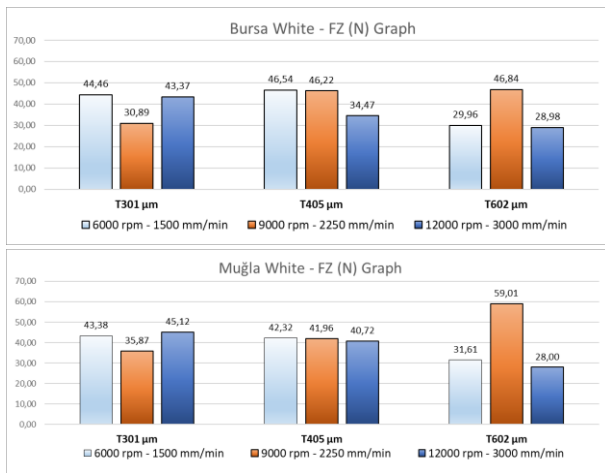


Figure 7. FZ (N) force value graphs.

Cutting force (Fc) values for M and B marbles according to cutting parameters and diamond grain sizes are shown in Figure 6 and force applied in vertical direction (FZ) values are shown in Figure 7. The lowest values for Fc and FZ forces were at T602 and V3 speeds. The size of the diamonds, the textural composition of the calcite mineral grains and the mineral distribution vary on the machining

surface. This difference caused variations in the forces exerted by the diamonds in the contact zone according to the processing parameters.

While coarse-grained M calcite grain shapes show a more proportional and homogeneous distribution, fine-grained B shows a disproportionate and heterogeneous distribution with very fine grains distributed between the grains. This is more clearly seen in the thin section images in Figure 1. In addition, M has a crystalline texture and calcite grain boundaries are prominent. B, on the other hand, has a granoblastic texture and it is seen that the grains are intricately interlocked with each other. These microstructural differences caused differences in the cutting mechanics in the contact zone between the tool and the material.

Higher machining parameters (V3) result in faster removal of particles breaking away from the material surface and hence a reduction in cutting forces. at V3 speeds, cutting force values decrease as the diamond grain size increases. It is seen that vibration values also decrease with the decrease in cutting force values. Vacuum diamond tools exhibit a more regular cutting behavior as the tool-material interaction becomes more homogeneous and regular at V3 machining parameters. Here, it is seen that cutting speeds also affect the cutting mechanization. T602 tools have a larger cutting area and higher cutting power. Its strong interaction with the material facilitates the cutting process.

## 6. Conclusions

Muğla White marble and Bursa White marble have different calcite mineral grain size distributions and textural combinations. These differences; speed changes in cutting parameters and cutting diamond grain structures with different sizes cause various variations in the chip formation process in the contact zone between the workpiece and the insert. The cutting process is carried out by grinding in the cutting zone.

The best results were obtained with T602 diamond tool and 12000 rpm and 3000 mm/min feed rate. Considering these results; Muğla White marble consumed approximately 77% more specific energy and 52% more cutting force (Fc) was applied compared to Bursa White marble. Here, it was concluded that Bursa White marble can be processed more easily. It was determined that the structural properties of the marbles were effective on the cutting performance.

The compatibility between different diamond grain size tools, marble mineral grain size, textural properties and

cutting parameter levels (cutting speed and feed rate) was found to be very important for cutting efficiency.

In general, T<sub>602</sub> diamond size tools are superior to other diamond tools in terms of specific energy and cutting force criteria. However, it can be said that more favorable results are obtained at 12000 rpm and 3000 mm/min feed rate conditions, these speeds are also considered to provide efficiency in terms of operational time in the milling process. Low machining parameters made the tool-material interaction more complex, which reduced the stability of the cut and caused performance variability. At high machining parameters, the force and energy values are more stable as the tool-material interaction becomes more homogeneous and controllable.

Future studies should be carried out on optimization of machining parameters, wear mechanism and tool life of vacuum diamond tools.

#### **Declaration of Ethical Standards**

The authors declare that they have adhered to all ethical standards. This study was derived from the doctoral thesis titled "Effect of Diamond Grain Sizes on Cutting Forces and Specific Energy in Marble Milling Processes" with thesis number 10147418 by Oğuzhan ÖZ under the supervision of Assoc. Prof. Dr. Erkan ÖZKAN.

#### **Authorship Contribution Statement**

Author 1: Research, Resources, Experimentation, Writing – original draft visualization, Writing – original draft, Analysis and interpretation

Author 2: Research, Resources, supervision, and writing – review & editing, consultancy.

#### **Declaration of Competing Interest**

The authors have no conflicts of interest to declare with respect to the content of this article.

#### **Data Availability Statement**

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

#### **Acknowledgement**

This research was supported by Afyon Kocatepe University Scientific Research Projects Coordination (Project No: AKU BAPK - 23.FEN.BİL.06)

#### **References**

- Altıntaş, Y., 2012. Manufacturing Automation: Metal Cutting Mechanics, Machine Tool Vibrations, And Cnc Design. Cambridge University PRESS. New York, United States of America.
- Aslantas, K., Özbek, O., Uçun, Büyüksağış, İ.S., 2009. Investigation of the Effect of Axial Cutting Force on Circular Diamond Sawblade Used in Marble Cutting

Process. *Materials and Manufacturing Processes*, **24(12)**, 1423-1430.

<https://doi.org/10.1080/10426910903344039>

Chattopadhyay, A.B., 2017. Machining and Machine Tools. Wiley India Pvt.Ltd. Ansari Road, Daryaganj, New Delhi.

Cserta, E., Gyurika, I.G., 2021. Effects of the granite-forming minerals on the surface roughness in the milling processes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **112**, 3041–3052.

<https://doi.org/10.1007/s00170-020-06534-w>

Haynes George, 2015. Milling machines & Milling operations: The Fundamentals of Conventional and CNC Milling. Cyber Press. Case Western Reserve University, Ohio.

Li, G., Rahimb, M.Z., Pan, W., Wena, C., Ding S., 2020. The manufacturing and the application of polycrystalline diamond tools – A comprehensive review. *Journal of Manufacturing Processes*, **56**, 400-416.

<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.05.010>

Li, X., Zhangb, Q., Li, L., Zhaob, J., 2018. A numerical study of rock scratch tests using the particle-based numerical manifold method. *Tunnelling and Underground Space Technology*, **78**, 106-114.

<https://doi.org/10.1016/j.tust.2018.04.029>

Lu, F., Li H. X., Gabor, C., Wang, Y. Y., Zhao, J. B., 2020. Tool wear analysis of multi-layer diamond coated tools for cutting white marble. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **789**, 012034.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/789/1/012034>

Özkan, E., Öz, O., 2023. Limra Kireçtaşının CNC Doğal Taş İşleme Makinesinde İşleme Parametrelerinin ve Yüzey Kalitesinin Araştırılması. *MT Bilimsel Yer Altı Kaynakları Dergisi*, **12(24)**, 13-27.

Özkan, E., Öz, O., Tuğral, N., 2023. Investigation of The Effect of Radial Width and Axial Depth Parameters on Surface Quality in Milling of White Marbles, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23(055801)**, 1267-1280.

<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1278609>

Polini, T., Corrado, A., 2021. Digital twin of stone sawing processes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **112**, 121-131.

<https://doi.org/10.1007/s00170-020-06384-6>

Qiao, Y., Khiabani, N., Xiao, Y., Wang, X., 2022. Improvement on uniformity of diamond coatings on PCB milling cutters with specific cutting edge structures. *Diamond & Related Materials*, **122**, 108827.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108827>

Song, X., Zhao, G., Xia, H., Nian, Z., Wan, Y., Li, L., 2023. Cutting performance and wear behavior of diamond,

- coated cemented carbide and PCBN tools during milling of Cf/SiC composites. *Diamond & Related Materials*, **140**, 110473.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110473>.
- Sun, D., Zhang, H., Cai, Y., Sun, T., Zhang, J., 2022. Wear behavior and morphologic characterization of diamond segments induced by crystal plane characteristics of diamond grits in sawing hard materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **103**, 105783.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105783>.
- Ternero, F., Amaral, P.M., Fernandes, J.C., Rosa, L.G., 2021. Evaluation of Wear Behaviour in Metallic Binders Employed in Diamond Tools for Cutting Stone. *Materials*, **14**, 3988.  
<https://doi.org/10.3390/ma14143988>.
- Turchetta, S., 2012. Cutting force and diamond tool wear in stone machining. *Int J Adv Manuf Technol.*, **61(5-8)**, 441–448.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-011-3717-4>.
- Turchetta, S., Polini, W., 2011. Cutting force in stone lapping. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **57**, 533–539.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-011-3311-9>
- Turchetta, S., Polini, W. and Büyüksağis, I.S., 2009. Investigation on stone machining performance using force and specific energy. *Adv Mech Eng.*, **1**, 175817.  
<https://doi.org/10.1155/2009/175817>.
- Wang, F., Liu, S., Guo, Z. And Cao, L., 2020. Analysis of cutting forces and chip formation in milling of marble. *Int J Adv Manuf Technol.*, **108**, 2907– 2916.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-020-05575-5>.
- Wang, H., Song, X., Wang, X., Sun, F., 2021. Fabrication, tribological properties and cutting performances of high-quality multilayer graded MCD/NCD/UNCD coated PCB end mills. *Diamond & Related Materials*, **118**, 108505.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108505>.
- Wang, K., Zhou, J., Zhang, J., Zhang, H., Cao, T., Wang, J., Zhao, T. 2021. Investigation of diamond wear characteristics of combination saw during granite cutting based on the chip geometry. *Diamond & Related Materials*, **119**, 108554.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108554>.
- Wan, Y., Song, X., Zhao, G., Xin, L., Nian, Z., 2023. Design of discrete-edge polycrystalline diamond tool and its cutting performance in milling Cf/SiC composites. *Diamond & Related Materials*, **137**, 110153.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110153>.
- Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., Dong, P., Ouyang, C. and Wang, K., 2022. Experimental investigation on granite cutting by means of diamond frame saw. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **119**, 759–771.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110153>.
- Wu, Z., Buck, D., Zhang, F., Yu, Y., Guo, X., Cao, P. and Zhu, Z., 2023. Finite element method and its application to cutting processes of stone–plastic composite. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **129**, 4491–4508.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-023-12601-9>.
- Yan, X., Dong, S., Li, X., Zhao, Z., Dong, S. and An, L., 2021. Optimization of Machining Parameters for Milling Zirconia Ceramics by Polycrystalline Diamond Tool. *Materials*, **15**, 208.  
<https://doi.org/10.3390/ma15010208>.
- Yin, F.C., Zhi, Q., Wang and C.W., 2021. Research on machining error prediction and compensation technology for a stone-carving robotic manipulator. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **115**, 1683–1700.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-021-07230-z>.
- Yuvaraj, T. and Suresh, P., 2019. Analysis of EDM Process Parameters on Inconel 718 Using the Grey-Taguchi and Topsis Methods. *Strojniški Vestnik- Journal of Mechanical Engineering.*, **65(10)**, 557-564.  
<https://doi.org/10.5545/sv-jme.2019.6194>.

## Doğal Kırıklı Jeotermal Rezervuarlarda Re-enjeksiyon Stratejilerinin 3 Boyutlu Sayısal Modelleme ile Karşılaştırılması

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 02.03.2024

Kabul/Accepted: 05.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Comparing Reinjection Strategies in Naturally Fractured Geothermal Reservoirs: A 3D Numerical Modeling Approach

Hakkı AYDIN\* 

Zorlu Enerji, Jeotermal Kaynak Yönetimi Departmanı, Manisa, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Author | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Abstract

The strategic placement of re-injection wells within geothermal reservoirs is a pivotal determinant of sustainable and maximized thermal recovery. Minimizing temperature decline and maintaining effective pressure support over extended timescales are crucial objectives. This investigation comprehensively evaluates the implementation of diverse well injection patterns, including infield injection, dipole injection, and peripheral injection well configurations, within a heterogeneous geothermal reservoir characterized by the presence of faults in western Türkiye. The influence of these geological features and their associated properties on both field-scale performance and individual well productivity is rigorously assessed through a three-dimensional numerical reservoir simulation. By optimizing well configurations for various production-injection strategies, this study provides valuable insights into enhancing geothermal reservoir development in western Türkiye, ultimately maximizing thermal recovery for sustainable energy production.

**Keywords:** Geothermal, Re-injection optimization, Numerical reservoir simulation, Fractured reservoir

#### Öz

Re-enjeksiyon kuyularının jeotermal rezervuarlara stratejik olarak yerleştirilmesi, sürdürülebilir ve maksimum termal geri kazanımın önemli bir belirleyicisidir. Sıcaklık düşüşünü en aza indirmek ve uzun süreler boyunca etkili basınç desteğini sürdürmek çok önemli hedeflerdir. Bu araştırma, Türkiye'nin batısındaki fayların varlığı ile karakterize edilen heterojen bir jeotermal rezervuar içerisinde saha içi enjeksiyonu, dipol enjeksiyonu ve çevresel enjeksiyon kuyusu konfigürasyonları dahil olmak üzere çeşitli kuyu enjeksiyon modellerinin uygulanmasını kapsamlı bir şekilde değerlendirmektedir. Bu jeolojik özelliklerin ve bunlarla ilişkili özelliklerin hem saha ölçeğindeki performans hem de bireysel kuyu verimliliği üzerindeki etkisi, üç boyutlu sayısal rezervuar simülasyonu aracılığıyla titizlikle değerlendirilir. Bu çalışma, çeşitli üretim-enjeksiyon stratejileri için kuyu konfigürasyonlarını optimize ederek, Türkiye'nin batısındaki jeotermal rezervuar gelişiminin artırılması ve sonuçta sürdürülebilir enerji üretimi için termal geri kazanımın en üst düzeye çıkarılması konusunda değerli bilgiler sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Jeotermal Re-enjeksiyon optimizasyonu; Sayısal modelleme, Kırıklı rezervuar

#### 1. Introduction

Geothermal reservoirs are complex systems that need sophisticated development strategies to maximize heat recovery over extended production periods. Typically, geothermal wells are strategically positioned along fault lines, providing their naturally high productivity and injection capacity. Wells with high temperatures are predominantly employed for production purposes, while those with low temperatures serve as re-injection wells. The sustainability of geothermal resources hinges upon the re-injection of waste brine, a process crucial for maintaining reservoir mass balance and providing efficient heat extraction. Neglecting this practice can lead to significant pressure decline, ultimately resulting in a steady decrease in production capacity.

Reinjected water flows through conductive pathways within the complex geological system, preferentially flowing from high to low pressure zones. Heat transfer between the injected fluid and the surrounding rock matrix plays a pivotal role in enabling efficient heat recovery from the geothermal system. Therefore, ensuring effective communication between injection and production wells stands as a cornerstone for the sustainable production of geothermal resources. This study investigates re-injection strategies in geothermal fields, with a particular focus on the geological structure of the Alaşehir geothermal field, one of the most active geothermal fields in western Turkey. The Alaşehir field is in the Alaşehir province of Manisa, within the Gediz Graben (Figure 1).

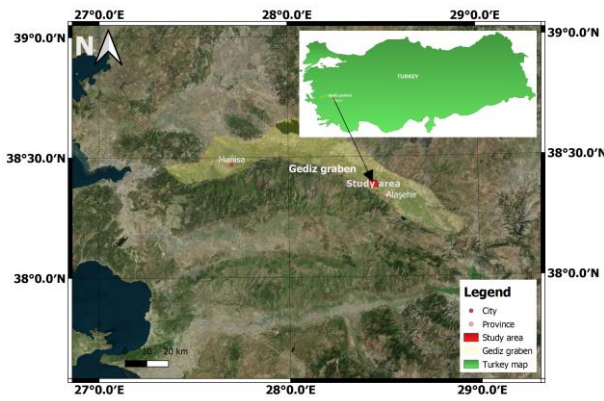


Figure 1. Study area: Alaşehir geothermal field.

The Alaşehir geothermal field is a highly conductive naturally fractured reservoir (Aydın et al. 2018). Such reservoirs exhibit double porosity and permeability characteristics. Tectonic activities and the circulation of meteoric water create fractures and vugs, which significantly enhance fluid flow within the reservoir (Figure 2).

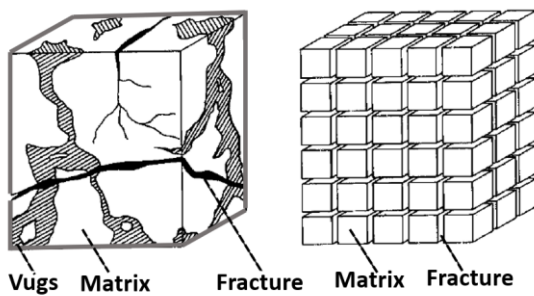


Figure 2. Heterogeneous porous medium (revised from Warren and Root, 1963)

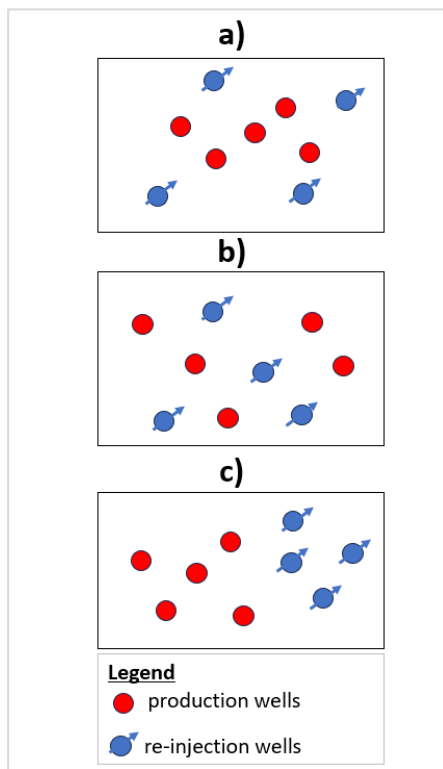
Geologically complex and inherently heterogeneous, naturally fractured reservoirs pose significant challenges to conventional homogeneous modeling techniques, rendering them incapable of accurately capturing the fluid flow behavior within these systems (Bratton et al. 2006). Consequently, dual porosity models and Discrete Fracture Network (DFN) approaches have emerged as the most proper methodologies employed for simulating geothermal reservoirs. DFN modeling necessitates extensive fracture data, including fracture density, permeability, length, and aperture, among other parameters (Aydın 2018). However, acquiring all these data is challenging. Therefore, the double porosity model is more commonly employed to simulate naturally fractured geothermal reservoirs (Wang et al. 2023).

Re-injection optimization aids in maintaining reservoir pressure, preventing subsidence, and enhancing the sustainability of geothermal resources (Doğdu and Çelmen, 2023). Important factors impacting re-injection optimization are well location as well as injection rate.

Widely employed reinjection optimization techniques include numerical modeling, machine learning, and real-time monitoring.

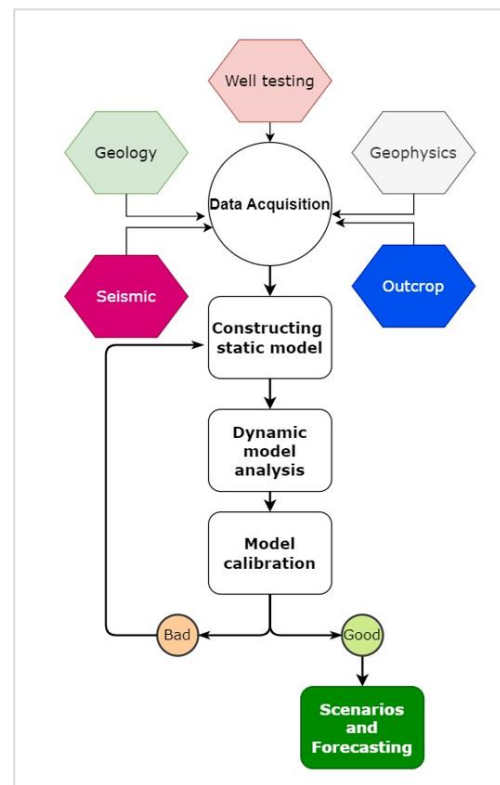
Numerical reservoir simulation plays a critical role in mimicking the dynamic behavior of geothermal reservoirs under diverse production-injection scenarios. This valuable tool empowers informed decision-making regarding field development and optimization. As exemplified by Ganefianto et al. (2010), reservoir simulation proved instrumental in optimizing production at the Salak geothermal field in Indonesia. Their study successfully characterized and identified novel injection areas, paving the way for optimal field development. Furthermore, Juliusson and Horne (2013) leveraged discrete fracture reservoir simulation models to optimize injection strategies in fractured geothermal reservoirs. Their investigation, guided by the objective of maximizing net present value (NPV), revealed a pivotal influence of the minimum design temperature for the power plant on the optimal injection schedule. Aydın (2018) applied a Discrete Fracture Network (DFN) model to the Alaşehir geothermal field to understand the connectivity between injection and production wells, observing a strong hydraulic connection. Kucuk et al. (2020) recommended deep reinjection for better pressure support of deep production wells in the Kızıldere field, using a 3D numerical reservoir simulation.

Machine learning (ML) emerges as a potential tool for re-injection optimization in geothermal systems, owing to its robust learning and predictive capabilities. This methodology integrates geological and wellbore data, enabling the generation of surrogate models that effectively address field-specific challenges (Schulte et al. 2020). Furthermore, by leveraging historical data, ML algorithms empower the anticipation of reservoir behavior under diverse injection scenarios, facilitating proactive and data-driven decision-making in re-injection strategies. Uraz and Akin (2003) optimized re-injection in geothermal reservoirs using artificial neural networks based on the dimensionless temperature and pressure drop. Similarly, Akin (2014) focused on the allocation of re-injection wells in West Anatolian geothermal fields, Turkey. Their approach utilized capacitance-resistance models to simulate reservoir behavior under various injection scenarios. This methodology generated hypothetical scenarios to identify the optimal injection scheme that maximized the long-term sustainability of the geothermal resource. Frota et al. (2022) used fuzzy logic to determine optimum injection rates for wells in sandstone reservoir. They found that higher injection rates caused severe injectivity losses.



**Figure 3.** Production-injection scheme: a) peripheral injection b) infield injection c) dipole injection (revised from Mahmoodi, 2017)

The Alaşehir field is characterized by a highly permeable metamorphic reservoir rock, predominantly influenced by normal faulting. Pressure transient tests analyzed by Aydın et al. (2024) indicated that the permeability-thickness product of the geothermal wells ranges between 0.8 and 96.5 Darcy-meters. Geothermal wells are strategically oriented towards highly permeable, naturally fractured zones to secure substantial flow rates. The structural characteristics of the geothermal system play a crucial role in dictating the optimal placement of these wells. Three primary re-injection strategies dominate current industrial practice: infield, dipole, and peripheral injection (Figure 3). The selection of injection and production wells is typically guided by factors such as fault orientation, reservoir permeability distribution, and temperature patterns within the reservoir itself. In high-permeability reservoirs, re-injection wells are typically placed at the periphery at a calculated distance ensuring large reservoir pore volume for heat transfer (Figure 3a). This approach minimizes early temperature breakthroughs while ensuring high thermal recovery from the reservoir with good pressure support. For example, Aydın et al. (2024) demonstrated through moment analysis of tracer tests in the Alaşehir field that wells with a large swept pore volume experienced less temperature decline. Conversely, in low-permeability reservoirs, re-injection wells are kept close to production wells to



**Figure 4.** Workflow diagram of numerical reservoir simulation (revised from Aydın, 2018)

minimize local pressure drops caused by fluid withdrawal (Figure 3b). In a dipole injection system, production wells target upflow zones, while re-injection wells concentrate in the relatively lower temperature region (Figure 3c).

This study compares the effects of various reinjection strategies in naturally fractured geothermal reservoirs. Three distinct configurations are investigated: infield injection, dipole injection, and peripheral injection. A 3D numerical reservoir model, constructed to represent a specific region of the Alaşehir geothermal field, is employed to assess the combined influence of geological structure and well placement on field production performance under each re-injection scheme. Key performance indicators such as reservoir pressure, temperature, and CO<sub>2</sub> content of produced fluids are monitored to evaluate the effectiveness of each configuration.

## 2. Materials and Methods

Numerical models play a pivotal role in characterizing and predicting the dynamic behavior of geothermal reservoirs under long-term production-injection scenarios. This valuable tool empowers informed decision-making and sustainable resource management. This approach integrates data from diverse sources such as geological maps, seismic surveys, well testing, and outcrop data.

Using these data, a conceptual model is first constructed. This initial model serves as a basis for the subsequent dynamic model calibration phase. After that, production forecasts can be generated with the calibrated model (Figure 4).

A multitude of reservoir simulators exist for the numerical simulation of geothermal reservoirs. Karahanoglu (2019) provides a comprehensive list of reservoir simulation programs. These simulators solve coupled mass and energy transport equations, typically using the finite difference method (Chen et al. 2022). Among these, TOUGH2 is the most widely used for the numerical simulation of geothermal systems (Karahanoglu 2019). It numerically solves energy, mass, and momentum conservation equations under different conditions. Given that reservoir simulation solutions depend on both time and space, discretization techniques are essential. The main methods for discretization are the Finite Difference Method, Finite Element Method, and Finite Volume Method (Yuan et al. 2022). Space discretization involves dividing the reservoir into smaller sub-volumes or "grid blocks." TOUGH2 supports various grid shapes, including structured regular grids, structured irregular grids, and unstructured irregular grids (Pruess and Spycher, 2007). Smaller grid sizes yield more accurate and sensitive results, but they also increase the computational time required for numerical solutions (Wang et al. 2020, Bostanci et al. 2020). Once space discretization is complete, the grid blocks are prepared for numerical simulation. During numerical simulation, the total simulation time is divided into smaller time steps, which significantly reduces errors. In TOUGH2, numerical simulation is conducted using the solution of the linear equation system and the Jacobian matrix (An et al. 2021). There are two options for linear equation solvers: direct and iterative solutions. The iterative solver is preferable for simulating large reservoirs, as it requires less computational power and time. TOUGH2 primarily uses the concept of an equivalent porous medium. In fractured reservoirs, fracture properties are considered by assigning equivalent values to the grid blocks where fractures are present, thus treating the system as a matrix-porous system. Additionally, TOUGH2 can simulate a double porosity system using multiple interacting continua (MINC) methods (Pruess and Narasimhan 1985).

### 3. Numerical Model of the Studied Area

Reservoir modeling begins with the collection of data to construct a conceptual model. Following this, the gridding process is performed, and reservoir boundaries and

sources are defined. Wells are specified, and their production intervals are identified based on well test and drilling data. The model is then run until steady-state temperature and pressure values are achieved throughout the reservoir. During the initial steady-state model calibration, key tuning parameters include heat flux, heat source area, enthalpy, non-condensable gas (NCG) content, permeability, and volume factor. Once a good match is obtained between the simulated and actual static temperature and pressure profiles, the initial steady-state model is considered calibrated. The dynamic model calibration involves matching the production and injection history of wells under dynamic conditions until a good correlation is achieved between simulated and actual values of pressure, temperature, and NCG production. During this stage, reservoir volume and permeability factors are the primary tuning parameters. Once the dynamic model calibration is complete, the next step is to evaluate reservoir behavior under different production scenarios.

#### 3.1 Conceptual Model of Alaşehir Field

The Alaşehir geothermal field is one of the most actively producing fields in Türkiye. The stratigraphic units of the field are depicted in Figure 5. Paleozoic metamorphic rocks constitute the basement and the reservoir rock for geothermal wells. Tertiary fillings overlay the basement. Notably, high-angle normal faults identified at the surface play a dominant role in directing fluid flow within the reservoir, as illustrated in (Figure 6).

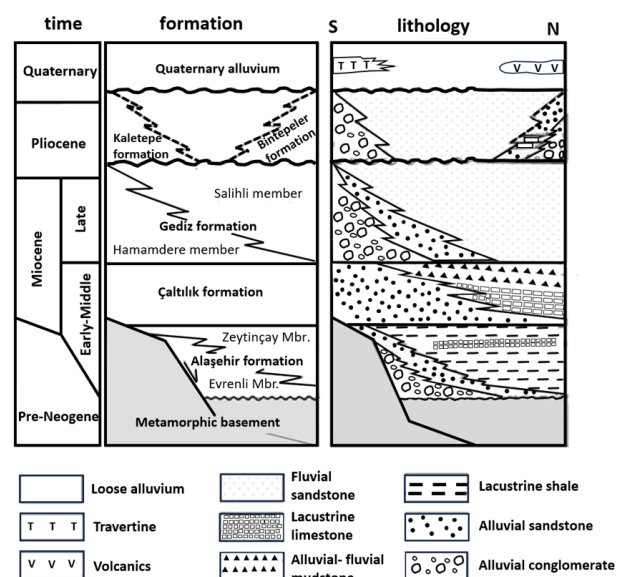


Figure 5. Stratigraphic Units of Alaşehir Geothermal Field (Çiftçi and Bozkurt 2009).

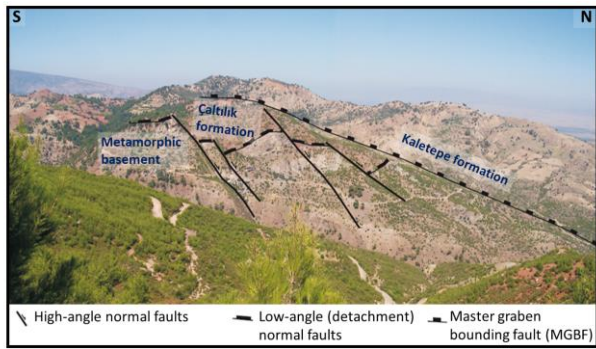


Figure 6. Fault Outcrops in Southern Gediz Graben (Revised from Ciftci 2007).

Ciftci & Bozkurt (2009) delineate the Alaşehir geothermal field's conceptual model (Figure 7). This model assumes a

meteoric origin for the geothermal fluid, facilitated by conductive faults acting as conduits between the surface and subsurface. Meteoric and spring water migrate through these faults, accessing the reservoir rock. The acidic nature of this water promotes the dissolution of calcite minerals within the Paleozoic marble, potentially generating vugs along fractures. Notably, the Alaşehir field's Paleozoic metamorphic basement comprises marble, quartzite, mica schist, and calc-schist. The 3D static model of the field was constructed by (Aydin and Akin, 2021) as shown in Figure 8. This study uses a particular region of this model for delineating injection strategies.

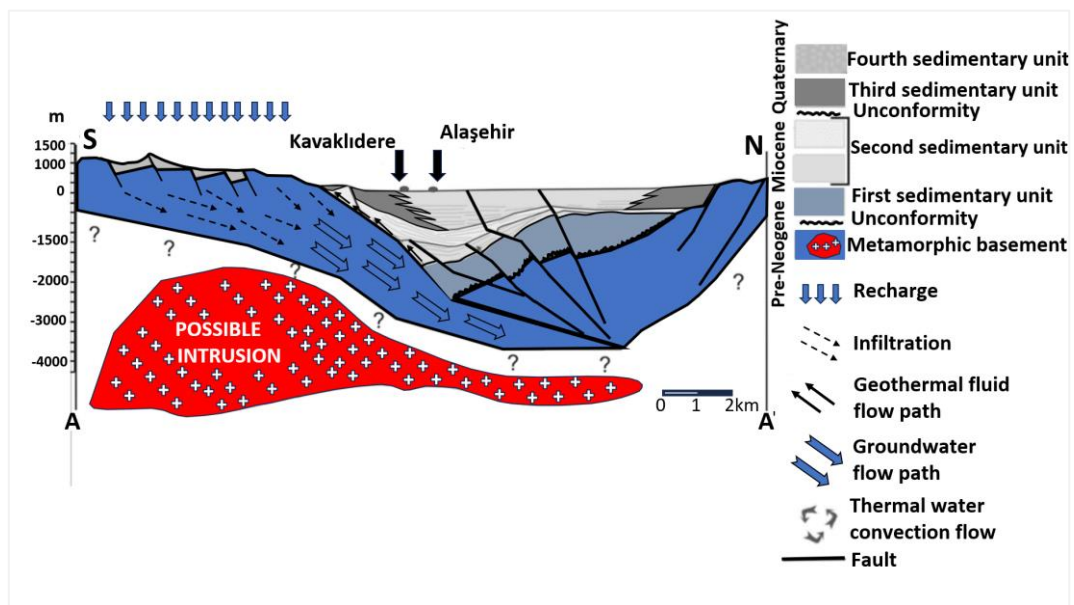


Figure 7. Conceptual Model of Alaşehir Geothermal Field (Çiftçi and Bozkurt 2009).

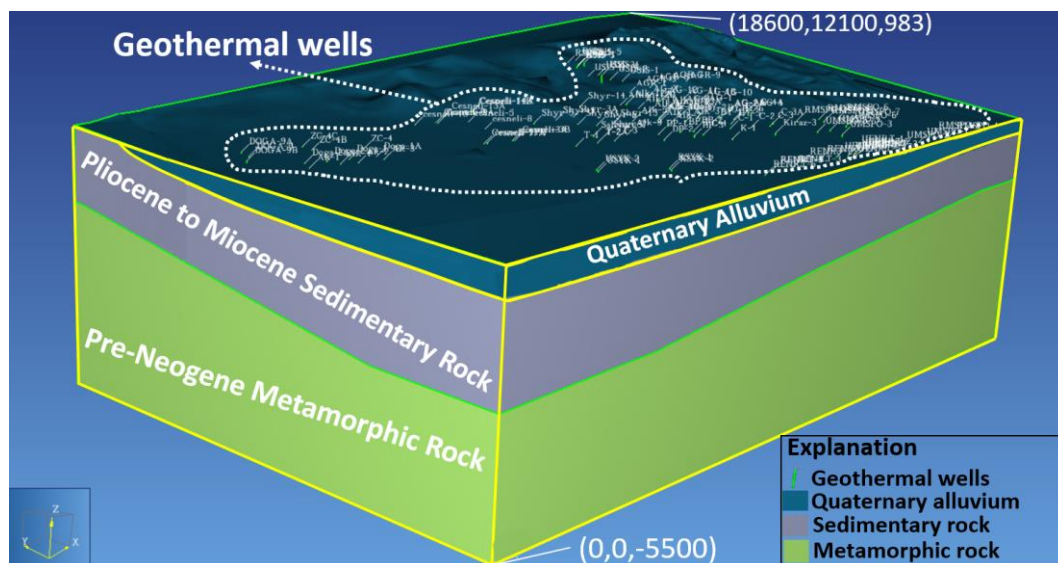
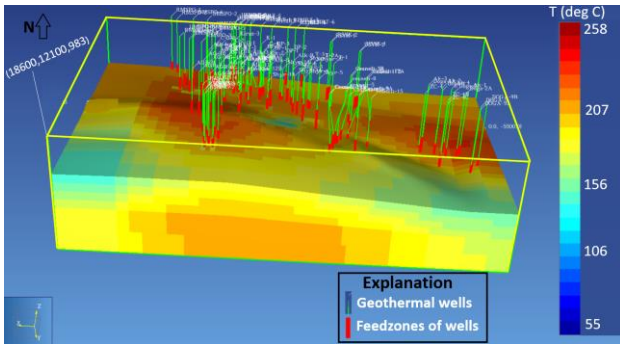


Figure 8. Conceptual model by using TOUGH2 (Revised from Aydin and Akin 2021).



### 3.2 Dynamic Model of the Selected Region in Alaşehir

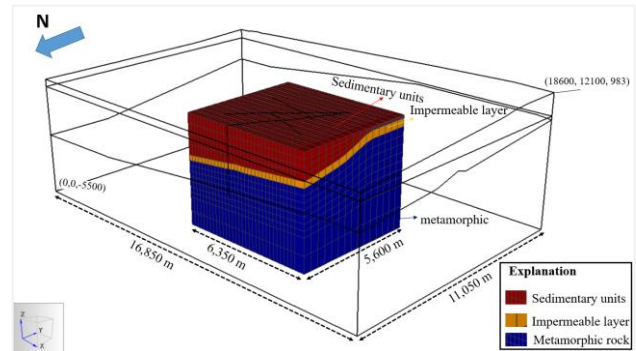
Achieving a realistic representation of subsurface behavior using numerical models is essential, and dynamic model calibration is an iterative process that facilitates this by adjusting parameters to match observed field data. Calibration involves matching field temperature distribution and the evolution of reservoir pressure over production time. Accurately calibrated models can then forecast production under different development scenarios, such as varying well placement or pumping strategies. However, inherent heterogeneity in complex geothermal systems makes it challenging to have completely reliable models, and manual calibration and history matches remain typical methods in industry practice.



**Figure 9.** Temperature Distribution of the Model (revised from Aydin and Akin 2021).

For the Alaşehir geothermal field, dynamic model calibration employed changes in production parameters, including temperature, pressure, and non-condensable gas production, tracked over time (Aydin and Akin, 2021). Simulated temperature distribution in the field showed two up flow regions, consistent with field measurements (Figure 9). This study employs a numerical model encompassing an area of 35.6 km<sup>2</sup> with a vertical extent of 5.5 km. The model represents a reservoir temperature of 258°C at its base. Grid discretization utilizes 6720 blocks with variable sizes, ranging from 200x300 m rectangles near the wellbore to 1000x1050 m blocks at the model boundaries (Figure 10). To simulate impermeable boundaries, extremely low permeability values were assigned to the model's periphery. Based on field pressure transient test data, reservoir permeability was set to 300 mD in the horizontal (x-y) direction and 1 mD in the vertical direction. Metamorphic rock porosity was assumed to be 1%. Permeability and porosity within fault zones were increased using multiplication factors applied to fault-intersecting grid blocks. Normal faults are dominating the structure and geothermal activity of the Alaşehir geothermal reservoir. To represent the field's

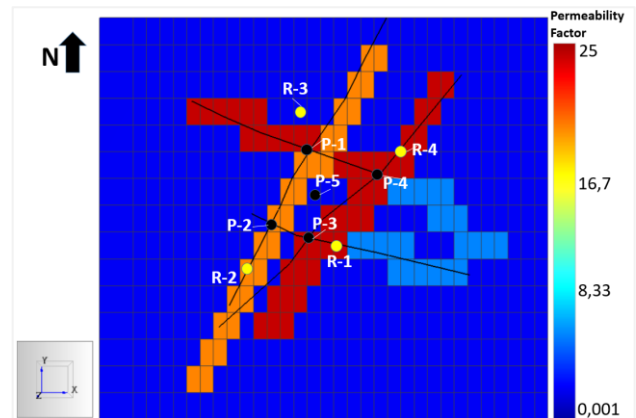
heterogeneity, the model incorporates NW-SE trending high angle normal faults (Rojay et al. 2019), which were further investigated through simulations with different well configurations.



**Figure 10.** Studied region of the Alaşehir field.

### 3.3 Injection Strategies

A sector model developed within the numerical simulation of the Alaşehir field delineates diverse injection strategies, including peripheral injection (Figure 11), infield injection (Figure 12), and dipole injection (Figure 13), in the context of intersecting faults (both normal and transform). Production and injection rates are strategically modulated based on well location: wells situated within fault zones are designated for higher rates, whereas wells encountering zones of reduced permeability are assigned lower rates (Table 1, Table 2, and Table 3).



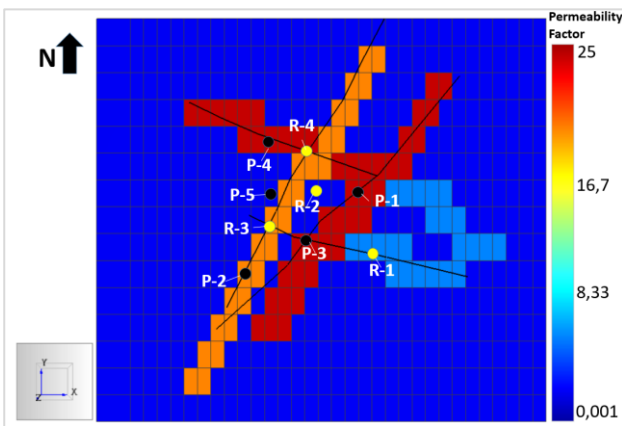
**Figure 11.** Peripheral injection scheme (yellow represents reinjection wells, black represents production wells).

Within various injection scenarios, well placement strategized the co-location of injection and production wells along identified fault lines. This strategy adhered to established industrial practice, maintaining a minimum well spacing of 500 meters. Wells positioned near faults were designated for higher production capacity, with an anticipated output of 250 tons per hour (Table 1). Conversely, wells situated outside of the fault zone were

assigned a projected output of 100 tons per hour. The implementation of re-injection wells mirrored the placement methodology employed for production wells. Across various injection scenarios, our modeling assumed a re-injection ratio of 72%.

**Table 1.** Rates of geothermal wells in peripheral scenario

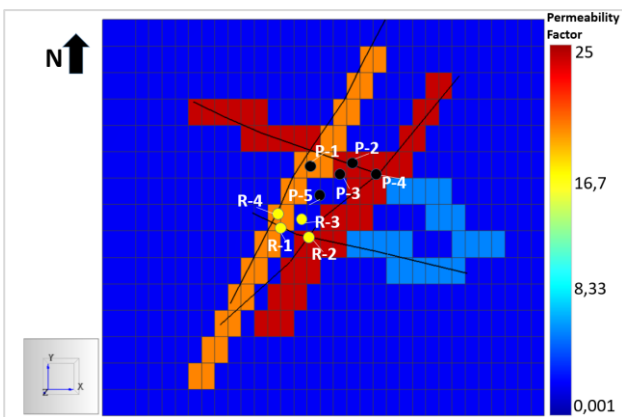
Well ID	Well type	Rate (ton/hour)
P-1	Production	250
P-2	Production	250
P-3	Production	250
P-4	Production	250
P-5	Production	100
R-1	Re-injection	250
R-2	Re-injection	250
R-3	Re-injection	150
R-4	Re-injection	150



**Figure 12.** Infield injection scheme (yellow represents re-injection wells, black represents production wells).

**Table 2.** Rates of geothermal wells in infield scenario

Well ID	Well type	Rate (ton/hour)
P-1	Production	250
P-2	Production	250
P-3	Production	250
P-4	Production	250
P-5	Production	100
R-1	Re-injection	225
R-2	Re-injection	125
R-3	Re-injection	125
R-4	Re-injection	225



**Figure 13.** Dipole injection scheme (yellow represents re-injection wells, black represents production wells).

**Table 3.** Rates of geothermal wells in dipole scenario

Well ID	Well type	Rate (ton/hour)
P-1	Production	100
P-2	Production	250
P-3	Production	250
P-4	Production	250
P-5	Production	250
R-1	Re-injection	225
R-2	Re-injection	225
R-3	Re-injection	125
R-4	Re-injection	225

#### 4. Results and Discussions

Numerical reservoir simulations revealed the criticality of strategic well placement within naturally fractured geothermal systems. This placement strategy aims to achieve concurrent objectives: maintaining high pressure support and minimizing temperature decline. However, due to the inherent site-specific nature of this optimization problem, directly applying the same methodology across diverse geothermal fields presents significant challenges. Therefore, these applications offer valuable insights, enabling the formulation of generic models rather than principles applicable to broader contexts.

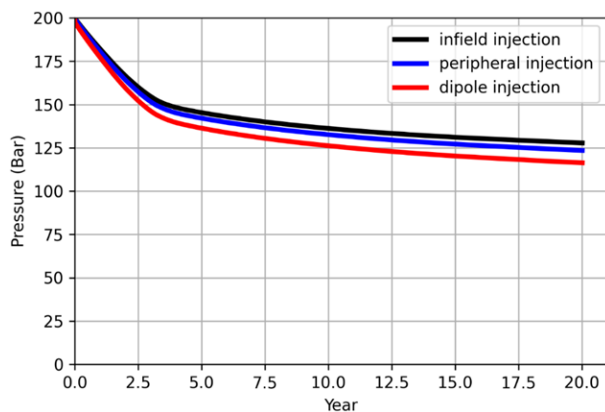
The influence of field heterogeneity on key production parameters: Pressure, temperature, and non-condensable gas (NCG) content are critical factors influencing the sustainability of geothermal production. Numerical simulations highlight the significant impact of reservoir heterogeneity on the decline of these parameters.

Although infield injection enhances energy extraction by providing additional recharge as noted in Gunung Salak field (Libert 2017), Los Humeros field (Arellano et al. 2015a, Iglesias et al. 2015), and Bacman field (Espartinez 2015), and helps to minimize the rate of pressure decline (Olkaria field, Ouma et al. 2016), numerous studies have reported early temperature decline as a consequence Hellisheidi field (Kristjánsson et al. 2016), Gunung Salak field (Libert 2017), Uenotai field (Diaz et al. 2016). As illustrated in Figure 14, infield injection demonstrates the highest efficacy in maintaining reservoir pressure due to enhanced well connectivity and a minimized time lag between injection and production wells. However, Figures 15 and 16 indicate a potential risk of temperature and NCG decline associated with this scenario. Consequently, implementing infield injection within highly permeable metamorphic rocks found in western Turkey is not recommended.

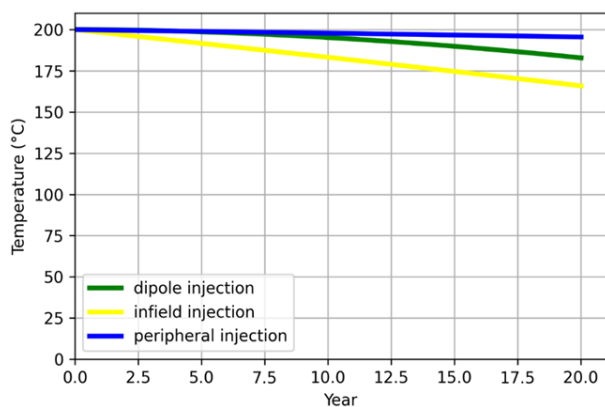
Dipole injection is commonly employed in western Turkey, involves designating the high-temperature region for production and the low-temperature region for re-injection. While offering better temperature and NCG

retention compared to infield injection, the extended distance between wells and the resulting time lag led to a local pressure drop, rendering it the least effective approach in terms of pressure support.

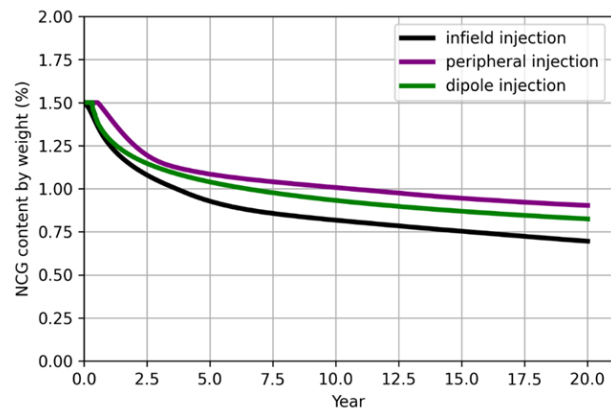
Based on the presented findings, peripheral re-injection emerges as the optimal approach for geothermal wells located in western Turkey. This strategy effectively balances pressure maintenance with minimized temperature and NCG decline. In the peripheral injection, the introduction of cold, gas-free brine facilitates mixing with reservoir fluids and interaction across a larger fracture pore volume. As aforementioned in the introduction section, Aydin et al. (2024) showed that geothermal wells with a higher swept pore volume in Alaşehir field, experienced less temperature decline. Kamila et al. (2020) reported a similar result, indicating that peripheral re-injection can be selected to maintain a sufficient distance between production and reinjection wells. Some fields have peripheral reinjection to avoid cooling (e.g. Lahendong field (Prabowo et al. 2015), Wayang Windu field (Diaz et al. 2016), Mokai field (Bromley et al., 2015), Rotokawa field (Hernandez et al. 2015). This configuration promotes enhanced heat transfer while mitigating NCG decline.



