



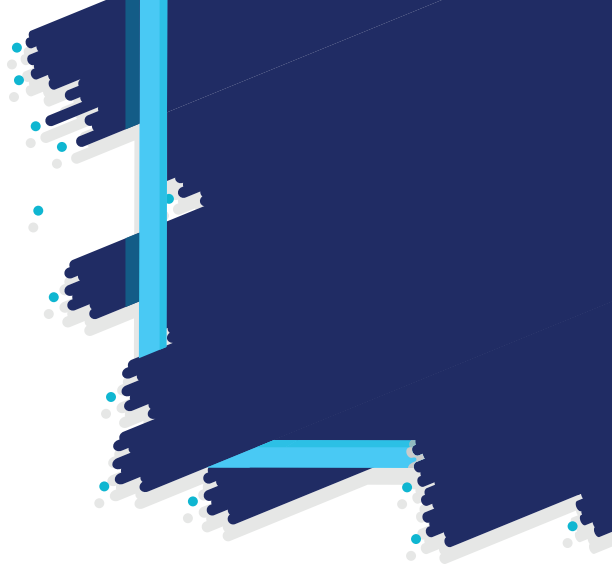
Fen Bilimleri ve Matematik

Alanında Yeni Ufuklar

2019

Editörler

Prof. Dr. Hüsnîye AKA SAĞLIKER
Dr. Öğr. Gör. Abdurrahman Günday



Fen Bilimleri ve Matematik

Alanında Yeni Ufuklar

İmtiyaz Sahibi / Publisher • Gece Kitaplığı
Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • Doç. Dr. Atilla ATİK
Editörler / Editors •
Prof. Dr. Hüsniye AKA SAĞLIKER
Dr. Öğr. Gör. Abdurrahman GÜNDAY
Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Didem S. KORKUT
Sosyal Medya / Social Media • Arzu Betül ÇUHACIOĞLU

Birinci Basım / First Edition • ©EKİM 2019

ISBN • 978-605-7749-92-5

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Gece Kitaplığı'na aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin
almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Gece Akademi Gece Kitaplığının yan kuruluşudur.

The right to publish this book belongs to Gece Kitaplığı.

Citation can not be shown without the source, reproduced in any way
without permission.

Gece Kitaplığı / Gece Publishing

ABD Adres/ USA Address: 387 Park Avenue South, 5th Floor,
New York, 10016, USA

Telefon / Phone: +1 347 355 10 70

Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak
Ümit Apt. No: 22/A Çankaya / Ankara / TR

Telefon / Phone: +90 312 384 80 40
+90 555 888 24 26

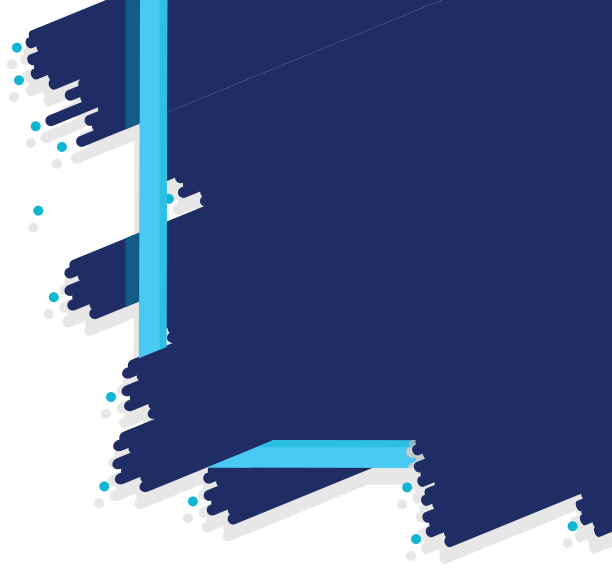
web: www.gecekitapligi.com

e-mail: geceakademi@gmail.com



Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No:29377



Fen Bilimleri ve Matematik

Alanında Yeni Ufuklar

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1

ENDOKRİN BOZUCULAR: FİTALATLAR

Gözde KARABULUT, Hasan ÇALIŞKAN 7

BÖLÜM 2

TEK HÜCRE JEL ELEKTROFOREZİ (COMET)
YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ VE UYGULAMA
ALANLARI

Gözde KARABULUT, Hasan ÇALIŞKAN 23

BÖLÜM 3

KONKAV YALINKAT FONKSİYON SINIFLARI

Hasan BAYRAM 35

BÖLÜM 4

ELLAJİK ASİT VE POLİFENOLLER

H. Turan AKKOYUN 63

BÖLÜM 5

SOYUT KONVEKS FONKSİYONLAR İÇİN
İNTEGRAL EŞİTSİZLİKLER VE ÖRNEKLERİ

İlknur YEŞİLCE 75

BÖLÜM 6

UÇUCU YAĞLAR

Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN 101

BÖLÜM 7

BAKTERİYEL PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE
FARMAKOLOJİK KULLANIM ALANLARI

Murat ÖZDAL 113

BÖLÜM 8

KENMOTSU MANİFOLDLAR ÜZERİNDE η – RİCCİ SOLİTONLAR

Mustafa YILDIRIM 141

BÖLÜM 9

FARKLI ISITMA HIZLARI YÖNTEMİ İLE AKTİVASYON ENERJİSİ HESAPLAMALARINDA ISISAL SÖNÜM DÜZELTMESİ

Mehmet YÜKSEL..... 161

BÖLÜM 10

DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN SUSUZ BOYAMA ORTAMI OLARAK SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTTE BOYANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem ERDEM..... 183

ENDOKRİN BOZUCULAR: FİTALATLAR

Gözde KARABULUT¹, Hasan ÇALIŞKAN²



1 Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji A.B.D., Kütahya

2 Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Fizyoloji A.B.D., Ankara



ENDOKRİN BOZUCULAR: FİTALATLAR

Gözde KARABULUT¹, Hasan ÇALIŞKAN²

1. EndokrinBozucular

Endokrin Bozucular; endokrin sistemin gelişimini ve fonksiyonunu değiştiren, dışardan alınan madde veya madde karışımlarıdır [1,2]. Bu maddeler, hormonların üretim, salınım, bağlanma, taşınma, aktivite, yıkım ve vücuttan atılımları üzerine etki ederler.

Endokrin bozucu ile karşılaşma yaşına, süresine, miktarına, tek veya karışım olarak alınma durumuna göre etkileri değişebilmektedir. Bu açıdan en hassas dönemler gebelik ve yeni doğan dönemidir. Gebelikte endokrin sistemin işlevini bozan çeşitli kimyasallarla karşılaşma; fetusun endokrin sistemini etkileyerek, çok sayıda gelişim bozukluğuna neden olmaktadır. Bu kimyasal maddelerin çoğu plasentada etkisiz hale getirilemediğinden, maddelerin miktarları ne kadar fazla olursa etkisi de o derece artmaktadır fakat endokrin bozucularda durum diğerlerine göre farklı olabilmekte, düşük dozlarda da yüksek etki gözlenebilmektedir. Gebelik döneminde endokrin bozucular ile karşılaşıldığında; doğum ağırlığını, boyunu ve endokrin bezlerin çalışmasıyla ilgili eşik değerleri değiştirebilmektedirler. Bu maddeler ayrıca büyümenin çok hızlı olduğu puberte döneminde de hormonal değişikliklere yol açarak erken ergenlik gibi istenmeyen durumlara sebep olabilmektedirler [1,3].

Doğal endokrin bozucular; yarı ömürlerinin kısa olması ve dokularda birikmeden kolaylıkla vücuttan atıldıkları için genellikle önemli yan etkiler oluşturmeyen maddelerdir. Bunların en iyi bilineni fitoöstrojenlerdir. Fitoöst-

1 Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji A.B.D., Kütahya

2 Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Fizyoloji A.B.D., Ankara

rojenler, vücutta üretilen östrojenlere göre daha zayıf etki gösterirler ve günlük hayatta sık olarak tüketilen besinlerde (sarımsak, maydanoz, hububat, havuç, patates, vişne, çilek, elma ve kahve v.b)bulunurlar.