**Figure 14.** Average reservoir pressure changes in the studied injection scenarios.



**Figure 15.** Average temperature changes in the studied injection scenarios.



**Figure 16.** Average NCG changes in the studied injection scenarios.

The limitations of this study necessitate acknowledging the exclusion of vertical compartmentalization. Consequently, the presented findings are solely applicable to reservoir systems lacking impermeable barriers between production levels. The presence of such barriers would inevitably alter the performance of various re-injection scenarios, rendering the current results inapplicable to those scenarios.

To establish a comprehensive comparison with existing literature, a review of reports detailing to geothermal fields located in western Turkey was conducted. Hamendi (2009) simulated injection scenarios in Germencik geothermal field. The study showed that high permeability and connectivity of the geothermal wells caused a rapid pressure response to production and injection. Therefore, it is critical to optimize injection to not have sharp temperature decline. Notably, Aydin and Akin (2021) reported favorable reservoir pressure support at the Alaşehir geothermal field, with pressure changes ranging from 1 to 3 bar per year. However, they also identified high temperature and NCG decline as a significant challenge associated with the dipole injection scenario in this specific field. Building upon existing research, Senturk et al. (2020) reported the presence of impermeable layers within the Kızıldereli geothermal field, functioning as barriers between distinct production zones. This finding necessitated the implementation of an injection rehabilitation program, transitioning the re-injection strategy from dipole and shallow injection to semi-peripheral and deep injection. This shift aimed to enhance the sustainability of production within the deeper reservoir section. Furthermore, Bayraktar et al. (2023) investigated the vertical connectivity between injection and production wells within the Kızıldereli field. Their research underscored the significant influence of impermeable layer permeability on the behavior of crucial production parameters, including pressure and temperature.

## 5. Conclusion

This research investigated optimal re-injection strategies for highly conductive geothermal reservoirs in western Anatolia, Turkey. A 3D numerical reservoir simulator was employed to replicate the Alaşehir field and evaluate the efficacy of various injection scenarios, including infield, peripheral, and dipole injection. The study underscores the critical role of optimized re-injection strategies in managing geothermal reservoirs exhibiting high permeability-thickness products (ranging from 0.8 to 96.5 Darcy-meters) and significant heterogeneity. The key findings suggest that:

- Peripheral injection schemes deliver superior outcomes in highly conductive reservoirs, particularly when production and injection occur at the same reservoir level.
- The current model does not account for vertical compartmentalization within the reservoir, assuming no impermeable barriers exist between injection and production wells. Future studies should incorporate this aspect for a more comprehensive understanding.
- The optimal injection scenario achieved efficient pressure maintenance while minimizing temperature and non-condensable gas (NCG) decline. This success is attributed to the enhanced sweep efficiency within the reservoir.
- Geothermal wells targeting faults, which were modeled to exhibit high production rates, are consistent with field reports documented in the literature. However, these wells experienced an early temperature decline and a sharp reduction in non-condensable gas (NCG) levels due to high conductivity. Consequently, make-up wells may be required earlier than anticipated due to the decline in steam and gas production.
- The E-W and S-N trending normal faults in the Alaşehir field are highly conductive, offering significant pressure support but leading to premature temperature decline. Consequently, peripheral reinjection may be the optimal strategy to mitigate this temperature decline.
- The results align well with existing studies and reports on geothermal fields in western Anatolia, providing further validation for the implemented approach.

### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

### Credit Authorship Contribution Statement

Author-1: Conceptualization, investigation, methodology and software, visualization and writing, supervision, review and editing – original draft.

### Declaration of Competing Interest

The author declares that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data Availability Statement

The authors declare that the main data supporting the findings of this work are available within the article.

## 6. References

- Akin, S. (2014). Optimization of reinjection allocation in geothermal fields using capacitance-resistance models. In *Thirty-Ninth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. Stanford University, California, USA. SGP-TR-202.
- An, C., Han, Y., Liu, H. H., & Sun, Z. (2021). Development and Verification of an Enhanced Equation of State in TOUGH2. *Journal of Verification, Validation and Uncertainty Quantification*, **6(2)**, 021004. <https://doi.org/10.1115/1.4050529>
- Aydin, H., Temizel, C., & Kabir, C. S. (2024). Surveillance Data Analysis Reveals Well Performance and Reservoir Connectivity: A Case Study in Alasehir Geothermal Field. *SPE Journal*, 1-14. <https://doi.org/10.2118/221454-PA>
- Aydin, H. (2018). Discrete fracture network modeling in Alaşehir geothermal field. Master's thesis, Middle East Technical University, Petroleum and Natural Gas Engineering, Ankara, 107.
- Aydin, H., & Akin, S. (2021). Estimation of upcoming problems in Alaşehir geothermal field using a numerical reservoir model. *Arabian Journal of Geosciences*, **14**, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06830-z>
- Aydin, H., Mery, S., & Akin, S. (2024). Pressure Transient Analysis of Alaşehir Geothermal Reservoir. In *49th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, California, USA. SGP-TR-227.
- Aydin, H., Akin, S., & Tezel, S. (2018). Practical experiences about reservoir monitoring in Alaşehir Geothermal Field. In *43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering* Stanford University, California, USA. SGP-TR-213
- Arellano, V.M., Barragan, R.M., Ramírez, M., Lopez, S., Paredes, A., Aragon, A., Tovar, R., et al. (2015a). The response to exploitation of the Los humeros (Mexico) geothermal Reservoir. In: *Proc. World Geotherm. Congr. 2015*. Melbourne, Australia.
- Bayraktar, Y. Y., Aydin, H., & Bülbül, A. (2023). Investigation of Vertical Connectivity between Productive Reservoirs in Kızıldere Geothermal Field with a Numerical Reservoir Model. *Proceedings World Geothermal Congress 2023 Beijing, China*.
- Bratton, T., Canh, D. V., Van Que, N., Duc, N. V., Gillespie, P., Hunt, D., ... & Sonneland, L. (2006). The nature of

- naturally fractured reservoirs. *Oilfield Review*, **18(2)**, 4-23.
- Bromley, C.J., Currie, S., Jolly, S., Mannington, W. (2015). Subsidence: an update on New Zealand geothermal deformation observations and mechanisms. In: Proc. World Geotherm. Congr. 2015. Melbourne, Australia.
- Bostanci, Y., Jonsson, M. T., & Palsson, H. (2020). Sensitivity Analysis of the Grid Refinement and Case Study of Reykjanes High Temperature Geothermal Field. In Proceedings, 45th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, California, USA. SGP-TR-216.
- Chen, L., He, A., Zhao, J., Kang, Q., Li, Z. Y., Carmeliet, J., ... & Tao, W. Q. (2022). Pore-scale modeling of complex transport phenomena in porous media. *Progress in Energy and Combustion Science*, **88**, 100968. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100968>
- Ciftci, B.N. (2007). Geological Evolution of the Gediz Graben, SW Turkey: Temporal and Spatial Variation of the Graben. Thesis of the Degree of Doctor Philosophy in Geological Engineering, Middle East Technical University. Ankara, 289.
- Çiftçi, NB., Bozkurt E. (2009). Structural evolution of the Gediz Graben, SW Turkey: temporal and spatial variation of the graben basin. *Basin Research*. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2117.2009.00438.x>
- Diaz, A.R., Kaya, E., Zarrouk, S.J. (2016). Reinjection in geothermal fields - A worldwide review update. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **53**, 105–162. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.151>.
- Doğdu, N., & Çelmen, O. (2023). Importance of reinjection in sustainability of geothermal resources and reinjection well locations in Türkiye. *Bulletin of Mineral Research and Exploration*, **171(171)**, 159-175. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.1316785>
- Espartinez, C. M. R., & See, F. S. (2015). The BacMan geothermal field, Philippines: Geochemical changes and challenges after twenty years of operation. In Proceedings of the World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia.
- Frota, R. A., Tanscheit, R., & Vellasco, M. (2022). Fuzzy logic for control of injector wells flow rates under produced water reinjection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **215**, 110574. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110574>
- Ganefianto, N., Stimac, J., Azwar, L. S., Pasikki, R., Parini, M., Shidartha, E., ... & Riedel, K. (2010). Optimizing production at Salak Geothermal Field, Indonesia, through injection management. In Proceedings World Geothermal Congress 2010 Bali, Indonesia (pp. 1-7).
- Hamendi, A. (2009). Numerical simulation of Germencik geothermal field, master's thesis, Petroleum and Natural Gas Engineering, Middle East Technical University, Ankara. 64.
- Hernandez, D., Addison, S., Sewell, S., Azwar, L., & Barnes, M. (2015). Rotokawa: reservoir response of 172 MW geothermal operation. In Proceedings 37th New Zealand Geothermal Workshop, Vol. **18**, p. 20.
- Iglesias, E. R., Flores-Armenta, M., Torres, R. J., Ramirez-Montes, M., Reyes-Picaso, N., & Irma, C. R. U. Z. (2015). Tracer testing at Los Humeros, Mexico, High-enthalpy geothermal field. In Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia, 19–25 April 2015.
- Juliusson, E., & Horne, R. N. (2013). Optimization of injection scheduling in fractured geothermal reservoirs. *Geothermics*, **48**, 80-92. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.05.004>
- Karahanoglu N. (2019). Numerical modeling studies of the geothermal reservoirs. *Journal of Geological Engineering* **43**:99–130
- Kamila, Z., Kaya, E., & Zarrouk, S. J. (2021). Reinjection in geothermal fields: An updated worldwide review 2020. *Geothermics*, **89**, 101970. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2020.101970>
- Kucuk, S., Baser, A., Saracoglu, O., Senturk, E., Tuzen, M. K., & Akin, S. (2021). Reinjection Optimization of Kizildere Geothermal Field for Sustainable Reservoir Pressure Management. Proceedings World Geothermal Congress 2020+1 Reykjavik, Iceland.
- Kristjánsson, B. R., Axelsson, G., Gunnarsson, G., Gunnarsson, I., & Óskarsson, F. (2016). Comprehensive tracer testing in the Hellisheidi Geothermal Field in SW-Iceland. In Proceedings, 41st Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Vol. **730**.
- Libert, F.T. (2017). Evaluation of the deepest production well in salak geothermal field, Indonesia. In: Proc. 5 th Indones. Int. Geotherm. Conv. Exhib. Jakarta.
- Mahmoodi, M. (2017). Micromodel method for enhanced oil recovery; fabrication and image processing Doctoral dissertation, Memorial University of Newfoundland, United Kingdom. 77.
- Ouma, P., Koech, V., Mwarania, F. (2016). Olkaria geothermal Field Reservoir response after 35 years of production (1981 - 2016). In Proceedings of the 6th African Rift Geothermal Conference-ARGeo-C6, Addis Ababa, Ethiopia.
- Prabowo, T., Yuniar, D. M., Suryanto, S., & Silaban, M. (2015). Tracer Test Implementation and Analysis in Order to Evaluate Reinjection Effects in Lahendong Field. In Proceedings World Geothermal Congress. Melbourne, pp. 19-25.
- Pruess, K., & Narasimhan, T. N. (1985). A practical method for modeling fluid and heat flow in fractured porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **25(01)**, 14-26. <https://doi.org/10.2118/10509-PA>

- Pruess, K., & Spycher, N. (2007). ECO2N–A fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. *Energy conversion and management*, **48** (6), 1761-1767  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.01.016>
- Rojay, B., Demirci, C., Toprak, V., & Özsayın, E. (2019). Superposition of the neotectonic events in a complex multi extensional terrain evolution during post-Miocene in western Anatolia (Gediz-Alaşehir Graben, western Turkey). In *Geophysical Research Abstracts*, Vol. **21**.
- Schulte, D.O., Arnold, D., Geiger, S., Demyanov, V., & Sass, I. (2020). Multi-objective optimization under uncertainty of geothermal reservoirs using experimental design-based proxy models. *Geothermics*, **86**, 101792.  
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101792>
- Senturk, E., Aydin, H., & Tuzen, M. K. (2020). Injection Rehabilitation at Kizildere Geothermal Field: Use of Flow Rate Weighted Average Production Wellhead Pressure for Reservoir Management. In *45th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University; Stanford, California, United States. SGP-TR-216.
- Irtek, U., & Serhat, A. (2003). Optimization of reinjection in geothermal reservoirs. In *Proceedings of 28 th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*. California, Stanford University. SGP-TR-173.
- Warren, J. E., & Root, P. J. (1963). The behavior of naturally fractured reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **3**(03), 245-255.  
<https://doi.org/10.2118/426-PA>
- Wang, Y., Voskov, D., Khait, M., & Bruhn, D. (2020). An efficient numerical simulator for geothermal simulation: A benchmark study. *Applied Energy*, 264, 114693.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114693>
- Wang, K., Zhou, J., Ma, Y., Ding, A., & Chen, X. (2023). Constitutive and numerical modeling for the coupled thermal-hydro-mechanical processes in dual-porosity geothermal reservoir. *Applied Thermal Engineering*, **223**, 120027.  
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120027>
- Yuan, W. H., Zhu, J. X., Liu, K., Zhang, W., Dai, B. B., & Wang, Y. (2022). Dynamic analysis of large deformation problems in saturated porous media by smoothed particle finite element method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **392**, 114724.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2022.09.014>

## Doğal Taş İşleme Tesislerinde Gürültü Kaynaklarının Araştırılması

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 02.05.2024

Kabul/Accepted: 17.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Investigation of Noise Sources in Natural Stone Processing Plants

Ömer Faruk ERTİK<sup>1</sup> , İlknur EROL<sup>2\*</sup> 

<sup>1</sup>Adana Büyükşehir Belediyesi, Adana, Türkiye

<sup>2</sup>Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada, 8 farklı doğal taş işleme tesisinde yer alan makinelerin eşdeğer gürültü seviyeleri belirlenmiştir. Gürültü ölçüm sonuçlarına göre gürültü seviyesi en yüksek olan makinelerin A tesisinde kafa kesme, B tesisinde trimming; C, E, F ve H tesislerinde S/T; D ve G tesislerinde köprü kesme makinelerinin olduğu tespit edilmiştir. Doğal taş işleme tesislerinde birden fazla makine bir arada çalıştığından dolayı tesislerin bileşke gürültü değerleri hesaplanmıştır. En yüksek bileşke gürültü değeri A tesisinde 109,3 dBA olarak tespit edilmiştir. Tesislerde çalışanların 8 saatlik bir iş günü için maruz kaldıkları gürültü seviyeleri ( $L_{EX,8h}$ ) hesaplanmış ve gürültü yönetmeliğine göre değerlendirilmiştir. Tüm tesislerde çalışanların maruz kaldıkları gürültü değerlerinin sınır değeri ( $L_{EX,8h}=87$  dBA) aştığı tespit edilmiştir. Ayrıca, tesisler arasında benzer görev yapan makinelerin gürültü seviyeleri arasındaki farklılıklar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu esasla makinelerin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri ilişkilendirilmiştir. Çoklu ebatlama makinelerinde  $R^2=\%99$ 'luk, trimming makinelerinde  $R^2=\%56$ 'lık, kafa kesme makinelerinde  $R^2=\%87$ 'lik, plaka silim makinelerinde  $R^2=\%0$ 'lık, köprü kesme makinelerinde  $R^2=\%32$ 'lik, katarak makinelerinde  $R^2=\%77$ 'lik, S/T makinelerinde ise  $R^2=\%70$ 'lik bir ilişki tespit edilmiştir. Çalışanların gürültünün zararlı etkilerinden korunmaları için çeşitli önerilerde bulunulmuştur.

#### Abstract

In this study, equivalent noise levels of the machines in 8 different natural stone processing plant were determined. Based on the noise measurement results, it was determined that the machines with the highest noise levels were head cutting machines in Plant A, trimming machines in Plant B, S/T machines in Plants C, E, F, and H, and bridge cutting machines in Plants D and G. Since multiple machines operate together in natural stone processing plants, the composite noise values of the plants have been determined. The highest composite noise value was found to be 109.3 dBA in Plant A. The noise levels ( $L_{EX,8h}$ ) that workers in the plants were exposed to during an 8-hour workday were calculated and evaluated according to noise regulations. It was determined that the noise values exceeded the limit value ( $L_{EX,8h}=87$  dBA) for all workers in the plants. Additionally, differences in the noise levels of machines performing similar tasks between plants were tried to be determined. On this basis, the average equivalent noise levels of the machines were correlated with the shore hardness values of the natural stones they cut. A relationship with  $R^2=\%99$  for multi-blade cutting machines,  $R^2=\%56$  for trimming machines,  $R^2=\%87$  for head cutting machines,  $R^2=\%0$  for slab polishing machines,  $R^2=\%32$  for bridge cutting machines,  $R^2=\%77$  for gang saw machines, and  $R^2=\%70$  for S/T machines was detected. Various recommendations were made to protect workers from the harmful effects of noise.

**Anahtar Kelimeler:** Gürültü; Makineler; Doğal taş işleme tesisleri; İş sağlığı ve güvenliği.

**Keywords:** Noise; Machines; Natural stone processing plants; Occupational health and safety.

#### 1. Giriş

Doğal taş endüstrisi, madencilik sektörünün en önemli bileşenlerindedir. Türkiye, ham ve işlenmiş doğal taş üretiminde dünyada ihracat yapan ülkeler arasına girmiştir. Bu başarı, ülkemizde üretilen doğal taş çeşitliliğinin fazlalığı ve doğal taş bloklarının tesislerde işlenip satışa sunulması sayesinde olmuştur (Yeşilkaya vd. 2017). Doğal taş sektörü tam mamul üretim sürecindeki işlem türünün fazla olması sebebi ile diğer sektörler ile kıyaslandığında bünyesinde çok farklı tehlikeler barındırmaktadır (Yıldırım 2019). Doğal taş madenciliği, ocak işletmeciliği ve tesis süreci olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Doğal taş ocak işletmeciliği, ağır iş

makinelerinin kullanımının gerekli olduğu sektörlerdendir. İş makinelerinin, kapasite ve üretkenliklerinin yüksek oluşu zamandan kazanım sağlamakla birlikte çalışanlara daha kısa sürede daha büyük işler yapabilme fırsatı sunmaktadır. Doğal taş ocaklarında kullanılan iş makineleri, paletli ekskavatör, lastikli yükleyici, hafriyat kamyonu, sondaj makinesi, elmas tel kesme makinesidir. Yapılan işe uygun olarak seçilen iş makineleri ile kazı, yükleme ve taşıma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Doğal taş işleme tesisleri ise, doğal taş ocaklarında üretilen blok halindeki doğal taş kütlelerinin kesilip boyutlandırılarak parlatılıp cilandığı tesislerdir (Özel 2019). İşletmenin amacına göre yalnız

levha üreten, yalnız fayans üreten veya her ikisini de üretebilen tesisler vardır (Karaca 1997). Levha üretim hattında, yüksek miktar ve hızda üretim yapılmaktadır. Bloğun yukarıdan aşağıya doğru kesilmesiyle levha (plaka) elde edilmektedir. Levha üretim hattını oluşturan makineler; Katraklar, Köprü Kesme Makineleri, Geniş Bant Cila (Plaka Silim) makineleridir. Fayans hattında özel siparişlere göre mermer fayanslar üretilmektedir. Bu hatta S/T, Baş Kesme, Cilalama (Polisaj), Ebatlama, Yan Kalibre, Pah Kırma, Kanal Açma Makineleri yer almaktadır. Doğal taş ocakları ve tesisleri, gürültü seviyesi oldukça yüksek çalışma ortamlarıdır. Gürültüye sebep olan etkenler ise birden fazla iş makinesinin bir arada bulunması ve makinelerin çıkarmış olduğu gürültülerdir. Doğal taş işleme tesislerinde kullanılan makineler farklı gürültü seviyelerine sahiptir. Tesis içinde makineleri kullanan operatörler, uzun süre bu gürültüye maruz kaldığında geçici veya kalıcı işitme kayıpları söz konusu olabilmektedir. Ayrıca gürültü çalışanlarda sinirlilik, dikkatsizlik, gerginlik meydana getirmektedir. Bu durum ise çalışanların yaşam kalitesini etkileyebilmektedir. Yapılan çalışmalar doğal taş işleme tesislerinde makinelerden kaynaklanan gürültünün çalışanların sağlığı ve güvenliği açısından risk oluşturabileceğini göstermektedir (Şengün vd. 2010, Şengün vd. 2013, Çınar ve Şensöğüt 2015, Kumarı vd. 2015, Jain vd. 2017, Arıtan ve Tümer 2017, Engin vd. 2018, Önder ve İbrahimoglu 2021, Duran vd. 2020). Bu çalışmanın amacı, 8 farklı doğal taş işleme tesislerinde bulunan gürültü kaynaklarının belirlenmesi, bileşke gürültü değerlerinin hesaplanması, çalışanların gürültü maruziyetlerinin değerlendirilmesi ve gürültüden etkilenmemeleri için alınması gereken tedbirlerin belirlenmesidir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Çukurova bölgesinde bulunan 8 farklı doğal taş işleme tesisinde yer alan makinelerin gürültü seviyeleri TS EN ISO 9612 metodu esas alınarak, Svantek marka gürültü ölçüm cihazı ile belirlenmiştir (Türk Standartlar Enstitüsü 2009). Her makinenin 1,0 m önünden 8 farklı noktada gürültü ölçümü yapılmış ve ortalama eşdeğer gürültü seviyesi esas alınmıştır. Makinelerin eşdeğer gürültü seviyeleri Eşitlik 1'de sunulan formül kullanılarak elde edilmiştir. Tesislerin içindeki makineler kendi içinde ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

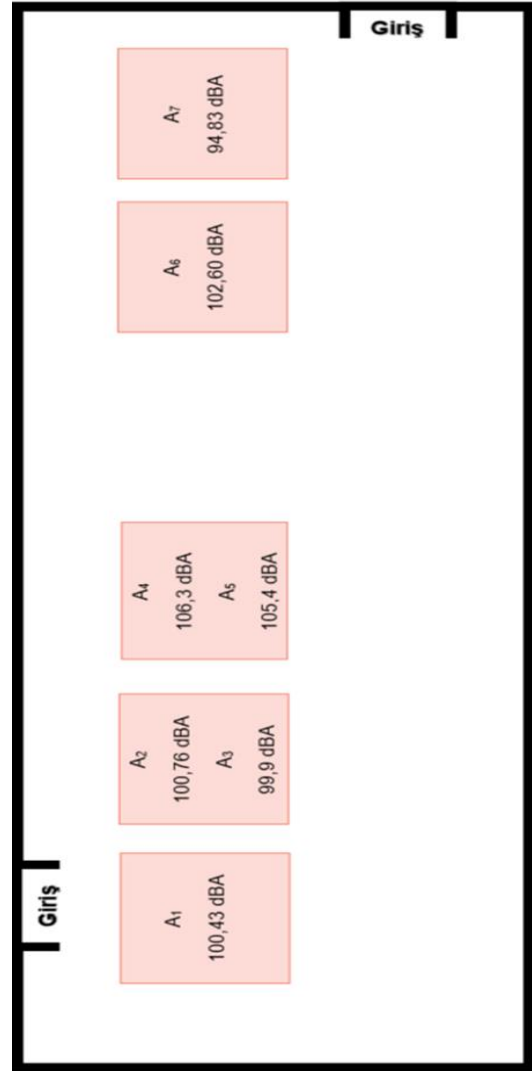
$$L_{Aeq} = 10 \cdot \log \left[ \left( \frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n 10^{L_i/10} \right] \quad (1)$$

$L_{Aeq}$ : Eşdeğer gürültü seviyesi (dBA)

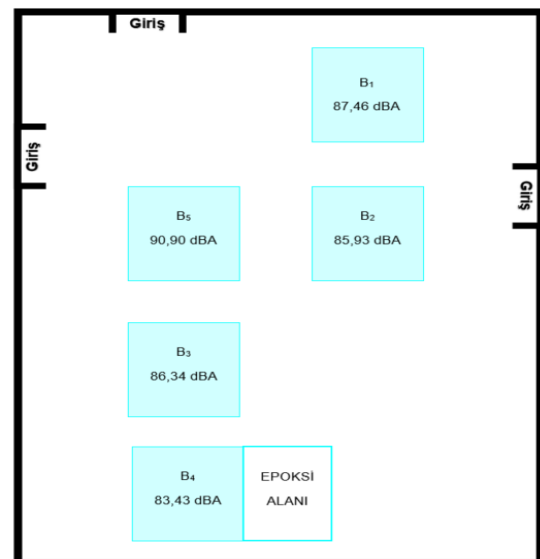
$n$ : Ölçüm sayısı

$L_i$ : Ölçüm değerleri (dBA)

Tesislerin yerleşim planları Şekil 1-8'de, makinelerin belirlenen eşdeğer gürültü seviyeleri ise Çizelge 1-8'de gösterilmektedir.

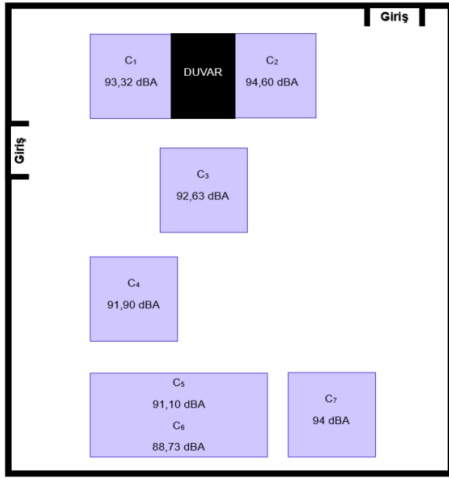


Şekil 1. A tesisinin yerleşim planı.

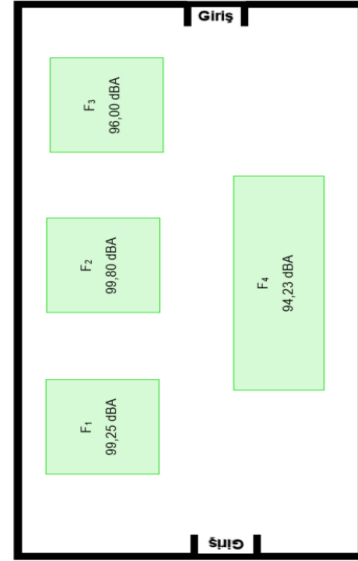


Şekil 2. B tesisinin yerleşim planı.

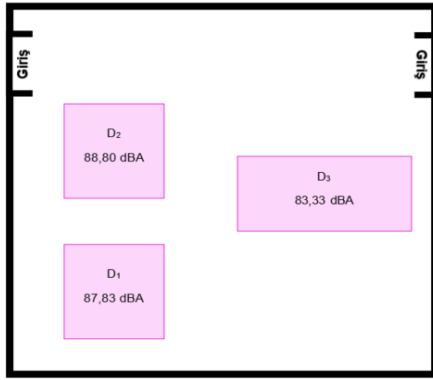




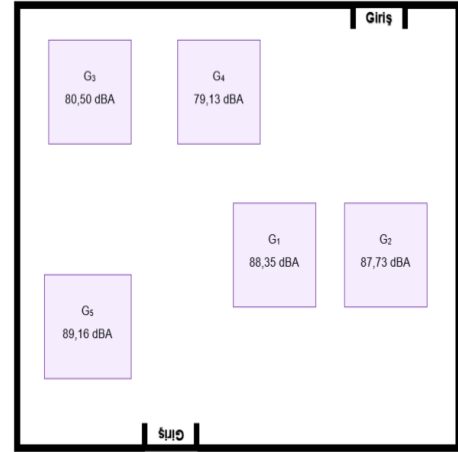
Şekil 3. C tesisinin yerleşim planı.



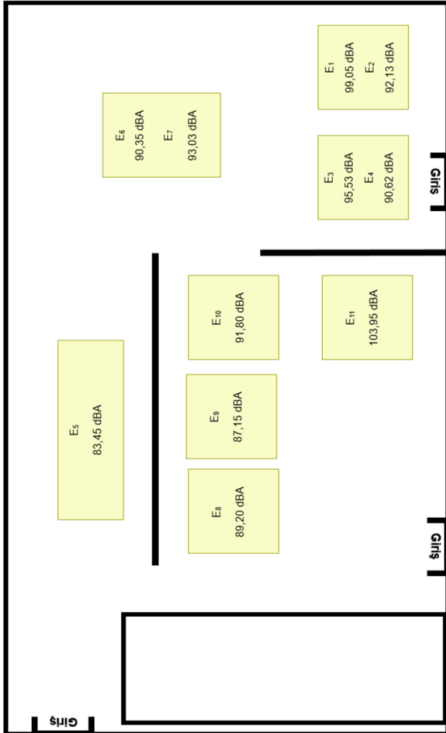
Şekil 6. F tesisinin yerleşim planı.



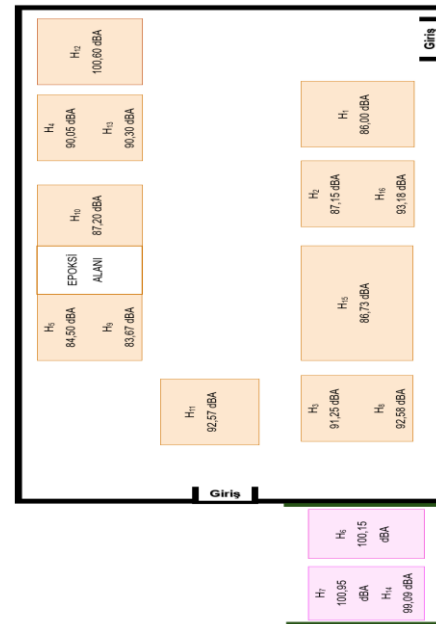
Şekil 4. D tesisinin yerleşim planı.



Şekil 7. G tesisinin yerleşim planı.



Şekil 5. E tesisinin yerleşim planı.



Şekil 8. H tesisinin yerleşim planı.

**Çizelge 1.** A tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
A <sub>1</sub>	S/T-1* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Bazalt	87,57	105,79	100,94	100,43
A <sub>2</sub>	S/T-2* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Bazalt	85,86	106,81	101,44	100,76
A <sub>3</sub>	S/T-2 (Tek çalışıyor)	Bazalt	97,4	102,5	100	99,9
A <sub>4</sub>	Kafa Kesme (Hızlı modda çalışırken)	Bazalt	79,7	115,5	108,8	106,3
A <sub>5</sub>	Kafa Kesme (Yavaş modda çalışırken)	Bazalt	79,4	114,3	107,7	105,4
A <sub>6</sub>	Trimming	Bazalt	85,43	109,20	103,43	102,60
A <sub>7</sub>	Çoklu Ebatlama	Bazalt	83,70	102,40	96,03	94,83

**Çizelge 2.** B tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
B <sub>1</sub>	Katrak	Erdemli Beji	85,93	90,29	87,47	87,46
B <sub>2</sub>	PAH	Erdemli Beji	83,12	94,32	86,25	85,93
B <sub>3</sub>	Köprü Kesme	Perfecto Brown	81,44	92,0	86,57	86,34
B <sub>4</sub>	Fırın	Erdemli Beji	80,65	91,88	83,85	83,43
B <sub>5</sub>	Trimming	Erdemli Beji	86,75	100,70	91,63	90,90

**Çizelge 3.** C tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
C <sub>1</sub>	S/T-1* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Emperador	89,15	101,98	93,81	93,32
C <sub>2</sub>	S/T-2* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Emperador	90,27	103,57	95,10	94,60
C <sub>3</sub>	Kafa Kesme	Emperador	89,40	102,67	93,03	92,63
C <sub>4</sub>	Fırın	Emperador	88,2	101,1	92,1	91,90
C <sub>5</sub>	Plaka Silim (Trimming mak. çalışırken)	Emperador	87,9	100,5	91,6	91,10
C <sub>6</sub>	Plaka Silim (Trimming mak. durduğunda)	Emperador	85,73	97,30	89,17	88,73
C <sub>7</sub>	Trimming	Emperador	91,5	96,05	94	94

**Çizelge 4.** D tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
D <sub>1</sub>	Katrak	Erdemli Beji	85,96	90,85	87,85	87,83
D <sub>2</sub>	Köprü Kesme	Erdemli Beji	82,18	95,92	89,46	88,80
D <sub>3</sub>	Plaka Silim	Erdemli Beji	81,85	86,45	83,33	83,33

**Çizelge 5.** E tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
E <sub>1</sub>	Katrak 1-Eski (Tek katrak çalışıyor)	Gümüş (Erdemli)	96,6	101,5	99,125	99,05
E <sub>2</sub>	Katrak 1-Eski* (2 katrak aynı anda çalışıyor)	Silifke Beji	89,43	96,68	92,18	92,13
E <sub>3</sub>	Katrak 2- Yeni* (2 katrak aynı anda çalışıyor)	Maraş Siyahı	94,47	96,60	95,53	95,53
E <sub>4</sub>	Katrak 2- Yeni (Tek katrak çalışıyor)	Maraş Siyahı	89,02	93,96	90,68	90,62
E <sub>5</sub>	Plaka Silim	Erdemli Beji	81,80	86,98	83,48	83,45
E <sub>6</sub>	Köprü Kesme-1	Erdemli Beji	85,13	97,68	90,75	90,35
E <sub>7</sub>	Köprü Kesme-1	Silifke Beji	84,25	100,63	93,60	93,03
E <sub>8</sub>	PAH	Erdemli Beji	86,33	94,65	89,45	89,20
E <sub>9</sub>	Çoklu Ebatlama	Erdemli Beji	80,65	94,05	87,5	87,15
E <sub>10</sub>	Kafa Kesme	Erdemli Beji	85,45	98,7	92,7	91,80
E <sub>11</sub>	S/T	Gümüş (Konya)	101,03	106,36	104,02	103,95

**Çizelge 6.** F tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
F <sub>1</sub>	S/T-1* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Silifke Beji	89,40	103,78	99,52	99,25
F <sub>2</sub>	S/T-2* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Silifke Beji	90	104,47	100,14	99,80
F <sub>3</sub>	Kafa Kesme	Silifke Beji	87,9	103,1	96,4	96
F <sub>4</sub>	Plaka Silim	Silifke Beji	86,20	99,53	94,47	94,23

**Çizelge 7.** G tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
G <sub>1</sub>	Katrak 1 (Tek katrak çalışıyor)	Silverador	87,11	91,27	89,07	89,03
G <sub>2</sub>	Katrak 2 (Tek katrak çalışıyor)	Traverten	86,37	92,90	88,07	87,95
G <sub>3</sub>	Fırın 1		75,57	90,07	80,97	80,50
G <sub>4</sub>	Fırın 2		73,98	87,10	79,65	79,13
G <sub>5</sub>	Köprü Kesme	Silverador	83,36	97,16	91,20	90,54

**Çizelge 8.** H tesisinde ölçülen gürültü seviyeleri (dBA).

Kod	Makine Adı	Kestiği Doğal Taş	L <sub>min</sub>	L <sub>max</sub>	L <sub>av</sub>	L <sub>Aeq</sub>
H <sub>1</sub>	Çoklu Ebatlama	Alexander Black	83,7	90,75	86	86
H <sub>2</sub>	Trimming	Alexander Black	85,2	92,9	87,25	87,15
H <sub>3</sub>	Katrak -1 (Tek çalışıyor)	Alexander Black	89,85	93,46	91,27	91,25
H <sub>4</sub>	Köprü Kesme-2	Alexander Black	86,75	95,53	90,72	90,05
H <sub>5</sub>	Fırın -1		82,35	87,45	84,55	84,50
H <sub>6</sub>	S/T-1* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Alexander Black	99,9	100,9	100,55	100,15
H <sub>7</sub>	S/T-2* (2 S/T aynı anda çalışıyor)	Alexander Black	95,35	107,5	101,4	100,95
H <sub>8</sub>	Katrak -1* (2 katrak aynı anda çalışıyor)	Alexander Black	90,48	95,10	92,63	92,58
H <sub>9</sub>	Fırın-1		82,77	84,63	83,70	83,67
H <sub>10</sub>	Fırın-2		85,66	90,9	87,28	87,20
H <sub>11</sub>	Katrak- 2* (2 katrak aynı anda çalışıyor)	Bruno Perla	91,22	94,72	92,58	92,57
H <sub>12</sub>	Köprü Kesme- 1* (2 makine anda çalışıyor)	Karaman Krem	94,90	102,93	100,63	100,60
H <sub>13</sub>	Köprü Kesme- 2* (2 makine anda çalışıyor)	Limra	88,97	91,87	90,31	90,30
H <sub>14</sub>	S/T-2	Alexander Black	95,22	100,45	98,19	99,09
H <sub>15</sub>	Dar Silim	Alexander Black	85,20	91,50	86,73	86,73
H <sub>16</sub>	Trimming (Yeni testere)	Alexander Black	86,62	97,92	93,68	93,18

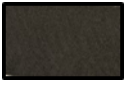
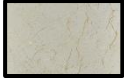
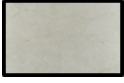





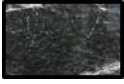
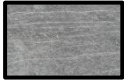

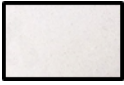
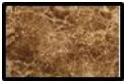

Bu çalışmada ayrıca dijital durometre cihazı ile kesilen doğal taşların sertlik değerleri belirlenmiştir (Şekil 9). Dijital durometre cihazlarında ölçüm, C-2 tipi Shore Scleroscope'unda gerçekleşen ölçüme benzer şekilde tungsten karbürden üretilen ucun, zımparalanmış ve parlatılmış kayaç yüzeyine düşürülmesi ve bunun sonucunda geri sıçrama tepkisine göre gerçekleştirilmektedir (Akbaş vd. 2021). Shore sertliği hem laboratuvarında ve hem de yerinde (arazide) deneylerle saptanabilmektedir. Bu çalışmada numune üzerinde değişik noktalarda ölçüm yapılmış ve yapılan ölçümlerin ortalaması esas alınarak shore sertlik değeri belirlenmiştir. Çizelge 9'a göre kesilen doğal taşların shore sertlik sıralaması en sertten daha düşük sertliğe doğru şu şekildedir: Bazalt, Silifke Beji, Erdemli Beji, Bruno Perla, Perfecto Brown, Alexander Black, Silverador, Karaman Krem, Maraş Siyahı, Gümüş (Konya), Gümüş (Erdemli), Emperador, Traverten ve Limra'dır.

Bu tesislerde çalışan işçiler, tüm makinelerin çıkardığı gürültüye maruz kalmaktadır. Bu şekilde ortamda aynı anda iki veya daha fazla sayıda makine çalıştığında gürültü maruziyeti bileşke gürültü olarak hesaplanmaktadır. Ortamda birden fazla gürültü kaynağı bulunduğu öncelikle iki makinenin ses seviyeleri arasındaki fark belirlenmektedir. Çizelge 10'da ses seviyeleri arasındaki farka karşılık gelen değer, yüksek sese ilave edilmektedir.

**Şekil 9.** Shore sertlik ölçümü.

3 veya daha fazla sayıda makine var ise önce iki makinenin bileşkesi tespit edilir. 3.makine ile arasındaki fark hesaplanır. Örneğin S/T-1 makinesinin gürültü seviyesi 100,43 dBA, S/T-2 makinesinin gürültü seviyesi ise 100,76 dBA'dır. Bu işyerinde çalışan işçi iki farklı makinenin gürültüsüne maruz kalıyorsa, iki makinenin gürültü seviyeleri arasındaki fark (0,33 dBA) öncelikle belirlenir. Çizelge 10'a göre 0,33 dBA için 3 dBA fark yüksek sese eklenir ve iki makinenin bileşke gürültü değeri 103,76 dBA olarak tespit edilir.

**Çizelge 9.** Kesilen doğal taşların shore sertlik değerleri.

Kesilen Doğal Taş	Sertliği	Görüntüsü
Bazalt	70,75	
Silifke Beji	53,83	
Erdemli Beji	50,88	
Bruno Perla	47,92	
Perfecto Brown	46,72	
Alexander Black	46,25	
Silverador	45,11	
Karaman Krem	44,2	
Maraş Siyahı	43,31	
Gümüş (Konya)	43,25	
Gümüş (Erdemli)	39,83	
Limra	33,5	
Emperador	38,5	
Traverten	35,5	

8 farklı doğal taş işleme tesisinde çalışanların maruz kaldıkları bileşke gürültü değerleri Çizelge 11'de gösterilmektedir. Makinelerin yanında çalışanların maruziyet kalabilecekleri gürültü düzeyi ise  $L_{EX,8h}$  Eşitlik 2'de sunulan formül kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$L_{EX,8h} = L_{Aeq} + 10 \log \left[ \frac{T_e}{T_0} \right] \quad (2)$$

$L_{EX,8h}$ : Gürültü maruziyet düzeyi (dBA).

$L_{Aeq}$ : Eşdeğer gürültü seviyesi (dBA).

$T_e$ : Çalışma gününde etkin olarak maruz kalınan periyot (saat).

$T_0$ : Referans maruz kalma periyodu (= 8 saat).

**Çizelge 10.** Çok sayıda gürültü kaynağı olan işyerlerinde yüksek sese eklenecek desibel skalası (NIOSH 2000).

Ses seviyeleri arasındaki fark (dBA)	Yüksek sese eklenecek miktar (dBA)
0	3,0
2	2,6
3	1,8
4	1,5
5	1,2
6	1,0
7	0,9
8	0,8
10	0,4
12	0,3
14	0,2
16	0,1

**Çizelge 11.** Tesislerin bileşke gürültü değerleri.

Tesis Adı	$L_{eq}$ , dBA
A	109,3
B	94,16
C	101,3
D	92,4
E	105,7
F	103,4
G	93,95
H-1	103,2
H-2	103,75

### 3. Bulgular

Bu çalışma kapsamında Çukurova Bölgesinde 8 farklı doğal taş işleme tesisinde (A, B, C, D, E, F, G ve H olmak üzere) gürültü kaynakları tespit edilmiştir. A tesisinde 2 adet S/T, çoklu ebatlama, trimming ve kafa kesme makineleri çalışırken gürültü ölçümleri yapılmıştır. Tüm makinelerde Bazalt taşı kesilmektedir. En fazla gürültü kafa kesme makinesi hızlı modda çalışırken tespit edilmiştir. Kafa kesme makinesi hızlı modda çalışırken ölçülen ve Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan gürültü seviyesi 106,3 dBA iken yavaş modda çalışırken elde edilen gürültü seviyesi ise 105,4 dBA'dır. Diğer tesislerde trimming makineleri çalışırken ölçülen gürültü seviyeleri 87-94 dBA aralığında iken A tesisinde bu değer 102,60 dBA olarak

belirlenmiştir. Bunun sebebi A tesisinde kesilen Bazalt taşının diğer doğal taşlara nispeten daha sert olmasıyla açıklanabilir. Yapılan shore sertlik ölçümünde de en sert doğal taş olarak bazalt tespit edilmiştir. S/T'lerin ikisi aynı anda çalışmakta olup, ölçülen gürültü değerleri 100,43 dBA ve 100,76 dBA olarak belirlenmiştir. Çoklu ebatlama makinesinin gürültü seviyesi ise 94,83 dBA olarak ölçülmüştür.

B tesisinde katrak, PAH, köprü kesme, fırın ve trimming makineleri çalışırken gürültü ölçümleri yapılmıştır. Bu tesiste Erdemli Beji ve Perfecto Brown'un kesim işlemi yapılmaktadır. En fazla gürültü trimming makinesi çalışırken 90,90 dBA olarak tespit edilmiştir. Katrak makinesinin gürültü seviyesi 87,46 dBA; köprü kesme makinesinin 86,34 dBA; PAH işlemi sırasında 85,93 dBA; fırının ise 83,43 dBA olarak ölçülmüştür. Tüm makineler bir arada olup, en yüksek gürültü kaynağı trimming makineleridir.

C tesisinde 2 adet S/T, kafa kesme, fırın, plaka silim ve trimming makineleri çalışırken gürültü ölçümleri yapılmıştır. Bu tesiste Emperador'un kesim işlemi yapılmaktadır. S/T'lerin ikisi aynı anda çalışmakta olup, ölçülen gürültü değerleri 93,32 ve 94,60 dBA'dır. İki S/T arasında duvar olmasından kaynaklı olarak gürültü değerlerinde bir düşüş söz konusudur. Kafa kesme makinesinin gürültü seviyesi 92,63 dBA; fırının 91,9 dBA; trimming makinesinin ise 94 dBA olarak ölçülmüştür. Plaka silim makinesinin gürültü seviyesi, trimming makinesi çalışırken 91,1 dBA; trimming makinesi durduğunda ise 88,73 dBA olarak belirlenmiştir. Tüm makineler bir arada olup, en yüksek gürültü kaynakları trimming makineleri ve S/T'lerdir.

D tesisinde katrak, köprü kesme ve plaka silim makineleri bir arada bulunmaktadır. Bu tesiste Erdemli Beji'nin kesim işlemi yapılmaktadır. Katrak makinesinin gürültü seviyesi 87,83 dBA; köprü kesme makinesinin 88,8 dBA; plaka silim makinesinin ise 83,33 dBA olarak tespit edilmiştir. En yüksek gürültü kaynağı köprü kesme ve katrak makineleridir.

E tesisinde eski ve yeni olmak üzere 2 adet katrak, plaka silim, PAH, kafa kesme, köprü kesme, çoklu ebatlama ve S/T makineleri bir arada bulunmaktadır. Yeni katrak makinesinde (tek katrak çalışırken) Maraş Siyahı kesimi sırasında ölçülen gürültü seviyesi 90,62 dBA'dır. Eski katrak makinesinde (tek katrak çalışırken) Gümüş (Erdemli)'ün kesimi sırasında ölçülen gürültü seviyesi de 99,05 dBA olarak belirlenmiştir. Maraş Siyahının shore sertliği, Gümüş (Erdemli)'ün sertliğinden büyük olmasına rağmen yeni katrakta ölçülen gürültü seviyesi düşük

çıkıştır. Gürültü farklılığının sebebi olarak, kesilen doğal taşın sertliği değil, katrak makinelerinin birinin eski diğerinin yeni olması ve eski katrağın lamasının yeni değiştirilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yeni katrakta Maraş Siyahı, eski katrakta ise Silifke Beji kesilirken (2 katrak aynı anda çalışırken) de gürültü ölçümü yapılmıştır. Eski katrağın gürültüsü 92,13 dBA iken yeni katrağın gürültüsü 95,53 dBA olarak ölçülmüştür. Yapılan shore sertlik ölçüm sonuçlarına göre Silifke Beji'nin Maraş Siyahına göre daha sert olduğu anlaşılmaktadır. Ancak ölçülen gürültü seviyesi Silifke Beji kesilirken daha az çıkmıştır. Gürültü ölçüm sonuçlarındaki farkın sebebi burada da shore sertlik değeri değil, yeni katrağın lamalarının yeni değiştirilmesindedir. Ayrıca yeni katrakta kesilen bloğun boyutu (290 cm\*170 cm\*180 cm) eski katrakta kesilen bloğun boyutundan (210 cm\*140 cm\*170 cm) büyük olduğu için, yeni katrakta ölçülen gürültü seviyesinin daha fazla çıktığı düşünülmektedir. Plaka silim, PAH ve kafa kesme makinesinde Erdemli Beji'nin kesimi yapılırken ölçülen gürültü değerleri sırasıyla 83,45 dBA, 89,20 dBA ve 91,8 dBA'dır. Aynı köprü kesme makinesinde Erdemli ve Silifke Beji kesilirken de gürültü ölçümü yapılmış olup, elde edilen gürültü değerleri 90,35 dBA ve 93,03 dBA'dır. Shore sertlik ölçüm sonuçlarına göre Silifke Beji'nin Erdemli Beji'nden daha sert olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple gürültü ölçüm sonuçlarındaki farklılığın Silifke Beji'nin, Erdemli Beji'ne göre daha sert olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş'ün (Erdemli) eski katrak makinesinde kesimi sırasında ölçülen gürültü seviyesi 99,05 dBA'dır. S/T makinesinde Gümüş'ün (Konya) kesimi sırasında ölçülen gürültü seviyesi ise 103,95 dBA olarak tespit edilmiştir. Bu tesisteki en yüksek gürültü kaynakları S/T ve katrak makineleridir.

F tesisinde 2 adet S/T, kafa kesme ve plaka silim makinesi bir arada bulunmaktadır. Bu tesiste sadece Silifke Beji kesimi yapılmaktadır. 2 adet S/T makineleri aynı anda çalışırken belirlenen gürültü değerleri 99,25 dBA ve 99,80 dBA'dır. Kafa kesme makinesinin gürültü seviyesi 96 dBA; plaka silim makinesinin ise 94,23 dBA olarak tespit edilmiştir. Bu tesiste de en yüksek gürültü kaynağı S/T makineleridir. Ayrıca iki S/T makinesinin gürültü seviyeleri birbirine çok yakın çıkmıştır.

G tesisinde 2 adet katrak, köprü kesme makinesi ve 2 adet fırın bulunmaktadır. Katrak 1'de (tek katrak çalışırken) Silverador kesimi yapılırken ölçülen gürültü seviyesi 89,03 dBA'dır. Katrak 2'de (tek katrak çalışırken) Traverten kesimi yapılırken ölçülen gürültü seviyesi ise 87,95 dBA'dır. Shore sertlik ölçüm sonuçlarına göre Silverador'un Traverten'e göre daha sert olduğu

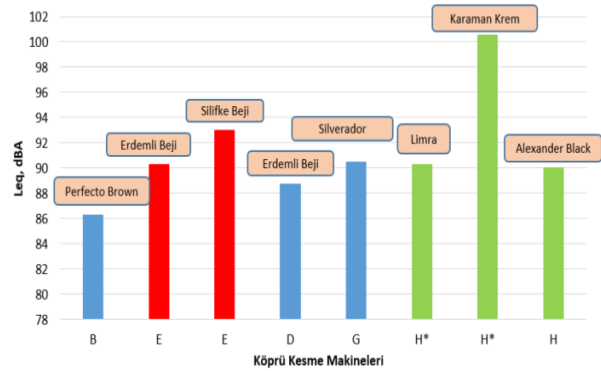
anlaşılmaktadır. Bu sebeple gürültü değerleri arasında fark olduğu düşünülmektedir. Fırınların gürültü değerleri oldukça düşük olup; 80,50 dBA ve 79,13 dBA olarak ölçülmüştür. Bazı tesislerde fırınların gürültü seviyelerinin yüksek çıkma sebebi yakınlarında yüksek gürültülü bir makinenin çalışıyor vaziyette olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Köprü kesme makinesinde Silverador kesimi sırasında ölçülen gürültü seviyeleri 90,54 dBA'dır. Bu tesiste en yüksek gürültü kaynakları köprü kesme ve katrik makineleridir.

H tesisinde çoklu ebatlama, trimming, 2 adet katrik, 2 adet köprü kesme, 2 adet S/T, 2 adet fırın bulunmaktadır. Çoklu ebatlama makinesinde Alexander Black'in kesimi gerçekleştirilirken ölçülen gürültü seviyeleri 86 dBA'dır. Katrik 1'de (tek katrik çalışırken) Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 91,25 dBA'dır. Katrik 1'de Alexander Black ve Katrik 2'de Bruno Perla aynı anda kesilirken de gürültü ölçümü yapılmıştır. Bu durumda Katrik 1'de ölçülen gürültü seviyeleri 92,58 dBA; Katrik 2'de ölçülen gürültü seviyesi ise 92,57 dBA'dır. Ölçülen değerler birbirine çok yakın çıkmıştır. Yapılan shore sertlik ölçüm deneyinde de her iki doğal taşın sertliğinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Köprü kesme makinesinde 3 farklı tür doğal taş kesilirken gürültü ölçümü yapılmıştır. Köprü kesme makinesinde (tek çalışırken) Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 90,05 dBA'dır. 2 farklı köprü kesme makinesinde aynı anda Karaman Kremi ve Limra kesilirken ölçülen gürültü değerleri 100,60 dBA ve 90,30 dBA'dır. Shore sertlik ölçüm deneyine göre Karaman Kremi, Limra'ya göre daha sert çıkmıştır. Gürültü değerleri arasındaki farkın doğal taşların sertliğinden ve Karaman Krem'in testeresinin yeni olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 adet S/T makinesi aynı tür doğal taşı aynı anda keserken elde edilen gürültü değerleri, 100,15 dBA ve 100,95 dBA'dır. Ölçülen gürültü değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Tek makine (S/T) kesim yaparken ölçülen gürültü seviyesi ise 99,09 dBA'dır. Fırınların gürültü seviyeleri 83,67 dBA ve 87,20 dBA olarak tespit edilmiştir. Bu fabrikada diğerlerinden farklı olarak dar silim makinesi bulunmaktadır. Bu makinede Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi ise 86,73 dBA'dır. Trimming makinesinde Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 87,15 dBA'dır. Testere bıçağı değiştikten sonra kesim yaparken tekrar gürültü ölçümü yapılmış olup, ölçülen gürültü seviyesi 93,18 dBA'dır. İki ölçümdeki gürültü farklılığının nedeni olarak testere bıçağının yeni olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında ayrıca tesislerde benzer görev yapan makinelerin gürültü değerleri kıyaslanmıştır. İlk olarak B,

D, E, G ve H tesislerinde bulunan köprü kesme makinelerinin gürültü değerleri karşılaştırılmış ve farklılık olduğu görülmüştür. Her makinenin kestiği doğal taş türü şekil üzerinde belirtilmiştir (Şekil 10). B tesisindeki köprü kesme makinesinde Perfecto Brown kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 86,34 dBA'dır. Gürültü değerlerinin düşük olmasının sebebi, kesilen doğal taşın shore sertliğinin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. E tesisinde köprü kesme makinesinde Erdemli Beji kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 90,35 dBA; D tesisinde aynı doğal taş kesilirken ölçülen gürültü seviyesi ise 88,80 dBA olarak ölçülmüştür. Ölçülen her iki değer birbirine yakındır.

E tesisinde iki ayrı köprü kesme makinesinde Erdemli ve Silifke beji kesilirken elde edilen değerler 90,35 dBA ile 93,03 dBA olarak tespit edilmiştir. Her ikisi de Beji türü olmasına rağmen gürültü değerlerinde farklılık söz konusudur. Bunun nedeni olarak shore sertlik ölçüm sonucuna göre Silifke Bejinin, Erdemli Beji'ne göre daha sert olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

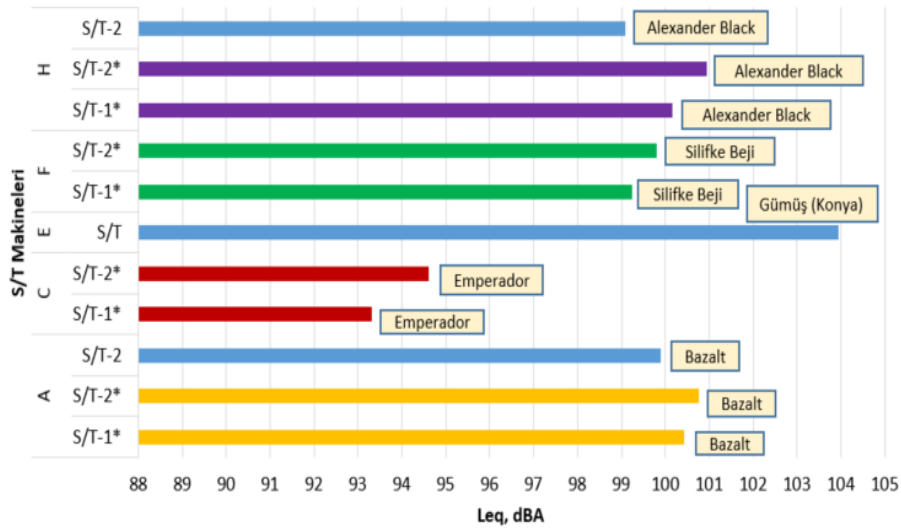


Şekil 10. Köprü kesme makinesinin gürültü değerleri.

G tesisinde Silverador kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 90,14 dBA olarak belirlenmiştir. H tesisinde 2 farklı makinede Limra ve Karaman Krem türü mermer kesilirken gürültü ölçümü yapılmıştır. 1. makinede Karaman Kremi kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 100,6 dBA; 2. makinede Limra kesilirken 90,3 dBA olarak belirlenmiştir. Gürültü değerlerindeki farklılığın sebebi, testere değişimi ve kesilen doğal taşların shore sertlik değerlerindeki farklılığın olduğu düşünülmektedir. Farklı bir gün 2. makinede Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 90,5 dBA olarak tespit edilmiştir. Aynı makinede Limra kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 90,3 dBA ölçülmüştür. Limra ve Alexander Black kesilirken ölçülen değerlerin birbirine oldukça yakın çıktığı fark edilmektedir. Aslında iki doğal taşın shore sertlik değerleri farklıdır. Ölçülen iki değer birbirine yakın çıkmasının nedeni, Karaman Kremi kesilen köprü kesme makinesinin testeresinin yeni değişmesi ve Limra'yı kesen köprü kesme makinesinin yanında bulunmasıdır.

A, C, E, F ve H tesislerinde 2 farklı S/T makinesinde kesim işlemi gerçekleştirilmektedir. Aynı doğal taş türleri 2 farklı S/T makinesinde aynı anda kesilirken ölçülen gürültü değerlerinde çok büyük farklılıklar görülmektedir. Örneğin; A tesisinde 1. makinede Bazalt taşı kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 100,43 dBA iken, 2. makinede gürültü seviyesi 100,76 dBA olarak ölçülmüştür. C tesisinde iki ayrı makinede aynı anda Emperador kesilirken gürültü değerleri 1. makinede 93,32 dBA, 2. makinede 94,6 dBA ölçülmüştür. E tesisinde Gümüş (Konya) kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 103,95 dBA'dır. Gümüş (Konya) yumuşak olmasına rağmen gürültü

seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni S/T'nin testeresinin yeni değişmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. F tesisinde aynı anda Silifke Beji kesimi yapılmış olup, ölçülen gürültü seviyesi 1. makinede 99,25 dBA; 2. makinede 99,8 dBA olarak belirlenmiştir. H tesisinde aynı anda Alexander Black kesimi olmuş olup, 1. makinede ölçülen gürültü seviyesi 100,15 dBA iken 2. makinede 100,95 dBA'dır. Genel olarak S/T'lerde ölçülen gürültü seviyeleri yüksektir. Aynı doğal taş iki farklı makinede ve aynı anda kesilirken ölçülen gürültü değerleri birbirine çok yakın çıkmıştır (Şekil 11).



Şekil 11. S/T makinelerinin gürültü değerleri.



Şekil 12. Katrak makinelerinin gürültü değerleri.

B, D, E, G ve H tesislerinde katrak makinelerinde doğal taş kesimi sırasında gürültü ölçümü yapılmıştır. B ve D tesisi hariç diğer tesislerde 2 adet katrak makinesi çalışmaktadır. E tesisinde iki katrak aynı anda çalışırken; 1. katrakta Silifke Beji kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 92,13 dBA, 2.katrakta Maraş Siyahı kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 95,53 dBA'dır. G tesisinde Silverador

kesilirken ölçülen gürültü seviyesi, Traverten kesilirken ölçülen gürültü seviyesine yakın çıkmıştır. Silverador'un shore sertliği daha yüksek olmasına rağmen gürültü değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Bu durum Traverteni kesen katrağın lamalarının yeni değişmesi ve köprü kesme makinasının aynı ortamda çalışıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. H tesisinde 1. katrakta

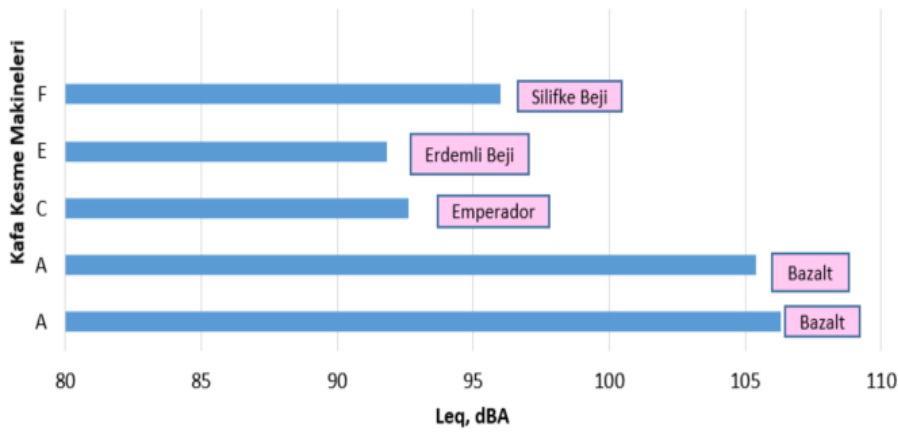


Alexander Black kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 92,58 dBA, 2. katrakta Bruno Perla kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 92,57 dBA'dır. 1. katrakta tek makine çalışırken ve Alexander Black kesilirken tekrar ölçüm yapılmış ve ilk yapılan ölçüme çok yakın değer elde (91,25 dBA) edilmiştir (Şekil 12).

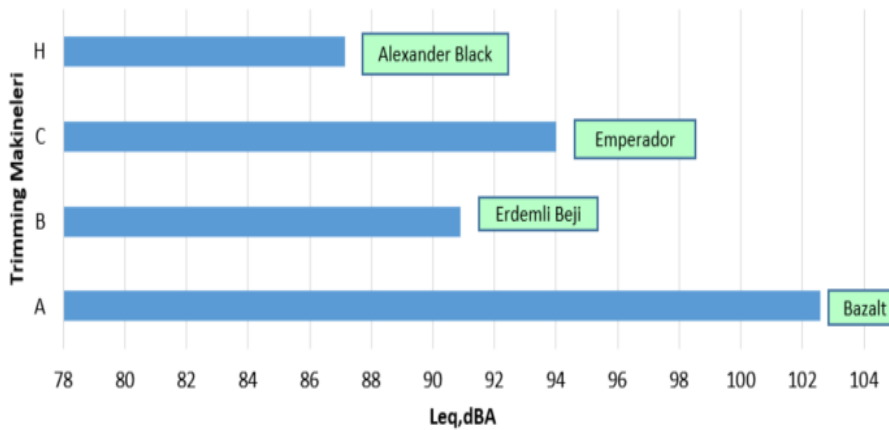
A, C, E ve F tesislerinde kafa kesme makinesinde doğal taş kesimi yapılırken gürültü ölçümü yapılmıştır. A fabrikasında Bazalt taşı kesilirken makine hızlı modda çalıştırıldığında ölçülen gürültü seviyesi 106,3 dBA, yavaş modda çalıştırıldığında ise 105,4 dBA olarak belirlenmiştir. A tesisindeki kafa kesme makinesinin gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni olarak kesilen doğal taşın shore sertlik değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. C tesisinde Emperador kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 92,63 dBA'dır. Değerin yüksek çıkma nedeni kafa kesme makinesinin, 2 adet S/T makinesine çok yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. E tesisinde Erdemli Beji kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 91,8 dBA; F tesisinde

Silifke Beji kesilirken ölçülen gürültü seviyesi 96 dBA'dır. F tesisinde ölçülen değer yüksek çıkmasının bir nedeni Silifke Bejinin shore sertliğinin Erdemli Beji'ne göre yüksek olmasıdır. Ayrıca bu tesiste de kafa kesme makinesi, S/T makinesinin hemen yanında yer almaktadır. Ölçülen gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının bir diğer nedeni olarak S/T'nin yakınında bulunması söylenebilir (Şekil 13)

A, B, C ve H tesislerinde trimming makinesinde doğal taş kesimi yapılırken gürültü ölçümü yapılmıştır. En yüksek gürültü A tesisinde Bazalt taşı kesilirken 102,6 dBA olarak belirlenmiştir. Trimming makinelerinin gürültü seviyeleri, B tesisinde Erdemli Beji kesilirken 90,9 dBA; C tesisinde Emperador kesilirken 94 dBA, H tesisinde Alexander Black kesilirken 87,15 dBA olarak ölçülmüştür. C tesisinde kesilen doğal taşın shore sertliği tesisdeki diğer doğal taşlara (Alexander Black ve Erdemli bejine) göre düşük olmasına rağmen ölçülen gürültü değeri yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi testerenin yeni değişmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 14).



Şekil 13. Kafa kesme makinelerinin gürültü değerleri.

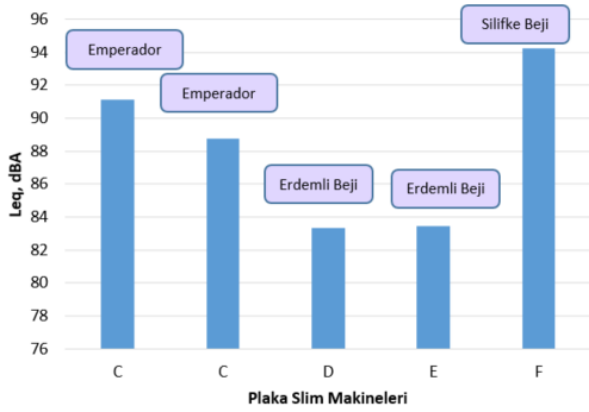


Şekil 14. Trimming makinelerinin gürültü değerleri.

C, D, E, F tesislerinde plaka silim makinelerinde doğal taş kesimi sırasında ölçülen gürültü değerleri karşılaştırılmıştır. C tesisinde plaka silim makinesinin yanında trimming makinesi bulunmaktadır. Trimming

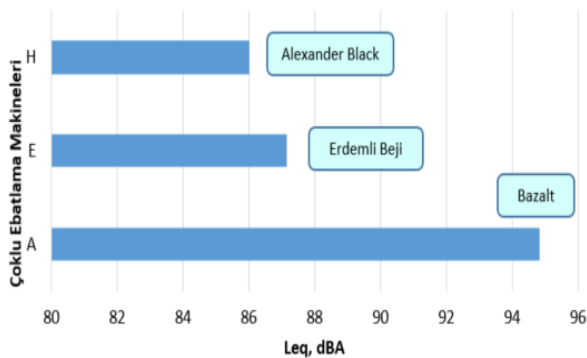
makinesi durduğunda plaka silim makinesinde ölçülen gürültü seviyesi 88,73 dBA; trimming makinesi çalışırken ölçülen gürültü seviyesi 91,1 dBA'dır. C tesisinde ölçülen gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni, plaka

silim'in etrafında yüksek gürültüyle çalışan trimming, 2 adet S/T ve kafa kesme makinelerinin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. C tesisinde Emperador'a işlem yapılmaktadır. D ve E tesislerinde plaka silim makinesinde Erdemli Beji'ne işlem yapılmakta olup, 2 tesiste de ölçülen değerler birbirine oldukça yakındır. F tesisinde Silifke Beji'ne işlem yapılmıştır. Ölçülen gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni, hem işlem yapılan doğal taşın shore sertlik değeri hem de plaka silim'in çok yakınında yüksek gürültüyle çalışan 2 adet S/T ve kafa kesme makinesinin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 15).



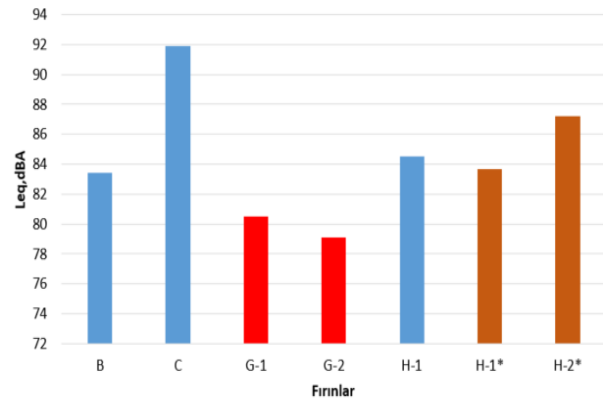
Şekil 15. Plaka silim makinelerinin gürültü değerleri.

A, E ve H tesislerinde çoklu ebatlama makinelerinde doğal taş kesimi sırasında ölçülen gürültü değerleri karşılaştırılmıştır. A tesisinde bazalt kesimi yapılırken ölçülen gürültü seviyesi 94,83 dBA; E tesisinde Erdemli Beji kesimi yapılırken ölçülen gürültü seviyesi 87,15 dBA; H tesisinde Alexander Black kesimi yapılırken ölçülen gürültü seviyesi 86 dBA'dır. Bazalt kesimi sırasında ölçülen değerin yüksek çıkmasının nedeni shore sertliğinin yüksek olmasıyla açıklanabilir. Alexander Black'in shore sertlik değeri Erdemli Beji'nden düşük olduğu için ölçülen gürültü seviyesinin daha düşük olduğu düşünülmektedir (Şekil 16).



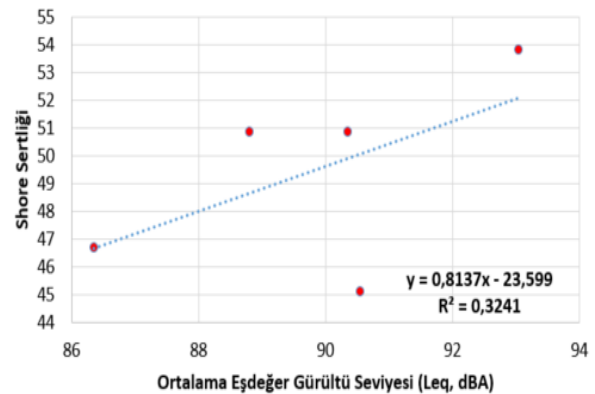
Şekil 16. Çoklu ebatlama makinelerinin gürültü değerleri.

B, C, G ve H tesislerinde bulunan fırınların gürültü değerleri ölçülmüştür. C tesisinde ölçülen gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni, fırının etrafında yüksek gürültüyle çalışan trimming, 2 adet S/T ve kafa kesme makinelerinin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. G tesisinde ölçüm yapılırken katrak durmuştu. Tesis içinde yüksek gürültülü bir makine çalışmıyordu. H-1 de ölçüm yapılırken fabrikada tek katrak çalışıyordu. H-2\*de ölçüm yapılırken 2 katrak aynı anda çalışıyor ve hemen yanında testeresi yeni değişen köprü kesme makinesi Karaman Krem'i kesiyordu. Her iki ölçüm arasındaki farklılık bu şekilde açıklanabilir (Şekil 17).



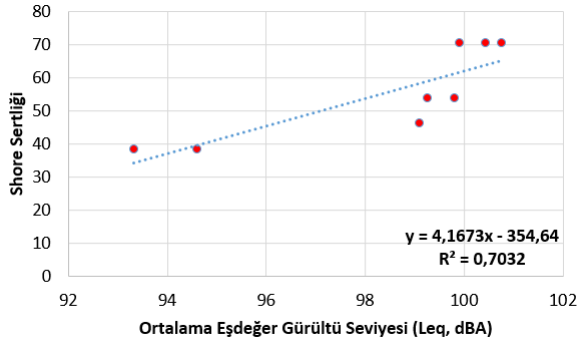
Şekil 17. Fırınların gürültü değerleri.

Ayrıca 8 tesis arasında benzer görev yapan makinelerin gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri karşılaştırılmıştır. B, E, D, G ve H tesislerinde bulunan köprü kesme makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2 = \% 32$ 'lik bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 18). İlişkinin düşük olmasının sebepleri olarak bazı makinelerde testerenin yeni değişmesi ve makinelerin yakınında gürültü seviyesi yüksek diğer makinelerin konumlanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



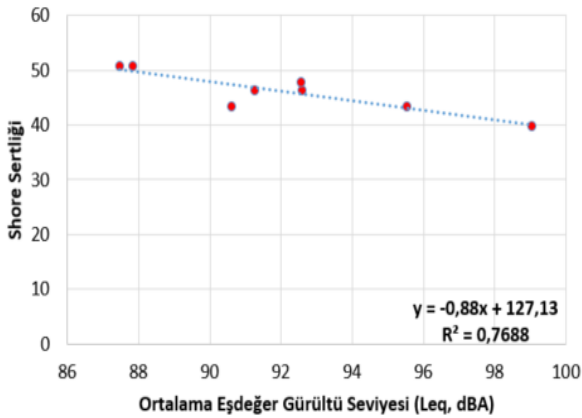
Şekil 18. Köprü kesme makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

A, C, F ve H tesislerinde bulunan S/T makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2=70\%$  bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 19).



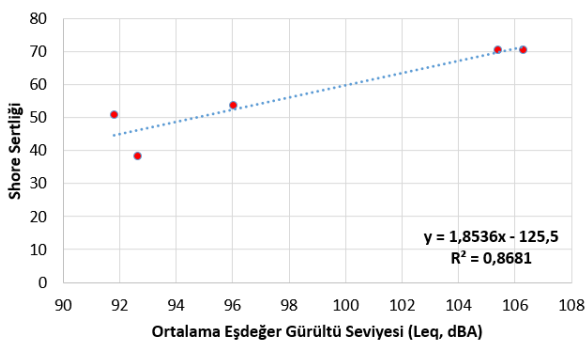
**Şekil 19.** S/T makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

B, D, E ve H tesislerinde bulunan katrik makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2=77\%$  bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 20).



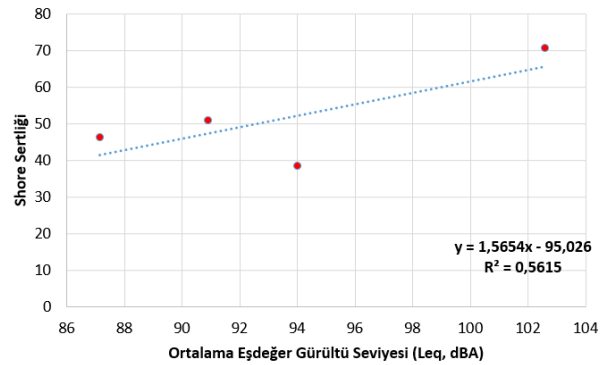
**Şekil 20.** Katrik makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

A, C, E ve F tesislerinde bulunan kafa kesme makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2=87\%$  bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 21).



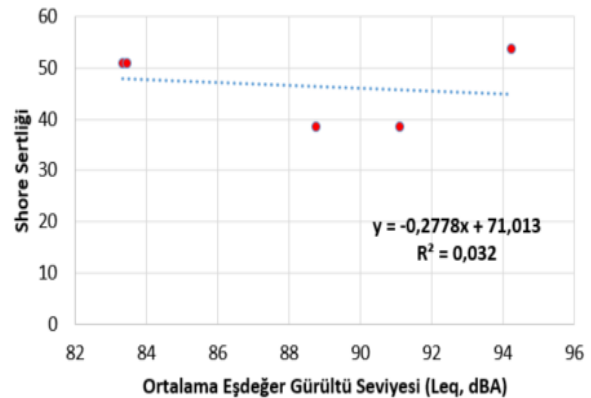
**Şekil 21.** Kafa kesme makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

A, B, C ve H tesislerinde bulunan trimming makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2=56\%$  bir ilişki söz konusudur. A, B ve H tesislerinde trimming makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında ise  $R^2=99\%$  bir ilişki bulunmaktadır (Şekil 22). İki  $R^2$  değeri arasındaki farklılığın nedeni olarak C tesisinin bileşke gürültü değerinin (101,3 dBA) yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü C tesisinde kesilen doğal taşın sertliği tesiste kesilen diğer doğal taşlara (bazalt, erdemli beji ve alexandra black) göre daha düşüktür. Bileşke gürültü değerinin yüksek olmasının nedenleri ise tesis içinde yüksek gürültü seviyesine sahip makineler birarada konumlanması ve makinenin eski olmasından kaynaklanabilir.



**Şekil 22.** Trimming makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

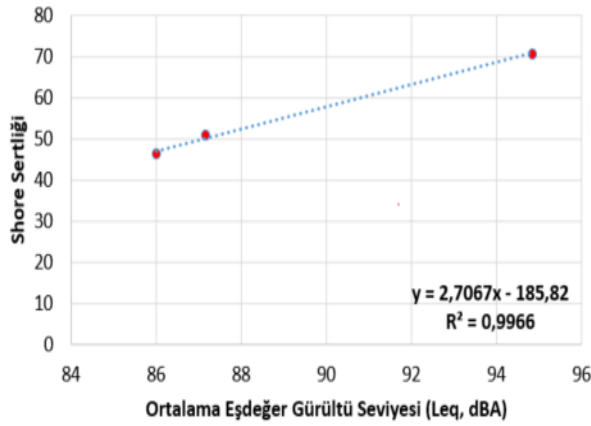
C, D, E ve F tesislerinde bulunan plaka silim makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 23).



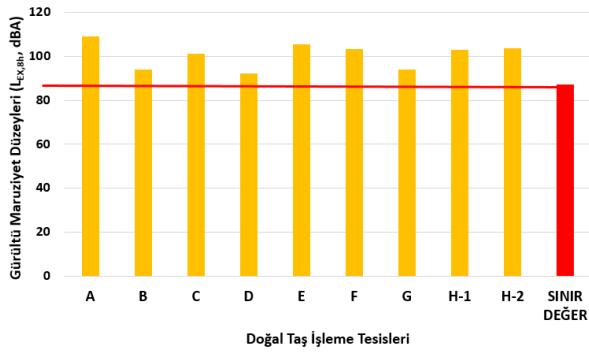
**Şekil 23.** Plaka silim makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.

A, E ve H tesislerinde bulunan çoklu ebatlama makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile

kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasında  $R^2=99\%$ luk bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 24).



**Şekil 24.** Çoklu ebatlama makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri arasındaki ilişki.



**Şekil 25.** Tesislerde çalışanların gürültü maruziyet düzeyleri.

Günlük gürültü maruziyet düzeyi ( $L_{EX,8h}$ ); TS2607-ISO1999 standardında tanımlandığı gibi anlık darbeli gürültünün de dahil olduğu A ağırlıklı bütün maruziyet düzeylerinin, 8 saatlik bir iş günü için, zaman ağırlıklı ortalamasıdır. En düşük maruziyet eylem değerleri ( $L_{EX,8h}$ ) 80 dBA ve 135 dBC; en yüksek maruziyet eylem değerleri ise ( $L_{EX,8h}$ ) 85 dBA ve 137 dBC;  $L_{EX,8h}$  maruziyet sınır değerleri 87 dBA ve 140 dBC'dir. İşveren maruziyet sınır değerleri aşıldığında gerekli tedbirleri almakla; sınır değerinin aşılma nedenlerini belirlemekle, koruma ve önlemeye yönelik tedbirleri gözden geçirmekle yeniden yükümlüdür (Gürültü Yönetmeliği 2013). Tüm tesislerde çalışanlar 7,5 saat boyunca görev yapmaktadır. 8 farklı doğal taş işleme tesisinde çalışanlar 7,5 saat boyunca Şekil 25'deki eşdeğer gürültü seviyelerine maruz kalırlarsa, gürültü yönetmeliğinde belirtilen maruziyet sınır değeri aşmış olacaklardır. Bu koşullarda uzun süreli çalışanlarda ise gürültüye bağlı işitme kaybına söz konusu olabilir.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Doğal taş işleme tesisleri gürültü açısından oldukça riskli işyerleridir. Doğal taş kesim işlemleri sırasında ortaya

çıkan gürültüye uzun süre maruz kalan çalışanlarda işitme kayıpları söz konusu olabilir. Bu sebeple doğal taş işleme tesislerindeki gürültünün tespiti, iş sağlığı ve güvenliği açısından oldukça önemlidir. Şengün vd. (2010) çeşitli doğal taş işleme tesislerinde oluşan gürültü seviyelerini belirlemişler ve tesislerdeki gürültü düzeyinin izin verilen sınır değerden yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da 8 farklı doğal taş işleme tesisinde çalışanların maruz kaldıkları gürültü değerlerinin sınır değeri ( $L_{EX,8h}=87$  dBA) aştığı belirlenmiştir. Çınar ve Şensöğüt (2015) Karatay-Beyşehir (Konya) ilçelerindeki bir doğal taş işleme tesisinde, gürültü ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları ölçümler neticesinde; İşletme 1'de en yüksek gürültü kaynağı Ebatlama-3 makinası (96,74 dBA) olarak, en düşük gürültü kaynağı ise (89,55 dBA) Silim-2 makinası olarak tespit etmişlerdir. İşletme 2'de ise en yüksek gürültü kaynağı Yatay Yarma Makinası (94,44 dBA), en düşük gürültü kaynağı ise Katrak Makinası (87,51 dBA) olarak belirlemişlerdir. Duran vd. (2020) Sivas ve çevresinde bulunan 7 doğal taş işleme tesisinde gürültü ölçümü yapmışlar. İşçilerin maruz kaldığı en yüksek gürültü seviyelerini S/T, köprü kesme, ebatlama/honlama, kafa/yan kesme makinelerinde, en düşük gürültü seviyelerini dar cila ve katrak makinelerinde görmüşlerdir. Bu çalışmada 8 farklı doğal taş işleme tesisinde gürültü ölçümü yapılmıştır. Gürültü ölçüm sonucunda gürültü seviyesi en yüksek olan makinelerin A tesisinde kafa kesme, B tesisinde trimming; C, E, F ve H tesislerinde S/T; D ve G tesislerinde köprü kesme makinelerinin olduğu tespit edilmiştir. 7 tesiste (H fabrikası hariç) S/T makinelerinin diğer makineler ile bir arada bulunduğu görülmüştür. Sadece H tesisinde S/T makineleri ayrı bir bölümde yer aldığı belirlenmiştir. Bu bölümde çalışanların gürültü maruziyetlerini önlemek için de iki S/T arasına kabin yerleştirildiği gözlemlenmiştir. C tesisinde ise iki S/T arasında duvar olmasından kaynaklı olarak gürültü değerlerinde bir düşüş görülmüştür.

Bu çalışmada ayrıca tesislerde benzer işlev yapan makinelerin (köprü kesme, S/T, katrak, kafa kesme, trimming, plaka silim, çoklu ebatlama ve fırınlar) gürültü seviyeleri arasındaki farklılıkların sebebi belirlenmeye çalışılmıştır. Makinelerin kestikleri doğal taşların shore sertlik değerleri tespit edilmiş ve makinelerin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleriyle ilişkilendirilmiştir. Çoklu ebatlama makinelerinde  $R^2=99\%$ luk, trimming makinelerinde  $R^2=56\%$ lık, kafa kesme makinelerinde  $R^2=87\%$ lık, plaka silim makinelerinde  $R^2=0\%$ lık, köprü kesme makinelerinde  $R^2=32\%$ lık, katrak makinelerinde  $R^2=77\%$ lık, S/T makinelerinde ise  $R^2=70\%$ lık bir ilişki tespit edilmiştir.

Çalışma genelinde makinelerin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri ile kesilen malzemelerin shore sertlik değerleri arasında doğrusal artan bir ilişki görülmüştür. Özetle sert

olan doğal taşların kesimi sırasında daha yüksek gürültü seviyesi belirlenmiştir. Sadece katrak makinesinde ters orantılı bir ilişki görülmüştür. Katrak makinesinin çalıştığı bazı tesislerde çok gürültülü başka bir makine yokken, bazı tesislerde ise yüksek gürültülü makine sayısının fazla olduğu ve yüksek gürültülü makinelerin birbirine yakın konumlandırıldığı tespit edilmiştir. Makine sayısı fazla olan yüksek gürültü düzeyine sahip makinelerin yan yana konumlandırılmasının da tesis içinde hesaplanan bileşke gürültü değerini çok fazla etkilediği fark edilmiştir. Bu esasa bazı tesislerdeki katrak makinelerinin ortalama eşdeğer gürültü seviyeleri olması gerekenden fazla çıkmıştır. Makinelerin ortalama eşdeğer gürültü seviyesi ile kesilen doğal taşların shore sertlik değerleri arasında ters bir ilişkiye bu durumun neden olduğu düşünülmektedir.

Plaka slim makinesinde shore sertlik değeri ile ortalama eşdeğer gürültü seviyesinin arasında bir ilişki kurulamamıştır. E tesisinde plaka silim makinesi diğer makinelerden ayrı bir yerde olup, Erdemli Beji'ne işlem yapılırken hesaplanan gürültü değeri 83,45 dBA'dır. D tesisinde de Erdemli Beji'ne işlem yapılmakta olup, hesaplanan gürültü değeri 83,33 dBA'dır. Bu iki değer birbirine oldukça yakındır. Ancak C ve F tesisinde durum farklıdır. C tesisinde Erdemli Beji'nden daha düşük sertlikte olan Emperador'a işlem yapılmaktadır. Ölçülen gürültü seviyesinin yüksek çıkmasının nedeni, kesilen doğal taşın sertlik değerinden değil; plaka silim'in etrafında yüksek gürültüyle çalışan trimming, 2 adet S/T ve kafa kesme makinelerinin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. F tesisinde Silifke Beji'ne işlem yapılmakta olup, plaka silim makinesinin çok yakınında 2 adet S/T ve kafa kesme makinesi çalışmaktadır. Bu sebeplerden ötürü bir ilişki olmadığı düşünülmektedir. Ölçüm sayıları artırılarak istatistiksel açıdan daha anlamlı sonuçlar elde edilebilir.

Aynı anda iki farklı makinede benzer doğal taş kesimi sırasında da birbirine çok yakın gürültü seviyeleri elde edilmiştir. Bu durumun ayrıca makinenin bakımı konusunda işverene fikir verebileceği anlaşılmıştır.

Bir işyerinde aynı anda iki veya daha fazla sayıda makine çalıştığında bileşke gürültü değeri hesaplanmaktadır. Bu esasa 8 tesisin bileşke gürültü değeri hesaplanmış ve en yüksek bileşke gürültü değeri A tesisinde 109,3 dBA olarak tespit edilmiştir. A tesisinde Bazalt taşının kesimi yapılmaktadır. Bazalt'ın shore sertlik değerinin diğer doğal taşlara göre oldukça yüksek olarak tespit edilmiştir.

Tesis içinde makinelerin etrafında herhangi bir bölme ya da gürültü perdesi bulunmadığından, kesilen doğal taşın shore sertlik değerinin yüksek olmasından, eş zamanlı çalışan makine sayısından, makinelerin tesis içindeki yerleşiminden dolayı bileşke gürültü değerleri arasında

farklılık olduğu düşünülmektedir. Ayrıca makinelerin ömrü, makine parçalarının türleri, yeniliği (örneğin kullanılan testerenin boyutu, lamaların yeniliği) ve bakımı da gürültü değerlerindeki farklılığı etkileyen diğer faktörlerdendir. Çok sayıda makine gürültüsü olan işyerlerinde bileşke gürültü değeri tespit edilmelidir.

Tesislerde çalışanların 8 saatlik bir iş günü için maruz kaldıkları gürültü düzeyleri Gürültü Yönetmeliği'ne göre değerlendirildiğinde sınır değeri ( $L_{EX,8h}=87$  dBA) aştığı görülmektedir. Çalışanların mutlaka kulak koruyucu donanım kullanmaları sağlanmalı ve kullanımları sürekli kontrol edilmelidir. Doğru kulaklık seçimi çok önemlidir. Aşırı koruma sağlayan kulak koruyucular çalışanların iş kazaları yapmalarına neden olabilir. Yetersiz koruma sağlayan kulak koruyucu ise çalışanların gürültüye bağlı işitme kaybına yakalanmasına neden olabilir.

Sertliği yüksek kayaçların kesimi yapılan tesislerde gürültü ile mücadele konusunda ekstra önlemler alınmalıdır. Gürültü kaynağı ile gürültüye maruz kalan kişi arasına gürültüyü önleyici engel koyulmalıdır. Sesin geçebileceği ve yansiyebileceği duvar, tavan, taban gibi yerler ses emici malzeme ile kaplanmalıdır. Gürültüyü önleyici olarak tesis içinde ses absorbe etmede yaygın kullanılan akustik süngerler tercih edilebilir. Çalışanlar gürültünün zararları hakkında bilgilendirilmeli ve eğitilmelidir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Dr. Öğretim Üyesi İlknur EROL danışmanlığında Ömer Faruk ERTİK tarafından Mart 2024 tarihinde tamamlanan "Mermer Fabrikalarında Gürültü Kaynaklarının Araştırılması" başlıklı ve 859244 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir."

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma, Görselleştirme

Yazar 2: Araştırma, Fikir Sahibi, Deney Tasarımı, Danışmanlık, Görselleştirme, Kaynaklar, Yazma-orijinal taslak

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

Akba, D., Ekincioglu, G., Altındağ, R. ve Şengün, N., 2021. Farklı cihaz ve yöntemler ile belirlenen Shore sertlik değerlerinin karbonatlı kayaçların gevreklik değerlerinin tahmininde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **27(3)**, 441-448. <https://doi.org/10.5505/pajes.2020.52892>

Aritan, A.E. ve Tümer, M., 2017. Elmas telli sayalama makinesi kullanılan bir doğal taş fabrikasında ortam

- şartlarının değerlendirilmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **32(4)**, 185-192.  
<https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.383423>
- Çınar, İ. ve Şensöğüt, C., 2015. Mermer hazırlama tesislerinde oluşan gürültünün işçiler üzerindeki maruziyet değerlerinin belirlenmesi. Maden İşletmelerinde İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu, Adana, 335-343.
- Duran, Z., Doğan, H. ve Erdem, B., 2020. Occupational noise exposure in natural stone processing plants. *Cumhuriyet Sci. J.*, **41(4)**, 995-1004.  
<https://doi.org/10.17776/csj.756258>
- Engin, C.İ., Özkan, E. ve Çetin, S., 2018. Determination of risky areas at the marble workshops in terms of noise. *Acoustics Australia*, **47 (3)**, 79-90.  
<https://doi.org/10.1007/s40857-018-0146-7>
- Gürültü Yönetmeliği, 2013. Çalışanların gürültü ile ilgili risklerden korunmalarına dair yönetmelik. 28721 Sayılı Resmî Gazete.
- Jain, A., Gupta, N., Bafna, G. and Mehta, B., 2017. Impact of noise exposure on hearing acuity of marble factory workers. *Indian J Physiol Pharmacol*, **61(3)**, 295–301.
- Karaca, Z., 1997. Mermer işleme tesislerinin teknik ve ekonomik optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 113.
- Kumarı, S., Bafna, G. and Singh, Y., 2015. The effect of noise pollution on hearing in marble factory workers of Ajmer, Rajasthan: A case study. *International Journal of Clinical and Biomedical Research*, **1(4)**, 34-38.
- NIOSH, 2000. Noise and hearing loss prevention guidance and regulations. Technical Report, USA.
- Türk Standartları Enstitüsü, 2009. TS EN ISO 9612 Akustik-çalışma ortamında maruz kalınan gürültünün belirlenmesi- mühendislik yöntemi.
- Şengün, N., Altındağ, R., Demirdağ, S. ve Koççaz, C.E., 2010. Mermer işleme fabrikalarında oluşan gürültü kirliliğinin işçi sağlığı ve ilgili mevzuat açısından değerlendirilmesi. İTÜ 12. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul.
- Şengün, N., Altındağ, R. ve Demirdağ, S., 2013. Dairesel testerele kesme işleminde testere devir sayısının ve gürültü seviyesi değişimlerinin incelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **19(3)**, 121-126.  
<https://doi.org/10.5505/pajes.2013.98698>
- Önder, S. ve İbrahimoglu, F., 2021. TS ISO 1999 Standardına göre bir mermer fabrikası çalışanlarının gürültüye bağlı işitme kayıplarının değerlendirilmesi. *Madencilik*, **60(2)**, 107-113.  
<https://doi.org/10.30797/madencilik.796800>
- Özel, B. T., 2019. Mermer fabrikalarının üretim optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yeşilkaya, L., Ersoy, L., Çelik, M. ve Akalın, M.Y., 2017. Çatlaklı bej mermer (kireçtaşı) blokların sağlamlaştırılmasında laboratuvar ölçekli alternatif yöntemlerin araştırılması. Türkiye 9. Uluslararası Mermer ve Doğal Taş Kongresi ve Sergisi, Antalya, 283-284.
- Yıldırım, R., 2019. Finike (Alacadağ) dolaylarında mermer oluşumlarının bölgenin jeolojik-tektonik yapısı ile ilişkisi, potansiyeli ve mermer sektöründe karşılaşılan iş sağlığı ve güvenliği sorunları. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 45.

## Değişken Pasif Eleman Rijitliği İçeren Bir Hill Tipi Kas Modelinin Simülasyonu ve Performans Analizi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 21.03.2024

Kabul/Accepted: 04.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Simulation and Performance Analysis of a Hill-Type Muscle Model Including Variable Passive Element Stiffness

Faruk ÖRTEŞ<sup>\*</sup>, Bahar ALANBEL ERSİN

*Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye*



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Hill tipi kas modelleri başta kas-iskelet sistemleri simülasyonlarında esas alınan kas kuvvetlerinin hesaplanması olmak üzere kasların çeşitli biyomekanik ve fizyolojik özelliklerinin anlaşılmasında kullanılmaktadırlar. Klasik bir modelde kasılma birimi, paralel ve elastik elemanlar aracılığıyla kas yapısındaki aktin, miyozin, titin ve diğer proteinlerin etkileşimleri matematiksel olarak ifade edilmektedir. Ancak aktif uzama sonrası ortaya çıkan ve kas yapısındaki titin proteini ile ilişkilendirilen kalıntı kuvvet artışlarının bu tip reolojik modellerle simülasyonları yetersiz görünmektedir. Bu çalışmada klasik bir Hill tipi kas modeli için pasif eleman katılığındaki değişimin toplam kas kuvvetinde ve kalıntı kuvvet artışındaki rolü incelenmiştir. Pasif eleman için katılık değeri normal değer yanısıra kuvvet-uzunluk eğrisinde sağ ve sol kısımlara kaydırılmış ve model cevapları elde edilmiştir. Ayrıca farklı eksantrik kasılma hızları için de simülasyonlar tekrar edilmiş, tüm durumlar için kas kuvvetleri ve kalıntı kuvvet artışları hesaplanmıştır. Sonuçlar göz önüne alındığında, normal katılık için herhangi bir kalıntı kuvvet artışı gözlenmemiştir. Ancak aktivasyon ve uzamaya bağlı olarak pasif eleman katılığının sola kaydırıldığı durumlarda pozitif kalıntı kuvvet artışları elde edilmiştir. Buna göre pasif elemanların davranışındaki uygun modifikasyonlar kalıntı kuvvet artışı gibi deneysel özelliklerin simüle edilmesinde etkili olabilmektedir.