Sentetik endokrin bozucular; endüstride, tarımda ve evde kullanılan değişik birçok ürünün içinde bulunurlar [4,5]. Güçlü östrojenik etkisi olan “dietilstilbesterol” (DES) en çok bilinenidir. DES, ilk defa 1938 yılında üretilmiş, ABD ve Avrupa’da uzun yıllar boyunca zehirlenmelerde, erken doğumların ve fetal ölümlerin önlenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalarda, DES’e maruz kalan bayanlarda meme kanseri gelişme riskinin yaklaşık 2 kat arttığı ve bu maddeye intrauterin maruz kalan kızlarda serviks kanseri, overyan germ hücre kanseri, serviko-vajinal displazi ile intrauterin maruz kalan erkeklerde minör ürogenital anomali ve testiskanseri riskinin arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle DES piyasadan kaldırılmıştır [6,7].

Temizlik malzemeleri, fungusitler (mantar ilaçları), pestisitler, herbisitler (yabani otları yok eden ilaçlar) ile boyalar, plastikler ve çözücüler gibi organik kimyasalların endokrin bozucu olma potansiyeli vardır. Bu maddelerin çoğunun yağda eriyerek yağ dokusunda birikerek veya yıkılıp zararsız hale getirilmeleri işlemi zor olduğu için vücutta uzun süre kalıp zararlı etkilere yol açtığı gösterilmiştir [7]. Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerine etkileri incelendiğinde özellikle üreme sistemi ve tiroid fonksiyonlarını etkilemekle birlikte diğer birçok etkilerinin de olduğu tespit edilmiştir [4,5].

Endokrin bozucuların zararlı etkileri açısından, yaşamın hangi döneminde maruz kalındığı büyük önem taşımaktadır. Bu dönemlerin başında intrauterin dönem yer almaktadır [8,9]. Örneğin çok toksik bir dioksin olan 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p- dioksin (TCDD)’ye, intrauterin maruz kalan erkek kemirgen hayvanların dış ve iç genital organla-

rının maskülizasyonunda, testislerin inmesinde, androjenlerin üretiminde ve spermatogenezde problemler yaşandığı tespit edilmiştir. Ancak TCDD'ye postnatal maruz kalınması halinde sadece spermatogenez ile somatik ve genital büyümenin olumsuz yönde etkilendiği saptanmıştır [10].

Endokrin bozucuların oluşturacağı olumsuz etki için maruz kalınan dozun ve etkilenme süresi önemli faktörlerdendir. Etkilenme süresi uzadıkça veya doz arttıkça oluşabilecek olumsuz etkinin seviyesi de artmaktadır. Endokrin bozucular, her zaman aynı etkiye neden olmamaktadır. Örneğin düşük dozda östrojen reseptörlerine bağlanarak etki gösteren bir kimyasal bozucu, yüksek dozda ise androjen reseptörlerine bağlanarak anti-androjenik etki gösterebilir. Endokrin bozucuların doz-cevap eğrisi sürekli doğrusal olmak zorunda değildir. Diğer bir önemli nokta ise endokrin bozucuların aynı anda birden fazla sistemietkileyebilmesidir.

Endokrin bozucuların insan sağlığı üzerine etkileri incelendiğinde özellikle üreme sisteminde birçok patolojiye yol açtığı gösterilmiştir [11,12]. Endokrin bozucuların çoğu, östrojenik etkili olmakla birlikte anti-östrojenik ve anti- androjenik etki gösteren bozucular da bulunmaktadır. Ayrıca gonadotropin düzeylerini değiştirerek ya da sıklıkla reseptörlerini uyararak etki etmektedirler [13,14]. Fitalatların ve ketokonazolün direk androjen sentezini inhibe ettiği, DES'in erkek sıçanlarda hipotalamus-hipofiz-gonad sistemini baskıladığı gösterilmiştir [15]. Fitalat verilen prepubertal ve yetişkin erkek sıçanların testislerinde belirgin hasar olduğu gösterilmiştir [16].

Son yıllarda özellikle çevresel koşulların etkisi ile ergenliğin başlangıcının erken yaşlara kaydığı gözlenmektedir [11]. Yer cılası ve onların çözücülerini ile temas halindeki iki kız çocukta, erken puberte tespit edilmiş ve temas engellendiğinde pubertenin durduğu vurgulanmıştır.

1.1. Fitalatlar

Dünyada yaygın bir şekilde kağıt, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun ve boya üretimi gibi çok çeşitli endüstriyel sektörlerde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılan fitalatlar, kanserojen ve endokrin bozucu kimyasallar listesinde yer almaktadırlar. Endüstride kullanılma amacı esneklik özelliğini arttırmak olan fitalatların kullanımda olan 70’den fazla tipi bulunmaktadır. Yüksek moleküllü fitalat esterleri endüstrilerde % 80 yaygınlıkta kullanılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fitalatlardan ise selülozikler, akrilikler ve üreanlar gibi vinil olmayan reçinelerden plastikleştirici olarak yararlanılmaktadır [17]. Düşük moleküllü fitalatlar; şampuan, sabun, otomotiv, inşaat ve yapı malzemeleri, tıbbi torba, tüpler ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal olarak kullanılmaktadır.

Fitalatlar, ya da fitalat esterler, fitalik asit esterleridir ve plastiklere eklendiklerinde uzun polivinil moleküllerin birbirleri üzerinde kaymasına izin verirler. Suda çözünürlükleri düşük, yağda çözünürlükleri yüksek ve uçuculukları düşüktür [18].

İnsanların fitalatlara maruziyeti anne karnında başlar. En yüksek temas kaynağını, yetiştirme, üretim, işleme ve ambalajlama esnasında fitalatlarla kontamine olan besinler oluşturur. Besin paketlemede kullanılan fitalatlar başta çocuklar olmak üzere yüksek derecede maruziyete neden olurlar. Çocuklar emzik, biberon ve oyuncaklar yoluyla fitalatlara maruz kaldığı gibi [19,20], yer kaplamaları ve perdeler, evde kullanılan aeresoller/ev parfümleri ve kozmetikler de çocukların maruziyet kaynaklarını teşkil eder [21,22]. Yüksek derecede maruziyet ise özellikle kan transfüzyonları ve diyaliz gibi tıbbi müdahalelerle olmaktadır. Medikal malzemelerde kullanılan PVC tipi plastiklerin yüksek fitalat içeriği nedeniyle, özellikle yenidoğan

yoğun bakım ünitelerinde yatan bebeklerin önemli ölçüde fetalata maruziyeti söz konusudur. Bazı tabletlerin kaplama materyali ile de yüksek oranda fetalat alımı olabilmektedir [22,23].

Besinler, plastik malzemeler, kozmetik bakım ürünleri ve medikal uygulamalarla olan temaslar da dikkate alındığında fetalatlar oral, dermal ve inhalasyon yolu başta olmak üzere organizmaya girerler [24,25]. Fetalatlar plasentaya geçebildikleri gibi anne sütüne de geçerler. Perinatal dönem ve süt emme döneminden itibaren çocukların maruziyeti başlar ve vücut ağırlığına kıyasla yüksek kalori tüketimleri, vücut yüzey alanının düşük olması ve ventilasyon hacimlerinin yetiştikten fazla olması nedeniyle maruziyet düzeyi yetiştikten daha yüksektir [26,27]. Yakın tarihte yayınlanan bir çalışma bebek idrarında da fetalat metabolitlerine rastlandığını gösterirken [28], hamile kadınlardan alınan idrar örneklerinde de çeşitli fetalat metabolitlerinin bulunuyor olması, fetalatlara maruziyetin prenatal hayatta başladığını göstermektedir [29,30].

1.2. Fetalatların Yaptığı ToksikEtkiler

Farklı fetalat esterlerinin, toksisite profilleri ve potensleri farklıdır; tür farkları, temas yolu ve temas yaşı yönünden farklılıklar gözlenir ve toksisitenin, ana maddenin toksik bir metabolite dönüşümüne bağımlı olduğu bildirilmektedir [31]. Laboratuvar hayvanlarında ölüm, malformasyon, karaciğer hasarı, antiandrojenik etki, testiküler hasar, peroksizom proliferasyonu ve özellikle de üreme toksisitesine neden oldukları gösterilmiştir. Fetalat esterlerinin bazıları kemiricilerde karsinojen etkilidir. Örneğin; DEHP hepatokarsinojendir [32]. Nitekim DEHP kemiricilerde hepatokarsinojen olmasına karşın Uluslararası Kanser Araştırma Enstitüsü (IARC) tarafından “insanda karsinojen olarak sınıflanamayan” (KATEGORİ III) olarak değerlendirilmektedir [33].