#### Abstract

Hill-type muscle models are used to perceive various biomechanical and physiological properties of muscles, particularly for calculating muscle forces used in simulations of the musculoskeletal systems. In a classical model, the interactions of actin, myosin, titin and other proteins in the muscle structure are expressed mathematically through the contractile unit, parallel and elastic elements. However, simulation of the residual force enhancement that occurs following active lengthening and thought to be associated with the titin protein in the muscle structure with such rheological models seems unsatisfactory. In this study, the role of changes in passive element stiffness in the total muscle force and residual force enhancement was investigated for a classical Hill-type muscle model. Besides its normal value, stiffness curve for the passive element was shifted to the right and left parts of the force-length relationship, and model responses were obtained. Furthermore, simulations were repeated for different eccentric contraction velocities, and muscle forces as well as residual force enhancements were calculated for all cases. Considering the results, none of residual force enhancement was observed for normal stiffness curves. However, in cases consisting of shift towards left due to activation and stretch, positive residual force enhancements were obtained. Accordingly, proper modifications in the behavior of passive elements can be effective in simulations of experimental properties such as residual force enhancement.

**Anahtar Kelimeler:** Kas kuvveti; Hill tipi modeller; Kalıntı kuvvet artışı; Kasılma hızı; Pasif kuvvet.

**Keywords:** Muscle force; Hill-Type models; Residual force enhancement; Contraction velocity; Passive force.

#### 1. Giriş

İskelet kaslarının hareket esnasındaki rollerinin temsilinin yanısıra deneysel olarak gözlemlenen bir takım fizyolojik ve biyomekanik özelliklerinin açıklanmasında matematiksel kas modellerine sıklıkla başvurulmaktadır (Bogert vd 1998). Kasılma esnasındaki kuvvet üretimi (muscle force production), yavaş ve hızlı hareketlerdeki kasılmalar, kasılma geçmişinin etkisi, metabolik enerji tüketimi, kasılma esnasındaki ısı üretimi, aktif uzama esnasındaki kuvvet karakteristiği gibi kasların fizyolojik ve

mekanik özelliklerinin yanısıra deneysel olarak gözlemlenen çok çeşitli davranışları kas modelleri ile simüle edilebilmektedir (Nigg ve Herzog 1994, Riek vd 1999). Başlıca kas modellerinden biri olan Hill tipi kas modeli ise kas-iskelet sistemi simülasyonları başta olmak üzere kas kuvvetlerinin hesaplanmasına ihtiyaç duyulan çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Kasların fizyolojik özellikleri ve etkileşimde oldukları elemanlara dair basitleştirmeler ile ortaya çıkan etkinlikleri sayesinde uzun zaman boyunca modellemede dominant yaklaşımlar olmuşlardır (Wakeling vd 2023). Bu tip modeller, kas

kuvvetlerinin üretiminde rol alan çapraz-köprü mekanizması gibi yapısal özelliklerden çok kasların makro seviyedeki özelliklerini esas alan ve düşük hesaplama yükleri ve karmaşıklık ile farklı kas seviyelerine uyarlanabilirlik özellikleri sayesinde kasların birçok özelliklerinin anlaşılmasında kullanılan araçlar olmuşlardır (Bujalski vd 2018, Yeo vd 2023). Kas kuvvetlerinin Hill tipi modeller kullanılarak hesaplanmasında kas yapısındaki aktif ve pasif elemanların bir kas-tendon ünitesi içindeki etkileşimleri esas alınmaktadır. Klasik bir Hill tipi kas modelinde kasılma birimi (contractile unit-CE), paralel elastik eleman (parallel elastic element-PEE) ve seri elastik eleman (serial elastic element-SEE) bulunur (Zajac 1989). Kasların mekanik ve fizyolojik özellikleri model yapısı içerisinde bu elemanlar vasıtasıyla temsil edilmektedir (Krylow ve Sandercock 1997, Tam 2022). Kasların deneysel olarak gözlemlenen ve bu tür elemanlarla model bünyesinde entegre edilen temel özellikleri kuvvet-uzunluk, kuvvet-kasılma hızı, kas birimlerinin aktivasyon dinamiği ve pasif elemanların katılık özellikleridir (Erdemir vd 2007). Kas yapısının çeşitli varsayım ve basitleştirmelere göre model yapısındaki elemanlar aracılığıyla matematiksel olarak ifade edilmesi kasılma dinamiğinin yeterince temsil edilmediğine dair eleştirilere sebep olsa da bu elemanların sağladıkları hesap kolaylığı bu tip modellerin avantajlarından (Cailliet vd 2023).

İskelet kaslarında deneysel olarak gözlemlenen ancak henüz tam olarak açıklanamayan ve modellerde henüz yeterince temsil edilmeyen birtakım özellikler de kas modellerinin yapılarına dahil edilerek modellerin ve benzetim performanslarının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Kasılma sırasındaki kuvvet cevaplarının kasılmadan hemen önceki harekete bağımlı olma durumu (history-dependency) da bu modeller aracılığıyla incelenen fenomenlerdendir (Forcinito vd 1998). Kasların bu özelliklerinden birisi de kalıntı kuvvet artışı (residual force enhancement-RFE) olarak bilinmektedir ve bir kasın aktif uzama sonrası ulaştığı kas boyundaki kuvvetin aynı kas boyundaki izometrik kas kuvvetinden büyük olması durumu olarak tanımlanmaktadır (Herzog vd 2006, Abbott ve Aubert 1952). Kalıntı kuvvet artışını (RFE) açıklamak amacıyla çeşitli mekanizmalar göz önüne alınmış olmakla birlikte kasların bu davranışı şimdiye kadar kas yapısı içinde yalnızca pasif kuvvet ürettiği kabul edilen titin proteini ile ilişkilendirilmektedir (Herzog vd 2016, Herzog 2018).

Özellikle aktif uzama sonrası ortaya çıkan eksantrik kas kuvvetlerinin aynı boydaki izometrik kas kuvvetlerinden daha yüksek olması titin proteininin aktivasyon ve uzama sonrası farklı katılık (stiffness) kazanmasına

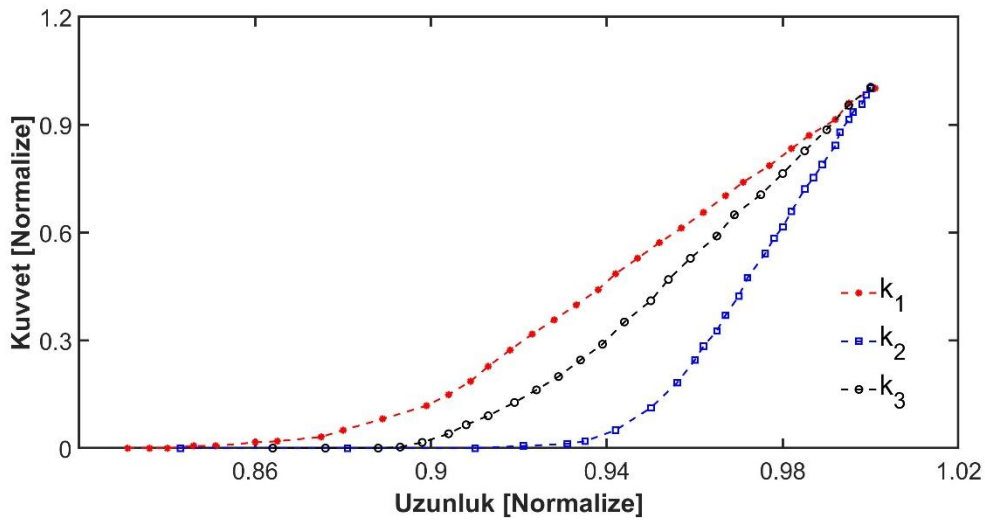
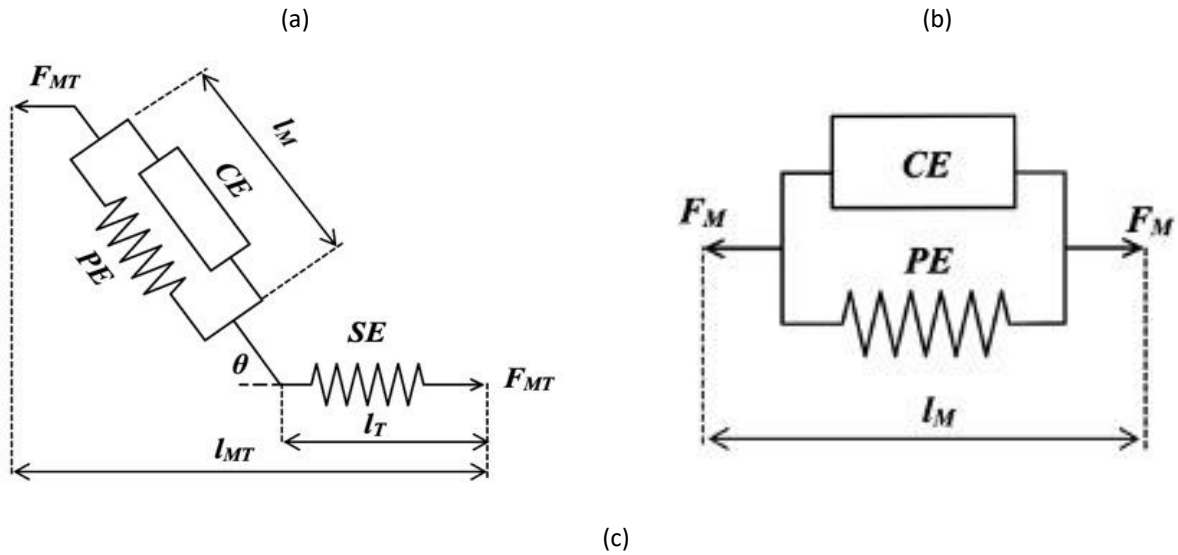
dayandırılmaktadır. Titin'in değişken katılığa sahip olması pasif kuvvetlerin kuvvet-uzunluk eğrisin üzerinde yer değiştirmesine ve aktif-pasif duruma göre eğrinin sağ-sol yönlerinde hareketi ile sonuçlanmaktadır (Herzog 2014). Pasif eleman katılığındaki bu değişim ve bunun eksantrik uzamadaki rolüne dair çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Buna paralel olarak modellerde pasif elemanlar ile temsil edilen bu kasılma elemanının değişken katılığına dair çalışmalar da hem nicel hem nitel olarak fizyolojik bulguları açıklamak bakımından tatmin edici bulunmamaktadır (Nigg ve Herzog 1994, Forcinito vd 1998). Bunun yanında değişken ve kuvvet-uzunluk eğrisi üzerinde hareketli bir pasif kuvvet davranışının Hill tipi kas modeli ile üretilen kuvvet sonuçları üzerindeki etkisi nicel olarak ortaya konmuş değildir. Bu çalışmada değişken pasif eleman katılığının toplam kas kuvveti üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Hill tipi kas modelinin çeşitli uzamalar altındaki kuvvet cevapları incelenmiştir. Matematiksel model kullanılarak kasılma ünitesi ve pasif eleman vasıtasıyla toplam kas kuvvetleri ve kas boyunun zamana göre değişimleri elde edilmiştir. Model simülasyonlarında kullanılan pasif kuvvetler kuvvet-uzunluk eğrisi üzerindeki farklı konumlarda tutularak kuvvet cevapları elde edilmiştir. Bunun yanında simülasyonlar farklı kasılma hızları için tekrarlanmış ve bu durumlar için ilgili kas boyundaki izometrik kas kuvvetleri de göz önüne alınarak kalıntı kuvvet artışları hesaplanmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

Kas kuvvetlerinin belirli dinamik kasılma koşulları için simüle edilmesi amacıyla modifiye edilmiş bir Hill tipi kas modeli kullanılmıştır. Klasik bir Hill tipi kas modelinde kasılma birimi (CE), paralel elastik eleman (PE) ve genellikle tendon ve Aponeurosis davranışından sorumlu bir seri elastik eleman (SE) bulunmaktadır (Şekil 1) (Erdemir vd 2007).

Elastik davranış bu elemanların oluşturduğu kuvvet-uzunluk eğrileri ile ifade edilmiş olup deneysel verilere uygun olarak seçilmektedir. Bu çalışmada değişken katılığın etkilerini göstermek amacıyla modifiye edilmiş ve bir paralel elastik eleman (PE) ile kasılma biriminden (CE) oluşan model kullanılmıştır. Elastik elemanların kuvvet cevapları modelin toplam kuvvet cevabı üzerinde oldukça etkili olduğundan model yapısında kullanılacak elastik elemanın rijitliği de model davranışı açısından önem kazanmaktadır (Siebert vd 2008). Klasik Hill tipi model, modifiye edilmiş model ve farklı elastik karakteristiklere sahip elastik elemanların kuvvet cevapları Şekil 1'de gösterilmiştir. Hill tipi kas modelinde kasların esas fizyolojik ve mekanik görevlerini ifade eden kasılma birimi (CE) çeşitli özelliklere sahiptir.





**Şekil 1.** Hill tipi bir kas modelinde elemanlar ve farklı rijitlik karakteristiğinin gösterimi: a) Klasik bir Hill tipi modelindeki mekanik elemanlar, b) Modifiye edilmiş bir Hill tipi model, c) Farklı rijitlik karakteristilerine ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ) pasif elemanları uzama altındaki kuvvet cevapları (Erdemir vd 2007, Siebert vd 2008).

Deneyssel olarak gözlemlenen ve birçok kas grubu ve kas seviyesi için sayısal olarak elde edilen bu özellikler matematiksel olarak da ifade edilebilmektedir. Aktif kas kuvvetinin üretiminden sorumlu kasılma birimi temel olarak üç ilişki ile temsil edilmektedir: i) Kuvvet-uzunluk ilişkisi, ii) kuvvet-kasılma hızı ilişkisi, iii) kuvvet-aktivasyon dinamiği. Kuvvet-uzunluk ilişkisi iskelet kaslarının çalışma aralığı üzerinde tüm kas, kas lifi, miyofibril veya sarkomer gibi kas ünitelerinin boyu ile ürettikleri kuvvetler arasındaki 'parabolik' ilişkiyi ifade etmektedir. Optimal kas uzunluğu (veya boyu) kasın maksimum izometrik kuvvet ürettiği uzunluk olmak üzere, anlık kas uzunluğunun izometrik kas uzunluğuna oranı (Normalize Uzunluk,  $L/L_0$ ) göz önüne alındığında kasların çalışma aralığı bu oranın 0.5-1.5 katı aralığındadır ve bu aralık kasların aktif kuvvet üretebildikleri uzunluk olarak kabul edilmektedir. Bu çalışma aralığı üzerinde optimal kas uzunluğu ( $L/L_0$ ) = 1 maksimum izometrik kuvvetin

üretildiği bölge olup bu bölgenin sağında ve solundaki uzunluklarda kas kuvveti daha düşük olarak elde edilmektedir (Gordon vd 1966). İzometrik kuvvet ( $f_L$ ) ve normalize uzunluk ( $L/L_0$ ) göz önüne alınarak kasların kuvvet-uzunluk ilişkisi matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilebilmektedir (Cadova vd 2014):

$$f_L = 1 - \left[ \frac{(L/L_0) - 1}{0.5} \right]^2 \quad (1)$$

Kasılma birimi açısından hız kasılma hızını veya kas uzunluğunun zamanla değişimi ifade etmektedir. İskelet kaslarının tüm kas ve daha alt seviyedeki bileşenleri için kuvvet-hız ilişkisi kasların dinamik davranışlarının ortaya konması amacıyla deneysel olarak belirlenmiştir (Hill 1938). Buna göre kasların eksantrik kasılma (veya aktif uzama) sırasındaki dinamik davranışları konsantrik (aktif kısılma) ve izometrik (sabit kas uzunluğu) kasılmalarından farklılık göstermektedir. Kuvvet-hız ilişkinin eksantrik ve

konsantrik kasılma durumları için matematiksel gösterimi sırasıyla denklem (2) ve (3)'te gösterilmiştir.

$$f_v = e^{-e^{-A(act-B)}} \frac{(c_{pos}(1+c_{pos}))}{(v/v_{maxpos})+c_{pos}} - c_{pos} \quad (2)$$

$$f_v = \frac{(c_{neg}(1+c_{neg}))}{(v/v_{maxneg})+c_{neg}} - c_{neg} - \left(1 - e^{-e^{-A(act-B)}}\right) \quad (3)$$

(2) ve (3) numaralı denklemlerde  $f_v$  kasılma hızına bağlı kas kuvvetini, A ve B kuvvet-aktivasyon eğrisinin optimal uzunluk için parametre değerlerini, act değeri aktivasyonu göstermekte iken,  $c_{pos}$  ve  $c_{neg}$  değerleri de Hill hiperbolünün eğriliğini ifade eden parametrelerdir. Yine aynı denklemlerdeki  $v_{maxpos}$  ve  $v_{maxneg}$  parametreleri de genel Hill hiperbolündeki boy değişimlerinin maksimum değerleridir (Blümel vd 2012).

Kas aktivasyon dinamiği kasların nöral sinyallerin kas kuvvetine dönüştürülmesi bir diğer ifadeyle bir iskelet kasının elektriksel sinyaller vasıtasıyla aktif duruma geçerek kas yapısındaki aktin ve miyozin miyofilamanlarının bağlanarak çapraz-köprü (cross-bridge) oluşturmalarını ifade eden bir kavramdır. Bu sebeple kasılma biriminin karakteristiğini temsil eden bir diğer ilişki de kas kuvveti-aktivasyon ilişkisi olarak gösterilmiştir. Kaslarda aktivasyon seviyesi sıfır (tam deaktif veya tam pasif) ve bir (tam aktif) seviyeleri arasında bulunabilmekte ve bu aktivasyon seviyesi kas kesitinde üretilen kuvveti değiştirmektedir. Kuvvet-aktivasyon ilişkisi matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilebilmektedir (Zajac 1989).

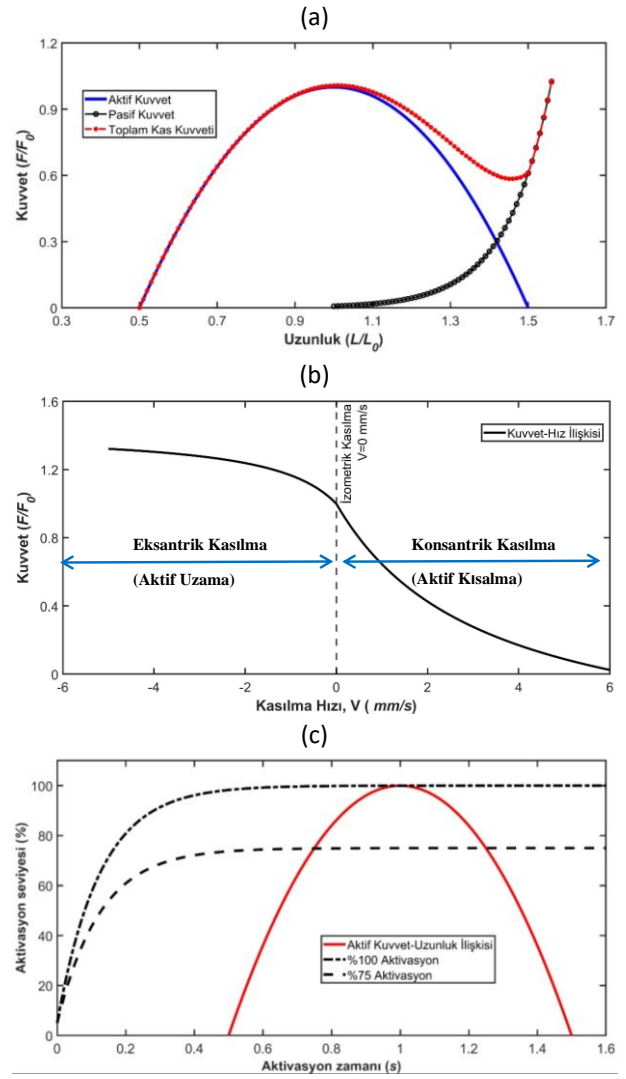
$$\frac{da(t)}{dt} + \left[ \frac{1}{\tau_{act}} (\beta + (1 - \beta) u(t)) \right] \cdot a(t) = \left( \frac{1}{\tau_{act}} \right) u(t) \quad (4)$$

Bu denklemde  $a(t)$ ,  $u(t)$  ve  $\tau_{act}$  sırasıyla aktivasyon, uyarım miktarı, aktivasyon zaman sabitini gösterirken  $\beta$  ise aktivasyon ve deaktivasyon zaman sabitlerinin oranını ifade etmektedir. Denklem (4) ile gösterilen aktivasyon dinamiği analitik biçimde çözülebilmekte ve uygun sayısal değerler ve başlangıç koşulları ile kuvvet-aktivasyon ilişkisi elde edilebilmektedir (Rockenfeller vd 2015).

Modelde paralel ve/veya seri bir şekilde bulunabilen pasif eleman davranışı ise aktif kuvvet üretimi dışında kalan kas elemanlarının (pasif elemanlar) elastik özelliklerinden kaynaklanan bir ilişki olarak nitelendirilmektedir. Pasif kuvvet üretiminin tüm kas veya alt seviyedeki kas birimlerinin optimal uzunluk bölgelerinden başladığı ve kas uzunluğu arttıkça pasif kuvvetin de arttığı kabul edilmektedir. Buna göre pasif kuvvet-uzunluk ilişkisi matematiksel olarak aşağıda gösterilen formülasyon ile elde edilebilmektedir:

$$f_{PE} = \left( \frac{L}{L_0} \right)^3 \exp \left[ 8 \left( \frac{L}{L_0} \right) - 12.9 \right] \quad (5)$$

Denklemde  $f_{PE}$  pasif kas kuvvetini,  $L_0$  ve  $L$  de sırasıyla optimal uzunluk ile eksantrik uzama esnasındaki anlık uzunluğu ifade etmektedir.



Şekil 2. Kasların model elemanları ile temsil edilen mekanik özellikleri: a) Kuvvet-Uzunluk ilişkisi ve pasif kuvvet, b) Kuvvet-Hız ilişkisi, c) Kuvvet-Aktivasyon ilişkisi

Pasif kuvvetlerin paralel ve seri elemanlar için kabul edilebilir temsilleri parametrelerin deneysel kuvvet sonuçları ile uyumlu seçilmesi ile mümkün olabilmektedir. Dinamik kas kuvveti simülasyonları için kullanılacak model bünyesindeki elemanların mekanik özellikleri grafik olarak da gösterilmiştir (Şekil 2). Model elemanlarınca temsil edilecek mekanik özelliklerin elde edildiği deneysel çalışmalar referans alınarak matematiksel ifadelerde yer alan parametrelerin deneysel verilerle uyumlu olarak seçilmesi amaçlanmıştır. Bunun yanında modellerin nümerik çözümlerle ele alındığı çalışmalar da göz önüne alınarak model parametrelerinin sayısal değerleri belirlenmiş ve bu değerler çizelge halinde sembol ve birimleri ile birlikte gösterilmiştir (Çizelge 1). Kuvvet-Uzunluk ilişkisi için literatürde kullanılan kas uzunluğu aralığı ve optimal kas uzunluğu kullanılmıştır (Gordon vd 1966). Kuvvet-Hız ilişkisi için ise parametrelerin sayısal değerleri deneysel Hill eğrisinin eğriliğine uygun ve yine deneysel kuvvetlerin farklı hızlardaki değerlerini

sağlayacak biçimde seçilmiştir (Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a, Blümel vd 2012b).

Modifiye Hill tipi model kullanılarak toplam kas kuvveti aktif kasılma birimi ile paralel pasif eleman tarafından üretilen kuvvetin toplamı olarak hesaplanabilmektedir. Kasılma esnasında aktif kuvvetin uzunluk, hız ve aktivasyon ilişkilerinin bir fonksiyonu olarak üretildiği, pasif kas kuvvetinin belli bir kas uzunluğundan sonra ortaya çıktığı ve toplam kas kuvvetine etkisi göz önüne alındığında belli bir kasılma anı için toplam kas kuvveti aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir:

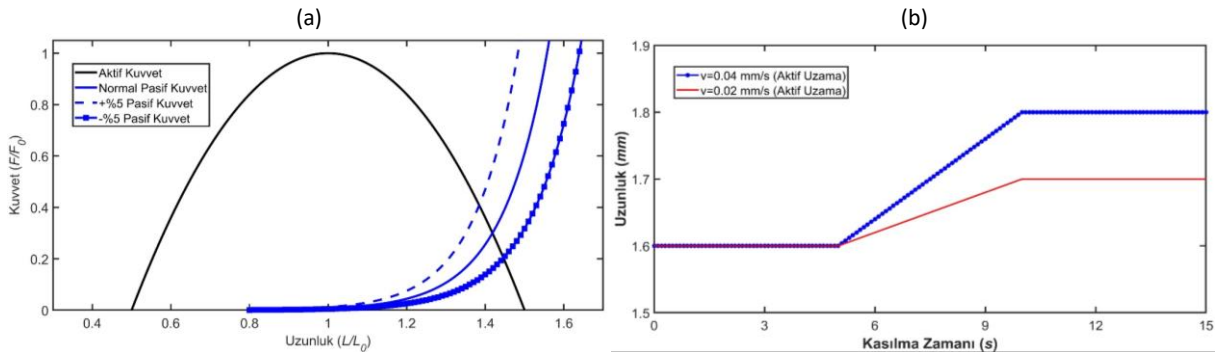
$$F_M = f_{CE} + f_{PE} \quad (6)$$

$$F_M = (f_L f_V f_a + f_{PE}) F_0 \quad (7)$$

Denklem (6) ve (7) ile toplam kas kuvvetinin izometrik kuvvet ile normalize edilmiş hali ile spesifik bir kas için hesaplamada kullanılabilen matematiksel ifadesi gösterilmektedir. Denklemlerde  $f_L$ ,  $f_V$ ,  $f_a$  ve  $F_0$  parametreleri sırasıyla kuvvet-uzunluk, kuvvet-hız, kuvvet-aktivasyon ilişkisini ve izometrik kas kuvvetini ifade etmektedir.

**Çizelge 1.** Dinamik kasılma simülasyonları için kullanılan model parametreleri

Mekanik Özellik	Parametre	Sembol	Değer	Birim	Kaynak
Kuvvet-Uzunluk İlişkisi	Anlık kas uzunluğu	$L$	0.7-2.2	mm	Gordon vd 1966, Cadova vd 2014
	Optimal izometrik kas uzunluğu	$L_0$	~1.4	mm	Cadova vd 2014
Kuvvet-Hız İlişkisi	Dinlenme uzunluğunda kuvvet-aktivasyon eğrisine ait parametre	$A$	10.8	-	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a
	Dinlenme uzunluğunda kuvvet-aktivasyon eğrisine ait parametre	$B$	0.23	-	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012b
	Aktivasyon	$act$	1	-	Blümel vd 2012a
	Eksantrik kasılma için Hill hiperbolünün eğriligi	$c_{pos}$	0.5	-	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a
	Konsantrik kasılma için Hill hiperbolünün eğriligi	$c_{neg}$	-1.42	-	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012b
	Kasılma hızı	$v$	0-6 (Konsantrik) -6-0 (Eksantrik)	mm/s	-
	Eksantrik kasılma için maksimum kas uzunluğu değişimi	$v_{max pos}$	6.46	mm/s	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a
Konsantrik kasılma için maksimum kas uzunluğu değişimi	$v_{max neg}$	1.07	mm/s	Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a	
Kuvvet-Aktivasyon Dinamiği	Kas aktivasyonu	$a(t)$	0-1	-	Rockenfeller vd 2015, Zajac 1989
	Zaman sabiti	$\tau_{act}$	0.0125	s	Zajac 1989
	Oran sabiti	$\beta$	0-1	1/s	Zajac 1989
	Uyarım miktarı	$u(t)$	1	-	Zajac 1989



**Şekil 3.** Kasılma simülasyonları için pasif kuvvetler(a) ve aktif uzama protokolü(b)

Gerçekleştirilen dinamik kasılma simülasyonlarında pasif kuvvetin aktif uzama esnasında aktivasyon ve uzamaya bağlı olarak kuvvet-uzunluk eğrisi üzerinde değişen karakteristiği kullanılmıştır. Buna göre normal pozisyon ve bu normal pozisyonun yüzdelik olarak  $\pm 5$  pozisyonlarında ortaya çıkan değerleri referans alınmıştır (Şekil 3a).

Kasılma birimi için optimal uzunluk ( $L_0$ ) 1.4 mm ve bu uzunluktaki maksimum izometrik kuvvet ( $F_0$ ) 189 mN olarak göz önüne alınmıştır (Blümel vd 2012a). Ayrıca simülasyon protokolü aktif uzama (aktif eksantrik kasılma) koşulunda iki ayrı kasılma hızı ( $v=0.02$  mm/s,  $v=0.04$  mm/s) için uygulanmıştır. Simülasyonlar sıfır

aktivasyondan başlatılmış ve kas uzunluğu aktif kuvvetin kararlı duruma (steady-state) gelmesine kadar sabit tutulmuştur. Eksantrik uzama için 5-10 saniye aralığında 0.2 mm ve 0.4 mm aktif uzama uygulanmıştır. Aktif uzama sonrası aktivasyon sürdürülmüş ve uzunluk sabit (izometrik kasılma) tutulmuştur. Her iki kasılma hızı için de toplam kas kuvvetleri pasif ve aktif kuvvetlerin toplamı olarak hesaplanmıştır.

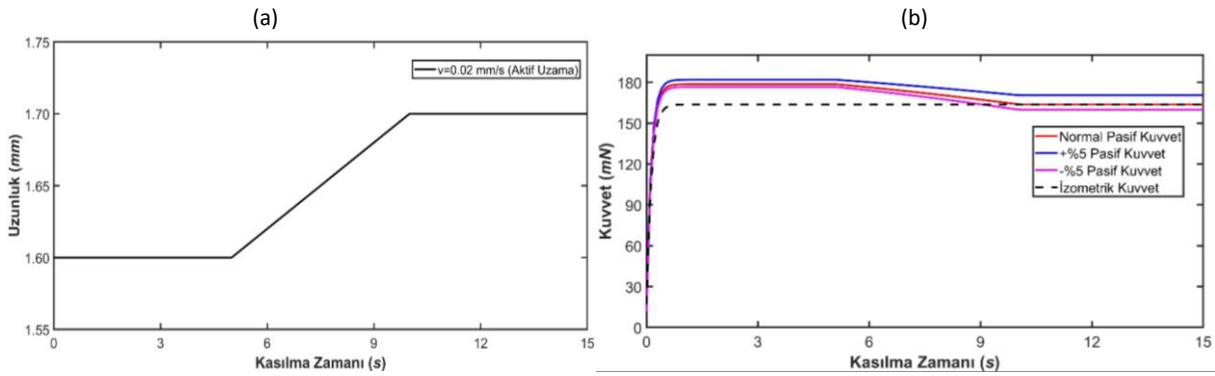
### 3. Bulgular

Hill tipi kas modelinin kullanıldığı ve kas kuvvetlerinin hesaplandığı dinamik kasılma simülasyonları toplam 15 saniyelik zaman süresi için gerçekleştirilmiştir. Aktivasyonun başlangıcı ile aktif eksantrik uzama arasında sabit uzunlukta (izometrik) gerçekleştirilen ilk kasılma bölümünde kas kuvveti maksimum izometrik kas kuvvetine bağlı olarak kararlı duruma (steady-state) ve sayısal bir sabit değere ulaşmıştır. Kararlı haldeki izometrik kas kuvvetinin elde edilmesi sonrası kas ünitesi

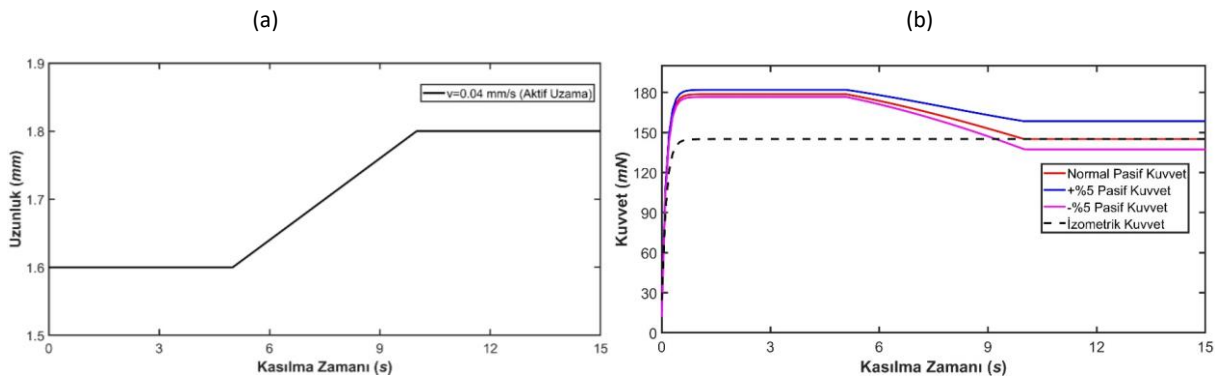
aktif uzamaya maruz bırakılmış ve eksantrik kontraksiyon için de kas kuvvetleri elde edilmiştir. Aktif uzama ile ulaşılan nihai kas boyunda da sürdürülen aktivasyon ile konsantrik kasılma için kas kuvveti hesaplanmıştır.

#### 3.1. Modelin Performans Analizi

Pasif kuvvetin aktif uzama esnasında aktivasyon ve uzamaya bağlı olarak kuvvet-uzunluk eğrisi üzerindeki normal pozisyonu (normal pasif kuvvet) ile bu normal pozisyonun %5 oranında sol tarafa (+%5 pasif kuvvet) ve sağ tarafa (-%5 pasif kuvvet) değerleri için kasılma hızının  $v=0.02$  mm/s olduğu dinamik kasılma boyunca kuvvet değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4). Buna göre kas biriminin hedef boyunda (1.70 mm) izometrik kuvvet 163.78 mN olarak hesaplanırken kasılma boyunca maksimum kuvvet ise +%5 pasif kuvvet içeren durum için 181.94 mN olarak bulunmuştur. Bunun yanında kararlı duruma ulaşan kuvvetler için minimum kuvvet değeri de 159.83 mN olarak -%5 pasif kuvvet içeren durum için elde edilmiştir.



Şekil 4. Pasif kuvvet değişimlerinin  $v=0.02$  mm/s aktif uzama esnasındaki toplam kuvvete etkisi



Şekil 5. Pasif kuvvet değişimlerinin  $v=0.04$  mm/s aktif uzama esnasındaki toplam kuvvete etkisi

Aktif uzama boyunca kuvvet cevapları aynı pasif kuvvet değişimleri için kasılma hızının  $v=0.02$  mm/s olduğu dinamik kasılma boyunca da hesaplanmıştır (Şekil 5). Bu kasılma koşulunda kasılma biriminin 1.8 mm'lik uzunluğa ulaşması hedeflenmiştir. Buna göre 1.8 mm uzunluğunda izometrik kas kuvveti 145.08 mN olarak hesaplanmıştır.

Normal pasif kuvvetin uygulandığı durumda Hill tipi modellerin karakteristik özelliklerinden dolayı yine bu uzunluktaki kuvvet değeri elde edilmiştir. Kasılma boyunca maksimum kuvvet +%5 pasif kuvvet içeren durum için 181.94 mN olarak hesaplanmıştır ancak kararlı durumda aynı kuvvet değerinin 170.48 mN değerine

düştüğü gözlenmektedir. Kararlı bölgede minimum kuvvet değeri de -%5 pasif kuvvet içeren durum için 137.39 mN olarak hesaplanmıştır.

Benzetimleri gerçekleştirilen dinamik kasılma koşulları boyunca elde edilen kuvvetlerin sayısal değerleri ve bu değerlerden hesaplanan kalıntı kuvvet artışları (RFE) da gösterilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2 incelendiğinde +%5 pasif kuvvet durumu için  $v=0.02$  mm/s ve  $v=0.04$  mm/s kasılma hızlarında maksimum kas kuvvetleri eşit (181.94 mN) bulunurken kalıntı kuvvet artışları (RFE) sırasıyla 6.70 mN (%4.10) ve 13.45 mN (%9.27) olarak hesaplanmıştır. Pasif kuvvetin kuvvet-uzunluk eğrisi üzerinde sağa kaydırıldığı -%5 pasif kuvvet durumları için ise izometrik kuvvetlerden daha düşük kuvvet değerleri ve negatif kalıntı kuvvet artışları (RFE) yine  $v=0.02$  mm/s ve  $v=0.04$  mm/s kasılma hızları için sırasıyla -3.95 mN (%-2.41) ve -7.69 mN (%-5.30) olarak elde edilmiştir. Normal pasif kuvvetin uygulandığı kasılma simülasyonlarında ise kararlı durumda elde edilen kas kuvveti ile ilgili boydaki izometrik kas kuvveti değerleri arasında sayısal farklar görülmemektedir.

**Çizelge 2.** Dinamik kasılmalar boyunca ortaya çıkan kas kuvvetleri ve kalıntı kuvvet artışları (RFE)

Kasılma Hızı	Pasif Kuvvet Durumu	Maksimum Kas Kuvveti (mN)	Kararlı Durumda Kas Kuvveti (mN)	RFE (mN-%)
$v=0.02$ mm/s izometrik 163.78	+%5 pasif kuvvet	181.94	170.48	6.70 (%4.10)
	Normal pasif kuvvet	178.62	163.78	0.0 (%0.0)
	-%5 pasif kuvvet	176.61	159.83	-3.95 (%-2.41)
$v=0.04$ mm/s izometrik 145.08	+%5 pasif kuvvet	181.94	158.53	13.45 (%9.27)
	Normal pasif kuvvet	178.61	145.08	0.0 (%0.0)
	-%5 pasif kuvvet	176.61	137.39	-7.69 (%-5.30)

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Hill tipi kas modelleri makro ölçekli kas kuvveti simülasyonlarında oldukça sık kullanılan ve hesaplama yükleri açısından düşük-yükü olarak bilinen matematiksel modellerdir. Düşük hesap yükünün yanında yüksek

uygulanabilirlikleri ile çeşitli simülasyon platformlarında kas-iskelet sistemi modellenmesinde verimli araçlar olmuşlardır (Yeo vd 2023). Ancak bu makro modeller kasların kuvvet-uzunluk ve kuvvet-kasılma hızı ilişkilerine dayanmalarına rağmen deneysel olarak gözlemlenen birtakım fenomenlerin açıklanmasında ve benzetimlerinde performansları yeterli görünmemektedir. Özellikle iskelet kasları için kasılma esnasında ortaya çıkan kas kuvvetlerinin aynı kas biriminin gerçekleştirdiği hemen önceki harekete bağımlı olması durumlarından (history-dependency) biri olan kalıntı kuvvet artışı (RFE) için gerçekleştirilen benzetimler kısıtlıdır (Forcinito vd 1998). Bu sebeple kalıntı kuvvet artışının Hill tipi model kullanılarak simüle edilebilmesi amacıyla kas yapısındaki titin proteinine atfedilen pasif kuvvet davranışı model bünyesinde kuvvet-uzunluk eğrisi üzerindeki pozisyonu dikkate alınarak göz önüne alınmıştır.

Gerçekleştirilen kas kuvveti simülasyonlarında elde edilen kas kuvvetleri hem büyüklük hem de örüntü bakımından literatürde bulunan deneysel sonuçlarla uyumludur (Blümel vd 2012, Blümel vd 2012a). Pasif elemanın normal rijitlik karakteristiği gösterdiğinde kararlı durumdaki kas kuvvetleri ilgili kas boyundaki izometrik kas kuvvetlerine eşit olarak elde edilmiştir. Normal pasif eleman içeren modelin herhangi bir kalıntı kuvvet artışı göstermemesi de önceki deneysel ve nümerik çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (McGowan vd 2013). Pasif eleman rijitliğinin kuvvet-uzunluk eğrisi üzerindeki sola kaydırıldığı (+%5) durumlar için hem  $0.02$  mm/s hem de  $0.02$  mm/s kasılma hızları için gözle görülür kalıntı kuvvet artışları ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla titinin aktivasyon ve uzama ile rijitliğini değiştirerek kalıntı kuvvet artışları meydana getirdiğini ifade eden üç filamanlı kasılma yaklaşımı ile uyumaktadır (Herzog 2018, Schappacher-Tilp vd 2015). Ancak pasif eleman rijitliğinin kuvvet-uzunluk eğrisi üzerinde sağ tarafa kaydırıldığı (-%5) durumlar için ise kararlı durumlarda elde edilen kas kuvvetleri ilgili kas boyundaki izometrik kas kuvvetlerinden küçük olup negatif kuvvet artışları ortaya çıkarmıştır. Deneysel olarak ise aktif uzama esnasında kararlı durumdaki kas kuvvetleri için negatif kalıntı kuvvet artışları rapor edilmemiş olup titinin rijitliğinin aktivasyon veya uzamaya bağlı olarak kuvvet-uzunluk eğrisi üzerinde sağ tarafa hareketi literatürdeki yaklaşımlarla uyumamaktadır. Ayrıca klasik modelin yapısındaki aktivasyon, kuvvet-hız profilindeki farklı hız değerleri ve farklı pasif davranışların etkileri de literatürdeki çalışmalara benzer şekilde sayısal olarak ortaya konmuştur (Mayfeld vd 2022). Bunların yanında çalışmadaki birtakım kısıtların da sonuçlar üzerinde etkisi

bulunabilmektedir. Model için seçilen parametrelerin optimize edilerek seçilmesi ile elde edilen kuvvet ve kalıntı kuvvet artışlarının daha kesin bir şekilde tespiti mümkündür. Ayrıca belli seviyedeki kas birimleri için ortaya çıkan kalıntı kuvvet artışlarının göz önüne alınması ile daha hassas titin rijitliği ve bu rijitliğin kuvvet-uzunluk ilişkisine göre hareketi tespit edilebilecektir.

#### **Etik Standartlar Bildirgesi**

*Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.*

#### **Yazarlık Katkı Beyanı**

Yazar 1: Kavramsallaştırma, Araştırma, Metodolojik tasarım, Analiz ve yorumlama, Yazma – orijinal taslak.

Yazar 2: Kaynaklar, Araştırma, Metodoloji, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak.

#### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### **Verilerin Kullanılabilirliği**

Yazarlar, bu çalışmanın bulgularını destekleyen ana verilerin makale içerisinde mevcut olduğunu beyan ederler.

## **5. Kaynaklar**

Abbott B.C., Aubert X.M., 1952. The force exerted by active striated muscle during and after change of length. *The Journal of Physiology (Lond)*, **117**, 77– 86. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004733>

Blümel M., Hooper S.L., Guschlbauer C., White W.E., Büschges A., 2012. Determining all parameters necessary to build Hill-type muscle models from experiments on single muscles. *Biological Cybernetics*, **106**, 543– 558. <https://doi.org/10.1007/s00422-012-0531-5>

Blümel M., Guschlbauer C., Daun-Gruhn S., Hooper S.L., Büschges A., 2012a. Hill-type muscle model parameters determined from experiments on single muscles show large animal-to-animal variation. *Biological Cybernetics*, **106**, 559–571. <https://doi.org/10.1007/s00422-012-0530-6>

Blümel M., Guschlbauer C., Hooper S.L., Büschges A., 2012b. Using individual-muscle specific instead of acrossmuscle mean data halves muscle simulation error. *Biological Cybernetics*, **106**, 573–585.

Bujalski, P., Martins, J. and Stirling, L. A., 2018. Monte Carlo analysis of muscle force estimation sensitivity to muscle-tendon properties using a Hill-based muscle model. *Journal of Biomechanics*, **79**, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2018.07.045>

Cadova, M., Vilimek, M. and Daniel, M.A., 2014. Comparative study of muscle force estimates using Huxley's and Hill's muscle model. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, **17(4)**, 311–317. <https://doi.org/10.1080/10255842.2012.683426>

Caillet A.H., Phillips A.T.M., Farina D., Modenese L., 2023. Motoneuron-driven computational muscle modelling with motor unit resolution and subject-specific musculoskeletal anatomy. *PLoS Computational Biology*, **19(12)**: e1011606. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1011606>

Erdemir A., McLean S., Herzog W., Van Den Bogert A.J., 2007. Model-based estimation of muscle forces exerted during movements. *Clinical Biomechanics*, **22**, 131–54. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiomech.2006.09.005>

Forcinito, M. M., Epstein, M. M. and Herzog, W. W., 1998. Can a rheological muscle model predict force depression/enhancement? *Journal of Biomechanics*, **31**, 1093–1099. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(98\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(98)00132-8)

Gordon, A.M., Huxley, A.F. and Julian F.J., 1966. The variation in isometric tension with sarcomere length in vertebrate muscle fibres. *Journal of Physiology*, **184(1)**, 170-92. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.1966.sp007909>

Herzog W., Lee E.J. and Rassier D.E., 2006. Residual force enhancement in skeletal muscle. *Journal of Physiology*, **574**, 635–642. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2006.107748>

Herzog W., Schappacher G., DuVall M., Leonard T.R., Herzog J.A., 2016. Residual force enhancement following eccentric contractions: a new mechanism involving titin. *Physiology* **31(4)**, 300–12. <https://doi.org/10.1152/physiol.00049.2014>

Herzog, W., 2018. The multiple roles of titin in muscle contraction and force production. *Biophysical Reviews*, **10**, 1187-1199. <https://doi.org/10.1007/s12551-017-0395-y>

Herzog, W., 2014. Mechanisms of enhanced force production in lengthening (eccentric) muscle contractions. *Journal of Applied Physiology*, **116**, 1407-1417. <https://doi.org/10.1152/jappphysiol.00069.2013>

Hill, A.V., 1938. The heat of shortening and the dynamic constants of muscle. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **126**, 136–195. <https://doi.org/10.1098/rspb.1938.0050>

- Krylow, A. M., Sandercock, T. G., 1997. Dynamic Force Responses of Muscle Involving Eccentric Contraction. *Journal of Biomechanics*, **30(1)**, 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(96\)00097-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(96)00097-8)
- Understanding altered contractile properties in advanced age: insights from a systematic muscle modelling approach. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, **22(1)**:309–337. <https://doi.org/10.1007/s10237-022-01651-9>
- McGowan, C. P., Neptune, R. R. and Herzog, W., 2013. A phenomenological muscle model to assess history dependent effects in human movement. *Journal of Biomechanics*, **46**, 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2012.10.034>
- Nigg, B.M., and Herzog, W., 1994. Biomechanics of the Musculo-Skeletal System, JohnWiley&Sons, Toronto
- Reik, S., Chapman, A.E. and Milner, T.A., 1999. Simulation of muscle force and internal kinematics of extensor carpi radialis brevis during backhand tennis stroke: implications for injury. *Clinical Biomechanics*, **14**, 477–83. [https://doi.org/10.1016/S0268-0033\(98\)90097-3](https://doi.org/10.1016/S0268-0033(98)90097-3)
- Rockenfeller, R., Günther, M., Schmitt, S., Götz, T., 2015. Comparative sensitivity analysis of muscle activation dynamics. *Computational and Mathematical Methods in Medicine*, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2015/585409>
- Schappacher-Tilp, G., Leonard, T., Desch, G., Herzog, W.A., 2015. Novel three-filament model of force generation in eccentric contraction of skeletal muscles. *PLoS One*, 10: 10, e01117634. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0117634>
- Siebert T., Rode C., Herzog W., Till O., Blickhan R., 2008. Nonlinearities make a difference: comparison of two common Hill-type models with real muscle. *Biol Cybern.*, **98(2)**, 133–43.
- Tam, C., 2022. The dynamics of skeletal muscle: a computational study. Master thesis, Department of Mathematics in Simon Fraser University, Burnaby, 91.
- Van Den Bogert, A.J., Gerritsen, K.G.M., Cole, G.K., 1998. Human muscle modelling from a user's perspective. *Journal of Electromyography and Kinesiology*, **8**, 119–124. [https://doi.org/10.1016/S1050-6411\(97\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1050-6411(97)00028-X)
- Wakeling J.M., Febrer-Nafria M., De Groot F. 2023. A review of the efforts to develop muscle and musculoskeletal models for biomechanics in the last 50 years. *Journal of Biomechanics*. 155, 111657. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2023.111657>
- Yeo, S.H., Verheul, J., Herzog, W. and Sueda, S., 2023. Numerical instability of Hill-type muscle models. *Journal of the Royal Society Interface*, **20(199)**, 20220430. <https://doi.org/10.1098/rsif.2022.0430>
- Zajac, F.E., 1989. Muscle and tendon: properties, models, scaling, and application to biomechanics and motor control. *Critical reviews in biomedical engineering*, **17(4)**, 359–411.



## 0.22 LR Tüfeklerde Fişek Yatağı Yapısının Boş Kovan Çıkarmama Hatası Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info  
Alındı/Received: 11.06.2024  
Kabul/Accepted: 20.09.2024  
Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Investigation of the Effect of Cartridge Chamber Structure on Failure to Extract in 0.22 LR Rifles

Emre ÜNAL\*

KTO Karatay Üniversitesi, Ticaret ve Sanayi Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojisi Bölümü, Konya, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Yivli tüfeklerde, silahın işleyişini etkileyen temel parçaların tasarımından kaynaklanan birçok hata meydana gelebilir. Mekanizma, namlu, şarjör gibi temel parçalar, silah sisteminin temelini oluşturur ve hataların kök sebeplerini etkileyen unsurlardır. Silah sistemlerinde, namlunun fişek yatağı kısmı, ateşlemenin gerçekleştiği kısımdır ve bu nedenle sistemin en kritik noktasını oluşturur. Silahların hatasız çalışabilmesi için fişek yatağı tasarımı oldukça önemlidir. Bu çalışma, 0.22 Lr tüfeklerde fişek yatağı tasarımının boş kovan çıkarmama hatasına etkisini incelemek amacıyla sekiz farklı tipte namlu üretilmiş ve test edilmiştir. Yapılan testler sonucunda, fişek yatağı yapısının boş kovan çıkarmama hatası ile ilişkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir. İnceleme sonucunda, mühimmatların yapısı ve fişek yatağının giriş kısmındaki radyüs veya pah işleminin boş kovan çıkarmama ve mermi sürememe hatasına etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca, fişek yatağındaki mermi ile namlu iç duvarı arasındaki boşluğun önemli olduğu belirlenmiştir.

#### Abstract

In rifled rifles, various errors can occur due to the design of the main components affecting the firearm's operation. Mechanism, barrel, and magazine are fundamental parts of the firearm system and are root causes of these errors. The chamber of the barrel, where ignition occurs, is the most critical part of the system. Therefore, the design of the chamber is crucial for the flawless functioning of firearms. This study aims to examine the effect of chamber design on the failure to extract empty cartridges in 0.22 LR rifles. To this end, eight different types of barrels were produced and tested. The tests thoroughly investigated the relationship between chamber structure and the failure to extract empty cartridges. The findings indicate that the structure of the ammunition and the radius or chamfer at the entrance of the chamber significantly affect the extraction failure and bullet feeding. Additionally, the gap between the bullet and the inner wall of the chamber was found to be crucial. Barrels without chamfers and radius exhibited higher error rates.

**Anahtar Kelimeler** Namlu Tasarımı; Boş Kovan Çıkarma Hatası; Silah Tasarımı; 0.22 LR Tüfekler

**Keywords** Barrel Design; Failure to Extract; Firearm Design; 0.22 LR Rifles

#### 1. Giriş

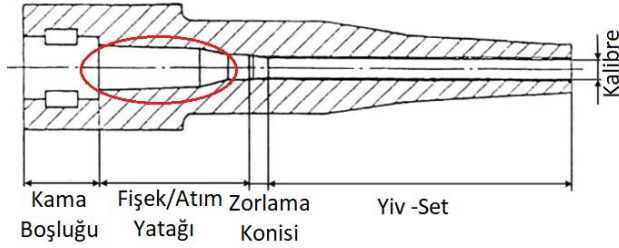
Silah sistemlerinin tasarımı ve işleyişi, günümüzde askeri, güvenlik, avcılık ve benzeri birçok alanda önemli bir rol oynamaktadır. Bu sistemlerin güvenilirliği, operasyonel etkinlik ve kullanıcıların güvenliği açısından kritik öneme sahiptir. Silah sistemlerindeki herhangi bir hatanın veya eksikliğin, ciddi sonuçları olabilir ve bu nedenle, bu sistemlerin tasarımı, bileşenlerinin işleyişi ve performansı sürekli olarak incelenmekte ve geliştirilmektedir.

Yivli tüfekler, silah endüstrisinde önemli bir yere sahip olup, çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür silahların doğru şekilde çalışması, bir dizi kritik parçanın uyumlu bir şekilde işlemesiyle mümkündür. Bu parçalar arasında, ateşleme işleminin gerçekleştiği ve mermi ile fişek arasındaki teması sağlayan fişek yatağı kısmı son derece kritiktir.

Şekil 1.'de belirtilen namlunun silah sistemindeki görevi bir merminin patlama esnasında oluşturduğu basınçla merminin hedefe gönderilmesidir (Allsop ve Toomey 1999). Her ateşlemede oluşan yüksek basınç ve sıcaklıklara karşı dayanıklı olmalıdır. Ayrıca, namlunun iç yüzeyine açılan helisel formdaki yivler sayesinde mermiye spin hareketi verir. Bu dönme hareketi, merminin uçuş sırasında istikrarlı kalmasını sağlamaktadır (U.S. Army Materiel Command, Ballistics Series, Trajectories, Differential Effects And Data For Projectiles, 1963, U.S. Army Materiel Command, Guns Series, Gun Tubes, 1964). Fişek kovani, barut dolgusunu ve tutuşturma sistemini barındırır; mermiyi tutar, atış anında, sevk barutunu namlunun ısısından korur (Özyılmaz, 2010). Fişek yatağı tasarımı, silahın güvenilirliği, hassasiyeti ve ateşleme performansı açısından belirleyici bir faktördür. Herhangi



bir hata veya eksiklik, silahın doğru şekilde çalışmasını engelleyebilir veya istenmeyen sonuçlara yol açabilir. Dolayısıyla, silah sistemlerinde fişek yatağı tasarımının dikkatlice incelenmesi ve sürekli olarak geliştirilmesi gerekmektedir.

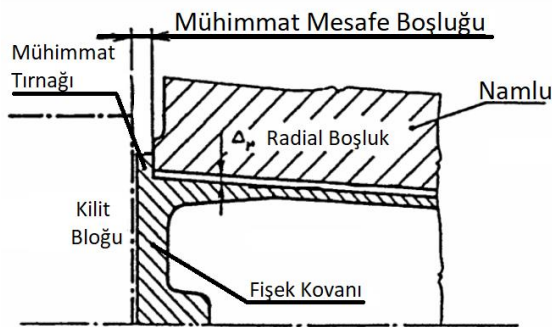


Şekil 1. Bir namlunun basit görünümü (Allsop ve Toomey 1999)

Şekil 2'de gösterilen farklı mermi kovanları olmasına rağmen, tüm kartuş kovanlarında genel yapı, bileşenlerinin işlevleri ve tasarım parametreleri benzerdir. Şekil 2, bir kartuş kovanının genel yapısını ve bileşenlerini göstermektedir (Zhao vd. 2014). Test atışlarında Rimmed tipi mühimmat kullanılmıştır. Rimmed tipte bir fişek kovanının namlu fişek yatağı içerisindeki referans üst boşluğu boyutları Şekil 3'te gösterilmektedir (Allsop ve Popelinsky 1997).



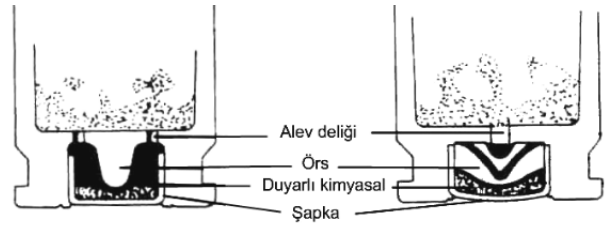
Şekil 2. Mermi kovanlarının farklı tipleri (Zhao vd. 2014)



Şekil 3. Tırnaklı tip fişek kovanı üst boşluk gösterimi (Allsop ve Popelinsky 1997)

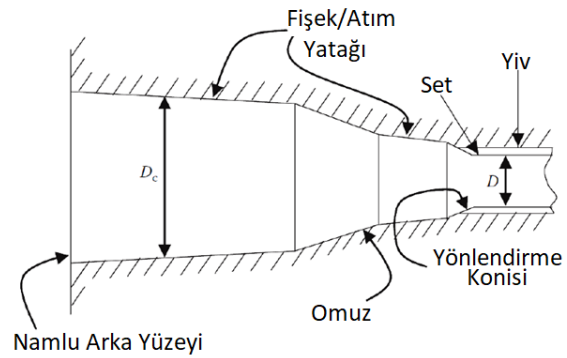
Silah sistemlerinde mühimmatın ateşlenmesi (Şekil 4), mekanizmanın içindeki iğne, kovanın arka kısmındaki kapsüle vurur ve içeri doğru itilmesini sağlayarak gerçekleşmektedir. Bu aşamada, hassas kimyasal bileşik,

kapsülün şapkası ile örs arasında sıkıştırılarak ateşlenir ve patlar (Allsop ve Toomey 1999).



Şekil 4. Hafif silah fişeklerinde tutuşturma sistemlerini tipik yapısı (Allsop ve Toomey 1999)

Fişek yatağı (Şekil 5) namlunun fişek ev sahipliği yapan bölümüdür (Özyılmaz, 2010). Fişek yatağının tasarımında namlu ile kovan arasındaki boşluk ve tolerans değerleri büyük önem taşır. Bu boşlukların doğru ayarlanması, kovanın uygun şekilde yerleştirilmesini ve ateşleme işleminin düzgün bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Aşırı geniş bir boşluk, kovanın içinde deformasyona uğrayarak şişme yapmasıyla namlu içerisinde sıkışmasına neden olabilirken, çok dar bir boşluk ise kovanın içeriye sıkı geçerek doğru şekilde oturmasını engelleyebilir. (U.S. Army Materiel Command, Guns Series, Gun Tubes, 1964, Akçay, 2010). Namlu fişek yatağı tasarımında en sık kullanılan nominal açıklık (boşluk) değeri 0.010 inç (0,0254 cm=0,254 mm)' tir (U.S. Army Materiel Command, Guns Series, Gun Tubes, 1964).



Şekil 5. Fişek yatağının şematik gösterimi (Carlucci ve Jacobson 2018)

Fişek kovanı, barut dolgusunu ve ateşleme sistemini içerir. Fişek kovanı, atış anında mermi içindeki barutu namlunun ısılarından korur. Aynı zamanda, mekanizmanın sızdırmazlığını sağlayarak yanma gazlarının kaçmasını engelleme görevini üstlenir. Fişek kovanları genellikle, "kovan pirinci" olarak bilinen, %70 bakır ve %30 çinko alaşımından yapılmış pirinç malzemeden üretilir (U.S. Army Materiel Command, Ammunition Series, Design For Terminal Effects 1964, U.S. Army Materiel Command, Ammunition Series, Design For Projection 1964). Silah itici gazının bileşimi, önemli miktarda enerji içeren yüksek

sıcaklıkta gazlar üretebilen, onları hem güçlü hem de kontrol edilebilir kılan güçlü, yarı kararlı enerjik malzemelerden oluşur (Kent, 2003). Bu sebeple patlama esnasında ortaya çıkan enerjiden dolayı mermi kovanında az da olsa genleşme oluşmaktadır. Özellikle 0.22 Lr tüfeklerdeki fişek yatağı tasarımının boş kovan çıkarmama hatası üzerindeki etkisinin anlaşılması ve iyileştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, bir araştırma projesi başlatılmış ve çeşitli fişek yatağı tasarımlarının boş kovan çıkarmama hatası üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında, sekiz farklı tipte namlu üretilmiş ve test edilmiştir. Elde edilen veriler, farklı fişek yatağı yapılarının bu hatayı nasıl etkilediğini ayrıntılı bir şekilde açıklamaktadır.

Güngör ve ark. 2010'da yapmış olduğu yüksek lisans çalışmasında çelikten üretilmiş namlu haznesinin yapısal analizini yaparak çelik namlu haznesi içine metal matrisli kompozit malzeme parçayı sıkı geçme prosesi ile sabitlemiş ve namlu haznesi çapı üzerine optimizasyon çalışmaları yapmış ve optimum çaplar için gerçekleştirilen hesaplama sonuçlarının, otofretaj tekniği için gerçekleştirilen hesaplama sonuçları ile benzer olduğunu gözlemlemiştir (Güngör, 2010). Sürmeli ve ark. 2021 yılında mermi namlu çıkış hızı ve enerjisini etkileyen parametrelerin optimizasyonu üzerine çalışmalar yapmış olup çıkış hızı ve enerjisini etkileyen en önemli parametrenin mermi çekirdek ağırlığı olduğunu tespit etmiştir(Sürmeli,2021).

Bu araştırma, silah sistemlerinin tasarımı ve üretiminde görev alan mühendislerin ve tasarımcıların dikkat etmeleri gereken önemli bir noktayı vurgulamaktadır. Ayrıca, silahların güvenilirliği ve performansı üzerine yapılan çalışmalara katkı sağlayarak, kullanıcıların güvenliği ve silahların etkinliği açısından önemli bir adım oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, fişek yatağı tasarımının silah sistemlerinde üstlendiği kritik rol, silahların güvenilirliği, performansı ve genel etkinliği üzerinde doğrudan ve belirgin bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, fişek yatağı tasarımında yapılan her türlü yenilik ve geliştirme, silah sistemlerinin tüm operasyonel kapasitesini etkileyebilir. Bu çalışmanın özgünlüğü, fişek yatağı tasarımına getirdiği yenilikçi yaklaşımlar ve derinlemesine analizlerle ortaya çıkmaktadır. Araştırmada sunulan yeni tasarım ilkeleri ve metodolojiler, fişek yatağının fonksiyonel performansını artırarak, hem mevcut silah sistemlerinin hem de gelecekteki tasarımların kalitesini ve güvenilirliğini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeline sahiptir.

Bu bağlamda, fişek yatağı tasarımında gerçekleştirilen her bir iyileştirme, sadece silahların operasyonel verimliliğini

değil, aynı zamanda kullanıcıların güvenliğini ve operatif başarı oranını da artırma kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, bu alandaki araştırmaların derinleştirilmesi ve sürekli olarak teknolojik gelişmelerle uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Gelecek çalışmaların bu kritik alana daha fazla odaklanması, daha güvenli, daha hassas ve daha etkili silah sistemlerinin geliştirilmesini sağlayacak ve savunma sektöründe önemli bir ilerleme sağlayacaktır. Sonuç olarak, bu tür yenilikçi araştırmalar, sadece mevcut teknolojiye değil, aynı zamanda gelecekteki gelişmelere de ışık tutacak ve kullanıcıların ihtiyaçlarına daha iyi cevap verebilecek sistemlerin ortaya çıkmasını destekleyecektir.

## 2. Deneysel Çalışma

Mühimmat özellikleri ve iç balistik analizleri, namluların ve ateşli silahların tasarımının ana gereksinimleridir. Silahın yapısı ve mekanizmaları, iç balistik analizlerinden elde edilen zamanlama ve yükler doğrultusunda tasarlanır (Yılmaz, 2022). Bu araştırma, Retay Savunma Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından üretilen 0.22 Lr tüfeklerin performansı ve kalitesini kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Çalışmada, 8 farklı ölçüde ve 20" uzunluğunda 5'er adet namlu üretilmiş ve bu namlular Sellier&Bellot marka Club ibareli 0.22 Lr 40 gr. mühimmat (Şekil 6) ile test edilmiştir.



Şekil 6. Sellier&Bellot 0.22 Lr mühimmat (Sellier&Bellot 11.04.2024)

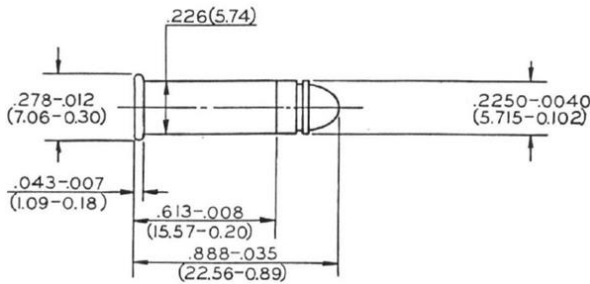
Başlangıçta, namluların fişek yatağı bölümleri kontur tarama cihazı ile ölçülmüş ve yüzey pürüzlülükleri titizlikle değerlendirilmiştir. Bu ölçümler, merminin namlu içindeki hareketini etkileyebilecek kusurların tespit edilmesi açısından kritik önem taşımaktadır.

Daha sonra, ölçülen namlular 10 mermi kapasiteli şarjörlerle donatılmış test tüfeklerine monte edilmiştir. Test tüfekleri oda sıcaklığında test edilmiş olup namluların ısınmasını engellemek için tüfekler sıra ile ve soğuması beklenerek atış yapılmıştır. Toplamda her tüfekle 5 tam şarjör atış yapılmış ve namlunun fişek yatağı yapısının boş kovan çıkarma hatası üzerindeki etkisi ile genel performansı dikkatle incelenmiştir. Atışlar sırasında boş kovanların çıkışı, atış istikrarı ve diğer potansiyel hatalar gözlemlenmiş ve kaydedilmiştir. Elde edilen veriler, üretilen namluların kalitesi ve performansı hakkında değerli bilgiler sunmuş, üretim sürecinde gerekli

iyileştirmelerin yapılmasına ve daha yüksek kaliteli ürünlerin üretilmesine katkı sağlamıştır. Atış testlerinden elde edilen bulgular, silah sistemlerinin güvenilirliği ve kullanılabilirliği üzerinde olumlu etkiler yaratmıştır. Sonuç olarak, bu araştırma Retay Savunma Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından üretilen 0.22lr tüfeklerin namlu kalitesi ve performansı üzerine kapsamlı bir değerlendirme sunarak, silah endüstrisinde kalite kontrol süreçlerinin geliştirilmesine ve daha güvenilir silah sistemlerinin üretilmesine katkıda bulunmuştur. Bu tür çalışmalar, silahların güvenilirliği ve kullanıcı güvenliği açısından büyük önem taşımaktadır ve endüstri standartlarının yükseltilmesine yardımcı olmaktadır.

### 2.1. Namlu üretimi

Bu çalışmada üretilen namluların fişek yatağı kısmı hariç tüm formu aynıdır. Namlular üretilerek numaralandırılmıştır. Üretilen namlu fişek yatağı formu SAAMI (Sporting Arms and Ammunition Manufacturers) Standartlarını kapsayacak aralıkta değiştirilerek denenmiştir. SAAMI standardı kapsamında 0.22lr long mühimmat ölçü standardı Şekil 7'de verilmiştir (SAAMI Standart, 2018). Test için imal edilen namluların fişek yatağı derinlikleri 20mm olarak işlenmiş olup, Çizelge-1 de sınıflandırması gösterilmiştir.

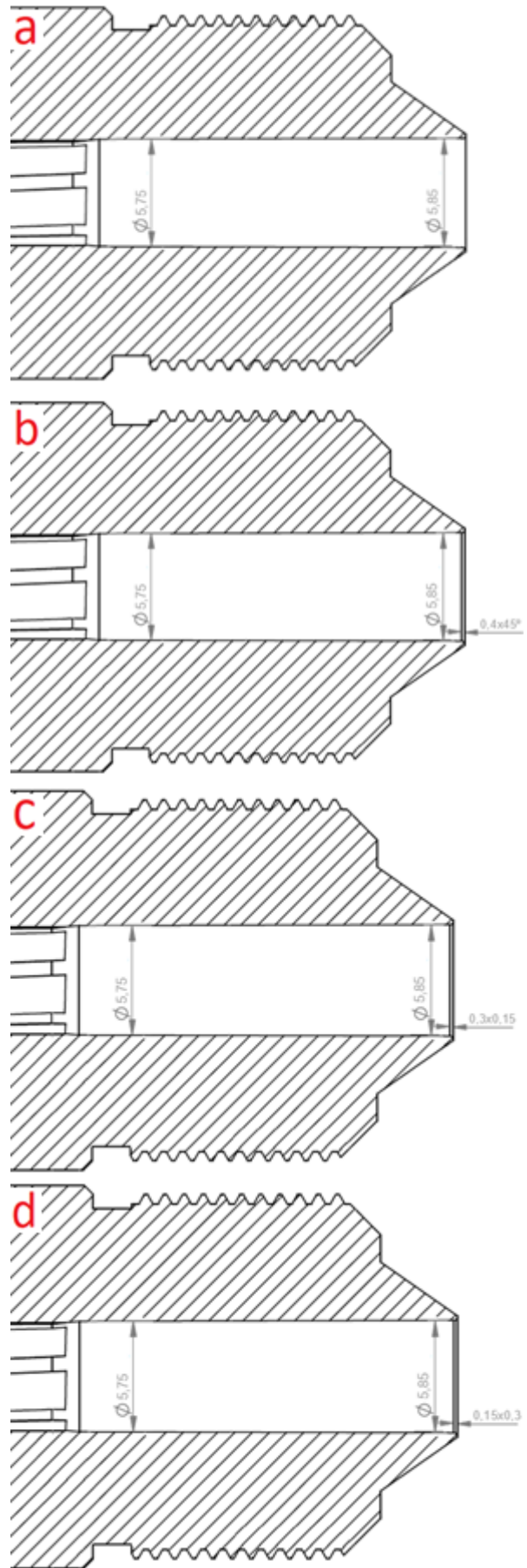


Şekil 7. 0.22 lr uzun mühimmat SAAMI standardı (SAAMI Standart, 2018)

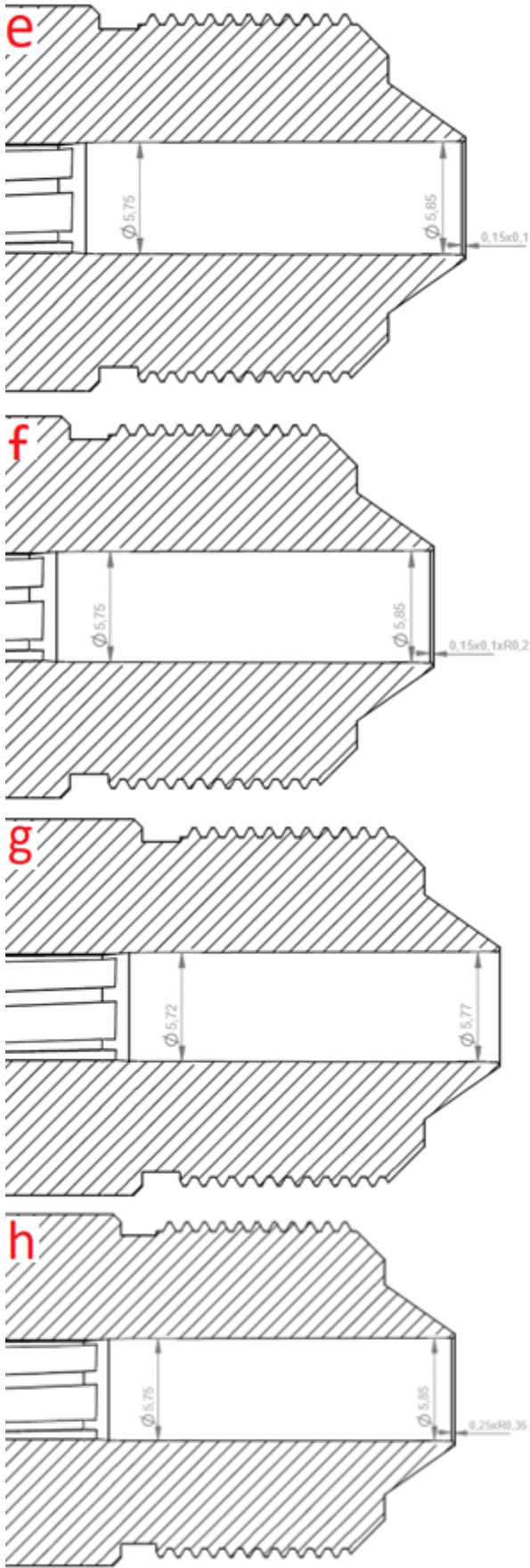
Çizelge 1. Namlu Fişek Yatağı Sınıflandırması

Namlu Tipi	Fişek Yatağı Ölçüleri (mm)	Şekil No
Tip-1	5.75'ten 5.85'e konik Pah ve Radyüs yok	8.a
Tip-2	5.75'ten 5.85'e konik 0.4mm simetrik pah	8.b
Tip-3	5.75'ten 5.85'e konik 0.3x0.15 asimetrik pah	8.c
Tip-4	5.75'ten 5.85'e konik 0.15x0.3 asimetrik pah	8.d
Tip-5	5.75'ten 5.85'e konik 0.15x0.1 asimetrik pah	8.e
Tip-6	5.75'ten 5.85'e konik 0.15x0.1xR0.2 asimetrik pah	8.f
Tip-7	5.72'den 5.77'ye konik Pah ve Radyüs yok	8.g
Tip-8	5.75'ten 5.85'e konik derinlik 0.25 , iç yüzeye teğet R0.35 asimetrik radyüs	8.h

Çizelge-1'de sınıflandırılan namluların teknik resimleri Şekil 8 de detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 8. Tip-1 test namlusu(a), Tip-2 test namlusu(b), Tip-3 test namlusu(c), Tip-4 test namlusu(d), Tip-5 test namlusu(e), Tip-6 test namlusu(f), Tip-7 test namlusu(g), Tip-8 test namlusu(h)



**Şekil 8.(devamı)** Tip-1 test namlusu(a), Tip-2 test namlusu(b), Tip-3 test namlusu(c), Tip-4 test namlusu(d), Tip-5 test namlusu(e), Tip-6 test namlusu(f), Tip-7 test namlusu(g), Tip-8 test namlusu(h)

## 2.2. Namlu ölçü kontrolü

Talaşlı imalat yöntemi ile üretilen parçalarda kesici takım seçimi, makine ilerleme hızı ve devri işlenecek olan parçanın yüzey kalitesi ve ölçü tolerans aralığını etkilediği bilinmektedir. Talaş kaldırma işlemlerinin ana hedefi, iş parçalarının istenen geometrisinde ve yüzey kalitesinde hassas bitirme sağlamaktır. Bu nedenle, kesici ve talaş kaldırmacı takımlar iş parçasının özelliklerine uygun olarak seçilmelidir. Hem klasik hem de bilgisayar kontrollü takım tezgahlarında, imalat sürecinde ve sonrasında yüksek hassasiyetli üretim amaçlanmaktadır. İmalat sonrasında, toleranslara uygun geometri ve yüzey pürüzlülük değerlerine ulaşmak temel hedeftir (Çakır, 1999).

Üretilen namlular kalite kontrol işleminden geçirilerek namlu fişek yatağı bölümü ölçülmüştür. İlk önce Mahr MarSurf CD 140 kontur tarama cihazı(Şekil 9.a) ile fişek yatağı formunun istenilen teknik ölçülerde olduğu teyit edilmiştir. İkinci aşamada namlu fişek yatağının yüzey pürüzlülük değerleri Mahr namluların kontur tarama ile fişek yatağı ölçüsü kontrol edilmiş ve ardından yüzey pürüzlülükleri Mahr Surf M 400 Cihazı(Şekil 9.b) ile ölçülmüştür.



**Şekil 9.** Mahr MarSurf CD 140 kontur tarama cihazı(a) Mahr Surf M 400 yüzey pürüzlülük cihazı (b)

Kontur tarama cihazı ile fişek yatağı yapısının taraması 15mm derinlikten namlu ağzına kadar teknik resim ölçüsüne yakınlığı kontrol edilmiş olup, yüzey pürüzlülük ölçü 5,6mm derinlikte ölçülmüştür.

## 2.3. Namlu testi

Kalite kontrol aşamasından sonra namlular bir dizi yüzey işleme tabi tutularak ahşap ve plastik dipçikli test tüfeklerine montajlanmıştır. Test tüfeklerinin 10 mühimmat şarjör kapasitesine sahiptir. Testte aynı şarjörler kullanılarak şarjör çeşitliliğinin teste etkisi ortadan kaldırılmıştır. Test tüfeklerinde 5 tam tur atış gerçekleştirilmiştir. Test atışları Sellier&Bellot marka 0.22 lr 40 gr mühimmat ile gerçekleştirilmiştir. Test için gerekli önlemler alınarak test atışları Retay Savunma bünyesindeki atış poligonunda gerçekleştirilmiştir. Test atışları atış sehпасı üzerinden gerçekleştirilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Atış görüntüsü

### 3. Sonuçlar

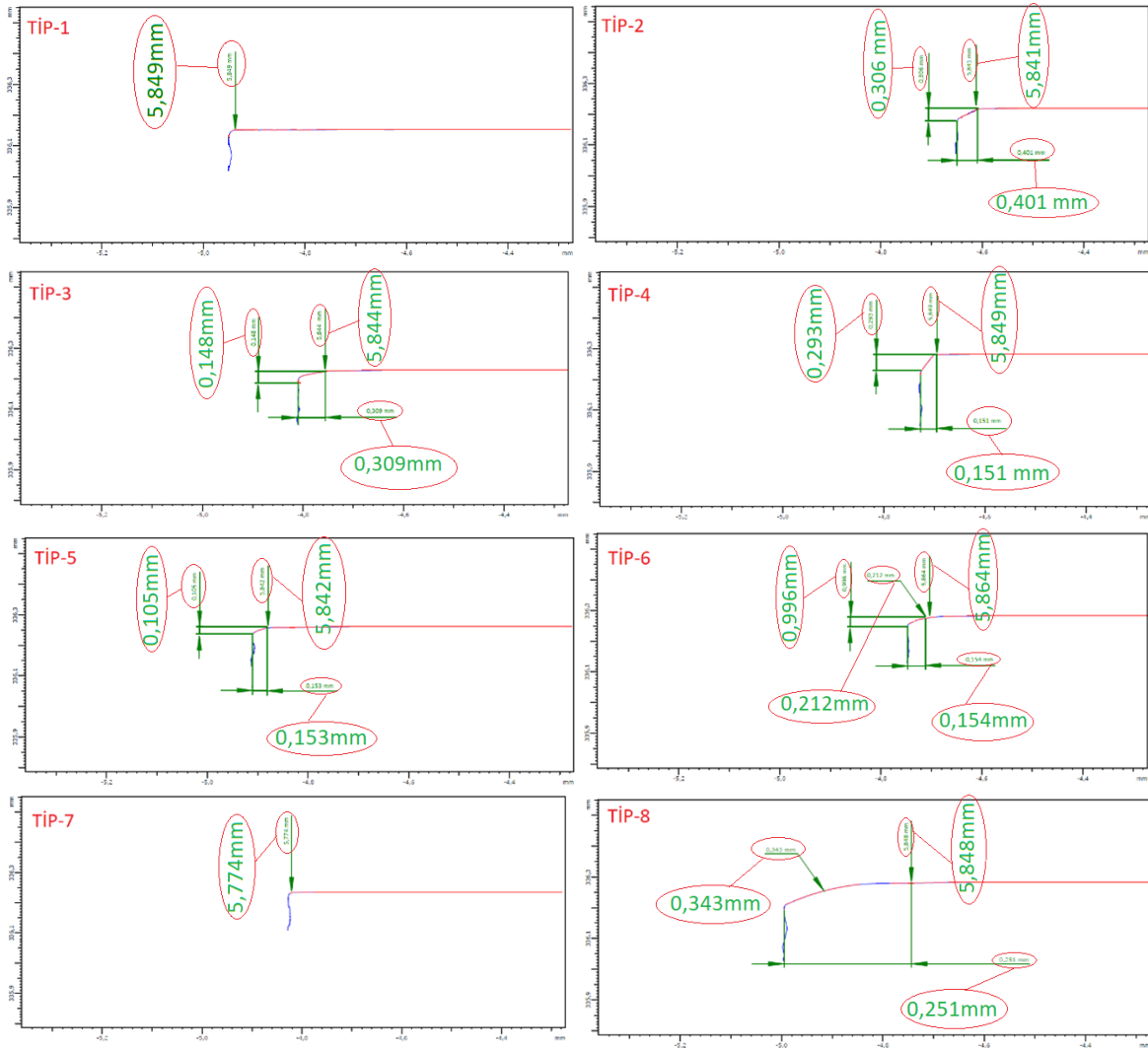
Bu çalışmada, Retay Savunma Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından üretilen 0.22lr tüfeklerin namlu performansı ve kalitesi kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Özyılmaz 2010 yılında yapmış olduğu "Hafif silah tasarımının balistik açıdan incelenmesi" isimli çalışmasının sonucunda silah tasarımında mühimmat seçiminin ve fişek yatağı ve zorlama konisinin ölçülerinin önemini gözlemlemiştir (Özyılmaz,2010).

Yapılan bu çalışmada Fişek yatağı bölümünün ölçülerinin ve işleme hassasiyetinin önemi detaylı bir şekilde gözlemlenerek silah tasarımı ve imalatı konusuna önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### 3.1. Namlu ölçümleri ve yüzey pürüzlülükleri

##### 3.1.1. Fişek yatağı ölçümleri sonuçları

Üretilen 8 farklı namlunun fişek yatağı ölçümleri, Mahr MarSurf CD 140 kontur tarama cihazı ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm namluların fişek yatağı ölçüleri SAAMI standartlarına uygunluk göstermiştir. Bu, namluların üretim sürecinde istenen geometrik hassasiyetin yakalandığını göstermektedir. Fişek yatağı derinlikleri 20 mm olarak işlenmiştir ve fişek yatağı formu SAAMI standartlarına uygun olacak şekilde modifiye edilmiştir. Bu, merminin namluya yerleşmesinde ve ateşlenmesinde optimal koşulları sağlamıştır. Fişek yatağı ölçüm sonuçları Şekil 11'de gösterilmiştir. Ölçüm Sonuçlarında referans olarak DIN ISO 2768 T1 standartında "f" değerleri alınmıştır (DIN ISO 2768).



Şekil 11. Kontur tarama ölçüm sonuçları

### 3.1.2. Yüzey pürüzlülük ölçümleri

Namlu yüzey pürüzlülükleri, Mahr Surf M 400 cihazı ile ölçülmüş ve tüm numunelerin yüzey kalitelerinin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu belirlenmiştir. Bu ölçümler, namlu iç yüzeyinin düzgünlüğünü ve merminin hareketine karşı minimum direnç gösterdiğini doğrulamıştır. Yüzey pürüzlülüklerinin düşük olması, namlu içinde merminin sürtünme kuvvetlerini azaltmış ve bu da atış sırasında mermi kovanının oluşan enerji ile düzgün formda şişmesine olanak tanıyıp boş kovan çıkarmama hatasını minimize etmiştir. Çizelge 2’de ölçülen değerler göz önünde bulundurularak namlu işleme kalitelerini irdeleyebilmek için standart sapmaları Çizelge 3’de hesaplanmıştır.

Çizelge 2. Yüzey pürüzlülük sonuçları

Namlu Tipi	1. Namlu (Ra)	2. Namlu (Ra)	3. Namlu (Ra)	4. Namlu (Ra)	5. Namlu (Ra)
Tip-1	0.297 µm	0.345 µm	0.330 µm	0.306 µm	0.325 µm
Tip-2	0.334 µm	0.311 µm	0.366 µm	0.306 µm	0.325 µm
Tip-3	0.323 µm	0.311 µm	0.332 µm	0.335 µm	0.358 µm
Tip-4	0.348 µm	0.350 µm	0.368 µm	0.314 µm	0.305 µm
Tip-5	0.316 µm	0.370 µm	0.370 µm	0.307 µm	0.349 µm
Tip-6	0.349 µm	0.357 µm	0.313 µm	0.355 µm	0.364 µm
Tip-7	0.306 µm	0.360 µm	0.364 µm	0.317 µm	0.307 µm
Tip-8	0.360 µm	0.318 µm	0.306 µm	0.379 µm	0.315 µm

Çizelge 3. Yüzey pürüzlülük standart sapma sonuçları

	Tip-1	Tip-2	Tip-3	Tip-4	Tip-5	Tip-6	Tip-7	Tip-8
Standart Sapma (µm)	0,019	0,024	0,017	0,026	0,027	0,02	0,029	0,032

### 3.2. Atış testleri

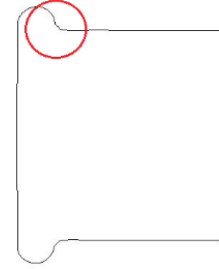
#### 3.2.1. Test prosedürü

Her bir namlu, 10 mermi kapasiteli şarjörlerle donatılmış tüfeklerle test edilmiştir. Her tüfekte 5 tam şarjör atış gerçekleştirilmiştir. Bu da her namlu için toplamda 50 atış anlamına gelmektedir. Test tüfekleri oda sıcaklığında test edilmiş olup namluların ısınmasını engellemek için tüfekler sıra ile ve soğuması beklenerek atış yapılmıştır. Atış testleri sırasında, boş kovan çıkarma hatası, atış istikrarı ve diğer potansiyel hatalar dikkatle gözlemlenmiş ve kaydedilmiştir. Bu gözlemler, namlu performansı hakkında kapsamlı bilgi sağlamıştır.

#### 3.2.2. Boş kovan çıkarma performansı

Farklı üreticilerin mühimmatları, silahların durmasına neden olabilecek farklı mekanik özellikler göstermiştir (Gubernat 2011). Tipik bir pirinç kovan için akma değeri yaklaşık olarak 2857 bar olduğu bilinmektedir. Bu değere

kadar kovanda barutun yanması sonrasında kovanın yarılmaması ve plastik şekil değiştirmemesi beklenmektedir (U.S. Army Materiel Command, Guns Series, Gun Tubes, 1964). Boş kovanların Fişek yatağı yapısının boş kovan çıkarma hatası üzerindeki etkisi incelendiğinde, çeşitli fişek yatağı işleme yöntemlerinin performans üzerinde farklı etkiler yarattığı tespit edilmiştir. Hatanın genellikle mühimmatın kademe geçişindeki kademedeki kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Mühimmat tarama görüntüsü üzerinde hatayı doğrudan etkileyen kısım Şekil 12’te gösterilmiştir. Çizelge 4’de verilen sonuçlar çeşitli namlu tiplerinin boş kovan çıkarma ve mermi sürememe hatalarını karşılaştırmaktadır.



Şekil 12. Mühimmat kovan görüntüsü

Çizelge 4. Namlu hata oranları

Namlu Tipi	Boş Kovan Çıkarma Hatası (%)	Mermi Sürememe Hatası (%)
Tip-1	30	40
Tip-2	0	0
Tip-3	2	8
Tip-4	10	6
Tip-5	4	14
Tip-6	4	4
Tip-7	70	16
Tip-8	2	0

Test sonuçları, namlu tiplerine göre sıra ile yorumladığında;

**Tip-1** namlu, boş kovan çıkarma hatasında %30 ve mermi sürememe hatasında %40 oranlarıyla en yüksek ikinci hata oranlarına sahip olmuştur. Bu yüksek hata oranları, fişek yatağında herhangi bir pah veya radyüs işlemine yer verilmemiş olmasının, kovanın çıkarılmasını zorlaştırdığını ve merminin namluya düzgün bir şekilde sürülmesini engellediğini göstermektedir.

**Tip-2** namlu, hem boş kovan çıkarma hatasında hem de mermi sürememe hatasında sıfır oranıyla en stabil performansı sergilemiştir. Bu durum, fişek yatağındaki simetrik pah işlemlerinin kovanın daha kolay çıkarılmasını ve merminin namluya düzgün bir şekilde sürülmesini sağladığını göstermektedir. En stabil olan namlu çeşidi Tip-2 namludur.

**Tip-3** namlu, düşük hata oranlarıyla dikkat çekmiştir. Boş kovan çıkarma hatası %2, mermi sürememe hatası ise %8

olarak ölçülmüştür. Asimetrik pah işlemi, kovanın çıkışı sırasında daha az dirençle karşılaşmasını sağlamış, ancak mermiyi şarjörden namluya sürme aşamasında bazı hatalar gözlemlenmiştir.

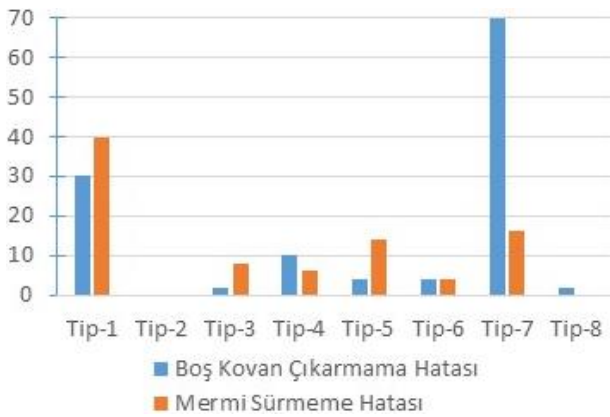
**Tip-4** namlu, boş kovan çıkarma hatasında %10 ve mermi sürememe hatasında %6 oranlarıyla orta düzeyde bir performans sergilemiştir. Bu durum tip-3 namlu ile kıyaslandığında namlu asimetrik pahının ters yöne verilmesi bu sefer boş kovan çıkarmama hatasını etkilediği gözlemlenmiştir.

**Tip-5** namlu, boş kovan çıkarma hatasında %4 ve mermi sürememe hatasında %14 oranlarıyla orta-düşük performans sergilemiştir. Mermi sürememe hatasındaki yüksek oran, pahın yetersiz ölçüde olmasından kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

**Tip-6** namlu, her iki hata türünde de %4 oranıyla en düşük hata oranlarına sahip olmuştur. Bu durum tip-5 namlu ile kıyaslandığında extra eklenen radyüs sürememe hatasını azalttığı görülmüştür.

**Tip-7** namlu, boş kovan çıkarma hatasında %70 ve mermi sürememe hatasında %16 oranlarıyla en yüksek hata oranlarına sahip olmuştur. Bu yüksek hata oranları, fişek yatağının dar olmasının ve ağız kısmında herhangi bir radyüs veya pah işlemine yer verilmemiş olmasının etkisiyle ilişkili olduğu gözlemlenmiştir.

**Tip-8** namlu, yalnızca boş kovan çıkarma hatası (%2) ile karşılaşmış olup, mermi sürememe hatası verilmemiştir. Bu durum tip-6 namlu ile kıyaslandığında pah ve radyüs değerlerinin artırılması ile hata oranının azaltıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 13. Boş kovan çıkarmama hatası

Boş kovan çıkarmama hatası ve mermi sürememe hatası genel olarak incelendiğinde şekil 13'de ki gibi bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Yapılan test sonucuna göre en stabil sonuç veren namlu tip-2 namludur. En kötü sonuç veren namlu tip-7 namludur. Test verileri incelendiğinde boş

kovan çıkarmama hatasına etki eden faktörler mermi ile fişek yatağı arasında Şekil 3'de gösterilen radyüs boşluğunun optimum seviyede olmaması ve namlu ağız kısmında radyüs ve pah değerlerinin optimum seviyede olmamasıdır. Şekil 14'te test esnasında ortaya çıkan boş kovan çıkarmama hatası örneği gösterilmiştir.



Şekil 14. Boş kovan çıkarmama hatası

Mermi sürememe hatasını incelediğimiz zaman 0.22 lr mühimmatların uç kısmı mum kaplı olduğu için keskin geçişlerde mermi ucu kolaylıkla sıyrılarak sürememe hatasına sebebiyet erdiği gözlemlenmiştir. Şekil 15'te Test sırasında meydana gelen mermi sürememe hatasına maruz kalmış mühimmat gösterilmiştir.



Şekil 15. Mermi sürememe hatası sonucu mühimmat

#### 4.Yorumlar Ve Öneriler

Bu çalışma kapsamında, 0.22 LR tüfeklerde fişek yatağının, boş kovan çıkarmama ve mermi sürememe gibi hatalarda ana faktör olduğu belirlenmiştir. Özellikle fişek yatağının girişindeki radyüs ve pah işleminin önemi vurgulanmıştır. Çalışmada, Sellier & Bellot marka fişek kullanılarak farklı tipteki namluların performansı incelenmiştir. Elde edilen bulgular, fişek yatağı tasarımının ve işleme yöntemlerinin, tüfeklerin performansı üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir.

Çalışmada, fişek yatağının girişindeki geometrik özelliklerin, özellikle radyüs ve pah işlemlerinin optimizasyonunun, tüfeklerin güvenilirliğini artırmada kritik bir öneme sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, tüfek tasarımında dikkat edilmesi gereken önemli noktalar olarak öne çıkmaktadır. Fişek yatağının girişindeki hatalı veya yetersiz işlemler, tüfeğin düzgün çalışmasına ve çeşitli mekanik problemlere yol açabilmektedir.