DEHP'in karsinogenik etki mekanizması peroksizom proliferasyonu yapıcı etkisine ve insan karaciğerinde bulunmayan bir dizi hücresele olaya bağlanmaktadır. DNP'in neden olduğu böbrek neoplazilerinin insanda bulunmayan mekanizmalar aracılığıyla geliştiği ileri sürülmektedir. Gap junction intrasellüler iletişiminin (GJIC) inhibisyonunun nongenotoksik karsinogenezin mekanizmalarından biri olduğu hipotezinden hareketle yapılan bir çalışmada, yüksek konsantrasyonda DEHP ve DNP'in fare ve sıçanlarda GJIC inhibisyonu yaptığı gösterilmiştir [34]. Gözlenen inhibisyon ile karaciğer tümör indüksiyonu ve peroksizom proliferasyonu göstergeleri arasında bir bağlantı olduğu görülmüştür. Ancak primat ve insan karaciğer hücrelerinde bu inhibisyon gözlenmemiştir. Bu bulguların, DEHP ve DNP'in kemiricilerdeki karsinogenik etkisinin insanlar için geçerli olmadığı görüşünü desteklediği bildirilmektedir [35].

Fitalatların deney hayvanlarında gelişimsel toksisite gösterdiği ve teratojen etkili olduğu bilinmekle birlikte insan verileri yetersizdir. Son yıllarda bu konuda insanlarda da, özellikle erkek üreme gelişimini etkileyen gelişimsel ve üreme sistemi, toksikantları olabilecekleridüşünülmektedir[36].

Fitalatların hem erkek hem de dişi sıçanlarda büyümeyi ve seksüel gelişimi bozdukları gözlenmiştir [37,38]. ABD'de Ulusal Toksikoloji Programına (NTP) bağlı, insanda üreme riskinin değerlendirilmesine ilişkin merkezin (CERHR) raporuna göre, gestasyonun 6-15. günlerinde gebe hayvanlara yüksek doz fitalat uygulaması ile görülen tipik malformasyonların nöral tüp defektleri, yarı damak ve iskelet hasarları olduğu rapor edilmiştir [39]. DBP verili sıçanlarda testosteron düzeylerinin önemli ölçüde azaldığı ve testiste Leydig hücre sayısının önemli derecede azaldığı bulunmuştur [40]. Araştırmalar, sıçanların testiküller toksikantların etkisine en duyarlı deney hayvanı türü

olduğunu göstermektedir. In utero etkinliğin gestasyonun 6-20. günlerinde olduğu, 15-17. günlerin özellikle önemli olduğu bildirilmektedir [41,42]. Bu dönemde uygulanan fetalatların primer hedefi fetal testistir ve görülen ilk olay, testiküler Leydig hücre fonksiyonlarının veya gelişiminin bozulması [43,44] ve testosteron düzeylerinin önemli ölçüde azalmasıdır[45].

Fitalatların testiküler toksisitesinde hayvanın yaşı kritik faktördür. Genç erişkin sıçanlarda reproduktif toksisite yüksek dozlarda görülse de, testiküler lezyonlar nispeten daha kısa uygulama ile ortaya çıkmaktadır. Pubertal hayvanlarda erişkin hayvanlara kıyasla daha düşük dozlarda toksisitenin ortaya çıktığı ve tübüler atrofiyle beraber testiküler toksisite ve ciddi testis lezyonları görüldüğü bildirilmektedir [46]. Ayrıca fetalatların ester yan zincir uzunluğunun toksisite için önemli olduğu bildirilmiştir [47].

Çalışmalarda gözlenen hipospadias (dış idrar deliğinin penisin ucu yerine alt tarafa açılması), kriptorşidizm (testislerden biri ya da ikisinin birden skrotuma inmeyip karın boşluğunda bulunması), anogenital açıklıkta azalma, semen kalitesinde düşme, erişkin erkeklerde fertilitenin azalması gibi bozuklukların oluşturduğu klinik duruma "testiküler disgenez sendromu" adı verilmektedir [48,49]. "Fitalat sendromu" adı da verilen bu bozuklukların insanlarda da görülen olgular olması fetalatlara temas konusundaki endişeleri artırmaktadır.

Fitalatların *in vitro* koşullarda karaciğer Kupffer hücrelerinde ROS oluşumunu, NADPH oksidaz üretimini ve mitojen sitokin salımını (örneğin; tümör nekroz faktör alfa (TNF α)) arttırdıkları gösterilmiştir [50]. Peroksizom proliferatörü etkileriyle kemiricilerde peroksit üretici enzimlerin aktiviteilerini artırırken, peroksit yakalayıcı enzimlerin aktiviteilerini değiştirmedikleri [90], neden oldukları oksidatif stresin 8-okzo-2'-deoksiguanozin (8-okzodG) gibi

DNA hasarlarının oluşmasına neden olduğu gösterilmiştir [51]. Son zamanlarda infertil erkeklerde yapılan bir çalışmada, Comet testi ile incelenen sperm DNA'sı hasarının idrar fitalat düzeyleri ile ilişkisi araştırılmış, DEP'in metaboliti olan monoetilfitalat (MEP) ile DNA hasarı arasında bir korelasyon olduğu gösterilmiştir [52].

Di (2-etilhekzil) fitalat, insanlar tarafından üretilen ve maruz kalınan en yaygın fitalatlardan biridir ve plastiklere esneklik katmak için kullanılır [93]. Di (2-etilhekzil) fitalat, bir östrojen agonisti ve testosteron antagonisti olarak kabul edilmektedir [94]. En sıklıkla maruz kalınan fitalatın DEHP olması, bu fitalatın etkilerinin diğer fitalatlara göre çok daha fazla araştırılmasına yolaçmıştır.

KAYNAKLAR

- McLachlan JA Environmental Signaling: What embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals, *Endocrine Rev*, 2001;22:319-341,2001.
- Stoker, T.E., Parks, L. G, Gray, L.E., Cooper, R.L., Endocrine-disrupting chemicals: Prepubertal exposures and effects on sexual maturation and thyroid function in the male rat. A focus on the EDSTAC recommendations. Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee. *Crit Rev Toxicol*2000;30:197–252.
- Goldman JM, Laws SC, Balchak SK, Cooper RL, Kavlock RJ. Endocrine-disrupting chemicals: pre- pubertal exposures and effects on sexual maturation and thyroid activity in the female rat. A focus on the EDSTAC recommendations, *Crit Rev Toxicol* ;30:135- 196, 2000.
- Kelce, W. R, Wilson, E. M., Antiandrogenic Effects of Environmental Endocrine Disruptors. In: Metzler M (ed). *The Handbook of Enviromental Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 39-61,2001.
- Metzler, M, Pfeiffer, E., Chemistry of Natural and Anthropogenic Endocrine Active Compounds. In: Metzler M (ed). *The Handbook of Enviromental Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; p.63-80, 2001.
- Giusti, R. M., Iwamoto, K., Hatch, E. E., Diethylstilbestrol revisited: a review of the long-term health effects, *Ann Intern Med*,122: 778-88,1995.
- Solomon, G. M., Schettler, T., Environment and health and Endocrine disruption and potential human health implications, *Canadian Medical Association Journal*, 1116: 1467-74,2000.
- Gray, L. E. Jr, Wilson, V. S, Stoker, T, Adverse effects of environmental antiandrogens and androgens on reproductive development in mammals, *Int J Androl* 2006, 29: 96-104, 2006.