Bayır ve ark. 2023 yılında 5,56 mm piyade tüfeği tasarımında namlu uzunluğunun terminal balistiğine etkilerini incelenmiştir. 20 inç namlu uzunluğuna sahip silahların ise etkili menzilleri fazla olmakla birlikte, kara, hava ve deniz taşıtlarında taşıma ve kullanma tehditleri değerlendirilerek ana görev silahı olarak kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varmıştır(Bayır, 2023) . Yapılan bu çalışma ile beraber namlu fişek yatağının incelenmesi de silah sistemlerinde önemli bir parça olan namlu tasarımı için önemli bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen veriler Güngör ve ark. 2021 yılında yapmış olduğu “İç balistik hesaplama ve namlu tasarım programı geliştirilmesi” isimli tezinde belirttiği program ve buna benzer diğer programlara parametre sağlamış olacaktır(Güngör, 2021).

Gelecek çalışmalarda, farklı mermi marka ve modelleri ile çeşitli sıcaklık koşullarında gerçekleştirilecek kapsamlı testler, bu bulguların genellenabilirliğini ve mühendislik uygulamalarına entegrasyonunu daha da pekiştirecektir. Bu testlerin, farklı çevresel koşulların ve mermi özelliklerinin tüfek performansı üzerindeki etkilerini ortaya koyması beklenmektedir. Özellikle, farklı sıcaklık koşullarının fişek yatağı ve genel tüfek performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi, mühendislerin ve tasarımcıların daha dayanıklı ve güvenilir tüfekler geliştirmelerine yardımcı olacaktır.

Ayrıca, mermi marka ve model değişikliklerinin tüfeklerin performansı üzerindeki etkilerinin detaylı bir şekilde araştırılması, kullanıcıların ve üreticilerin en uygun kombinasyonları belirlemelerine olanak sağlayacaktır. Bu tür çalışmalar hem tüfek üreticileri hem de son kullanıcılar için önemli bilgi kaynakları sunarak, ateşli silah teknolojisinde ilerlemelere katkıda bulunacaktır.

Sonuç olarak, bu çalışma fişek yatağı tasarımı ve işleme yöntemlerinin, tüfek performansı üzerindeki kritik rolünü ortaya koymuştur. Gelecek araştırmaların, bu bulguların daha geniş bir bağlamda değerlendirilmesine ve tüfek ve mühimmat tasarımına katkıda bulunacağı öngörülmektedir. Bu tür araştırmalar, tüfeklerin güvenilirliği ve performansını artırarak, ateşli silah teknolojisinin gelişimine önemli katkılar sağlayacaktır.

#### **Etik Standartlar Bildirgesi**

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### **Çıkar Çatışması Beyanı**

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### **Verilerin Kullanılabilirliği**

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilip yazılmayan bazı veriler, yazarlar ve Retay Savunma Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'ne ait olup paylaşımına açık değildir.

#### **Teşekkür**

Çalışmanın deneysel çalışma aşamasında her türlü katkıda bulunan Retay Savunma Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

#### **5.Kaynaklar**

Allsop, D.F., Toomey, M.A., (1999). "Small Arms: General Design", Brassey's (UK) Ltd., London.

U.S. Army Materiel Command, (1963). "Engineering Design Handbook, Ballistics Series, Trajectories, Differential Effects And Data For Projectiles", The Engineering Handbook Office of Duke University, Durham, North Carolina, USA.

U.S. Army Materiel Command, (1964). "Engineering Design Handbook, Guns Series, Gun Tubes", The Engineering Handbook Office of Duke University, Durham, North Carolina, USA.

Özyılmaz, Ö., (2010). Hafif silah tasarımının balistik açıdan incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 101.

Zhao, H., Xie, J., Li, Z., & Zhang, H., (2014). Experiment and simulation of launching process of a small-diameter steel cartridge case. Defence Technology, 10, 349-353. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2014.07.009>

Allsop, D.F., Popelinsky, L., (1977). "Brassey's essential guide to military small arms: design principles and operating methods", Brassey's, London.

Akçay, M., (2010). Balistik, Kazmaz Matbaacılık , 118-123, 157, 160-162, 176-187.

Carlucci, D.E., Jacobson S.S., (2018). Ballistics theory and design of guns and ammunition, CRC Press (3rd ed.).

U.S. Army Materiel Command, (1964). "Engineering Design Handbook, Ammunition Series, Design For Terminal Effects", The Engineering Handbook Office of Duke University, Durham, North Carolina, USA.

U.S. Army Materiel Command, (1964). "Engineering Design Handbook, Ammunition Series, Design For Projection", The Engineering Handbook Office of Duke University, Durham, North Carolina, USA.

Kent, J.A., (2003). "Riegel's handbook of industrial chemistry", Springer (10th ed.).

Yılmaz ,M.M., (2023). Investigation of case-chamber interactions and wall thickness for a gun barrel, Yüksek Lisans Tezi , Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 207.

Çakır, C.M., (1999). "Modern Talaşlı İmalatın Esasları", Ceylan Matbaacılık, 32-36.

Gubernat, D., (2011). Influence of material properties on cartridge case function. International Infantry & Joint



Services Small Arms Systems Symposium,  
Indianapolis, USA, 12343.

Güngör, O., (2010). Metal matriks kompozit sarılmış namlu haznesi yapısal analizi ve çap optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi , Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,4

Sürmeli, D., (2021). Mermi namlu çıkış hızı ve enerjisini etkileyen parametrelerin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi , Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,34

Bayır, G., (2023). Hedeften namluya metodolojisi ile namlu boyunun terminal balistiğine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Milli Savunma Üniversitesi Alparslan Savunma Bilimleri Ve Milli Güvenlik Enstitüsü, Ankara,104

Güngör, D., (2021). İç balistik hesaplama ve namlu tasarım programı geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi , Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,4

#### **İnternet kaynakları**

1-<https://www.sellier-bellot.cz/en/products/rimfire-ammunition/detail/102/> , (11.04.2024)

2-SAAMI Z299.1-2018 (Sporting Arms and Ammunition Manufacturers' Institute) Standard, [www.saami.org](http://www.saami.org) ,(11.04.2024)

3-General Tolerances to DIN ISO 2768-1:1989, <https://www.iso.org/standard/7748.html> , (11.04.2024)

## Free Vibration Analysis of 3D-printed ABS, PET-G and PLA Curved Beam: Effects of Opening Angle, Curvature Radius, and Part Thickness

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 19.07.2024

Kabul/Accepted: 14.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### 3B Baskı ile Üretilen ABS, PET-G ve PLA Eğrisel Kirişlerin Serbest Titreşim Analizi: Açılma Açısı, Eğrilik Yarıçapı ve Parça Kalınlığının Etkileri

Sinan MARAŞ<sup>1</sup> , Çağın BOLAT<sup>2\*</sup> 

<sup>1</sup> Ondokuzmayıs University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, 55270, Samsun, Turkey

<sup>2</sup> Samsun University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Mechanical Engineering, 55420, Samsun, Turkey

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License



#### Öz

Yaygın olarak kullanılan üç boyutlu (3B) baskı şeklinde adlandırılan eklemeli üretim, işleme, dövme, kaynak ve toz sinterleme gibi geleneksel üretim tekniklerinin aksine, karmaşık nesnelere hızla üretme kabiliyeti ile öne çıkmaktadır. Günümüzde eklemeli üretim, işlevsel ve hafif son ürünler oluşturmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu tür malzemelerden oluşan yapıların tasarım sürecinde serbest titreşim analizi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı, kelepçeli-kenetlenmiş sınır koşullarına sahip PET-G, PLA ve ABS malzemelerinden yapılmış 3B yazıcı kullanılarak üretilmiş eğrisel kirişlerin açılma açısı, eğrilik yarıçapı ve kalınlık gibi parametrelerdeki değişikliklerin yapının düzlem içi titreşim karakteristikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. ANSYS sonlu elemanlar programı kullanılarak modellenen eğrisel kiriş yapısının titreşim parametreleri belirlenmiştir. Önerilen modelin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini doğrulamak için sayısal sonuçlar literatürdeki bulgularla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, 3B yazıcı ile üretilmiş eğrisel kirişlerin malzeme ve geometrik özelliklerindeki değişikliklerin yapının doğal frekanslarını önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Serbest titreşim; Eğri kirişler; Eklemeli imalat; Sonlu elemanlar yöntemi.

#### Abstract

Additive manufacturing, commonly referred to as 3D printing, stands out for its ability to rapidly produce complex objects, contrasting with conventional manufacturing techniques such as machining, forging, welding, and powder sintering. Today, additive manufacturing is often used to create functional and lightweight final products. Therefore, free vibration analysis is crucial in the design process of structures composed of such materials. The objective of this study is to investigate the effects of variations in parameters such as opening angle, curvature radius, and thickness of 3D-printed curved beams made of PET-G, PLA, and ABS materials, which have clamped-clamped boundary conditions, on the in-plane vibration characteristics of the structure. The vibration parameters of the curved beam structure have been determined to use modeled the ANSYS finite element program. Numerical results have been compared with findings from the literature to validate the accuracy and applicability of the proposed model. Consequently, it has been found that changes in the material and geometric properties of 3D-printed curved beams significantly influence the natural frequencies of the structure.

**Keywords:** Free vibration; Curved beams; Additive manufacturing; Finite element method.

#### 1. Introduction

Unlike straight beams and plates, the vibration characteristics of composite curved beams, which are used in fields such as aerospace, automotive, and defense industries, are more complex to analyze. Therefore, studying the dynamic analysis of these structures is crucial. Numerous studies have been conducted to explore the complexities of curved beam vibrations. Some researchers focused on finite element mesh refinement for in-plane and out-of-plane vibrations of variable geometrical Timoshenko beams, emphasizing superconvergent vibration modes (Wang 2023). Another project team investigated the out-of-plane free vibration and forced harmonic response of curved beams with

different boundary conditions (Mao *et al.* 2020). Also, the effect of porosity distribution on the vibration and damping behavior of inhomogeneous curved sandwich beams was studied (Taşkın and Demir 2023). In addition, the out-of-plane vibrations of curved uniform and tapered beams with additional mass was also analyzed in the scholarly archives (Özyiğit *et al.* 2017).

Additive manufacturing, also known as 3D printing, was initially preferred for prototyping, but nowadays it is generally used to create functional and lightweight final products (Stano and Percoco 2021, Mishra and Das 2021, Ergene *et al.* 2023). Additive manufacturing facilitates the layer-by-layer production of industrial components using raw materials and energy sources (Layani *et al.* 2018, Ma

*et al.* 2021, De Agostinis *et al.* 2021). Vibration analysis of 3D printing materials is a crucial area of study that focuses on understanding the vibrational behavior of structures fabricated using additive manufacturing technologies. Several research studies have been investigated different aspects of vibration analysis in the context of 3D printing materials such as PET-G, PLA, and ABS. For example, many researchers examined how varying printing parameters affect the thermal and mechanical characteristics of 3D-printed PLA and PETG through fused deposition modelling (Hsueh *et al.* 2021). These studies provide valuable data on material behavior under different loading conditions, offering essential insights into how printing parameters affect the mechanical response of 3D-printed structures, which is crucial for vibration analysis. Additionally, in these studies, it has been demonstrated that the modal testing of 3D-printed samples, in conjunction with finite element analysis (FEA), effectively predicts the natural frequencies of intricate thin-walled structures. These approaches provide valuable insights into how additive manufacturing processes influence the vibrational behavior of printed components. (Grammatikopoulos *et al.* 2021). Similarly, experimental and finite element investigations were done on tapered beams made from 3D-printed PET-G. They compared the natural frequency values of PET-G beams with those reinforced with carbon fiber (Ergene *et al.* 2023). The findings revealed that carbon fiber reinforcement led to higher natural frequency values compared to PET-G beams, emphasizing the influence of material composition on vibrational characteristics. Furthermore, the vibration and deflection responses of 3D-printed composites reinforced with carbon fiber and polylactic acid were investigated, highlighting how different material compositions can influence natural frequencies and damping properties (Kannan *et al.* 2023).

Moreover, some researchers conducted experiments to establish a connection between material properties investigations, field experiments, shaking table tests, and FEM modeling to accurately determine the natural frequencies of 3D-printed models (Boron *et al.* 2023). This integrated approach provides a comprehensive understanding of how material properties impact the vibrational behavior of printed structures. Furthermore, how infill parameters affect the natural frequencies of ABS specimens fabricated using extrusion-based 3D printing was also scrutinized (Parpala *et al.* 2021). The study emphasized the significance of infill patterns in controlling structural vibrations. Additionally, the mechanical properties of recycled ABS printed with an open-source FDM printer integrated with ultrasound

vibration were examined, showing significant improvements in flexural, compression, and tensile strength (Maidin *et al.* 2022).

In exploring the mechanical properties of curved lattice structures, it is essential to consider the diverse research findings and insights available in the field. Lattice structures, known for their lightweight nature and high strength, offer unique mechanical characteristics that can be further enhanced through curvature and innovative design approaches. In another work, a nonlinear mechanics model of bio-inspired hierarchical lattice materials consisting of horseshoe microstructures was explored (Ma *et al.* 2016). The study emphasizes the hierarchical triangular lattice material's sharp transition in the stress-strain curve and high stretchability, highlighting the influence of lattice topology and microstructure geometry on mechanical behavior. The mechanical response of TiAl6V4 lattice structures manufactured by selective laser melting was also explored, providing insights into the mechanical properties of lattice structures under quasistatic and dynamic compression tests (Merkt *et al.* 2015). Understanding the mechanical behavior of lattice structures fabricated through advanced manufacturing techniques is essential for optimizing their performance in various applications. The additive manufacturing and mechanical properties of lattice-curved structures was analyzed, mapping the response of these structures under tensile loads to different stages and deformation mechanisms (Cuan-Urquizo *et al.* 2019). This research sheds light on the deformation behavior of curved lattice structures, including stages such as straightening, stretching, and fracture, offering valuable insights into their mechanical responses. The manufacturing and characterization of 3D miniature polymer lattice structures using fused filament fabrication was evaluated, highlighting the control of cell geometry and the absence of additional post-processing requirements (Guerra Silva *et al.* 2021). Understanding the mechanical properties of lattice structures fabricated through specific additive manufacturing processes is essential for optimizing their performance and functionality. To gain a comprehensive understanding of the mechanical behaviors of 3D printing curved beams, it is crucial to consider various factors that influence their performance. The orientation of the print, as highlighted by some researchers (Süsler and Kazancı 2023), indeed plays a significant role in determining the mechanical properties of 3D-printed parts, especially in complex structures like curved beams. Additionally, the selection of the build configuration is paramount before adjusting other process parameters to ensure optimal

performance. In the realm of 3D printing, the use of continuous fibers for reinforcement has shown promising results in enhancing the mechanical properties of printed beams. Studies have demonstrated that the incorporation of continuous fibers, such as carbon fibers, can lead to a substantial increase in flexural properties, stiffness-to-mass ratio, and load-to-mass ratio of 3D-printed beams (Zhang *et al.* 2024). In another effort, the importance of continuous fiber reinforced thermoplastic composites (CFRTPCs) in industrial applications was emphasized but note limitations such as high mold costs and constraints in manufacturing complex constructions, which can impact the mechanical behaviors of curved beams (Yang *et al.* 2017). Besides, the flexural properties of sandwich beams with auxetic cores was delved, highlighting the importance of evaluating the flexural behavior, energy absorption, and stiffness of 3D-printed polymeric sandwich beams (Najafi *et al.* 2022). Understanding how different core structures, such as square node anti-tetra chiral, arrowhead, and re-entrant auxetic cores, affect the mechanical properties is crucial in optimizing the design of curved beams. Similarly, the structural behavior of 3D printed concrete beams with various reinforcement strategies was evaluated, shedding light on how reinforcement techniques can impact the mechanical properties of beams (Gebhard *et al.* 2021). Understanding the interaction between the printing material and reinforcement is vital in ensuring the structural integrity of curved beams. Certain Project teams discuss the manufacturing and mechanical testing of curved sandwich beams with zero-Poisson's ratio honeycomb cores, highlighting the unique properties of curved corrugated sandwich beams and their mechanical behavior (Cao *et al.* 2023).

When reviewing published studies on 3D-printed curved beams produced by Fused Filament Fabrication (FFF), it is noted that although there are few studies, these structures are generally experimentally investigated for their mechanical behavior. The free vibration analysis of 3D-printed curved beams, including the determination of natural frequencies, mode shapes, and damping

characteristics, is crucial in the design phase. Therefore, the free vibration analysis of these materials is essential for engineering design. This study aims to investigate the effects of curvature radius, curvature angles and thickness on the free vibration behavior of 3D-printed curved beams using the ANSYS finite element package by numerically.

## 2. Material and Methods

### 2.1 Verification of the numerical model

To assess the accuracy and relevance of the proposed model, numerical results were compared with those from the study reported in the literature (Malekzadeh and Setoodeh 2009). The properties of the layered composite beam used in the comparison are: the ratios  $E_1/E_2$  are 15 and 40,  $G_{12}$  is  $0.5E_2$ , the density is  $1500 \text{ kg/m}^3$ , the length-to-thickness ratio ( $L/h$ ) is 100, the width ( $b$ ) is  $0.025 \text{ m}$ , the length ( $L$ ) is  $1 \text{ m}$ , and the beam angles ( $\theta$ ) are  $60^\circ$  and  $180^\circ$ .

Table 1 presents the natural frequency values obtained for a layered composite curved beam with a  $[0^\circ/90^\circ]$  stacking sequence under clamped-free boundary conditions. The non-dimensional natural frequency  $\bar{\omega}_i$  is defined as  $\bar{\omega}_i = \omega_i (L^2 / h) \sqrt{12\rho / E_1}$ . Comparison with the results of Malekzadeh and Setoodeh's (2009) study shows that our findings demonstrate good agreement.

As a second example, the natural frequency values of a laminated composite curved panel from a work (Hajianmaleki and Qatu 2012) were compared with those obtained using a finite element software package. The material and geometric properties of the laminated composite beam are as follows:  $E_1=138 \text{ Gpa}$ ,  $E_2=8.96 \text{ Gpa}$ ,  $\nu_{12}=0.3$ ,  $G_{12}=7.1 \text{ Gpa}$ ,  $\rho = 1580 \text{ kg/m}^3$ ,  $L=1 \text{ m}$ ,  $b=0.025 \text{ m}$  and  $h=0.05 \text{ m}$ . Table 2 presents the natural frequency values for four-layer composite curved beam with a  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$  stacking sequence under clamped-clamped boundary conditions. Non-dimensional natural frequency is presented as  $\bar{\omega} = \omega a^2 \sqrt{12\rho / E_1 h^2}$ . Table 2 demonstrates that the current results closely match those from Hajianmaleki and Qatu's study.

**Table 1.** Natural frequencies (Hz) of clamped-free curved beams made of laminated cross-ply  $[0^\circ/90^\circ]$  composites

Method	$E_1/E_2 = 15$			$E_1/E_2 = 40$		
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
	$\theta = 60^\circ$					
GDQ	24.171	115.726	313.280	32.984	148.176	384.031
Ansys	24.820	117.620	311.820	33.783	143.460	356.570
	$\theta = 180^\circ$					
GDQ	28.241	78.294	237.939	38.161	99.246	289.980
Ansys	31.467	83.668	247.720	43.391	101.260	282.940

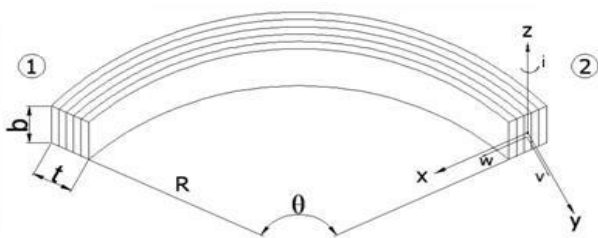
**Table 2.** Natural frequencies of the laminated composite curved beam under clamped-clamped boundary condition (Hz) according to FEM (Hajianmaleki and Qatu 2012) and performed ANSYS in this work

Modes	$0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$			
	$a/R=0.2$		$a/R=1$	
	3D FEM	Ansys	3D FEM	Ansys
1	421.00	413.25	938.19	963.75
2	895.25	867.45	854.89	985.11
3	1527.72	1414.90	1590.41	1868.60
4	2211.30	2040.00	2166.21	2660.20
5	2917.60	2725.50	2919.77	3576.70

## 2.2 Parametric study

Following the validation of the theoretical model, ANSYS software was used to conduct a free vibration analysis on a 3D-printed curved beam. This finite element methodology is a useful tool for engineers and researchers to improve their analyze capacity and is also tried for lots of other applications (Erdoğan et al. 2023; Depboylu et al. 2023).

The beam was assumed to be made of ABS, PLA, and PET-G materials. In Figure 1, the curved beam is characterized by a curvature radius  $R$ , width  $b$ , thickness  $t$ , and curvature angle  $\theta$ . The  $x$  and  $z$  axes denote the primary axes of the beam's cross-section, while the  $y$  axis represents the tangent to the curve's axis. In this study, the mechanical properties of ABS, PLA, and PET-G materials are based on the data from the literature research (Bolat et al. 2023). Table 3 lists the material properties of the 3D-printed curved beam. Also, it is known that the printing orientation, load direction, and test speed are another critical factors affecting the mechanical properties of the PLA, ABS, and PETG printed via additive manufacturing (Yılmaz et al. 2022; Bolat and Ergene 2023). In this study, the examined curved beam has clamped-clamped boundary conditions, and the beam width is  $b=0.025\text{m}$ .

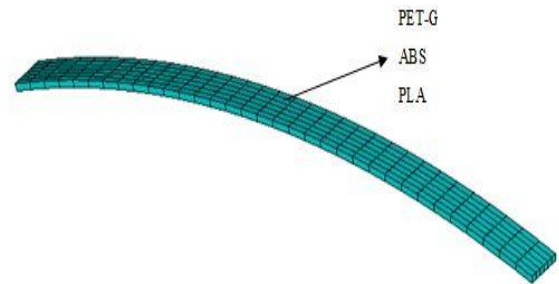


**Figure 1.** Geometric properties of the curved beam (Günyar et al. 2012).

The numerical analysis was conducted using ANSYS software. The model was developed and evaluated with the SHELL 281 element, which features 8 nodes. Each node possesses 6 degrees of freedom, encompassing translations and rotations along the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  axes. This element's geometry is well-suited for analyzing thin shell structures (Russo et al. 2019). The modeled curved beam consists of 198 elements and 673 nodes. Figure 2 shows the ANSYS model of a 3D-printed curved beam with a radius length of 0.1 m and an opening angle of 30 degrees. In this study, the configurations considered for examining the effects of variations in geometric and material properties on the natural frequencies of 3D-printed curved beams are presented in Table 4.

**Table 3.** Material properties of the 3D-printed curved beam (Bolat et al. 2023)

Mat.	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$\sigma_{\text{UTS}}(\text{Mpa})$	$E(\text{Mpa})$	$\nu(-)$
PLA	1240	50	1500	0.36
PETG	1290	46	2100	0.40
ABS	1040	48	1250	0.35



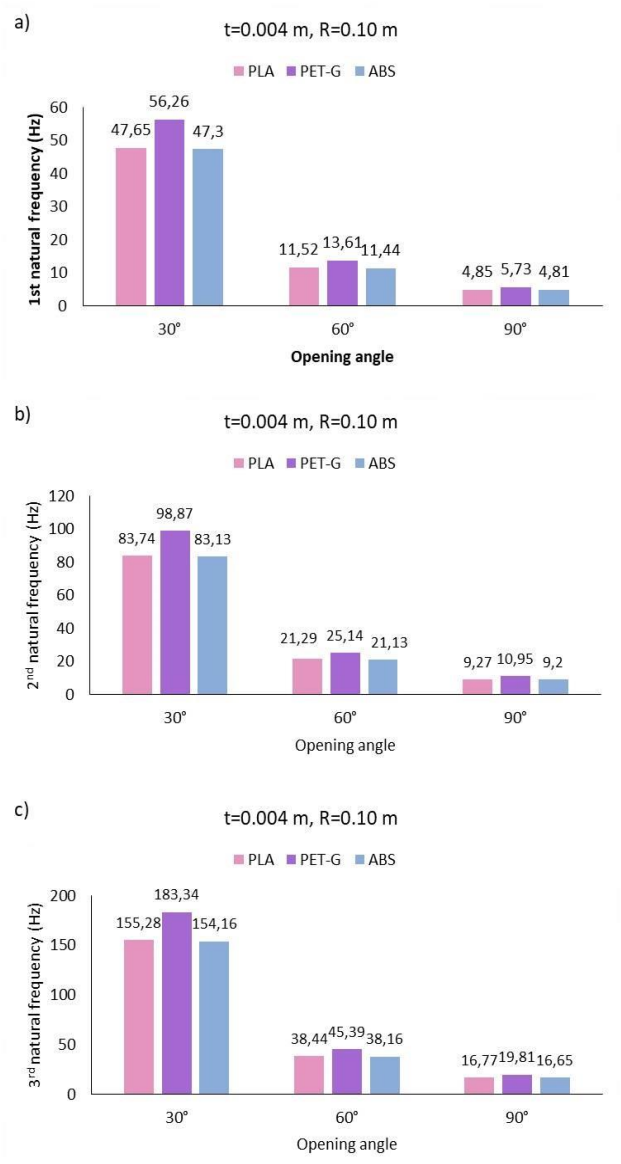
**Figure 2.** ANSYS model of 3D printed curved beam

**Table 4.** The configurations of 3D-printed curved beam according to curvature angle ( $\theta$ ), curvature Radius ( $R$ ), and thickness ( $t$ )

Material	$\theta$	$R$	$t$
PLA	$30^\circ$	0.10 m	0.002 m
PET-G	$60^\circ$	0.30 m	0.004 m
ABS	$90^\circ$	0.50 m	0.006 m

## 3. Results and Discussions

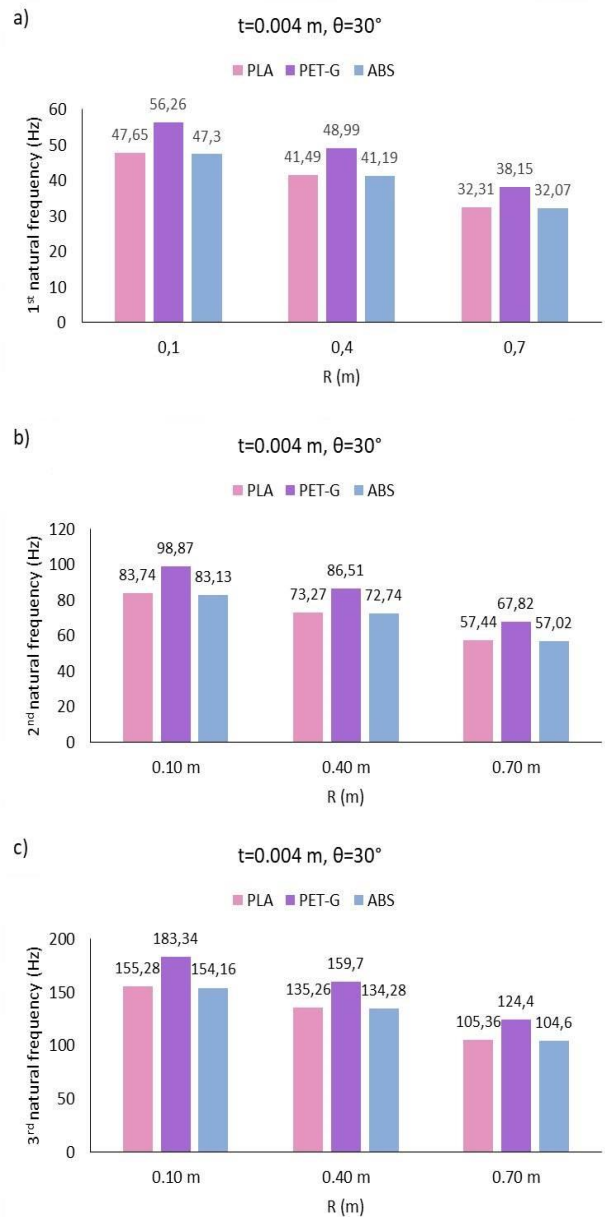
Figure 3 shows the effect of opening angle variation on the natural frequencies of 3D-printed curved beams. As seen in Figure 3, as the opening angle increases, the rigidity of the curved beams decreases, leading to a reduction in the first, second, and third natural frequencies.



**Figure 3.** The effect of opening angle variation on the natural frequencies of 3D-printed curved beams: a) 1st frequency b) 2nd frequency c) 3rd frequency

Additionally, the natural frequency values are ranked from highest to lowest for PET-G, PLA, and ABS materials, respectively. It is observed that the natural frequency values of curved beams made of PLA and ABS materials are quite close to each other. This can be interpreted as the fact that the natural frequencies of materials with very similar mechanical properties are close to each other, as can be seen from the values given in Table 3. The variation of natural frequencies of 3D-printed curved beams with respect to radius length has been investigated. As seen in Figure 4, it is observed that as the radius length increases, the natural frequencies of the beams decrease. The natural frequencies in Figure 4 are ranked from highest to lowest for PET-G, PLA, and ABS materials. From the literature efforts (Bolat and Ergene 2023; Yao et al., 2019), it is seen that PLA is advantageous for the tensile properties or ABS has lower density but

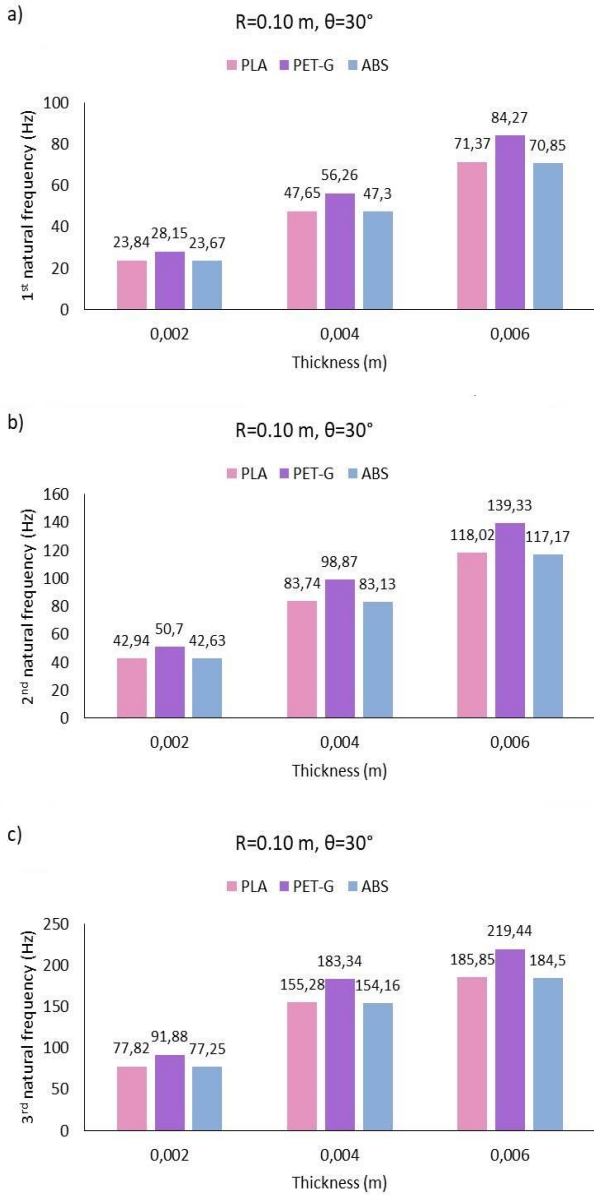
when the usage purpose of the printed samples changes, other alternative filament materials can be selected as happened in this study.



**Figure 4.** The effect of radius variation on the natural frequencies of 3D-printed curved beams: a) 1st frequency b) 2nd frequency c) 3rd frequency

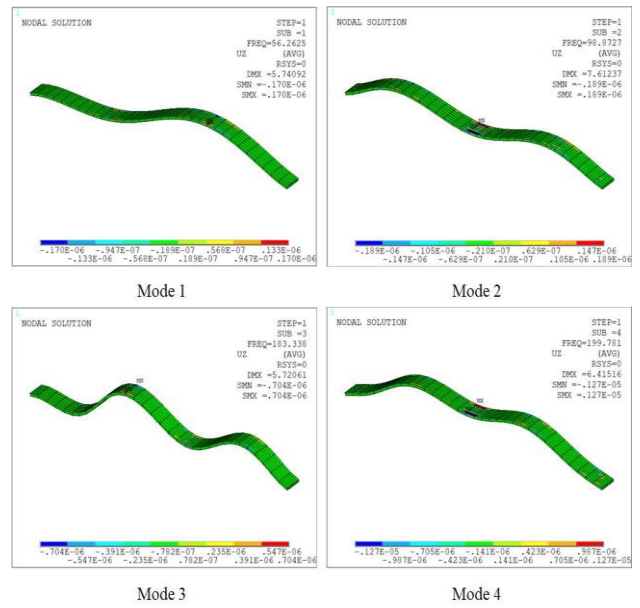
The effect of thickness variation on the first, second, and third natural frequencies of 3D printed curved beams is examined in Figure 5. Upon examining Figure 5, it can be observed that as the thickness of the curved beam increases, the structure's rigidity increases, resulting in a rise in natural frequencies. The highest natural frequencies are obtained from the curved beam made of PET-G material, while the lowest natural frequencies are obtained from the curved beam made of ABS material. This case can be explained by the warpage risk of the ABS materials (Ramian et al., 2021). Another point is that, as can be seen from Figure 3 to Figure 5, curved beams made

of PLA and ABS materials have similar natural frequency values. The mode shapes of a few curved beams with various geometric properties and materials are presented as examples in Figures 6, 7, and 8 to visualize the vibration modes.

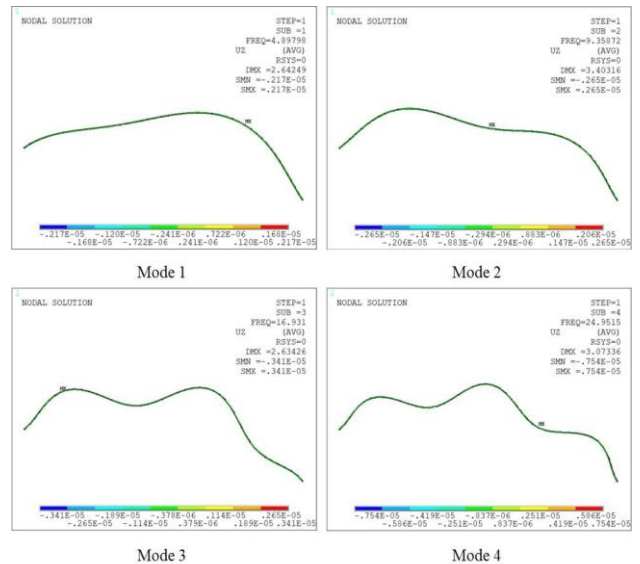


**Figure 5.** The effect of thickness variation on the natural frequencies of 3D-printed curved beams: a) 1st frequency b) 2nd frequency c) 3rd frequency

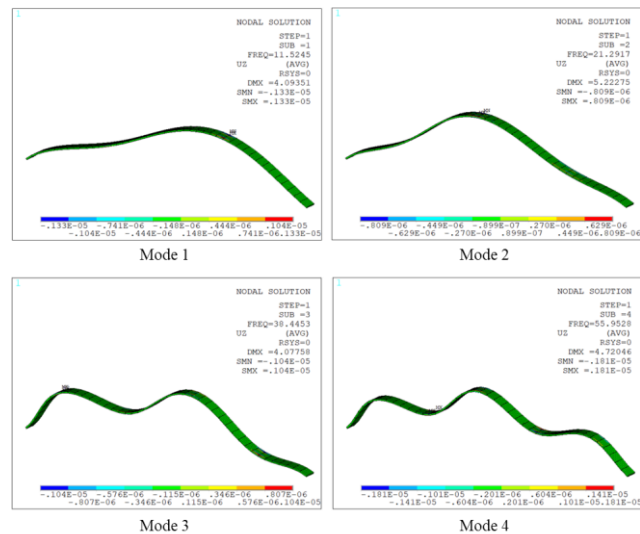
The mode shapes and natural frequencies of the curved beam consisting of PET-G material with geometric properties of  $R=0.1\text{ m}$ ,  $\theta=30^\circ$ , and  $t=0.004\text{ m}$  are shown in Figure 6. Similarly, Figure 7 presents the mode shapes and natural frequencies of the curved beam made of ABS material with geometric properties  $R=0.7\text{ m}$ ,  $\theta=90^\circ$ , and  $t=0.006\text{ m}$ . Likewise, the mode shapes and their corresponding frequencies of the curved beam made of PLA material with geometric properties  $R=0.1\text{ m}$ ,  $\theta=60^\circ$ , and  $t=0.004\text{ m}$  are shown in Figure 8.



**Figure 6.** Mode shapes with natural frequencies for PET-G beam ( $R=0.1\text{ m}$ ,  $\theta=30^\circ$  and  $t=0.004\text{ m}$ )



**Figure 7.** Mode shapes with natural frequencies for ABS beam ( $R=0.7\text{ m}$ ,  $\theta=90^\circ$  and  $t=0.006\text{ m}$ )



**Figure 8.** Mode shapes with natural frequencies for PLA beam ( $R=0.1\text{ m}$ ,  $\theta=60^\circ$  and  $t=0.004\text{ m}$ )

#### 4. Conclusions

In this study, the free vibration analysis of 3D-printed curved beams with clamped-clamped boundary conditions was numerically investigated. The effects of varying the opening angle, curvature radius, and thickness of curved beams made of PET-G, ABS, and PLA materials on the natural frequencies of the structure were examined. The accuracy of the presented method was validated by comparing the data obtained from previous studies. The most important findings from the numerical analyses can be summarized as follows:

- The natural frequencies increase for 3D-printed curved beams with smaller opening angles.
- As the radius of 3D-printed curved beams increase, the natural frequencies decrease.
- The highest natural frequencies are observed in curved beams made of PET-G material, while the lowest natural frequencies are observed in curved beams made of ABS material.
- The natural frequencies of curved beams made of ABS and PLA materials are very close to each other.

In conclusion, the selection of material and geometric parameters for 3D-printed curved rods is of great importance, depending on their intended application. By choosing the appropriate material and geometric parameters, the natural frequencies can be kept away from the operating frequency, thus avoiding situations such as resonance, which can cause damage to structures.

#### Declaration of Ethical Standards

The authors declare that they comply with all ethical standards.

#### Credit Authorship Contribution Statement

Author 1: Conceptualization, investigation, data curation, software, validation, writing – review, methodology, and editing and supervision.

Author 2: Conceptualization, investigation, resources, methodology, writing – review and editing

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data Availability

Datasets are available on request. The raw data supporting the conclusions of this article will be made available by the authors, without undue reservation

#### 5. References

Bolat, Ç., Ergene, B. and Ispartalı, H., 2023. A comparative analysis of the effect of post production treatments and layer thickness on tensile and impact properties of additively manufactured polymers. *International Polymer Processing*, **38**, 244-256. <https://doi.org/10.1515/ipp-2022-4267>

- Bolat, Ç., and Ergene, B., 2023. An Experimental Effort on Impact Properties of Polylactic Acid Samples Manufactured by Additive Manufacturing. *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, **11**, 998-1013. <https://doi.org/10.29130/dubited.1075259>
- Boron, P., Chelmecki, J., Dulinska, J.M., Jurkowska, N., Ratajewicz, B., Stecz, P. and Tatar, T. 2023. On the Possibility of Using 3D Printed Polymer Models for Modal Tests on Shaking Tables: Linking Material Properties Investigations, Field Experiments, Shaking Table Tests, and FEM Modeling. *Materials*, **16**, 1471. <https://doi.org/10.3390/ma16041471>
- Cao, H., Bao, W., Bai, C., Yan, Q., Wang, B., Yang, Y. and Fan, H., 2023. Manufacturing and mechanical testing of curved sandwich beams with zero-Poisson's ratio honeycomb cores. *Polymer Composites*, **44**, 8849-8856. <https://doi.org/10.1002/pc.27742>
- Cuan-Urquizo, E., Martínez-Magallanes, M., Crespo-Sánchez, S.E., Gómez-Espinosa, A., Olvera-Silva, O. and Roman-Flores, A., 2019. Additive manufacturing and mechanical properties of lattice-curved structures. *Rapid Prototyping Journal*, **25**, 895-903. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2018-0286>
- De Agostinis, M., Olmi, G. and Arcidiacono, G., 2021. Mechanical characterization of parts fabricated by additive manufacturing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **235**, 1701-1702. <https://doi.org/10.1177/0954406220948759>
- Depboylu, F.N., Poyraz, Ö., Yasa, E. and Korkusuz, F., 2023. Lazer-Toz Yatağında Füzyon ile Üretilen Ti6Al4V Gyroid Yapıların Basma Dayanımlarının Nümerik Modellenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**, 270-283. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1171673>
- Erdoğan, H., Sayruğaç, A., and Yalçın, B., 2023. Tarımsal İlaçlamada X tipi Katlanabilen ve Geleneksel Kanatlarda Oluşan Gerilme-Gerinimin Tahmini ve Taguchi Analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**, 797-810. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1264988>
- Ergene, B., Atlıhan, G. and Pinar, A.M., 2023. Experimental and finite element analyses on the vibration behavior of 3D-printed PET-G tapered beams with fused filament fabrication. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, **19**, 634-651. <https://doi.org/10.1108/MMMS-11-2022-0265>
- Ergene, B., and Bolat, Ç., 2023. Simulation of fused deposition modeling of glass fiber reinforced ABS impact samples: The Effect of fiber ratio, infill rate, and infill pattern on warpage and residual stresses. *Hittite Journal of Science and Engineering*, **10**, 21-3. <https://doi.org/10.17350/HJSE19030000287>



- Gebhard, L., Mata-Falcón, J., Anton, A., Dillenburger, B. and Kaufmann, W., 2021. Structural behaviour of 3D printed concrete beams with various reinforcement strategies. *Engineering Structures*, **240**, 112380. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2021.112380>
- Grammatikopoulos, A., Banks, J. and Temarel, P., 2020. Prediction of the vibratory properties of ship models with realistic structural configurations produced using additive manufacturing. *Marine Structures*, **73**, 102801. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2020.102801>
- Guerra Silva, R., Torres, M.J., Zahr Viñuela, J. and Zamora, Z.G., 2021. Manufacturing and characterization of 3D miniature polymer lattice structures using fused filament fabrication. *Polymers*, **13**, 635. <https://doi.org/10.3390/polym13040635>
- Günyar, A., Öztürk, H. and Sabuncu, M., 2012. Tabakalı Eğri Çubukların Dinamik Kararlılık Analizi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **14**, 43-55.
- Hajianmaleki, M. and Qatu, M.S., 2012. Static and vibration analyses of thick, generally laminated deep curved beams with different boundary conditions. *Composites Part B: Engineering*, **43**, 1767-1775. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.019>
- Hsueh, M.H., Lai, C.J., Wang, S.H., Zeng, Y.S., Hsieh, C.H., Pan, C.Y. and Huang, W.C. 2021. Effect of printing parameters on the thermal and mechanical properties of 3d-printed pla and petg, using fused deposition modeling. *Polymers*, **13**, 1758. <https://doi.org/10.3390/polym13111758>
- Kannan, S., Manapaya, A. and Selvaraj, R., 2023. Frequency and deflection responses of 3D-printed carbon fiber reinforced polylactic acid composites: Theoretical and experimental verification. *Polymer Composites*, **44**, 4095-4108. <https://doi.org/10.1002/pc.27382>
- Layani, M., X. Wang, and Magdassi, S., 2018. Novel materials for 3D printing by photopolymerization. *Advanced Materials*, **30**, 1706344. <https://doi.org/10.1002/adma.201706344>
- Ma, Q., Rejab, M., Kumar, A.K., Fu, H., Kumar, N.M. and J. Tang, J., 2021. Effect of infill pattern, density and material type of 3D printed cubic structure under quasi-static loading. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **235**, 4254-4272. <https://doi.org/10.1177/0954406220971667>
- Ma, Q., Cheng, H., Jang, K.I., Luan, H., Hwang, K.C., Rogers, J.A., Huang, Y. and Zhang, Y., 2016. A nonlinear mechanics model of bio-inspired hierarchical lattice materials consisting of horseshoe microstructures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **90**, 179-202. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2016.02.012>
- Maidin, S., Ting, K. and Sim, Y., 2022. Investigation of mechanical properties of recycled ABS printed with open source FDM printer integrated with ultrasound vibration. *International Journal of Integrated Engineering*, **14**, 57-63
- Malekzadeh, P. and Setoodeh, A., 2009. DQM in-plane free vibration of laminated moderately thick circular deep arches. *Advances in Engineering Software*, **40**, 798-803. <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2009.01.011>
- Mao, H., G. Yu, W. Liu, and Xu, T., 2020. Out-of-Plane free vibration and forced harmonic response of a curved beam. *Shock and Vibration*, **2020**, 8891585. <https://doi.org/10.1155/2020/8891585>
- Merkt, S., Hinke, C., Bültmann, J., Brandt, M. and Xie, Y., 2015. Mechanical response of TiAl6V4 lattice structures manufactured by selective laser melting in quasistatic and dynamic compression tests. *Journal of Laser Applications*, **27**. <https://doi.org/10.2351/1.4898835>
- Mishra, D. and Das, A.K., 2021. Linear model analysis of fused deposition modeling process parameters for obtaining the maximum tensile strength in acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and carbon fiber polylactic acid (PLA) materials. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, **17**, 915-930. <https://doi.org/10.1108/MMMS-09-2020-0239>
- Najafi, M., Ahmadi, H. and Liaghat, G., 2022. Investigation on the flexural properties of sandwich beams with auxetic core. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, **44**, 61. <https://doi.org/10.1007/s40430-022-03368-3>
- Özyiğit, H.A., M. Yetmez, and Uzun, U. 2017. Out-of-plane vibration of curved uniform and tapered beams with additional mass. *Mathematical Problems in Engineering*, **2017**, 8178703. <https://doi.org/10.1155/2017/8178703>
- Parpala, R.C., Popescu, D. and Pupaza, C., 2021. Infill parameters influence over the natural frequencies of ABS specimens obtained by extrusion-based 3D printing. *Rapid Prototyping Journal*, **27**, 1273-1285. <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2020-0110>
- Ramian, J., Ramian, J. and Dziob, D., 2021. Thermal deformations of thermoplast during 3D printing: warping in the case of ABS. *Materials*, **14**, 7070. <https://doi.org/10.3390/ma14227070>
- Russo, A., Sellitto, A., Saputo, S., Acanfora, V. and Riccio, A., 2019. A numerical-analytical approach for the preliminary design of thin-walled cylindrical shell structures with elliptical cut-outs. *Aerospace*, **6**, 52. <https://doi.org/10.3390/aerospace6050052>
- Stano, G. and Percoco, G., 2021. Additive manufacturing aimed to soft robots fabrication: A review. *Extreme Mechanics Letters*, **42**, 101079.

<https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.101079>

Süsler, S. and Kazancı, Z., 2023. Delamination Strength Comparison of Additively Manufactured Composite Curved Beams Using Continuous Fibers. *Polymers*, **15**, 3928.