- Weuve, J., SÃ¡nchez, B.N., Calafat, A.M, Exposure to phthalates in neonatal intensive care unit infants: urinary concentrations of monoesters and oxidative metabolites, *Environ Health Perspect*, 114: 1424-31,2006.
- Ishihara, K., Warita, K., Tanida, T., Sugawara, T., Kitagawa, H., Hoshi, N, Does paternal exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzop- dioxin (TCDD) affect the sex ratio of offspring? *J Vet Med Sci*; 69: 347-52,2007.
- [Massart, F., Parrino, R., Seppia, P., Federico, G., Saggese, G., How do environmental estrogen disruptors induce precocious puberty? *Minerva Pediatr*, 58: 247-54, 2006.
- McLachlan, J.A., Simpson, E., Martin, M., Endocrine disruptors and female reproductive health, *Best Pract Res Clin Endocrinol Metab*, 20: 63-75,2006.
- Dötsch, J., Dörr, H.G., Wildt, L., Exposure to Endogenous Estrogens During Lifetime. In: Metzler M (ed). *The Handbook of Enviromental Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 81-99,2001.
- Ward, W. E., Thompson, L.U., Dietary Estrogens of Plant and Fungal Origin: Occurrence and Exposure. In: Metzler M (ed). *The Handbook of Enviromental Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 101-28,2001.
- Kai, H., Shono, T., Tajiri, T., Suita, S., Long-term effects of intrauterine exposure to mono-n-butyl phthalate on the reproductive function of postnatal rats, *J Pediatr Surg*, 40:429–33, 2005.
- Kondo, T., Shono, T., Suita, S., Age-specific effect of phthalate ester on testicular development in rats, *J Pediatr Surg*, 41: 1290-3,2006.
- Matsumoto, M., Hirata-Koizui, M., Ema, M., Adsorptive removal of phthalate ester(Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 278-282,2007.

- Babu, B. and Wu, J.T., Production of phthalate esters by nuisance freshwater algae and cyanobacteria, *Science of The Total Environment*, 408, 69-497 pp,2010.
- Shea, K. M., American Academy of Pediatrics Committee on Environmental Health, Pediatric exposure and potential toxicity of phthalate plasticizers, *Pediatrics*, 111, 1467-1474,2003.
- Dalgaard, M., Hass, U., Vinggaard, A.M., Jarfelt, K., Lam, H.R., Sørensen, I.K., Sommer, H.M., Ladefoged, O., Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre- and postnatally exposed Wistar rats, *Reproductive Toxicology*, 17, 163-170,2003.
- Adibi, J.J., Hauser, R., Williams, P.L., Whyatt, R.M., Calafat, A.M., Nelson, H., Herrick, R., Swan, S.H., Maternal urinary metabolites of Di-(2- Ethylhexyl) phthalate in relation to the timing of labor in a US multicenter pregnancy cohort study, *American Journal of Epidemiology*, 169, 1015 -1024,2009.
- Green, R., Hauser, R., Calafat, A.M., Weuve, J., Schettler, T., Ringer, S., Huttner, K., Hu, H., Use of di(2-ethylhexyl) phthalate-containing medical products and urinary levels of mono (2 ethylhexyl) phthalate in neonatal intensive care unit infants, *Environmental Health Perspectives*, 113, 1222-1225,2005.
- Duty, S.M, Ackerman, R.M, Calafat, A.M., Hauser, R., Personal care product use predicts urinary concentrations of some phthalate monoesters, *Environmental Health Perspectives*, 113, 1530-1535,2005.
- Ross, G., A perspective on the safety of cosmetic products: a position paper of the American Council on Science and Health, *International Journal of Toxicology*, 25, 269–277,2006.
- Schetter, T., Human exposure to phthalates via consumer products, *International Journal of Andrology*, 29, 134-139,2006.

- CDC, Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, Atlanta, GA: Centers for Disease Control and Prevention, NCEH Publ. No. 05- 0570, 2005.
- Brock, J.W., Caudill, S.P., Silva, M.J., Needham, L.L., Hilborn, E.D., Phthalate monoesters levels in the urine of young children, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 309-314, 2002.
- Sathyanarayana, S., Calafat, A.M., Liu, F., Swan, S.H., Maternal and infant urinary phthalate metabolite concentrations: are they related? ,*Environmnetal Research*, 108, 413-418, 2008.
- Adibi, J.J., Perera, F.P., Jedrychowski, W., Camann, D.E., Barr, D., Jacek, R., Whyatt, R.M., Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow, Poland, *Environmental Health Perspectives*, 111, 1719-1722, 2003.
- Wolff, M.S., Engel, S.M., Berkowitz, G.S., Ye, X., Silva, M.J., Zhu, C., Wetmur, J., Calafat, A.M., Prenatal phenol and phthalate exposures and birth outcomes, *Environmental Health Perspectives*, 116, 1092-109, 2008.
- Koch, H. M., Angerer, J., Drexler, H., Eckstein, R., Weisbach, V., Di(2- ethylhexyl)phthalate (DEHP) exposure of voluntary plasma and platelet donors, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 208, 489-498, 2005.
- Foresta, C., Garolla, A., Zuccarello, D., Pizzol, D., Moretti, A., Barzon, L., Palù, G., *Fertility and Sterility*, 2008.
- National Toxicology Program, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. NTP-CERHR Expert Panel Report on Di-isononyl Phthalate, Alexandria, VA: Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction, US Department of Health and Human Services, 2000.
- Caldwell, D.J., Review of mononuclear cell leukemia in F-344 rat bioeseys and its significance to human cancer risk: A case study using alkyl phthalates, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 30, 45-53, 1999.

- McKee, R.H., The role of gap junctional intercellular communication in rodent liver tumor induction by phthalates: review of data on selected phthalates and the potential relevance to man, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 32, 51-55,2000.
- Virtanen, H.E., Rajpert-De Meyts, E, Main, K.M., Skakkebaek, N.E., Toppari, J., Testicular dysgenesis syndrome and the development and occurrence of male reproductive disorders, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 501-505,2005.
- Latini, G., Monitoring phthalate exposure in humans, *Clinical Chimica Acta*, 361, 20–29,2005.
- Lovekamp-Swan T, Davis B. J., Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system, *Environmental Health Perspectives*, 111, 139- 145, 2003.
- NTP (National Toxicology Program), NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Butyl Benzyl Phthalate (BBP), NIH Pub. 03-4487,2003.
- Foster, P.M., Mylchreest, E., Gaido, K.W., Sar, M., Effects of phthalate esters on the developing reproductive tract of male rats, *Human Reproduction Update*, 7, 231-235, 2001.
- Wine, R.N., Li L.H., Barnes L.H., Gulati D.K., Chapin R.E., Reproductive toxicity of di-n-butylphthalate in a continuous breeding protocol in Sprague-Dawley rats, *Environmental Health Perspectives*, 105, 102-107,1997.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), Health Effects Test Guidelines OPPTS 870.3700 Prenatal Developmental Toxicity Study. EPA712- C-98-207. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC., 1998.
- Shirota, M., Saito, Y., Imai, K., Horiuchi, S., Yoshimura, S., Sato, M., Nagao T., Ono, H., Katoh, M., Influence of di-(2-ethylhexyl)phthalate on fetal testicular development by oral administration to pregnant rats, *Journal of Toxicological Sciences*, 30, 175-194,2005.

- Shultz, V.D., Phillips, S., Sar, M., Foster, P.M., Gaido, K. W., Altered gene profiles in fetal rat testes after in utero exposure to di(n-butyl) phthalate, *Toxicological Sciences*, 4, 233-242, 2001.
- Mylchreest, E., Sar, M., Wallace, D.G., Foster, P.M., Fetal testosterone insufficiency and abnormal proliferation of Leydig cells and gonocytes in rats exposed to di(n-butyl) phthalate, *Reproductive Toxicology*, 16, 19-28, 2002.
- Gray, T.J., Butterworth, K.R., Gaunt, I.F., Grasso, G.P., Gangolli, S.D., Short-term toxicity study of di-(2-ethylhexyl) phthalate in rats, *Food and Chemical Toxicology*, 15, 389-399, 1977.
- Foster, P.M., Thomas, L.V., Cook, M.W., Gangolli, S.D., Study of the testicular effects and changes in zinc excretion produced by some n-alkyl phthalates in the rat, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 54, 392-398, 1980.
- Swan, S. H., Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans, *Environmental Research*, 108, 177- 184, 2008.
- Phillips, K.P., Tanphaichitr, N., Human exposure to endocrine disrupters and semen quality, *Journal Of Toxicology and Environmental Health. Part B, Critical Reviews*, 11, 188-220, 2008.
- Rusyn, I., Kadiiska, M.B., Dikalova, A., Kono, H., Yin, M., Tsuchiya, K., Mason, R.P., Peters, J.M., Gonzalez, F.J., Segal, B.H., Holland, S.M., Thurman, R.G., Phthalates rapidly increase production of reactive oxygen species in vivo: role of Kupffer cells, *Molecular Pharmacology*, 59, 744-750, 2001.
- O'Brein, M.L., Cunnigham, M.L., Spear, B.T., Glauert, H.P. Effects of peroxisome proliferators on glutathione and glutathione-related enzymes in rats and hamsters, *Toxicology Applied Pharmacology*, 171, 27-37, 2001.
- Seo, K.W., Kim, K.B., Kim, Y.J., Choi, J.Y., Lee, K.T., Choi, K.S., Comparison of oxidative stress and changes of xenobiotic metabolizing enzymes induced by phthalates rats, *Food and Chemical Toxicology*, 42, 1107-1114, 2004.

TEK HÜCRE JEL ELEKTROFOREZİ (COMET) YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ VE UYGULAMA ALANLARI

Gözde KARABULUT¹, Hasan ÇALIŞKAN²



1 Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji A.B.D., Kütahya

2 Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Fizyoloji A.B.D., Ankara



TEK HÜCRE JEL ELEKTROFOREZİ (COMET) YÖNTEMİNİN İNCELENMESİ VE UYGULAMA ALANLARI

Gözde KARABULUT¹, Hasan ÇALIŞKAN²

1. Genetik Toksikoloji

Genetik toksikoloji organizmanın normal biyolojik işleyişi sırasında veya kimyasal, fiziksel ve biyolojik etkenlere bağlı olarak hücrelerin kromozom ve DNA moleküllerinde meydana gelen değişiklikleri inceleyen bir bilimdir [1,2]. Yeni bileşiklerin ve ilaçların toksikolojik açıdan değerlendirilmesinde önemli bir yere sahiptir [1]. Genetik toksisite; hücre DNA'sında, kromozomlarda veya çekirdeğin yapısında meydana gelen hasarları, DNA onarım enzimlerinin indüksiyonu, DNA eklentileri, DNA zincir kırılımı, gen mutasyonu, kromozom aberasyonu, klastojenite ve anöploidi gibi olayları kapsayan genel bir terimdir [1,2,3]. DNA veya topoizomeraz gibi genomun kopyasının çıkarılmasını sağlayan enzimlerle etkileşime giren maddelere ve mutasyona neden olan kimyasallara genoma karşı toksik yani genotoksik adı verilmektedir [1]. DNA ile direk etkileşime girmeyen mitotik iç iplikçiklerini bozarak veya topoizomeraz enzimini inhibe ederek mutajenik etki oluşturan bileşiklere indirek genotoksinler ya da DNA'ya reaktif olmayan genotoksinler adı verilmektedir [4]. Kimyasalın kendisi veya metabolitleri tarafından DNA'da meydana gelen hasar veya DNA eklentilerinin oluşması genotoksik etki olarak tanımlanmaktadır. Genotoksik etkiler aynı zamanda düzensiz DNA sentezi (unscheduled DNA synthesis), kardeş kromatid değişimi ve mitotik rekombinasyonunu da içermektedir [1].

1 Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zooloji A.B.D., Kütahya

2 Ankara Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Fizyoloji A.B.D., Ankara

Genotoksisite mekanizmasının aydınlatılması ve genotoksisite saptanması için çeşitli test sistemlerinin geliştirilmesi ve genotoksisitenin insanlar için oluşturduğu kalıtsal hastalık ve kanser riskinin azaltılması için yapılan çalışmalar toksikolojinin en önemli çalışma alanlarından birini oluşturmaktadır. DNA'nın onarım sürecinin tam olarak sağlanamaması, kanser oluşumunda çok önemli bir faktördür. Bilhassa somatik hücrelerdeki mutasyonların kanser oluşumuna zemin hazırlayıcı rollerinin bulunması, genotoksisitenin klinik önemini artırmaktadır [5,6]. Bir ajanın genotoksisitesi birçok değişik hastalıkla sonuçlanabilir ancak kanser en sık rastlanılanıdır. Bundan dolayı kimyasal genotoksisite ve karsinogenez arasındaki ilişki iyi bağdaştırılmıştır ve genotoksisitenin, kanser oluşumunu başlatan en önemli mekanizma olduğuna inanılmaktadır. Genotoksisite ve karsinogenez arasında çok yakın bir ilişkinin ve genotoksik testlerin karsinogenleri tespit etmede etkinliğinin olması, genotoksisite araştırmalarının gerekliliğini ortaya koymaktadır [7].

2. Genotoksisite Testleri

Her zaman DNA hasarının izlenmesi için hızlı ve duyarlı yöntemler geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Genotoksisite testleri in vitro ve in vivo olmak üzere kimyasalların farklı mekanizmalarla genetik hasara neden olup olmadığının belirlenmesinde kullanılan testlerdir. Esas olarak kanserden korunmada, çevresel etkenlerin (UV vb. gibi), endüstriyel kimyasalların etkisini araştırmada, ilaçların piyasaya sürülmeden önce toksik etkilerini ve güvenirliliğini araştırmada kullanılmaktadır [8,9].

Genotoksisite testleri; moleküler, gen ve kromozom düzeyinde olabilir [10]. Bu testler 1970'lerden beri kullanılmaktadır ve o tarihten günümüze kadar birçok in vivo ve in vitro genotoksisite testi geliştirilmiştir [9]. En çok kullanılanları alkali Comet tekniği (Tek hücre jel elektro-

forezi=single cell gel electrophoresis:SCGE), kromozomal aberasyon (CA) testi ve mikronükleus (MÇ) testidir.

2.1. COMET Tekniği (Single Cell Gel Elektroforez Tekniği)

İnsan popülasyonlarında genetik hasarın kabul edilebilir seviyesini tespit etmek, genotoksinlere hassasiyeti fazla olan kişileri belirlemek, çeşitli ajanlara maruz kalan bireyleri devamlı olarak izlemek, çevreye yayılan kimyasal maddeleri etkili bir şekilde kontrol altında tutmak ve bir popülasyondaki genetik hasar artış seviyesini tespit etmek amacıyla çeşitli teknikler tek veya kombine olarak kullanılmaktadır [11].

Sitogenetik yöntemler mutajenik ve karsinojenik bileşiklere maruz kalan toplulukların biyolojik izlenmesinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi de Comet Assay Tekniğidir. Son yıllarda gelişen Comet Assay Tekniği, DNA sarmal kırılmalarının tespiti için hassas, hızlı ve güvenilir bir yöntemdir.

İnsan hücrelerinde DNA tek sarmal kırılmalarının tespiti ilk kez Rydberg ve Johanson tarafından gerçekleştirilmiştir. DNA'nın ayrılmasına izin veren hafif alkali şartlar altında lam üzerindeki agarozda gömülmüş olan hücreleri «lize» ederek hücreleri proteinlerinden ayırmışlardır. Daha sonra nötrale edip, akrinin oranj kullanarak DNA'yı boyamışlar ve kırmızı/yeşil floresan oranını saptamışlardır. Kırmızı floresan tek sarmalı, yeşil floresan ise çift sarmalı göstermektedir. Fakat bu teknik çok yaygın olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle nötral teknik 1984'te Ostling ve Johanson tarafından modifiye edilerek "Mikro-jel Elektroforez Tekniği" olarak sunulmuştur. Ostling ve Johanson agarozda süspanse edilen hücreleri, lam üzerine yayarak, yüksek tuz ve deterjanla lize etmişler ve ardından elektroforeze tabi tuttuktan sonra, akrinin oranj gibi DNA

bağlayıcı floresan boyasıyla boyamışlardır. Eğer DNA kırık içeriyorsa (hasarlı DNA), çekirdekten anoda doğru göç ederek kuyruklu yıldız görünümü verir. Bu nedenle hasarlı hücrelere “Comet” adı verilmiştir [12].