<https://doi.org/10.3390/polym15193928>

Taşkin, M. and Demir, Ö., 2023. Effect of porosity distribution on vibration and damping behavior of inhomogeneous curved sandwich beams with fractional derivative viscoelastic core. *Engineering Computations*. **40**, 538-563.

<https://doi.org/10.1108/EC-04-2022-0269>

Wang, Y., 2023. Finite element mesh refinement for in-plane and out-of-plane vibration of variable geometrical Timoshenko beams based on superconvergent vibration modes. *Engineering Computations*, 2023. **40**, 22-40.

<https://doi.org/10.1108/EC-01-2022-0015>

Yang, C., Tian, X., Liu, T., Cao, Y. and Li, D., 2017. 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: mechanism and performance. *Rapid Prototyping Journal*, **23**, 209-215.

<https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2015-0098>

Yao, T., Deng, Z., Zhang, K., and Li, S., 2019. A method to predict the ultimate tensile strength of 3D printing polylactic acid (PLA) materials with different printing orientations. *Composites Part B: Engineering*, **163**, 393-402.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.025>

Yılmaz, C., Ali, H.Q., and Yıldız, M., 2022. Application of Classical Lamination Theory to Fused Deposition Method 3-D Printed Plastics and Full Field Surface Strain Mapping. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **22**, 342-352.

<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1018774>

Zhang, X., P. Sun, Y. Zhang, F. Wang, Y. Tu, Y. Ma, and Zhang, C., 2024. Design and Optimization of 3D-Printed Variable Cross-Section I-Beams Reinforced with Continuous and Short Fibers. *Polymers*, **16**, 684.

<https://doi.org/10.3390/polym16050684>

## Uzun Dönem Yaşlandırmanın S2 Cam/Epoksi Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 18.07.2024

Kabul/Accepted: 28.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Effect of Long-Term Aging on Mechanical Properties of S2 Glass/Epoxy Composites

Ersan KIRAR<sup>1\*</sup> , Gökhan DEMİRCAN<sup>2</sup> , Murat KISA<sup>2</sup> , Mustafa ÖZEN<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Harran Üniversitesi, Şanlıurfa Teknik Bilimler MYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

<sup>2</sup>Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Kompozit malzemeler özgül mukavemetlerinin yüksek olması nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. S2 cam elyaf takviyeli kompozit malzemelerde özgül mukavemeti oldukça yüksek olan takviye malzemelerinden biridir. Ancak kompozit malzemelerin kullanıldıkları ortamlarda zaman içinde yaşlanma kaynaklı olarak dayanımlarında düşüşler gerçekleşmektedir. Yaşlanma kaynaklı kompozitlerin dayanım düşüşlerinin belirlenmesi emniyet açısından önem arz etmektedir. Literatürde de kompozit malzemeleri çeşitli yaşlanma işlemleri sonrası inceleyen çalışmalara rastlanmaktadır. Ancak S2 cam/epoksi kompozitlerin 36 ay yapay deniz suyunda yaşlandırılması sonrası inceleme yapan çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada S2 cam/epoksi kompozit malzemenin 36 ay yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılması sonrası hem deneysel (düzlem içi çekme, basma ve losipesqu kayma testleri) hem de sonlu elemanlar analiziyle inceleme yapılmıştır. 36 ay yaşlandırma işlemi sonucunda; maksimum gerilme değerleri açısından kayma testinde %17,77, basma testinde %19,19 ve çekme testinde ise %24,39 düşüş olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca testlerin sonlu elemanlar analizi sonuçlarıyla deneysel sonuçlar arasında maksimum hata oranı %6,97 olarak tesit edilmiş ve oldukça iyi bir uyum elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kompozit; Cam Elyaf; Yaşlandırma; Mekanik Özellikler; Sonlu Elemanlar Analizi

#### Abstract

Composite materials are frequently preferred due to their high specific strength. S2 Glass fiber is one of the reinforcement materials with very high specific strength in glass fiber reinforced composite materials. However, in the environments where composite materials are used, their strength decreases over time due to aging. Determining the strength decreases of composites due to aging is important for safety. In the literature, there are studies examining composite materials after various aging processes. However, no study has been found that examined S2 glass/epoxy composites after aging in artificial seawater for 36 months. In this study, S2 glass/epoxy composite material was examined both experimentally (in-plane tensile, compression and losipesque shear tests) and finite element analysis after aging in an artificial seawater environment for 36 months. As a result of the 36-month aging process; In terms of maximum stress values, it was determined that there was a decrease of 17.77% in the shear test, 19.19% in the compression test and 24.39% in the tensile test. In addition, the maximum error rate between the finite element analysis results of the tests and the experimental results was determined as 6.97% and a very good agreement was obtained.

**Keywords:** Composite; Glass Fiber; Aging; Mechanical Properties; Finite Element Analysis

#### 1. Giriş

Cam/epoksi takviyeli polimerik kompozit malzemeler genellikle askeri, spor malzemeleri, otomobil ve denizcilik uygulamalarında güçlü ve hafif malzemeler olarak kullanılırlar (Bhuyan et al. 2012, Demircan 2024; Jose'-Trujillo et al. 2019). Bununla birlikte, bu tür malzemelerle yapılan yapılar genellikle nem, aşındırıcı ortamlar, sıcaklık, kimyasal maddelere maruz kalma gibi zorlu ortamlarda çalışmak zorundadır. Bu tür malzemelerin hizmete alınmadan önce farklı çevresel parametrelere karşı hassasiyetleri araştırılmalıdır (Demircan et al. 2023-a, Bhuyan et al. 2012, Fulginiti et al. 2023, Guen-Ge\_roy et al. 2020). Ayrıca kompozit malzemeler deniz ortamı

koşullarına (Örneğin deniz suyu ve sıcaklık) maruz kaldığında mekanik özelliklerinde ciddi bir bozulma meydana gelebilir (Demircan et al. 2023-b). Bu bozulma genellikle kompozit malzemelerde fiber/matris ara yüzey bağlarının ayrılması, matris mikro çatlama ve delaminasyon gibi hasarlara neden olarak yapıların nihai hasarına neden olabilir (Jose'-Trujillo et al. 2019, Guven et al. 2024).

Literatür incelemesinde yaşlandırılan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin araştırılması üzerine birçok çalışmaya rastlanmıştır. Bhuyan ve ark. (2012), çalışmalarında sıcaklık ve nem ortamında yaşlandırılan S2 cam/epoksi kompozit malzemenin çekme, basma, eğme

ve kayma testlerini yapmışlardır. Çalışma sonucunda malzemenin yaşlandırılması kaynaklı dayanım düşüşleri tespit etmişlerdir. Wang ve ark. (2023), epoksi reçineyle üretilmiş kompozit malzemeleri hidrotermal ve tuzlu buhar ile yaşlandırarak yaşlandırmanın etkilerini incelemişlerdir. Balcıoğlu ve ark. (2021), çalışmalarında E cam/epoksi kompozit malzemeyi çeşitli kimyasalların bulunduğu ortamda yaşlandırmıştır. Çalışma sonucunda yaşlandırılan malzemeler eğme ve yorulma dayanımı açısından incelemiştir.

Ghabezi ve ark. (2022), çalışmalarında cam ve karbon epoksi kompozit malzemelerin yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılmasının nano indentasyon testi sonuçlarına etkisini incelemişlerdir. Wood ve ark. (1997), deniz suyu ortamında yaşlandırılan E cam/epoksi kompozit malzemenin çekme yükü altındaki hasar incelemesini yapmışlardır. Jose´-Trujillo ve ark. (2019), çeşitli takviye malzemeleri ve reçinelerden ürettikleri kompozit plakaları yapay deniz suyu ortamında yaşlandırmışlardır. Yaşlandırılan numunelere uygulanan çekme, basma, eğme ve kayma testleri sonucunda en fazla düşüşün epoksi ve polyester reçine kullanılan kompozit malzeme olduğunu tespit etmişlerdir. Guen-Geroy ve ark. (2020), çalışmalarında yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılan karbon fiber/epoksi kompozit malzemenin tabakalar arası ayrılma hasarını incelemişlerdir. Davies ve ark. (2001), karbon fiber/akrilik kompozit malzemenin yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılması sonucundaki dayanım incelemesini yapmışlardır. Çalışma sonucunda kompozitlerin yaşlandırmadan çok etkilenmediği sonucuna varmışlardır.

Li ve ark. (2019), yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılan karbon fiber/epoksi kompozit malzemenin mukavemet, elastisite modülü ve poisson oranı incelemesini yapmışlardır. Çalışma sonucunda malzemenin yaşlandırılması nedeniyle bu değerlerde düşüşler tespit etmişlerdir. Ghabezi ve ark. (2020), çalışmalarında yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılan E cam ve karbon/epoksi kompozit malzemelerin dayanım ve elastisite modülü incelemesini yapmışlardır. Çalışma sonucunda elastisite modülü parametresinde az bir düşüş ve dayanımda daha fazla düşüş tespit etmişlerdir.

Kırar ve ark. (2023)-a, 12 ay yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılan S2 cam/epoksi kompozit malzemenin kayma dayanımlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda kayma dayanımlarında düşüşler tespit etmişlerdir. Kırar ve ark. (2023)-b, çalışmalarında 120 gün yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılan S2 cam/epoksi kompozit malzemenin çekme ve basma testlerinin sonlu elemanlar modelleme çalışmasını yaparak test sonuçlarıyla

doğrulamışlardır. Shillings ve ark. (2017), karbon fiber/epoksi kompozit malzemeyi yapay deniz suyu ortamında yaşlandırmışlardır. Yaşlandırılan kompozit malzemenin darbe incelemesini hem deneysel hem de Ls dyna yazılımında sonlu elemanlar analizini yapmışlardır. Çalışma sonucunda yaşlandırma işleminin malzemenin darbe dayanımını oldukça etkilediği sonucuna varmışlardır.

Literatür araştırmasında S2 örgü cam elyaf/epoksi kompozit malzemenin yapay deniz suyu ortamında 36 ay yaşlandırılması üzerine çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle mevcut çalışmada S2 cam/epoksi kompozit malzemeler 36 ay yapay deniz suyu ortamında yaşlandırılmıştır. Yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan numunelerin düzlem içi çekme, basma ve losipesqu kayma testleri yapılmıştır. Testlerden alınan sonuçlara göre mekanik testlerin Ls Dyna yazılımında MAT 22 malzeme modeli kullanılarak sonlu elemanlar analizi uygulanmıştır. Çalışmada mekanik test sonuçlarıyla kompozit malzemenin yaşlandırma kaynaklı dayanım düşüşleri ve deformasyon incelemesi hem deneysel hem de sonlu elemanlar analiziyle yapılmıştır. Yapılan çalışmayla literatürde S2 cam/epoksi kompozit malzemelerin uzun süreli yapay deniz suyu ortamından etkilenmesi incelenerek literatüre katkı sağlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada kompozit malzeme üretimi için reçine olarak MGS LR 285 ve sertleştirici olarak da MGS LH 285 kullanılmıştır. Kompozit malzemenin takviye malzemesi olarak ise S2 cam örgü elyaf (Çizelge 1) kullanılmıştır.

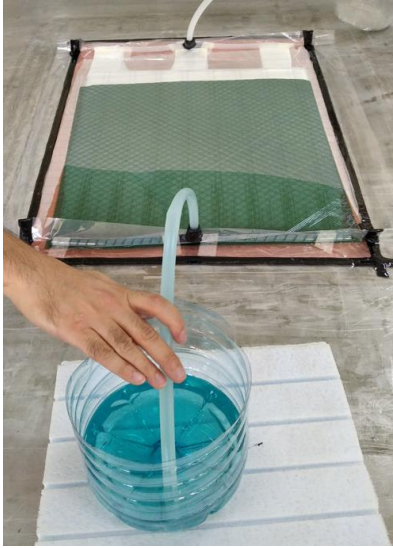
Çizelge 1. S2 cam örgü elyaf teknik özellikleri

S2 cam örgü elyaf	
Lif	S cam
Kumaş metrekare ağırlığı	190 g/m <sup>2</sup>

### 2.2. Metot

#### 2.2.1. Kompozit plakaların üretimi

Numunelerin kalınlıkları ASTM standartlarına uygun olacak şekilde 3,2 mm olarak belirlenmiştir. 3,2 mm kalınlığında plakalar için 20 kat elyaf tabakanın yeterli olacağı deneme üretiminden tespit edilmiştir. Belirlenen bilgilere göre elyaf tabaklar kesilmiştir. Kesilen elyaf takalar vakum reçine infüzyon tezgahında kullanılarak kompozit plakalar üretilmiştir (Şekil 1). Üretimde elyaf kütesinin %40'ı kadar sertleştirici ve %60'ı kadar ise reçine kullanılmıştır. Şekil 1'deki üretilen kompozit plaka 80 C°'de 15 saat kürlenmeye bırakılmıştır.



Şekil 1. Kompozit plakasının üretimi

### 2.2.2. Kompozit plakalardan numunelerin kesilmesi ve yaşlandırma işlemi

Üretilen kompozit plakalar Çizelge 2'de belirtilen ölçülerde CNC freze tezgahında kesilmiştir. Kesilen test numunelerinin çapakları alınarak temizlenmiştir.

Çizelge 2. Mekanik testlerin numune ölçüleri ve test standartları

Test adı	Numune ölçüleri (mm)	Test standartları
Çekme testi	250x25x3,2	ASTM D3039
Basma testi	140x13x3,2	ASTM D6641
İosipesqu kayma testi	76x20x3,2	ASTM D5379

Kesilen test numuneleri iki gruba (Yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan) ayrılmıştır. Gruplandırılan test numuneleri yapay deniz suyu ortamında yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Literatürde (Ghabezi et al. 2020) kullanılan kütlece %3,5 oranında kaya tuzu çeşme suyuna eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, grupların bulunduğu kaba eklenerek numuneler yaşlandırma işlemine bırakılmıştır.

### 2.2.3. Mekanik testler

#### 2.2.3.1. Çekme testi

Çekme test ASTM D3039 standardına göre yapılmıştır. Çekme testi için kesilen numunelere kulakçık yapııştırılmıştır. Hazırlanan test numuneleri 2 mm/dk sabit hızda hareket eden iki çene arasında ve uzama ölçümü için de video ekstansometre kullanılarak çekme testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).

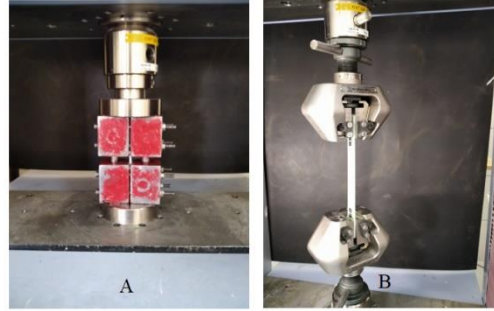
#### 2.2.3.2. Basma testi

Basma testi ASTM D6641 standardına göre yapılmıştır. Test numunesi standardın belirttiği özel aparatta

yapılmıştır. Test numunesi, özel aparata bağlanarak 1,3 mm/dk sabit basma testine maruz bırakılmıştır (Şekil 2).

#### 2.2.3.3. İosipesqu kayma testi

Kayma testi ASTM D5379 standardına göre özel aparatta yapılmıştır. Kayma testi, standardın belirttiği şekilde 2 mm/dk sabit hızda gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. A) Çekme testi B) Basma testi C) İosipesqu kayma testi

### 2.2.4. Mekanik testlerin sonlu elemanlar analizi

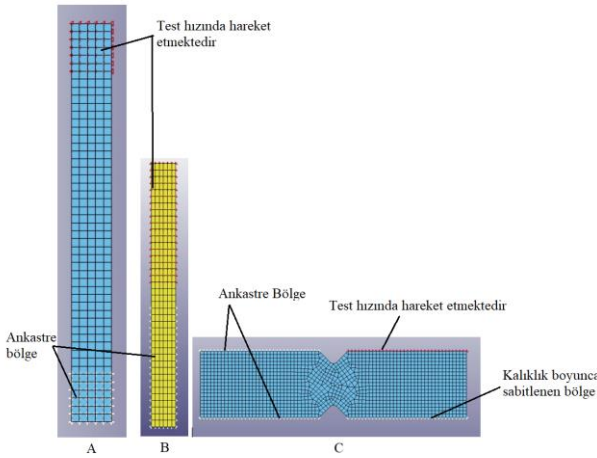
#### 2.2.4.1. Çekme, basma ve kayma testlerinin sonlu elemanlar modelleri

Test numunesi için öncelikle yüzey olarak mesh modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan mesh modele kompozit plaka tanımlamasıyla tabaka sayısı ve tabaka kalınlığı bilgileri girilmiştir. Sonrasında MAT 22 malzeme modeli verileri yazılıma girilmiştir. Malzeme modeli verilerinde, yaşlandırılmayan kompozit için literatürden (Kırar 2024) ve 36 ay yaşlandırılan içinde uygulanan test sonuçlarından elde edilen bilgiler kullanılmıştır.

Çekme testinde, test numunesi kulakçıklardan test cihazının çenelerine bağlanmaktadır. Tutucu çenelerden biri sabittir ve diğeri ise sabit test hızında hareket etmektedir. Analiz çalışmasında da sınır şartları olarak test şartlarının aynısı uygulanmıştır (Şekil 3).

Basma testinde, test numunesi aparat içinde iki vurucu arasında sıkıştırılmaktadır. Test esnasında aparatın alt tarafı sabit ve üst tarafı ise test hızında hareket etmektedir. Analiz çalışmasında da aynı test koşulları kullanılarak modelleme yapılmıştır (Şekil 3). Kayma testinde, test aparatı içinde test numunesinin sol tarafı

sabit ve sağ tarafı ise test hızında aşağı doğru hareket etmektedir. Sonlu elemanlar modellemesinde de bu test koşulları kullanılarak sınır şartları uygulanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. A) Çekme B) Basma C) Kayma testlerinin sonlu elemanlar modellemesi sınır şartları

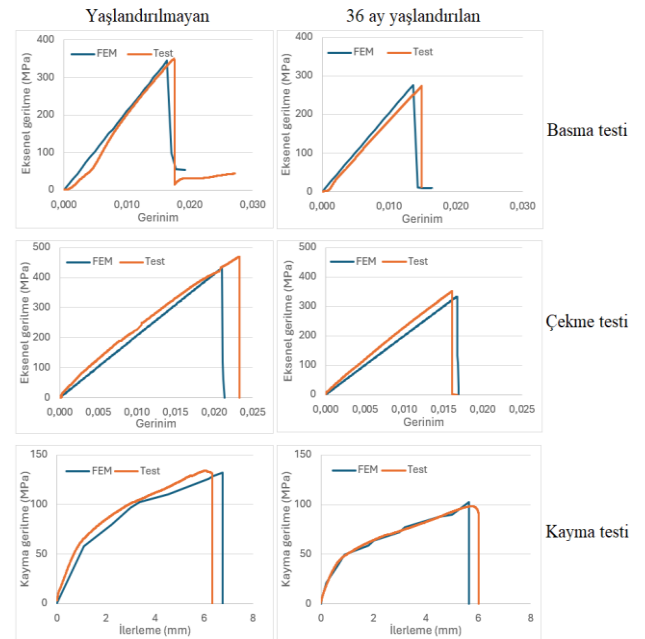
Tüm testlerin sonlu elemanlar modellenmesinde son aşamada analiz süresi tanımlanmıştır. İstenilen zaman aralıkları için ayarlamalar yapılarak modellemeler tamamlanmıştır. Ayrıca analiz çalışmasında meshten bağımsızlık içinde çalışma yapılarak en uygun meshle doğru sonuçlar elde edilmiştir.

### 3. Bulgular

Çalışmadan elde edilen verilerin sunumunda kolaylık olması açısından test ve sonlu elemanlar analizi sonuçları birlikte incelenmiştir (Çizelge 3). İncelemelerde çekme ve basma testlerinde maksimum eksenel gerilme-gerinim verileri kullanılmıştır. Kayma testinin incelemesinde ise maksimum kayma gerilmesi ve ilerleme verileri tercih edilmiştir. Çizelge 3'teki testlerin gerilme sonuçları incelendiğinde 36 ay yaşlandırma işlemi sonucunda; kayma testinde %17,77, basma testinde %19,19 ve çekme testinde ise %24,39 düşüş olduğu belirlenmiştir. Çizelge 3'teki testlerin gerinim sonuçları incelendiğinde 36 ay yaşlandırma işlemi sonucunda; basma testinde %17,71 ve çekme testinde ise %26,82 düşüş olduğu belirlenmiştir. Literatürde Li ve ark. (2019) ve Ghabezi ve ark. (2020) çalışmalarında da mevcut çalışmadaki gibi çekme ve basma test sonuçlarına yakın sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca kayma testinde 36 ay yaşlandırma işlemi sonucunda vurucu ilerleme verisinde %17,77 düşüş tespit edilmiştir. Elde edilen kayma dayanım düşüşleri, literatürde (Davies et al. 2001, Sawpan 2019) benzer sonuçların elde edilmesiyle desteklenmiştir. Ayrıca 36 ay sonucunda test numunelerindeki yaşlandırma kaynaklı bozunmalardan (Fiber-matris arayüzey ayrılması vb.) kaynaklı olarak gerilme ve gerinim parametrelerindeki düşüşlerin normal olduğu belirlenmiştir.

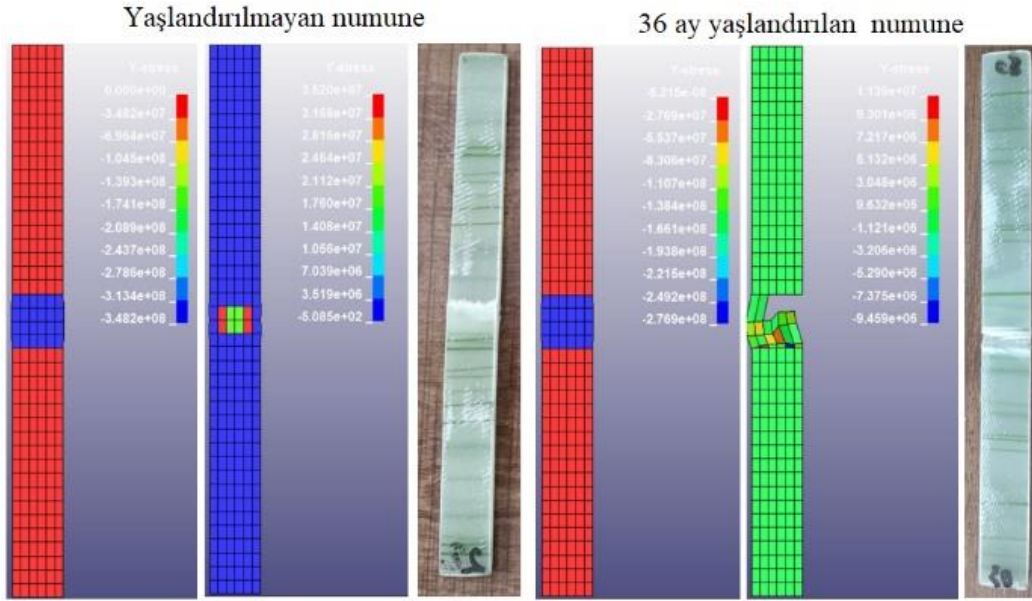
Çizelge 3. Test ve sonlu elemanlar analizi sonuçları

Test ismi	Değerlendirme Kriteri	Test sonucu	FEM sonucu	Hata (%)
Kayma testi- 0 Gün	Maksimum kayma gerilme (MPa)	128,17	132,26	3,19
	İlerleme (mm)	6,331	6,772	6,97
Kayma testi- 36 Ay	Maksimum kayma gerilme (MPa)	105,40	102,22	3,02
	İlerleme (mm)	5,98	5,656	5,42
Basma testi- 0 Gün	Maksimum eksenel gerilme (MPa)	360,15	344,74	4,28
	Gerinim	0,0175	0,0164	6,29
Basma testi- 36 Ay	Maksimum eksenel gerilme (MPa)	291,05	275,70	5,27
	Gerinim	0,0144	0,0136	5,56
Çekme testi- 0 Gün	Maksimum eksenel gerilme (MPa)	448,05	432,05	3,57
	Gerinim	0,022	0,0213	3,18
Çekme testi- 36 Ay	Maksimum eksenel gerilme (MPa)	338,78	333,36	1,60
	Gerinim	0,0161	0,0167	3,73

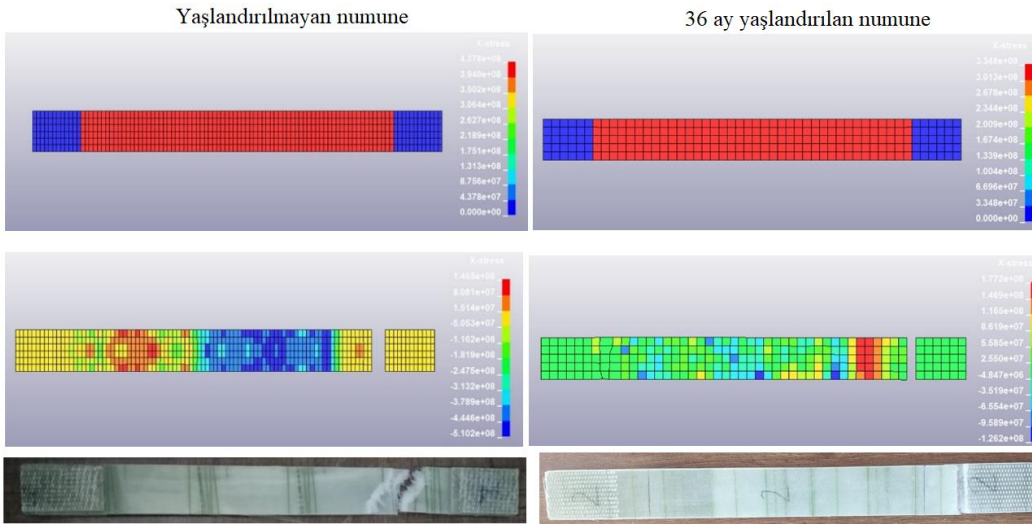


Şekil 4. Test ve analiz sonuç karşılaştırma grafikleri

Çizelge 3'deki test ve sonlu elemanlar analizi sonuçları karşılaştırıldığında kayma testinde en fazla %6,97 hata oranı belirlenmiştir. Basma testinin sonuçları ile testin sonlu elemanlar analizi sonuçları karşılaştırıldığında en fazla %6,29 hata oranı tespit edilmiştir. Çekme testinin sonuçlarıyla analiz sonuçlarının karşılaştırılmasında ise en fazla %3,73 hata oranı belirlenmiştir. Elde edilen düşük hata oranlarıyla sonlu elemanlar analizi çalışmalarının doğruluğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. Basma testi analiz ve test sonucu karşılaştırma

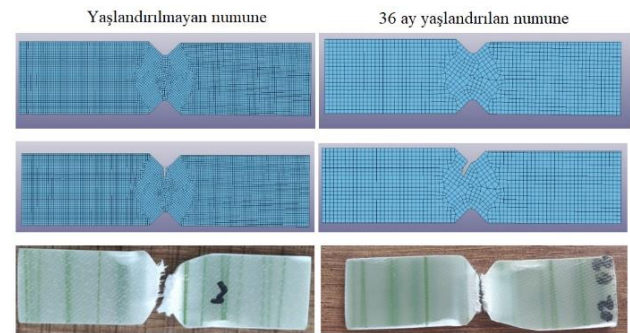


Şekil 6. Çekme testi analiz ve test sonucu karşılaştırma

Şekil 5’de yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan numunelerin basma testi ve sonlu elemanlar analizi hasar durumu karşılaştırması sunulmuştur. Yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan testlerin sonlu elemanlar analizi sonuçlarında ilk görsel maksimum gerilmeye ulaştığı hasar öncesi halini ifade etmektedir. İkinci görsel ise maksimum gerilme sonrası analizde numune hasarını sunmaktadır. Üçüncü görselde ise test sonucu hasar görmüş numune verilmiştir. Analiz ve test sonucundaki numune hasarının benzer olduğu belirlenmiştir. Ayrıca analiz ve test sonucunda da numunenin ortasına yakın yerden hasara uğradığı belirlenmiştir.

Şekil 6’da çekme testi ve testin sonlu elemanlar analizi aksenal gerilme-hasar durumu karşılaştırması verilmiştir. Yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan testlerin analizine ait ilk görsel maksimum gerilme durumunu ve ikinci görselde maksimum gerilme sonrası numune hasarını göstermektedir. Her iki grubunda analiz ve test

sonucunda çekme çenesine yakın yerden hasar oluştuğu yönünde sonuçlar elde edilmiştir. Analiz ve test sonuçları arasındaki hasar bölgesi ve şekli açısından her iki grupta da yeterince yakın sonuçlar tespit edilmiştir.



Şekil 7. Kayma testi analiz ve test sonucu karşılaştırma

Şekil 7’de her iki grubunda kayma testi ve sonlu elemanlar analizi hasar sonuçları verilmiştir. Her iki grubun analiz sonuçlarında ilk görsel maksimum kayma gerilmesinde numune durumunu ve ikinci görselde maksimum kayma

gerilmesi sonrası numune hasarının başlangıç noktasını sunmaktadır. Her iki grubun test ve analiz sonuçlarında olması gerektiği gibi çentikli bölgeden hasar oluşması ve ilerlemesi durumu elde edilmiştir. Ancak analiz çalışmasında analiz süresini kısaltmak amaçlı tam numune kırılma durumuna kadar süre uzatılmamıştır.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada S2 cam/epoksi kompozit plakalar vakum reçine infüzyon yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen plakalardan çekme, basma ve kayma test numuneleri kesilmiştir. Kesilen numuneler yaşlandırılmayan ve 36 ay yaşlandırılan olarak iki gruba ayrılmıştır. 36 ay yaşlandırılan numune grubu yapay deniz suyu ortamına bırakılmıştır. Yaşlandırılan ve yaşlandırılmayan numunelerin sırayla mekanik testleri yapılmıştır. Elde edilen verilere göre testlerin sonlu elemanlar analizi yapılmıştır. Çalışma sonuçları ve tartışma verileri;

-Kompozit malzemede sıvı emilimi sebebiyle tersinir- tersinmez kimyasal ve/veya fiziksel değişiklikler olmakta (Örneğin matris-fiber ara yüzey bağlantısı zayıflaması) ve bu nedenle de kompozit malzemenin dayanımında düşüşler yaşandığını tespit etmişlerdir (Arhant et al. 2016). Ayrıca Li ve ark., (2019) kompozit malzemenin deniz suyu ortamında yaşlandırma işlemi, yaşlandırma süresinin artmasıyla malzeme dayanımında azalış hızının düştüğünü belirtmişlerdir. Malzemedeki bu durumun nedenin ise ileriki yaşlandırma sürelerinde şişen polimer zincirlerinin gevşemesi kaynaklı su emiliminin azalması olduğunu tespit etmişlerdir. Mevut çalışmadaki çekme ve basma testi numunelerinin 36 ay yaşlandırması sonucunda elde edilen dayanım düşüşlerinin literatüre uygun olduğu belirlenmiştir.

-36 ay yaşlandırılan kompozit malzemenin kayma dayanımı verilerinde literatüre (Davies et al. 2001, Sawpan 2019, Jose-Trujillo et al. 2019) yakın oranlarda düşüşler elde edilmiştir.

-36 ay yaşlandırma işlemi sonucunda en fazla dayanım düşüşleri çekme testinde elde edilmiştir. Çekme gerilmesinde %24,39 ve gerinimde %26,82 düşüş olduğu tespit edilmiştir.

- Yaşlandırılmayan numunenin sonlu elemanlar analiziyle test sonucu karşılaştırmasında en fazla %6,97 hata oranı tespit edilmiştir.

-36 ay yaşlandırılan numunenin sonlu elemanlar analiziyle test sonucu karşılaştırmasında en fazla %5,56 hata oranı tespit edilmiştir.

-Elde edilen düşük hata oranlarıyla test ve sonlu elemanlar analiz sonuçları arasında iyi bir uyum elde edilmiştir.

-Literatürde Kirar ve ark., (2024) ve Sridharan, (2017) çalışmalarında kompozit malzemenin mekanik testlerinin sonlu elemanlar analizi sonuçlarında mevcut çalışmadaki sonuçlara yakın hata oranlarında veriler elde etmiştir. Literatürdeki bilgilere göre çalışmadaki sonlu elemanlar analizi sonuçlarının doğruluğu teyit edilmiştir.

-Çekme, basma ve kayma testlerinin sonlu elemanlar analizi sonuçlarında deneysel olarak elde edilen hasar bölgesi ve şekline yakın hasar sonuçları belirlenmiştir.

#### Teşekkür

Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından (Proje No: 19353) desteklenmiştir. HÜBAP biriminin 19353 numaralı projesi kapsamındaki desteği için teşekkür ederiz.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışmanın hazırlanma sürecinde bilimsel ve etik ilkelere uyulduğu ve yararlanılan tüm çalışmaların kaynakçada belirtildiği beyan olunur.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Yazar 2: Metodoloji, Yazma – orijinal taslak

Yazar 3: Biçimsel analiz, Doğrulama

Yazar 4: Biçimsel analiz, Doğrulama

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

Arhant, M., Le Gac, P., Le Gall, M., Burtin, C., Briançon, C. and Davies, P., 2016. Effect of Sea Water and Humidity on the Tensile and Compressive Properties of Carbon-Polyamide 6 Laminates. *Composites: Part A*, **91**, 250–26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.012>

ASTM D3039, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.

ASTM D5379, Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method.

ASTM D6641, Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture.

Balcioglu, H.E., Sakin, R. and Gün, H., 2021. The Effect of Different Environmental Condition on Flexural Strength and Fatigue Behavior of E-Glass/Epoxy Composites. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, **45**:165–180.



- <https://doi.org/10.1007/s40997-020-00397-y>
- Bhuyan, M. K, Bhuyan, M.S., Rodríguez-De'vora, J.I. and Yanez, M., 2012. Delamination behavior of bidirectional S2 glass epoxy laminated composite due to combined moisture and temperature cyclic loading. *Journal of Composite Materials*, **47**(27) 3421–3432. <https://doi.org/10.1177/0021998312466120>
- Davies, P., Mazéas, F. and Casari, P., 2001. Sea Water Aging of Glass Reinforced Composites: Shear Behaviour and Damage Modelling. *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications, **35** (15), 1343-1372. <https://doi.org/10.1106/MNBC-81UB-NF5H-P3ML>
- Demircan, G. 2024. Structural integrity of glass fiber reinforced nanocomposites under hydrothermal aging for offshore structure applications. *Applied Ocean Research*, **146**, 103959. <https://doi.org/10.1016/j.apor.2024.103959>
- Demircan, G., Kisa, M., Ozen, M., Acikgoz, A., İşiker, Y., and Aytar, E., 2023-a. Nano-gelcoat application of glass fiber reinforced polymer composites for marine application: Structural, mechanical, and thermal analysis. *Marine Pollution Bulletin*, **194**, 115412. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115412>
- Demircan, G., Ozen, M., Kisa, M., Acikgoz, A. and İşiker, Y., 2023-b. The effect of nano-gelcoat on freeze-thaw resistance of glass fiber-reinforced polymer composite for marine applications. *Ocean Engineering*, **269**, 113589. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.113589>
- Fulginiti, F., Rezasefat, M., Xavier da Silva, A., Amico S. C., Giglio, M. and Manes, A., 2023. Experimental and numerical studies on the repeated low-velocity impact response and damage accumulation in woven S2-glass fibre/epoxy composites. *Advanced Composite Materials*, **32**:6, 916-941. <https://doi.org/10.1080/09243046.2023.2178272>
- Ghabezi, P. and Harrison, N.M., 2020. Mechanical Behavior and Long-Term Life Prediction of Carbon/Epoxy and Glass/Epoxy Composite Laminates under Artificial Seawater Environment. *Materials Letters*, **261**, 127091. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127091>
- Ghabezi, P. and Harrison, N.M., 2022. Indentation characterization of glass/epoxy and carbon/epoxy composite samples aged in artificial salt water at elevated temperature. *Polymer Testing*, **110**, 107588. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107588>
- Guen-Ge\_roy A.L., Davies, P., Le Gac P. and Habert B., 2020. Influence of Seawater Ageing on Fracture of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites for Ocean Engineering. *Oceans 2020*, **1**, 198–214. <https://doi.org/10.3390/oceans1040015>
- Guyen, C., Kisa, M., Demircan, G., Ozen, M., and Kirar, E., 2024. Effect of seawater aging on mechanical, buckling, structural, and thermal properties of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>-doped glass-epoxy nanocomposites. *Polymer Composites*, **45**(8), 7376-7390. <https://doi.org/10.1002/pc.28273>
- Jose'-Trujillo, E., Rubio-Gonza'lez, C. and Rodríguez-Gonza'lez, J., 2019. Seawater ageing effect on the mechanical properties of composites with different fiber and matrix types. *Journal of Composite Material*, **53**(23), 3229–3241. <https://doi.org/10.1177/0021998318811514>
- Kırar, E., 2024. Yaşlandırma İşlemine Tabi Tutulan Kompozit Plakaların Balistik Hasarının Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Modellenmesi ve İncelenmesi. Doktora tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 176.
- Kırar, E., Demircan, G., Kisa, M., Özen, M., 2023-a. Deniz Suyu Yaşlandırmasının Cam/Epoksi Kompozitlerdeki Kayma Dayanımına Etkisi. 4. Başkent International Conference on Multidisciplinary Studies. Türkiye/Ankara, 770-777.
- Kırar, E., Kisa, M., Özen, M. and Demircan, G., 2023-b. Yapay Deniz Suyu Ortamında Yaşlandırılan Kompozit Plakanın Düzlem içi Çekme ve Basma Davranışının Sonlu Elemanlar Metodu ile Nümerik Analizi. Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, **8**(1), 17-26. <https://doi.org/10.46578/humder.1148379>
- Kırar, E, Kisa, M., Ozen, M., Demircan, G. and Guven, C., 2024. Mechanical properties of glass/epoxy composites under artificial seawater environment: Numerical simulation and experimental validation. *Marine Structures*, **98**, 103679. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2024.103679>
- Li, H., Zhang, K., Fan, X., Cheng, H., Xu, G. and Suo, H., 2019. Effect of Seawater Ageing with Different Temperatures and Concentrations on Static/ Dynamic Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B*, **173**, 106910. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106910>
- Sawpan, M.A., 2019. Shear properties and durability of GFRP reinforcement bar aged in seawater. *Polymer Testing*, **75**, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.02.003>

Shillings, C., Javier, C., Leblanc, J., Tilton, C., Corvese, L. and Shukla, A., 2017. Experimental and Computational Investigation of Blast Response of Carbon-Epoxy Weathered Composite Materials. *Composites Part B*, **129**, 107-116.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.023>

Sridharan, S., 2017. Performance Evaluation of Two Progressive Damage Models for Composite Laminates under High Velocity Projectile Impact. Master of Science, North Carolina State University Mechanical Engineering, North Carolina, 163.

Wang, B., Ci, S., Zhou, M., Di, C., Yu J., Zhu, B. and Qiao, K., 2023. K. Effects of Hygrothermal and Salt Mist Ageing on the Properties of Epoxy Resins and Their Composites. *Polymers*, **15**, 725.

<https://doi.org/10.3390/polym15030725>

Wood, C.A. and Bradley, W.L., 1997. Determination of The Effect of Seawater on The Interfacial Strength of an Interlayer E-Glass/Graphite/Epoxy Composite by in Situ Observation of Transverse Cracking in an Environmental SEM. *Composites Science and Technology*, **57**, 1033-1043.

[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(96)00170-4)

## Titreşimli Denge Bordunun Geliştirilmesi ve Sporcuların Denge Kabiliyeti Üzerine Akut Etkilerinin Araştırılması

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 11.12.2023

Kabul/Accepted: 16.09.2024

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Development of Vibrating Balance Board and Investigation of its Acute Effects on Athletes' Balance Ability

İsmail BAYBURA<sup>1\*</sup>, Mehmet YILDIZ<sup>2</sup>, Uğur FİDAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fızyo Os Fizik Tedavi ve Egzersiz Danışma Merkezi, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>2</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Spor Bilimleri Fakültesi, Antrenörlük Eğitimi Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>3</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye



© Afyon Kocatepe Üniversitesi

© 2025 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

#### Öz

Bu çalışmada titreşimli denge egzersizlerinin akut olarak denge performansına etkilerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Araştırmada otuz amatör futbolcu, rastgele bir şekilde titreşim+denge grubu (T+DG), denge grubu (DG) ve kontrol grubu (KG) olmak üzere üç grup şeklinde sınıflandırılmıştır. T+DG bosu topuna sabitlenmiş vibrasyon motoruyla çalışırken; DG, titreşimsiz denge çalışmalarını gerçekleştirmiştir. KG ise herhangi bir çalışma yapmamıştır. Çalışmanın başında ve sonunda üç gruptan da statik ve dinamik denge ölçümleri yapılmıştır. Ön testlerde statik denge açısından gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilmemişken, son testlerde T+DG lehine olmak üzere KG'na göre anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir (F:4.199, p<0.02) (t:2.831, p<0.019). Zaman etkisine göre (F:9.716, p<0.01), gerek DG gerekse de T+DG'unda istatistiksel olarak bir yükselme gözlemlenmiştir (t:-3.117, p<0.003). Grup\*zaman etkileşimi açısından (F:4.156, p<0.021) T+DG'nun oransal olarak (T+DG %13.41, DG %4.64, KG %0.003) daha fazla gelişim kaydettiği belirlenmiştir. Dinamik denge ölçümlerinde ön testlerde anlamlı bir fark saptanmamışken, son testlerde ise T+DG lehine olmak üzere KG'na göre istatistiksel olarak bir yükselme belirlenmiştir (t:1.632, p<0.032). Zaman etkisine göre (F:4.096, p<0.04), gerek DG gerekse de T+DG'unda istatistiksel olarak bir yükseliş (t:-2.024, p<0.048) tespit edilmişken, grup\*zaman (F:1.128, p<0.031) etkileşimine göre, T+DG'unda oran olarak (T+DG %10.22, DG %4.66, KG %0.77) daha fazla gelişim gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, titreşimli denge çalışmalarının klasik olarak yapılan denge çalışmalarına kıyasla hem statik hem de dinamik denge becerisini akut olarak daha fazla geliştirdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, denge becerisini önem arz ettiği spor türleri ve egzersiz içeriklerinde akut gelişim amacıyla denge çalışmalarına titreşim uygulamasının da eklenmesi, ayrıca bu alanda daha fazla araştırma yapılması önerilmektedir.

#### Abstract

This study aimed to evaluate the acute effects of vibratory balance exercises on balance performance. In the study, thirty amateur football players were randomly classified into three groups: vibration + balance group (T + DG), balance group (DG) and control group (CG). While working with the vibration motor fixed to the T+DG bosu ball; DG carried out vibration-free balance studies. KG did not conduct any studies. The balance measurements were obtained from all participants at the beginning and end of the study. While no significant difference was detected between the groups in terms of static balance in the pre-tests, it was determined that there was a significant difference according to CG in favor of T+DG in the post-tests (F:4.199, p<0.02) (t:2.831, p<0.019). According to the time effect (F:9.716, p<0.01), a statistical advancement was observed in DG and T+DG (t:-3.117, p<0.003). According to the group\*time interaction (F:4.156, p<0.021), it was detected that T+DG improved proportionally (T+DG 13.41%, DG 4.64%, CG 0.003%). While no significant difference was detected in dynamic balance measurements in the pre-tests, a statistical advancement was determined in the post-tests compared to CG, in favor of T+DG (t:1.632, p<0.032). According to the time effect (F:4.096, p<0.04), a statistical advancement was determined in DG and T+DG (t:-2.024, p<0.048), while group\*time (F:1.128, p<0.031) According to the interaction, more improvement was observed in T+DG (T+DG 10.22%, DG 4.66%, CG 0.77%). As a result, it has been determined that vibratory balance exercises acutely improve both static and dynamic balance ability when compared to classical balance exercises. For this reason, it is recommended to add vibration application to balance exercises for the purpose of acute development in sports types and exercise contents where balance skills are important, and further research in this field is recommended.

**Anahtar Kelimeler:** Denge Bordu; Stabilité; Denge Egzersizi; Titreşim; Statik; Dinamik.

**Keywords:** Balance Board; Stability; Balance Exercise; Static; Dynamic; Vibration.

## 1. Giriş

Sportif başarı sporcuların sakatlanmadan en yüksek performansı göstererek rakiplerini yenmesi ve yarışma ya da müsabakayı kazanmasıdır (Bayraktar ve Kurtoğlu 2009). Hem Profesyonel hem de amatör spor branşlarına olan ilgi her geçen gün artmakta bu da sportif performans gelişimi öne çıkarmaktadır. Spor alanındaki uzmanlarda ise sportif performansın altında yatan nedenler ve faktörleri daha fazla anlamaya yönelik merak artmaya başlamıştır. Bunun sonucu olarak hem sporcular hem de çalıştırıcılar rekabet gücünü arttırmak için maksimal kapasiteyi arttırmayı hedeflemektedir. Sportif performansı etkileyen faktörlerin başında motorik özellikler, doğru antrenman metotları (şiddet, sıklık, tekrar vb.) beslenme, psiko-sosyal içerikler ve çeşitli dış etkenler gelmektedir (Powers ve Howley, 2011). Kuvvet, sürat ve dayanıklılık temel motorik özellikler olmakla birlikte kuvvet ve koordinasyon gibi faktörlerin beraber hareket etmesiyle sergilenen denge becerisi ise yardımcı motorik olarak sınıflandırılmakta ve sportif performansta önemli bir yer tutmaktadır (Koku 2015). Bundan dolayı son zamanlarda rutin antrenman programlarına ek olarak yapılan denge çalışmalarının sporcuların performanslarına olan etkisine yönelik merak her geçen gün artmaktadır. Denge becerisinin en önemli özelliği bazı branşlarda (okçuluk, atıcılık vb.) başarının temel unsuru iken, birçok branşta ise diğer motorik özelliklerin ve tekniğin daha verimli sergilenmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle, hareketin başlatılmasında ve durdurulmasında, yön değiştirmede, nesnelerin hareket ettirilmesinde, kavrama durumunda, tutuşlarda vücut pozisyon ve stabilizasyonunun korunmasında çok önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Literatürde denge becerisi gerek statik gerekse de dinamik bir pozisyonda iken vücudun uzaysal mekânsal pozisyonunun korunması olarak ifade edilmektedir (Altay 2001).