DNA sarmal kırıklarının ölçmeye yarayan yöntemler, genellikle sarmal kırığına neden olan ajanların DNA molekülünün büyüklüğünü azaltması prensibine dayanır. DNA tek ve çift sarmal kırıkları kromatin yapısında değişikliklere neden olabilir. DNA tek sarmal kırığını ölçen tekniklerde DNA çift sarmalının açılması gerekir. Denatürasyon, çift sarmalın çözülmesi ve tek sarmal kırıklarının yanında sadece alkali ortamda açığa çıkan kırıkların tespiti için de yüksek pH’dan yararlanılabilir.

Ostling ve Johanson’ın geliştirdikleri teknikte kullanılan lizis şartları nötral pH’da olduğu için, DNA baz çiftleri ayrılmadığından sadece çift DNA sarmal kırıklarının saptanması mümkün olmuştur [13]. Teknik daha sonra Singh ve ark. tarafından lizing işlemi alkali koşullarda 1 saat süreyle yapılarak DNA çift sarmalının açılması için modifiye edilmiş ve sadece sarmal kırıklarının değil, alkali şartlarda saptanabilen hasarların, DNA çapraz bağlarının ve tamamlanamamış ekzisyon tamir bölgelerinin saptanmasına olanak sağlanmıştır [14]. Singh ve ark.’nın geliştirdikleri bu yöntem, şu anda bazı basamaklarda yapılan değişikliklerle beraber en çok kullanılan yöntemdir [15] ve 7 basamaktan oluşmaktadır.

Testin basamakları:

1-Mikroskopik lamaların hazırlanması

2-DNA’nın serbestleşmesi için hücrelerin lizisi

3-Zincir kırıkları gibi lezyonların açığa çıkması için alkali muamele ($\text{pH} > 13$)

4-Alkali şartlarda elektroforez ($\text{pH} > 13$)

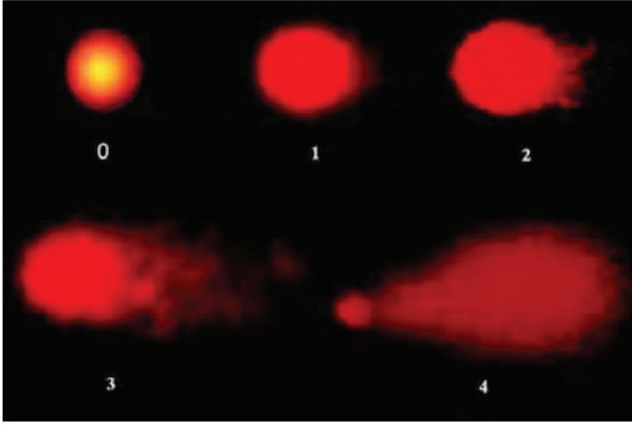
5-Alkali şartların nötralizasyonu ($\text{pH} = 7.5$)

6-DNA'nın boyanması ve Comet görüntülemesi

7-Comet skorlaması

DNA'nın negatif yüklü kırık uçları elektroforez sırasında pozitif yüklü uca, yani anoda doğru göç ederler. Bunun sonucunda da kuyruklu yıldız görünümü (Comet) meydana gelir. DNA göçü, DNA'daki kırık sayısına bağlıdır. Kuyruk uzunluğu hasara bağlı olarak artar ancak elektroforez şartlarına bağlı olarak maksimuma ulaşır. Düşük hasar seviyelerinde DNA'da göçten çok yayılma görülürken, kırık sayısının artmasıyla DNA parçaları kuyruğa doğru göç etmeye başlar [16].

Kuyruktaki floresan şiddetinin hücrenin baş tarafına göre kıyaslanmasıyla sarmal kırıklarının sayısı hakkında bilgi edinilebilir. Hasarsız hücrelerde çekirdek parlaktır ve floresan şiddeti baş tarafta yüksektir, ancak DNA'da kırıklar söz konusu olduğunda floresan çekirdekten anoda doğru yayılarak kuyruksa şiddetlenir. Comet tekniği, hasarlı hücrelerde floresanın baş taraftan kuyruğa geçişini yansıttığından DNA hasarının kantitatif olarak saptanmasında kuyruk momenti, kuyruktaki DNA yüzdesi ve kuyruk uzunluğu önemli parametrelerdir. "Kuyruk Momenti"; kuyruk uzunluğu ve kuyruk içindeki toplam DNA oranı olarak tanımlanmaktadır [17]. Yöntemdeki uygulama farklılıklarının birçoğu elektroforez aşamasında uygulanan voltaj, elektroforez süresi, tampondaki tuz konsantrasyonları, çalışma dizaynı ve DNA hasar düzeyinin değerlendirilmesi ile ilişkilendirilmektedir [17].



Şekil 1. Comet tekniğinde hücrelerin hasar miktarına göre sınıflandırılması (0:hasarsız DNA görüntüsü, 1-4: hasarlı olup, DNA'ları hasarın derecesine göre puanlanmıştır) [21]

Comet tekniği ile DNA hasarının kantitatif olarak tayin edilmesinde gözle değerlendirmenin yanı sıra *Comet Görüntü Analiz Programlarını* kullanmak suretiyle kuyruk uzunluğu, kuyruk momenti ve kuyruktaki DNA yüzdesi en yaygın kullanılan parametrelerdir [18]. *Comet Görüntü Analiz Programları* kullanılarak kuyruktaki DNA yüzdesinin belirlenmesi veya sonuçların gözle değerlendirilmesi diğer parametrelere göre doz-yanıt ilişkisini daha iyi yansıtmaması sebebiyle tercih edilmektedir [19,20]. Comet tekniğinde hücrelerin hasar seviyesine göre sınıflandırılması [21] Şekil 1.1' de gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Hartmann, A., Agurell, A., Beevers, C., Brendler-Schwaab, S., Burlinson, B., Clay, P., Collins, A.R., Smith, A., Speit, G., Thybaud, V., Tice, R.R.: Recommendations for conducting the in vivo alkaline comet assay, *Mutagenesis*, 18(1): 45-51, 2003.
- Young, R.R. Genetic toxicology: Web resources, *Toxicology*, 173:103-121, 2002.
- Zeiger, E. History and rationale of genetic toxicology testing: an impersonal, and sometimes personal, view, *Environ Mol Mutagen*, 44:363-371, 2004.
- Thybaud, V., Aardema, M., Clements, J., Dearfield, K., Galloway, S., Hayashi M., Strategy for genotoxicity testing: Hazard identification and risk assessment in relation to in vitro testing, *Mutat Res*, 2007.
- Vineis P, Hoek G, Krzyzanowski M, et al., Lung cancers attributable to environmental tobacco smoke and air pollution in non-smokers in different European countries: a prospective study, *Environmental Health*, 6:1-7, 2007.
- Albers, A.B, Siegel, M, Cheng, D.M, Rigotti, N.A, Biener, L., Effects of restaurant and bar smoking regulations on exposure to environmental tobacco smoke among Massachusetts adults, *Am J Public Health*, 94(11):1959-64, 2004.
- Kurtulmuş, Sevcan, Aydın, Kevser, Dental döküm alaşımlarının genotoksisite, mutajenisite ve karsinojenisitesi, *SÜ Diş Hekimliği Fak Dergisi*, 16:738, 2007.

- Bolognesi, C., Perrone, E., Landini, E., Micronucleus monitoring of a floriculturist population from western Liguria, Italy, *Mutagenesis*, 17(5), 391-7, 2002.
- Bedir, A., Bilgici, B., Yurdakul, Z., Gürsel, B.ğ., Al-
vur, M., DNA Hasarı Analizinde μ -FADU ve
Comet Yöntemlerinin Karşılaştırılması, *Türk
Klinik Biyokimya Dergisi*, 2(3), 97-103, 2004.
- İncedere, F.E., Bazı Pestisitlerin Genotoksik Etkile-
rinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, MÜ
Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye,
2009.
- Fenech, M., The cytokinesis-block micronucleus te-
chnique: a detailed description of the method
and its application to genotoxicity studies in hu-
man populations, *Mutat Res*, 285: 35-44, 1993.
- Ostling, O., Johanson, K.J., Microelectrophoretic
study of radiation-induced DNA damages in
individual mammalian cells, *Biochem Biophys
Res Commun*, 123: 291- 298, 1984.
- Kassie, F, Parzefall, W, Knasmüller, S., Single cell
gel electrophoresis assay: a new technique for
human biomonitoring studies, *Mutat Res*, 463:
13-31, 2000.
- Tice, R.R, Andrews, P.W, Hirai, O, Singh, N.P, The
single cell gel (SCG) assay: an electrophoretic
technique for the detection of DNA damage in
individual cells, *Adv Exp Med Biol*, 283: 157-
164, 1991.
- Singh, N.P., McCoy, M.T., Tice, R.R., Schneider, E.L,
A simple technique for quantitation of low le-

- vels of DNA damage in individual cells, *Exp Cell Res*, 175: 184-91, 1988.
- Douki, T, Reynaud-Angelin, A, Cadet, J, Sage, E, Bipyrimidine photoproducts rather than oxidative lesions are the main type of DNA damage involved in the genotoxic effect of solar UVA radiation, *Biochemistry*, 42 (30): 9221-6, 2003.
- Tice, R.R., Agurell, E., Anderson, D., et al., Single cell gel/comet assay: guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing, *Environ Mol Mutagen*, 35: 206-21, 2000.
- Moller, P., Assessment of reference values for DNA damage detected by the comet assay in human blood cell DNA, *Mutat Res*, 612: 84-104, 2006.
- [Moller, P., The alkaline comet assay: towards validation in biomonitoring of DNA damaging exposures, *Basic Clinical Pharmacology Toxicology*, 98: 336-345, 2006.
- Olive, P.L., DNA damage and repair in individual cells: applications of the comet assay in radiobiology, *Int J Radiat Biol*, 75: 395-405, 1999.
- Yeni, D., Fidan, A.F., Gündogan, M., Spermatozoon'da tek hücre jel elektroforezi (SCGE) ile DNA hasarı tespiti, *F.Ü. Sag. Bil. Vet. Dergisi*, 24 (3):167- 173, 2010.

KONKAV YALINKAT FONKSİYON SINIFLARI

Hasan BAYRAM¹



¹ Bursa Uludağ Üniversitesi



KONKAV YALINKAT FONKSİYON SINIFLARI

Hasan BAYRAM¹

1. Temel Kavramlar Ve Analitik Yalınkat Fonksiyonlar

Bu bölümde açık disk, analitiklik, yalınkatlık, yıldızlılık ve konvekslik gibi temel kavramlar ve bu kavramlarla ilgili bazı teoremler verilecektir.

1.1 Temel Kavramlar

Bu bölümde temel tanım ve teoremler verilecektir.

1.1.1 Tanım. z_0 , $\mathbb{C}$ kompleks düzleminde sabit bir nokta ve $0 < r < \infty$ olmak üzere

$$D(z_0, r) = \{z: |z - z_0| < r\}$$

$$\bar{D}(z_0, r) = \{z: |z - z_0| \leq r\}$$

$$D^*(z_0, r) = \{z: 0 < |z - z_0| < r\}$$

$$\partial D(z_0, r) = \{z: |z - z_0| = r\}$$

kümelerine sırasıyla z_0 merkezli ve r yarıçaplı *açık disk*, *kapalı disk*, *delinmiş açık disk* ve *çember* (z_0 merkezli ve r yarıçaplı açık diskin *sınırı*) denir.

Özel olarak $z_0 = 0$ ve $r = 1$ ise $D(0,1) = \mathbb{D}$ diski *birim disk* olarak adlandırılacaktır.

1.1.2 Tanım. $A \subset \mathbb{C}$ olmak üzere $f: A \rightarrow \mathbb{C}$ bir fonksiyon ve A kümesinin boş olmayan açık bir alt kümesi U olsun. Eğer f fonksiyonu U kümesinin her noktasında

¹ Bursa Uludağ Üniversitesi

diferansiyellenebilirse f fonksiyonuna U da *analitiktir* denir (Koebe 1907).

Kompleks değişkenli bir fonksiyonun analitikliği ile ilgili aşağıdaki teorem oldukça kullanışlıdır.

1.1.3 Teorem. f fonksiyonu bir $z_0 \in \mathbb{C}$ noktasında diferansiyellenebiliyorsa bu noktada her mertebeden türeve sahiptir ve f fonksiyonu z_0 merkezli açık bir dairede yakınsak ve $a_n = f^n(z_0)/n!$ olmak üzere;

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (z - z_0)^n \quad (1.1)$$

Taylor serisi biçiminde tek türlü yazılabilir (Ahlfors 1966).

1.1.4 Teorem (Schwarz Lemma). f fonksiyonu, $\mathbb{D}$ diskinde $f(0) = 0$ ve $|f(z)| < 1$ özelliğinde analitik bir fonksiyon olsun. Bu takdirde $\mathbb{D}$ de $|f'(0)| \leq 1$ ve $|f(z)| \leq |z|$ dir. Eşitlikler $f(z) = e^{i\theta} z$ fonksiyonu için geçerlidir (Ahlfors 1966).

1.1.5 Teorem (Schwarz-Pick Lemma). $f: \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{C}$ analitik bir fonksiyon ve her $z \in \mathbb{D}$ için $|f(z)| < 1$ olsun. Bu takdirde

$$|f'(z)| \leq \frac{1 - |f(z)|^2}{1 - |z|^2}$$

dir (Ahlfors 1966).

Bazen birim disk yerine birim diskin dışını almak daha kullanışlı olabilir.

$\Delta = \{z \in \bar{\mathbb{C}} = \mathbb{C} \cup \{\infty\}: |z| > 1\}$ bölgesi üzerinde

$$f(z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n z^{-n} \quad (1.2)$$

biçiminde tanımlı Tanım 1.2.1 de verilmiş fonksiyonların sınıfı Σ ile, bu sınıfa ait olup $z_0 = 0$ değerini almayan fonksiyonların sınıfı Σ_0 ile gösterilir. $\Sigma_0 \subset \Sigma$ ve Σ sınıfına ait her bir fonksiyonun, Δ bölgesini kompakt ve bağlantılı bir bölgenin tümleyeni üzerine dönüştürdüğü açıktır.

1.1.6 Tanım. f fonksiyonu bir z_0 noktasında analitik değil fakat $D^*(z_0, r)$ diskinde analitik olacak şekilde bir $r > 0$ sayısı varsa z_0 noktasına f fonksiyonunun *ayrık singüler noktası* denir (Ahlfors 1966).

1.1.7 Tanım. Eğer z_0 noktası f fonksiyonunun ayrık singüler noktası ise f fonksiyonu $D^* = D^*(z_0, r)$ delinmiş diskinde

$$\begin{aligned} f(z) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n (z - z_0)^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} a_{-n} (z - z_0)^{-n} \\ &\quad + \sum_{n=0}^{\infty} a_n (z - z_0)^n \end{aligned} \quad (1.3)$$

biçiminde bir Laurent açılımına sahiptir. Eğer (1.3) ifadesinde bütün a_{-n} katsayıları sıfır ise z_0 noktasına f fonksiyonunun *kaldırılabilir singüler noktası*, eğer sonlu sayıda a_{-n} katsayıları sıfırdan farklı diğer tüm katsayılar sıfır ise z_0 noktasına f fonksiyonunun *kutup noktası*, eğer sonsuz sayıda a_{-n} katsayıları sıfırdan farklı ise z_0 noktasına f fonksiyonunun *esaslı singüler noktası* denir (Ahlfors 1966).

1.1.8 Tanım. Eğer f fonksiyonunun bir bölgedeki singüler noktaları kutup noktalarından ibaretse f ye bu bölgede *meromorf fonksiyon* denir (Ahlfors 1966).