Denge becerisinin en önemli özelliği denge pozisyonunun korunması için diğer motorik içeriklerle beraber hareket etme becerisidir. Bu durumda dengedeki bir gelişim diğer motorik içeriklerde de gelişime yol açmaktadır (Erkmen vd. 2007). Denge esnasında kalıplaşmış mekanizmalar sıralı bir düzen içinde beraber hareket ederek kontrol sağlanmaktadır. Denge esnasında vestibular, okular, proprioseptif ve serebellum sistemden gelen veriler birleştirilerek anlamlı ve uyumlu hale getirilir. Verilerin alındığı kaynakların her biri farklı oran ve şekillerde katkı sağlamaktadır. Bir duyu organında meydana gelen bir problem denge kabiliyetinde sorunlara yol açar. Örneğin; kulaktaki bir enfeksiyon denge probleminin görülmesine yol açabilir (Kuo 1998). Sportif faaliyetler yoğun motorik ve bilişsel faaliyetlerin bir arada yapılmasından dolayı

somatosensör ve otolit sistemlerin verileri işleme becerisinde gelişime yol açmaktadır. Böylelikle de postüral kontrol yeteneklerin alınan verileri işleme hızında da gelişimi desteklemektedir. Bu gelişim yapılan spor branşının özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Özellikle uzun dönem yapılan spor etkinliklerin duyu organlarındaki adaptasyonu arttırdığını gösteren birçok kanıt bulunmaktadır (Perrin vd. 2002). Vuillerme (2001) tecrübeli sporcuların spor branşlarının gereklilikleriyle ilişkili özel sensör bilgileri kullandıklarını bildirmiştir. Denge becerisinin arttırılması için önerilen çalışmaların başında stabil olmayan zemin üzerinde yapılan egzersizler, çeşitli denge geliştirici cihazlarla (stabilite pedleri, pilates topları, Bosu topu, denge tahtası vb.) yapılan çalışmalar ve propriyoseptif kabiliyeti geliştirici cihazlarla (ProKin Sistem) yapılan egzersizler gelmektedir (Lephart 1997).

Vibrasyon (titreşim) uygulamaları son yıllarda gerek sportif performans gelişimi gerekse de rehabilitasyon alanında popüler olmaya başlamıştır. Kemik dokuların temelini oluşturan minerallerin yoğunluğunun arttırılmasında, iskelet sisteminde öneme sahip olan kırık dokuların yaralanmasının önlenmesinde ve dokuların beslenmesini arttırmak amacıyla kullanılan yöntemlerden bir tanesi de tüm vücut titreşim uygulamasıdır. Bu uygulama yöntemlerinden farklı olarak vücudun denge alanı içinde kalmasını sağlayarak denge becerisinin sağlıklı şekilde ortaya çıkartılması ve denge performansının geliştirilmesi için kullanılmaktadır. Denge becerisinin daha verimli şekilde ortaya çıkartılmasıyla beraber düşme korkusunun azaltılması sağlanmaktadır. Bunlar gibi farklı teknikler kullanılarak tüm vücut titreşim uygulamasının tedavi edici etkilerinden faydalanılmaktadır (Lau vd. 2011; Rabert vd. 2012). Ayrıca vibrasyon kaslar arasında bir zincirleme etki oluşturarak istemsiz kasılmaların ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Demirel, 2009). Bu istemsiz kasılmalar zinciri, tendonların uyarılmasını tetikleyerek derin kas gruplarının kasılmasına neden olmaktadır. Derin kas gruplarının bu şekilde antrene edilmesi kas kuvvetinde artışa yol açmaktadır. Kas dokusu ve tendonlar, gerilen yay şeklinde betimlenen bir yapıya sahiptir. Bu yapıda gerilmiş bir yaya benzer biçimde titreşim enerjisi ile kas ve tendonlarda depolanan mekanik enerji aynı mekanizma ile oluşmaktadır. Bu mekanizma yoluyla duyu reseptörleri tarafından ortaya çıkan tonik vibrasyon refleksi (istemsiz kas kasılmaları) tetiklenir ve kasılma gerçekleşir. Aynı zamanda, motor ünitelerin aktifleşmesi için gerekli olan eşik değerinde bir düşüş meydana gelir. Vücudun kendi ağırlığının kullanıldığı egzersizlerde herhangi bir vücut bölümü üzerinde uygulanan bu mekanizma, nöromusküler

aktivasyonu gerçekleştirerek kas gücünde artışa neden olur (Santos-Filho 2012). Son yıllarda yapılan araştırmalarda, vücuda titreşim uygulamanın propriyoseptif sistemi uyararak sportif performansta gelişme sağlayabileceği gösterilmiştir (İşler 2007; Baumbach 2013; Chang 2021). Örneğin, Baumbach (2013) tarafından yapılan çalışmada, 5 Hz. frekans aralığıyla tüm vücuda uygulanan titreşim uygulamasının, ayak bileğinin stabilite kabiliyetini artırabileceği sonucuna varılmıştır. Kronik ayak bileği yaralanmaları olan bireylerin de dahil edildiği başka bir çalışmada, seçilen denge egzersizleri ile tüm vücut titreşim uygulamasının etkilerini karşılaştırarak titreşimin propriyosepsiyon üzerinde olumlu etkilere sahip olduğu gösterilmiştir fakat tam etkilerin anlaşılabilmesi için farklı metotlarla yapılan çalışmaların yapılması önerilmiştir (Chang 2021).

Titreşimle ilgili çalışmaların bir kısmı, tüm vücuda yapılan titreşim uygulamasının denge performansı üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılmaktadır. Lam (2012) tarafından yapılan meta-analiz çalışmasında tüm vücut titreşim uygulamasını içeren 15 çalışma incelenmiştir. Yapılan incelemenin sonucunda tüm vücut titreşim uygulamasının denge performansının artırılması yönünde olumlu etki gösterebileceği düşünülmüştür. 2001 yılında Nashner tarafından yapılan çalışmada denge performansının başarılı bir şekilde ortaya çıkartılabilmesinin temelinde alt, üst ekstremit ve gövde kasları arasında uyum içinde gerçekleşen motor reaksiyonların bulunduğu düşünülmüştür. Kas içiği ve golgi tendon organından gelen verilerin değerlendirilmesiyle motor reaksiyonlar birbirleri ile uyum içinde ortaya çıkmaktadır. Titreşim uygulamasının fizyolojik etkileri arasında hem merkezi sinir sistemi hem de spinal seviyede açığa çıkan motor refleksler üstünde etkisinin olduğu düşünülmüştür (Naito vd. 2002). Tüm vücuda uygulanan titreşimin oluşturulacağı nörofizyolojik cevabın, sinir sistemi, spinal refleksler ve kas kasılma mekanizması ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Stania vd. 2016). Gerek denge fizyolojisi gerekse de titreşim uygulama mekanizmasının fizyolojisi incelendiğinde birçok ortak özelliğe sahip oldukları fark edilmektedir. Bununla beraber bizim araştırmamıza göre denge tahtalarıyla denge çalışması gerçekleştirilirken aynı anda vibrasyon verilmesinin denge becerisinin ortaya çıkartılması üstündeki etkilerini inceleyen çalışmalara henüz rastlanmamıştır. Her iki mekanizmanın benzer fizyolojik özelliklerinden dolayı bu iki uygulamanın eş zamanlı sergilenmesinin denge performansını daha fazla arttıracığı hipotez edilmiştir. Bu çalışmada denge egzersizi esnasında aynı anda titreşim verilmesi ile yapılan çalışmaların denge kabiliyeti üstündeki akut etkilerinin

araştırılması amaçlanmıştır.

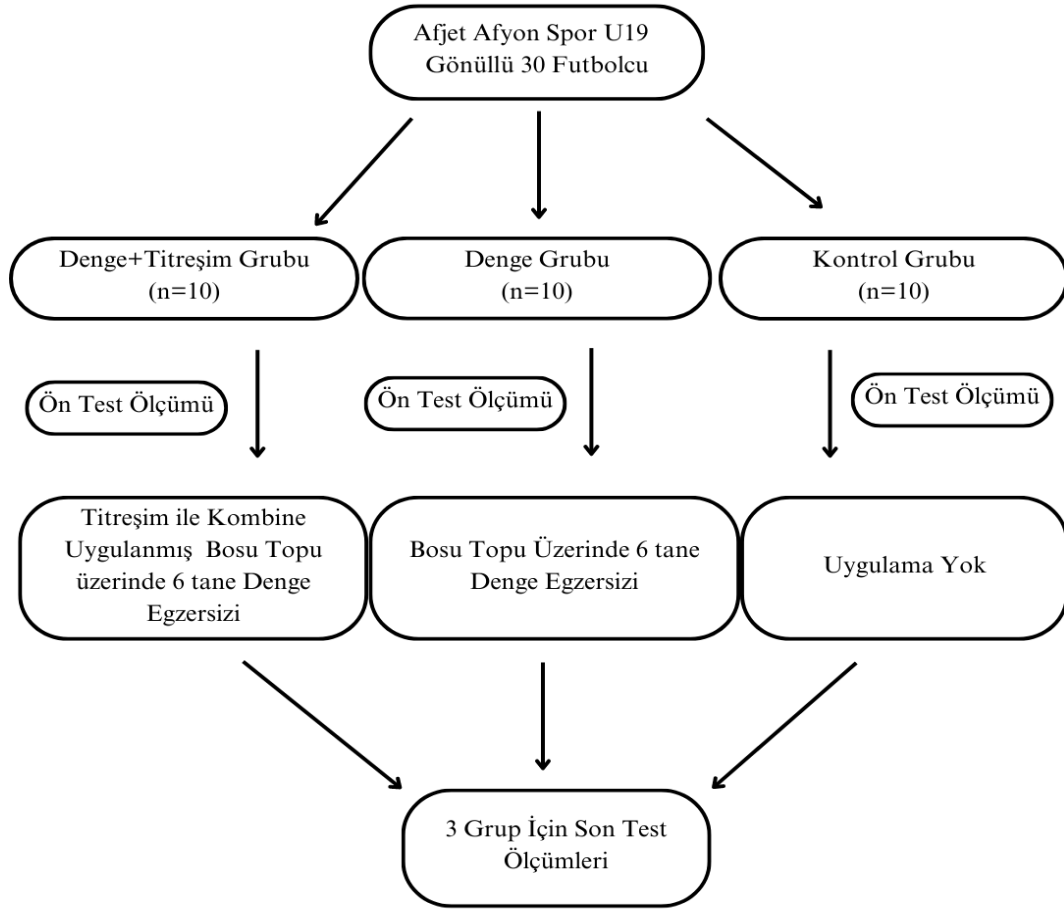
## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Katılımcılar**

HES ilaç Afyonspor Futbol kulübünün U19 yaş grubunda aktif olarak futbol oynayan otuz sporcu rastgele yöntemle seçilerek çalışmaya dahil edilmiştir. Çalışmaya dahil edilme kriteri olarak; minimum üç sene aktif futbol geçmişi olması, son 7 gün içinde herhangi bir ilaç kullanmamış olmak, haftada 5 gün, günde 2 saat antrenman yapmak, son 3 aydır herhangi bir iskelet sistemi sakatlığı geçirmemiş olmak, göz (oküler sistemin etkilenimini elimine etmek için) ve kulak (vestibüler sistemin etkilenimini elimine etmek için) hastalık hikayesi olmaması kriterleri alınmıştır. 09.02.2022-78953 Tarih ve Sayılı numarası ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Etik Kurulundan "Evrak Etik Kurul Olur Raporu" alınmıştır. Gönüllü onam formunu tüm katılımcılar imzalamıştır.

### **2.2 Deneysel Tasarım ve İşlem Yolu**

Titreşimli denge çalışmalarının denge becerisi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, otuz amatör futbolcu, rastgele bir şekilde T+DG (n=10), DG (n=10) ve KG (n=10) olacak şekilde üç gruba ayrılmıştır. Çalışma dizaynı ve uygulama yöntemi Şekil.1'de verilmiştir. Çalışmanın bir hafta öncesinde ve ölçümlerden hemen önce tüm katılımcılara mobil denge ölçüm cihazında familirizasyon çalışması yaptırılmıştır. Bu zamanda titreşim+denge grubu ile denge grubuna Bosu topu üzerinde de familirizasyon çalışması yaptırılmıştır. T+DG'na Bosu topunun üstüne yerleştirilen vibrasyon motoru aracılığıyla çalışma yaptırılırken, DG aynı denge çalışmalarını titreşim uygulaması olmadan Bosu topu üzerinde gerçekleştirmiştir. KG'na herhangi bir uygulama yapılmayıp sadece ön ve son testler olarak iki ölçüm alınmıştır. Çalışma toplam üç gün sürmüştür. Her gün sırasıyla bir gruba önce ön-test daha sonra protokollere uygun olan denge çalışması ve ardından son-test değerlerinin alındığı çalışmalar uygulanmıştır. İlk gün T+DG, ikinci gün DG ve üçüncü gün KG ölçüm ve uygulamalara tabi tutulmuştur. Grup içindeki katılımcılara ısınma faaliyetini olarak 5 dakika submaksimal koşu sonrasında 3 dakika dinamik germe egzersizi yaptırılmıştır. Tüm katılımcılardan sırayla statik ve dinamik denge ön-test değerleri alınıp, ardından uygulamalara geçilmiştir. Uygulamalardan hemen sonra son-test denge ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sırası gelene kadar katılımcılar arasında topla 5-2 dar alan oyunu oynatılmıştır. KG'na yönelik olarak ilk olarak ön-test, daha sonra son-test uygulaması yapıp; bu grup herhangi bir denge çalışması yapmamıştır.



Şekil 1. Çalışmanın akış şemasının görüntüsü

## 2.3 Ölçüm Araçları

### 2.3.1 Denge Performansı Puanlarının Ölçülmesi

Çalışmada denge değerlendirilmesinin objektif şekilde yapılabilmesi için Fitbalans (Sportek, Türkiye) cihazı kullanılmıştır. Literatürde Fitbalans denge ölçüm sisteminin geçerlilik ve güvenilirlik çalışması bulunmaktadır (Yıldız vd. 2022). Fitbalans denge ölçüm sistemi özel olarak geliştirilmiş denge tahtası ve bu denge tahtası için geliştirilmiş özel bir bilgisayar yazılımından oluşmaktadır. Denge ölçüm cihazının görseli Şekil.2'de gösterilmektedir.

Denge bordu bluetooth yardımıyla bilgisayar uygulamasıyla bağlantı kurmaktadır. Kurulan bağlantı sayesinde ölçüm esnasında anlık olarak uygulamaya veri aktarılmaktadır. Test gerçekleştirilirken katılımcı denge tahtası üzerinde bilgisayar programının istediği denge görevini en doğru şekilde gerçekleştirerek maksimum denge başarıyı göstermeyi hedeflemektedir. Sistem sayesinde hem statik hem de dinamik denge değerlendirmesi yapılabilmektedir. Statik denge değerlendirmesi için uygulamanın atadığı kırmızı kutucuk denge tahtasının merkezinde tutulmaya çalışılmaktadır. Dinamik dengenin değerlendirilmesinde uygulamanın

rastgele aralıklarla hareket ettiği sarı kutunun, sporcunun anlık dengesini belirten kırmızı kutuyla yakalanması sayesinde gerçekleştirilmektedir. Şekil.3'de Fitbalans denge cihazının uygulama ara yüzü gösterilmektedir. Katılımcının statik ve dinamik denge testleri tamamlandıktan sonra katılımcının ortaya koyduğu denge başarısına göre maksimum 100 minimum 0 olacak şekilde denge başarı puanı ataması yapılmaktadır.



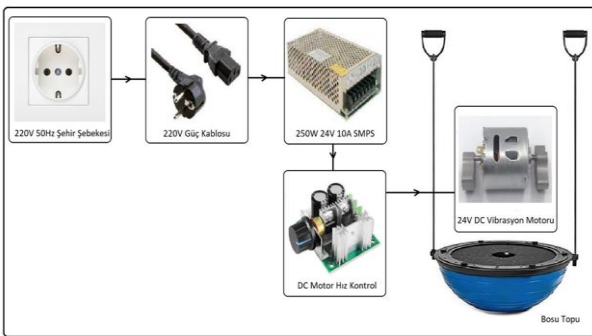
Şekil 2. Denge performansının belirlenmesi için kullanılan mobil denge ölçüm cihazının (fitbalans cihazı) görseli



Şekil 3. Denge performansının belirlenmesinde kullanılan mobil sistemin (Fitbalance) arayüzünün görseli

### 2.3.2 Vibrasyon Kontrollü Bosu Topu

Bosu topuna titreşim eklenmesi amacıyla, bir titreşim motoru entegre edilmiştir. Vibrasyon kontrollü Bosu topunun şematik gösterimi Şekil 4'te sunulmuştur. Bu sistem 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler elektrik akımının geldiği ve düzenlendiği beslenme ünitesi, motor kontrol devresi ve titreşimin oluşturulup iletilmesi için vibrasyon motorundan oluşmaktadır. Sistemin elektrik beslenmesi şehir şebekesinden alınan 220V ve 50 Hz. çalışma geriliminden oluşmaktadır. Anahtarlı güç kaynağı (SMPS), 250W çıkış gücü ve 24V çıkış gerilimine sahip olarak AC/DC dönüştürücü olarak kullanılmaktadır. Anahtarlamalı güç kaynağıyla, DC motor hız kontrol devresinin yardımıyla vibrasyon motorunun ihtiyaç duyduğu enerjiyi sağlanmaktadır. Şekil.4'de geliştirilen titreşim kontrollü bosu topunun blok şeması gösterilmektedir.



Şekil 4. Bosu Topuna yerleştirilen Vibrasyon uygulamasının Blok Şeması

Vibrasyon motorunun titreşimi eşit ve güvenli şekilde iletilmesi için Bosu topunun dış çapına uygun olarak tasarlanmıştır. Bosu topunun düz plastik aksamının çapına uygun olarak 60 cm çapında ahşap malzeme (MDF) seçilmiştir. Vibrasyon motoru sunta plakanın merkezine monte edildikten sonra dış çap uyumuna dikkat edilerek sunta platform Bosu topu üzerine monte edilmiştir. Sunta platformun kaygan yüzeye sahip olması sebebiyle

katılımcıların kaymaması için sunta platform, et kalınlığı 1 mm olan ve kum kalınlığı 0,6 mm olan kaydırmaz malzeme ile kaplanmıştır. Elektriksel izolasyonun sağlanabilmesi için yukarıda sayılan 3 temel ana bileşen 2 metre uzunluğundaki 2x0,75mm<sup>2</sup> izoleli kablo ile birbirinden ayrıştırılmıştır. Denge çalışması esnasında Bosu topuna uygulanan vibrasyon frekansı, DC motor hız kontrol devresindeki ayar potansiyometresi aracılığıyla kolaylıkla düzenlenebilmektedir. Bu potansiyometre sayesinde vibrasyon frekansı, 5Hz. ile 15Hz. arasında ayarlanabilir, bu da spesifik denge egzersizi sırasında istenilen frekansın seçilebilmesine olanak tanımaktadır.

### 2.4 Denge Egzersizleri

#### 2.4.1. Öne & Arkaya salınım (30 sn.)

Çalışma başlanmadan önce Bosu topunun sert zemini yukarı olacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcı Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar beklemesi istenmiştir. Katılımcı hazır olduktan sonra kronometre başlatılmıştır. Şekil. 5'te gösterildiği üzere katılımcı Bosu topunun arkadan (posterior) öne (anterior), önden arkaya olacak şekilde salınımı sürdürmüştür. Kronometre 30 saniyeye ulaşıldığında egzersiz tamamlanmıştır.



Şekil 5. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başlandı. Sporcu Bosu topu öne ve arkaya olacak şekilde salınım hareketiyle hareket ettirilerek egzersiz gerçekleştirildi.

#### 2.4.2. Yanlara salınım (30sn.)

Çalışma öncesi Bosu topunun sert zemini yukarı bakacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcının Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar beklemesi istenmiştir. Katılımcı hazır olduktan sonra kronometre başlatılmıştır. Şekil. 6'da gösterildiği üzere Katılımcı Bosu topunun sağdan sola ve bunu takip ederek soldan sağa olacak şekilde salınımı sürdürmüştür. Kronometre 30 saniyeye ulaştığında egzersiz tamamlanmıştır.



Şekil 6. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başladı. Sporcu Bosu topu sağa ve sola olacak şekilde salınım hareketiyle hareket ettirilerek egzersiz gerçekleştirildi.

#### 2.4.3. Her iki yöne dönerek salınım(30sn.)

Çalışma öncesi Bosu topunun sert zemini yukarı bakacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcının Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar beklemesi istenmiştir. Katılımcı hazır olduktan sonra kronometre başlatılmıştır. Şekil. 7'de gösterildiği üzere katılımcı Bosu topunu ilk olarak 15 saniye boyunca saat yönünde daire çizecek şekilde hareket ettirmiştir. İlk 15 saniye tamamlandıktan sonra katılımcıya düdük yardımıyla uyarın verilmiştir. Verilen uyarınla birlikte katılımcı, dairesel hareketi saat yönünün tersine olacak şekilde 15 saniye daha sürdürmüştür. Kronometre 30 saniyeye ulaştığında egzersiz tamamlanmıştır.



Şekil 7. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başladı. Sporcu Bosu topunu 15 saniye boyunca saat yönünde dairesel hareket ettirdi. 15 saniyenin sonunda verilen düdük sesiyle beraber salınım 15 saniye saat yönünün tersine olacak şekilde sürdürüldü. Toplamda 30 saniye hareket ettirilerek egzersiz gerçekleştirildi.

#### 2.4.4. Vücut ağırlığı ile squat (10 Tekrar)

Çalışma öncesi Bosu topunun sert zemini yukarı bakacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcı Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar beklemesi istenmiştir. Şekil. 8'de gösterildiği üzere katılımcı hazır olduktan sonra Bosu topunun nötral pozisyonu korunarak squat egzersizini yapması istenmiştir. Gerçekleştirilen her hareket 1 tekrar kabul edilmiştir. Toplamda 10 tekrar squat hareketi gerçekleştirildiğinde egzersiz sonlandırılmıştır.



Şekil 8. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başladı. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini koruyarak 10 adet squat hareketi yaptığında egzersiz tamamlandı.

#### 2.4.5. Parmak ucuna dokunma (10 Tekrar)

Çalışma öncesi Bosu topunun sert zemini yukarı bakacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcı Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar bekledi. Şekil. 9'da gösterildiği üzere katılımcı hazır olduktan sonra Bosu topunun nötral pozisyonu korunarak el parmak uçlarıyla ayak parmaklarına doğru eğilerek dokunması istendi. Parmak uçlarına dokunduktan sonra tekrar ayağa kalkan katılımcının hareketi 1 tekrar kabul edildi. Toplamda 10 tekrar hareket gerçekleştirildiğinde egzersiz sonlandırıldı.



Şekil 9. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başladı. Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini koruyarak 10 adet el parmaklarıyla ayak parmaklarına dokunup tekrar nötral pozisyona dönme hareketi yaptığında egzersiz tamamlandı.



#### 2.4.6. Medikal top ile squat (10 Tekrar)

Çalışma öncesi Bosu topunun sert zemini yukarı bakacak pozisyonda dengesi korunarak zemine yerleştirilmiştir. Katılımcının Bosu topunun üstüne çıkıp dengesini kurana kadar beklemesi istenmiştir. Katılımcı hazır olduktan sonra katılımcıya 4 kg ağırlığında sağlık topu verilmiştir. Şekil. 10'da gösterildiği üzere Bosu topunun nötral pozisyonu korunarak elindeki sağlık topuyla birlikte squat egzersizini gerçekleştirmesi istenmiştir. Gerçekleştirilen her squat egzersizi 1 tekrar kabul edilmiştir. Toplamda 10 squat egzersizi gerçekleştirildiğinde egzersiz sonlandırılmıştır.



**Şekil 10.** Sporcu Bosu topu üzerinde dengesini sağladıktan sonra teste başladı. Sporcuya Bosu topu üzerinde sağlık topu verilir. Sağlık topu ile dengesini koruyarak toplam 10 adet squat hareketi yaptığında egzersiz tamamlandı.

#### 2.5 Veri Analizi

Elde edilen verilerin istatistiksel analizleri SPSS 18.0 Paket programı ile yapılmıştır. Grup içinde, gruplar arasında ve grup-zaman etkileşimine bağlı farkın belirlenebilmesi amacıyla 3x2 tekrarlı ölçümler ANOVA testi uygulanmıştır. Hangi parametreler arasında farkların ortaya çıktığını tespit etmek amacıyla Post Hoc analizi olarak Bonferroni Testi kullanılmıştır. Sonuçlar, anlamlılık düzeyi  $p < 0,05$  ve güven aralığında %95 olacak şekilde değerlendirilmiştir. Yüzdeler farkın belirlenebilmesi için  $(\text{Ön test} - \text{son testler arasındaki fark}) / (\text{Ön test}) \times 100$  formülü kullanılmıştır.

#### 3. Bulgular

Grafik yorumlandığında gruplar arasında ( $F:4.199, p < 0.020, \eta^2_p: 0.135$ ) grup içi zamanlar arasında ( $F:9.716, p < .003, \eta^2_p:0.152$ ) ve Grup \*Zaman etkileşimine ( $F:4.156, p < .021, \eta^2_p:0.133$ ) anlamlı farklılıklar görülmüştür (Şekil. 11)). Çizelge.1'e göre Post Hoc (Bonferroni) testi sonucunda,

gruplar arasında ön test sonuçlarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmezken, son testlerde KG ile karşılaştırıldığında, T+DG lehine olarak istatistiksel olarak anlamlı bir fark görülmüştür ( $t:2.831, p < 0,019$ ). Grup içi zamanlar bakıldığında, DG ve T+DG'lerinde istatistiksel olarak anlamlı bir gelişim saptanmıştır ( $t:-3.117, p < 0,003$ ).

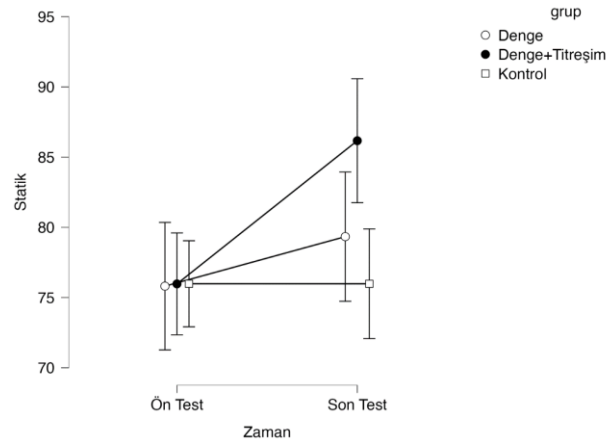
**Çizelge 1.** Statik denge performansına ait olan ortalama ve standart sapma değerleri

Grup	Zaman	$\bar{X} \pm Ss$
Denge+Titreşim	Ön-test	75.97±5.07
	Son-test	86.17±6.17
Denge	Ön-test	75.81±6.34
	Son-test	79.34±6.43
Kontrol	Ön-test	75.98±4.28
	Son-test	75.98±5.46

$\bar{X}$ : Ortalama, Ss: standart sapma

Grup:  $F:4.199, p < 0.020, \eta^2_p: 0.135$   
Zaman :  $F:9.716, p < 0.003, \eta^2_p: 0.152$   
Grup \*Zaman:  $F:4.156, p < 0.021, \eta^2_p: 0.133$   
Değişim oranı: T+DG %13,41, DG %4,64, KG %0,003

Grup\*Zaman ( $F:4.156, p < 0,021$ ) etkileşimi bağlamında ise T+DG'nun yüzdelik olarak (T+DG %13,41, DG %4,64, KG %0,003) daha fazla artış kaydettiği belirlenmiştir.



**Şekil 11.** Statik Denge 3x2 tekrarlı ölçümler NOVA testi grafiği.

Dinamik denge üzerine gerçekleştirilen tekrarlı ölçümler varyans analizi sonuçlarına göre, zaman ( $F:4.096, p < 0.048$ ) ve grup\*zaman ( $F:1.128, p < 0.031$ ) değişkenlerine göre parametreler arası istatistiksel olarak anlamlı bir fark belirlenmiştir (Şekil. 12). Dinamik denge için yapılan ve Çizelge. 2'de görülen Post Hoc (Bonferroni) test sonuçlarına göre, gruplar arasında ön testlerde belirgin bir fark saptanmamış olmasına rağmen, son testlerde T+DG ile KG arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark belirlenmiştir ( $t:1.632, p < 0.032$ ). Zaman açısından, gerek DG gerekse de T+DG'lerinde istatistiksel olarak anlamlı bir gelişim gözlemlenmiştir ( $t:-2.024, p < 0.048$ ).

**Çizelge 2.** Dinamik denge performansına ait olan ortalama ve standart sapma değerleri

Grup	Zaman	$\bar{X} \pm Ss$
Denge+Titreşim	Ön-test	72.99±7.16
	Son-test	80,46±8.03
Denge	Ön-test	73.16±5.01
	Son-test	76.57±8.82
Kontrol	Ön-test	72.68±6.28
	Son-test	73.24±7.83

$\bar{X}$ : Ortalama, Ss: standart sapma

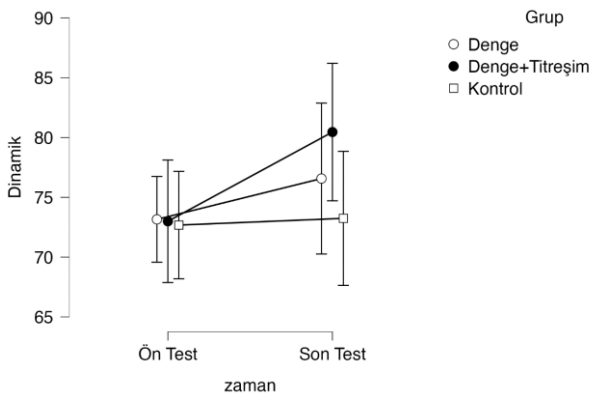
Çizelge.2'ye göre Grup\*Zaman etkileşimi bakımından T+DG'nun yüzdesel olarak (T+DG %10.22, DG %4.66, KG %0.77) daha fazla artış kaydettiği gözlemlenmiştir.

Grup:  $F:1.331$ ,  $p<0.273$ ,  $\eta^2_p: 0.047$

Zaman:  $F:4.096$ ,  $p<0.048$  \*  $\eta^2_p: 0.071$

Grup \* Zaman:  $F:1.128$ ,  $p<0.031$ \*,  $\eta^2_p: 0.040$

Değişim oranı: T+DG %10,22, DG %4,66, KG %0,77



**Şekil 12.** Dinamik denge 3x2 tekrarlı ölçümler NOVA testi grafiği.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmanın sonuçları, denge bordu üzerinde yapılan denge çalışması ile titreşim uygulamasının bir araya getirildiğinde, akut olarak denge becerisi üzerinde kontrol grubu ve tek başına yapılan denge çalışmasına göre daha fazla gelişim sağladığını göstermektedir. Mevcut literatürde denge bordu üzerinde titreşim uygulaması ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır (Korkmaz, 2007). Bu nedenle, tartışma bölümünde, denge performansında gelişimi takip için denge borduları üstünde uygulanan egzersizler ile titreşim uygulamalarının tek başına denge kabiliyeti üzerindeki etkisi ayrı başlıklar altında ele alınmıştır.

Çeşitli araştırmalar, sabit olmayan zeminlerde yapılan çalışmaların denge kabiliyetini geliştirdiğini ortaya koymaktadır (Cerrah vd. 2016; Gioftsidou vd. 2006; Korkmaz, 2007; Haksever vd. 2017). Örneğin, Cerrah vd. (2016) adolesan futbol oyuncularında yaptıkları çalışmalarında, fonksiyonel stabilite egzersizlerin hem statik hem de dinamik denge üzerindeki etkilerini

incelemiştir. Sonuç olarak denge egzersizlerinin topa vuruş esnasında özellikle dominant olmayan (denge bacağı) bacakta artış gösterdiğini ve propriyoseptif uyarıların seviyelerindeki artışın denge yeteneğini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

Diğer bir taraftan, literatürde titreşim uygulamasının denge performansı üzerine olumlu etkilerini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Cloak vd. 2016; Despinae vd. 2014; Lam vd. 2012; Ritzmann vd. 2014). Örneğin, Cloak vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada, vibrasyon uygulamasının denge performansında artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Bu artışın vibrasyondan kaynaklı olarak aktif hale gelen kas içiciklerinde uyarı girdisindeki bu artış ile propriyoseptif duyu verilerini etkin bir şekilde iletmeleri sonucunda ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Bu çalışma, denge bordu üzerinde yapılan denge egzersizlerinin tüm vücut titreşim uygulaması ile birleştirildiğinde, akut denge performansını daha fazla geliştirdiğini göstermektedir. Bu gelişim, literatürdeki benzer çalışmalarla uyumludur (Stania vd. 2016) ve propriyoseptif girdinin artışına, kas içiciklerinin aktive olmasına ve verilerin etkin bir şekilde iletilmesine bağlanabilir.

Çalışmanın sonuçları, titreşim ile aynı anda uygulanan denge antrenman uygulamasının, titreşimsiz denge antrenman uygulaması ile karşılaştırıldığında denge performansı üzerinde anlamlı düzeyde olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, spor branşlarında denge performansının önemli olduğu düşünüldüğünde, titreşimli denge çalışmalarının akut gelişim için önerilebileceğini ve bu alanda daha fazla araştırma yapılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır. Literatürde bu konuda yapılacak yeni çalışmalarda, farklı egzersiz çeşitlerinin kullanılması ve eşit vibrasyon seviyelerindeki farklılıkların incelenmesi önemlidir. Ayrıca, uygulanan titreşimin genlik ve frekans değerleri ile değişimler yapılması ile bu değişimlerin denge kabiliyetine olan etkisi detaylı bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Bu bağlamda, farklı denge platformları ve vibrasyon entegrasyonu ile yapılan uzun dönemli çalışmaların etkisi üzerine odaklanan araştırmaların yapılması, bu alandaki bilgiyi genişletebilir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Bu çalışma Doç. Dr. Mehmet YILDIZ ve Doç. Dr. Uğur FİDAN danışmanlığında İsmail BAYBURA tarafından 2023 yılında tamamlanan "Titreşimli denge cihazı ile yapılan egzersizlerin statik ve dinamik denge üzerine akut etkisinin araştırılması" başlıklı ve 817145 tez no'lu yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Metodoloji/Çalışma, Deneysel tasarım, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Yazma/orijinal taslak, Görselleştirme

Yazar 2: Kavramsallaştırma, Metodoloji/Çalışma, Deneysel tasarım, Analiz ve yorumlama, Yazma/inceleme ve düzenleme, Denetleme/danışmanlık

Yazar 3: Kavramsallaştırma, Metodoloji/Çalışma, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme, Denetleme/danışmanlık,

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

Altay F., 2001. Ritmik Cimnastikte İki Farklı Hızda Yapılan Chainé Rotasyon Sonrasında Yan Denge Hareketinin Biyomekanik Analizi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 125.

Baumbach, S. F., Fasser, M., Polzer, H., Sieb, M., Regauer, M., Mutschler, W., Blauth, M., 2013. Study protocol: the effect of whole body vibration on acute unilateral unstable lateral ankle sprain-a biphasic randomized controlled trial. *BMC Musculoskeletal Disorders*, **14**, 1-9.  
<https://doi.org/10.1186/1471-2474-14-22>

Bayraktar, B., Kurtoğlu, M.,2009. Sporda performans, etkili faktörler, değerlendirilmesi ve artırılması. *Klinik Gelişim Dergisi*, **22(1)**, 16-24.

Cerrah, A. O., Bayram, İ., Yıldizer, G., Uğurlu, O., Şimşek, D., Ertan, H.,2016. Effects of functional balance training on static and dynamic balance performance of adolescent soccer players. *International Journal of Sport Exercise and Training Sciences-IJSETS*, **2(2)**, 73-81.  
<https://doi.org/10.18826/ijsets.38897>

Chang, W. D., Chen, S., Tsou, Y. A., 2021. Effects of Whole-Body Vibration and Balance Training on Female Athletes with Chronic Ankle Instability. *Journal of Clinical Medicine*, **10(11)**, 2380  
<https://doi.org/10.3390/jcm10112380>

Cloak, R., Nevill, A., Wyon, M., 2016. The acute effects of vibration training on balance and stability amongst soccer players. *European Journal of Sport Science*, **16(1)**, 20-26.  
<https://doi.org/10.1080/17461391.2014.973912>

Demirel N., 2009, Marmara Üniversitesi, Menopoz Öncesi Bayanlarda Tüm Vücut Titreşim Antrenmanının Yaşlanmanın Geciktirilmesi Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul,35.

Despina, T., George, D., George, T., Sotiris, P., George, K., Maria, R., & Stavros, K., 2014. Short-term effect of whole-body vibration training on balance, flexibility

and lower limb explosive strength in elite rhythmic gymnasts. *Human Movement Science*, **33**, 149-158.  
<https://doi.org/10.1016/j.humov.2013.07.023>

Erkmen, N., Suveren, S., Göktepe, A. S., Yazıcıoğlu, K.,2007. Farklı branşlardaki sporcuların denge performanslarının karşılaştırılması. *Sportmetre Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi*, **5(3)**, 115-122.  
[https://doi.org/10.1501/sporm\\_0000000080](https://doi.org/10.1501/sporm_0000000080)

Fidan, U., Yıldız, M., Şahan, A.,2019. İnsan bilgisayar etkileşimi ile propriyoseptif duyuğun geliştirilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 177-184.  
<https://doi.org/10.31590/ejosat.637808>

Gioftsidou, A., Malliou, P., Pafis, G., Beneka, A., Godolias, G., Maganaris, C. N.,2006. The effects of soccer training and timing of balance training on balance ability. *European journal of applied physiology*, **96**, 659-664.  
<https://doi.org/10.1007/s00421-005-0123-3>

Haksever, B., Düzgün, İ., Deniz, Y., Baltacı, G., 2017. Sağlıklı bireylere Standart Denge Eğitiminin Dinamik, Statik Denge ve Fonksiyonellik Üzerine Etkileri, *Gazi Sağlık Bilimleri Dergisi*, **2(3)**, 40-49.

İşler, A. K., 2007. Titreşimin Performansa Etkisi. *Spor Bilimleri Dergisi*, **18(1)**,42-56.

Koku, F. E., 2015. Sportif Performansın Genetik ile İlişkisi. *Spor Hekimliği Dergisi*, **50(1)**, 021-030.

Korkmaz, M. 2007, Profesyonel Dansçılarda Propriyoseptif Egzersizlerin Denge Üzerine Etkisi, Yüksek lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,68.

Kuo, A. D., Speers, R. A., Peterka, R. J., Horak, F. B., 1998. Effect of altered sensory conditions on multivariate descriptors of human postural sway. *Experimental brain research*, **122**, 185-195.  
<https://doi.org/10.1007/s002210050506>

Lam, F. M., Lau, R. W., Chung, R. C., Pang, M. Y., 2012. The effect of whole body vibration on balance, mobility and falls in older adults: a systematic review and meta-analysis. *Maturitas*, **72(3)**, 206-213.  
<https://doi.org/10.1016/j.maturitas.2012.04.009>

Lau, R. W., Liao, L. R., Yu, F., Teo, T., Chung, R. C., Pang, M. Y., 2011. The effects of whole body vibration therapy on bone mineral density and leg muscle strength in older adults: a systematic review and meta-analysis. *Clinical rehabilitation*, **25(11)**, 975-988.  
<https://doi.org/10.1177/0269215511405078>

Lephart, S. M., Pincivero, D. M., Giraudo, J. L., Fu, F. H., 1997. The role of propriyoeption in the management and rehabilitation of athletic injuries. *The American journal of sports medicine*, **25(1)**: 130-137.  
<https://doi.org/10.1177/036354659702500126>

Naito, E., Kochiyama, T., Kitada, R., Nakamura, S., Matsumura, M., Yonekura, Y., Sadato, N., 2002.

- Internally simulated movement sensations during motor imagery activate cortical motor areas and the cerebellum. *Journal of Neuroscience*, **22(9)**, 3683-3691.  
<https://doi.org/10.1523/jneurosci.22-09-03683.2002>
- Nashner LM., 2001. Computerized Dynamic Posturography.In: Goebel JA, Ed: Practical Management of the Dizzy Patient, Lippincott, Williams&Wilkins, 143-170.
- Paillard, T., Noe, F., Riviere, T., Marion, V., Montoya, R., Dupui, P., 2006. Postural performance and strategy in the unipedal stance of soccer players at different levels of competition. *Journal of athletic training*, **41(2)**, 172-176.
- Perrin, P., Deviterne, D., Hugel, F., & Perrot, C., 2002. Judo, better than dance, develops sensorimotor adaptabilities involved in balance control. *Gait & posture*, **15(2)**, 187-194.  
[https://doi.org/10.1016/s0966-6362\(01\)00149-7](https://doi.org/10.1016/s0966-6362(01)00149-7)
- Rabert, M. S., Comas, D. R., Vanmeerhaeghe, A. F., Medina, C. S., i Figuls, M. R., Romero-Rodríguez, D., Cosp, X. B., 2012. Whole-body vibration training for patients with neurodegenerative disease. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, **2**.  
<https://doi.org/10.1002/14651858.cd009097>
- Ritzmann, R., Kramer, A., Bernhardt, S., & Gollhofer, A., 2014. Whole body vibration training-improving balance control and muscle endurance. *PloS one*, **9(2)** e89905.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0089905>
- Powers, C.K., Howley E.T., Exercise Physiology (Theory and application to fitness and performance), McGraw-Hill International edition., USA, (2011).  
<https://doi.org/10.1249/00005768-199503000-00027>
- Santos-Filho, S. D., Cameron, M. H., Bernardo-Filho, M., 2012. Benefits of whole-body vibration with an oscillating platform for people with multiple sclerosis: a systematic review. *Multiple Sclerosis International*.7  
<https://doi.org/10.1155/2012/274728>
- Stania, M., Juras, G., Słomka, K., Chmielewska, D., Król, P., 2016. The application of whole-body vibration in physiotherapy- A narrative review. *Acta Physiologica Hungarica*, **103(2)**, 133-145.  
<https://doi.org/10.1556/036.103.2016.2.1>
- Türkmen, F. C., Köse, N., 2016. Vibrasyon: fizyoterapide kullanımı ve etkileri. *Fizyoterapi Seminerleri*, **11**.
- Vuillerme, N., Danion, F., Marin, L., Boyadjian, A., Prieur, J. M., Weise, I., Nougier, V., 2001. The effect of expertise in gymnastics on postural control. *Neuroscience letters*, **303(2)**, 83-86.  
[https://doi.org/10.1016/s0304-3940\(01\)01722-0](https://doi.org/10.1016/s0304-3940(01)01722-0)
- Yıldız, M., Fidan, U., Baybura, İ.,2022. Fitbalance Mobil Denge Ölçüm Cihazının Güvenirliği. *Türkiye Spor Bilimleri Dergisi*, **6(1)**, 14-23.  
<https://doi.org/10.32706/tusbid.1086251>

## 30 Ekim 2020 Mw:6.9 Sisam Depremi Sonrası İzmir ve Çevresinde Postsismik Deformasyonların İzlenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 06.01.2025

Kabul/Accepted: 09.01.2025

Yayımlandı/Published: xx.xx.xxxx

### Monitoring Postseismic Deformations in Izmir and Its Surroundings After the 30 October 2020 Mw:6.9 Samos Earthquake

Halil İbrahim SOLAK<sup>1,2\*</sup>, İbrahim TIRYAKIOĞLU<sup>2,3</sup>, Sefa YALVAÇ<sup>4</sup>, Cemal Özer YİĞİT<sup>5</sup>, Bahadır AKTUĞ<sup>6</sup>, Haluk ÖZENER<sup>7</sup>, Ergin DÖNMEZ<sup>8</sup>, Eda Esma EYÜBAGİL<sup>3</sup>, Ece Bengünaz ÇAKANŞİMŞEK<sup>3</sup>, Cemil GEZGİN<sup>9</sup>, Furkan ŞAHİNER<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Uzaktan Eğitim Meslek Yüksekokulu, Mimarlık ve Şehir Planlama Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>2</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Deprem Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>3</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

<sup>4</sup> Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Gümüşhane, Türkiye

<sup>5</sup> Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

<sup>6</sup> Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

<sup>7</sup> Boğaziçi Üniversitesi, Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

<sup>8</sup> Pamukkale Üniversitesi, Çivril Atasay Kamer Meslek Yüksekokulu, Emlak Yönetimi Bölümü, Denizli, Türkiye

<sup>9</sup> Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye



#### Öz

Düzeltilme istenen makale künyesi:

Solak, H., Tiryakioğlu, İ., Yalvaç, S., Yiğit, C.Ö., Aktuğ, B., Özener, H., Dönmez, E., Eyübagil, E.E., Çakanşimşek, E.B., Gezgin, C., Şahiner, F., 2024. 30 Ekim 2020 Mw:6.9 Sisam Depremi Sonrası İzmir ve Çevresinde Postsismik Deformasyonların İzlenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24 (6): 1442-1455.

<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1465489>

Yukarıda künye bilgileri verilen makale için yazar tarafından düzeltme talebinde bulunulmuştur. Makalenin kaynakça bölümünde yer alan “Çirmik, A., Pamukçu, O. and Gönenç, T., 2017. The Stress/Strain Analysis of Kinematic Structure at Gülbahçe Fault and Uzunkuyu Intrusive (İzmir, Turkey). Pure and Applied Geophysics, 174, 1425-1440. <https://doi.org/10.1007/s00024-017-1474-5>” kaynağının sehven hatalı olarak yazıldığı makale yayınından sonra tespit edilmiştir. Yazarın yazılı talebine istinaden ilgili kaynak aşağıda belirtilen şekilde düzeltilmiştir. Okuyucuların ve kullanıcıların bilgisine sunarız.

**Anahtar Kelimeler:** Düzeltme makalesi

#### Abstract

The article for which correction is requested:

Solak, H., Tiryakioğlu, İ., Yalvaç, S., Yiğit, C.Ö., Aktuğ, B., Özener, H., Dönmez, E., Eyübagil, E.E., Çakanşimşek, E.B., Gezgin, C., Şahiner, F., 2024. 30 Ekim 2020 Mw:6.9 Sisam Depremi Sonrası İzmir ve Çevresinde Postsismik Deformasyonların İzlenmesi, Afyon Kocatepe University, Journal of Science and Engineering 24 (6): 1442-1455.

<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1465489>

The author has made a correction request for the article whose imprint information is above. The misspelling of the source “Çirmik, A., Pamukçu, O. and Gönenç, T., 2017. The Stress/Strain Analysis of Kinematic Structure at Gülbahçe Fault and Uzunkuyu Intrusive (İzmir, Turkey). Pure and Applied Geophysics, 174, 1425-1440. <https://doi.org/10.1007/s00024-017-1474-5>” in the article's references section was detected after the article was published. The relevant reference has been corrected upon the author's written request, as stated below. We present it to the information of readers and users.

**Keywords:** Erratum article

#### Kaynakça

Çirmik, A., Doğru, F., Gönenç, T., Pamukçu, O., 2017. The stress/strain analysis of kinematic structure at Gülbahçe Fault and Uzunkuyu Intrusive (İzmir, Turkey). Pure and Applied Geophysics, 174, 1425-1440. <https://doi.org/10.1007/s00024-017-1474-5>