1.1.9 Teorem. U , $\bar{\mathbb{C}} = \mathbb{C} \cup \{\infty\}$ da açık bir küme ve $f: U \rightarrow \bar{\mathbb{C}}$ sürekli bir fonksiyon olsun. Bu taktirde f fonksiyonunun meromorf olması için gerek ve yeter şart $E = \{z \in U : z = \infty \text{ veya } f(z) = \infty\}$ kümesinin U kümesinin ayrık alt kümesi ve f fonksiyonunun $U - E \subset \mathbb{C}$ açık alt kümesinde analitik olmasıdır (Palka 1991).

1.1.10 Tanım. D , $\mathbb{C}$ de bir bölge olmak üzere $f: D \rightarrow \mathbb{C}$ sürekli dönüşümü verilsin. Eğer bir $z_0 \in D$ noktasından geçen ve aralarında α açısı yapan herhangi iki düzgün γ_1 ve γ_2 eğrilerinin $f(\gamma_1)$ ve $f(\gamma_2)$ resim eğrileri de $f(z_0) = w_0$ da aralarında yön ve büyüklük bakımından α açısı yapıyorlarsa f fonksiyonuna z_0 noktasında bir *konform dönüşüm* denir. Eğer her $z_0 \in D$ noktasında f konform ise f , D de *konformdur* denir (Palka 1991).

Aşağıdaki teoremden bir fonksiyonun ne zaman konform olacağı ile ilgili pratik bir yol verilmiştir.

1.1.11 Teorem. f fonksiyonu bir D bölgesinde analitik ve $z_0 \in D$ olsun. Eğer $f'(z_0) \neq 0$ ise f fonksiyonu z_0 noktasında konformdur (Zill ve Shanahan 2003).

1851 yılında Riemann tarafından her bir basit bağlantılı bölgenin birim disk üzerine konform olarak dönüştürülebileceği ifade ve ispat edildi.

1.1.12 Teorem (Riemann Dönüşüm Teoremi). B , $\mathbb{C}$ nin basit bağlantılı bir öz alt kümesi ve $z_0 \in B$ noktası verilmiş olsun. Bu takdirde $f(z_0) = 0$, $f'(z_0) > 0$ özelliğinde B yi birim disk üzerine konform olarak dönüştüren bir tek f fonksiyonu vardır (Ahlfors 1966).

1.1.13 Tanım. $\mathbb{D}$ diskinde analitik, $p(0) = 1$ ve $\forall z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}\{p(z)\} > 0$ olan

$$\begin{aligned} p(z) &= 1 + p_1 z + p_2 z^2 + \dots \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} p_n z^n \end{aligned} \quad (1.4)$$

biçimindeki bir fonksiyona *reel kısmı pozitif analitik fonksiyon* denir. $\mathbb{D}$ de reel kısmı pozitif analitik fonksiyonların sınıfı P ile gösterilir (Caratheodory 1911).

P sınıfına ait bir fonksiyonun yalınkat olması gerekli değildir. Örneğin, $n \geq 2$ tamsayısı için, $f(z) = 1 + z^n$ fonksiyonu P sınıfına ait olup, $\mathbb{D}$ de yalınkat değildir.

1.1.14 Lemma. $P(z) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} p_n z^n \in P$ olsun. Her $n \in \mathbb{N}$ için

$$|p_n| \leq 2$$

dir (Caratheodory 1911).

1.2 Analitik Yalınkat Fonksiyonlar ve Bazı Alt Sınıfları

Bu kısımda yalınkat fonksiyonların temel tanım ve teoremlerine kısaca değinilecek ve bazı alt sınıfları tanımlanarak bazı özellikleri verilecektir.

1.2.1 Tanım. B bölgesinde analitik bir f fonksiyonu aynı değeri birden fazla almıyorsa, başka bir deyişle f , B yi bir bölge üzerine bire-bir olarak resmediyorsa f fonksiyonuna B bölgesinde *yalınkattır* (*ünivalent*) denir (Beberbach 1916).

$\mathbb{D}$ de analitik, yalınkat ve $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ bağıntısını sağlayan

$$f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n \quad (1.5)$$

biçimindeki bir fonksiyona *normalize edilmiş yalınkat analitik fonksiyon* denir. $\mathbb{D}$ diskinde normalize edilmiş bütün yalınkat analitik fonksiyonların sınıfı S ile gösterilir. Bundan böyle yalınkat fonksiyon denildiğinde yalınkat analitik fonksiyon anlaşılacaktır.

S sınıfı ile Σ_0 sınıfı arasında birebir bir bağıntı mevcuttur. Gerçekten, $f \in S$ ise, $g(z) = 1/f(1/z) = z - a_2 + (a_2^2 - a_3)/z + \dots$ fonksiyonu Σ_0 sınıfına aittir. Tersine, $g \in \Sigma_0$ ise $f(z) = 1/g(1/z) = z - b_0 z^2 + (b_0^2 - b_1)z^3 + \dots$ fonksiyonu da S sınıfına aittir.

1.2.2 Teorem. f fonksiyonu bir D bölgesinde analitik olsun. Eğer f , D bölgesinde yalınkat ise bu takdirde her $z \in D$ için $f'(z) \neq 0$ dır (Bieberbach 1919).

1.2.3 Teorem. f fonksiyonu bir D bölgesinde analitik olsun. Eğer $z_0 \in D$ için $f'(z_0) \neq 0$ ise f fonksiyonunun yalınkat olduğu D bölgesinin z_0 noktasını bulunduran bir G alt bölgesi mevcuttur (Pommerenke 1975).

1.2.4 Teorem. f bir bölgede analitik ve bölgenin bir z_0 noktasında $f'(z_0) \neq 0$ ise bu takdirde f , z_0 in uygun bir komşuluğunda yerel olarak yalınkattır. Tersine f fonksiyonu z_0 noktasında yerel olarak yalınkat ise $f'(z_0) \neq 0$ dır (Duren 1983).

1.2.5 Teorem. D , $\mathbb{C}$ de bir bölge olmak üzere $f: D \rightarrow \mathbb{C}$ fonksiyonunun D bölgesinde konform dönüşüm olması için gerek ve yeter şart f nin yalınkat analitik bir fonksiyon olmasıdır (Bieberbach 1919).

1.2.6 Teorem. (f_n) , bir D bölgesinde analitik ve yalınkat fonksiyonların bir dizisi ve D bölgesinin kompakt

alt kümelerinde $f_n \rightarrow f$ yakınsaması düzgün olsun. Bu taktirde f fonksiyonu D bölgesinde ya yalınkat ya da sabittir (Duren 1983).

1.2.7 Teorem (Bieberbach Konjektürü). $n \in \mathbb{N}$ için S sınıfında bulunan f fonksiyonlarının katsayıları $|a_n| \leq n$ eşitsizliğini sağlar (Bieberbach, 1916).

1.2.8 Tanım. D kompleks düzlemde bir küme olsun. $0 \leq t \leq 1$ ve $z_0 \in D$ sabit bir nokta olmak üzere her $z \in D$ için $(1-t)z_0 + tz \in D$ ise D bölgesine z_0 noktasına göre *yıldızıldır* denir. $z_0 = 0$ olması halinde D bölgesini yıldızıl bir bölgeye resmeden $f(z)$ fonksiyonuna *yıldızıl fonksiyon* denir. Bu fonksiyonların sınıfı S^* ile gösterilir (Alexander 1915).

1.2.9 Tanım. $0 \leq t \leq 1$ olmak üzere her $z_1, z_2 \in D$ için $tz_1 + (1-t)z_2 \in D$ ise D bölgesine *konvektir* denir. D yi konveks bir bölgeye resmeden $f(z)$ fonksiyonuna *konveks fonksiyon* denir. Konveks fonksiyonların sınıfı C ile gösterilir (Alexander 1915).

1.2.10 Teorem. $f, f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan analitik bir fonksiyon olsun. Bu taktirde $f \in C$ olması için gerek ve yeter şart $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) > 0$$

olmasıdır veya denk olarak;

$$f \in C \Leftrightarrow 1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \in P$$

dir (Study 1913).

1.2.11 Teorem. $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan analitik bir f fonksiyonunun S^* sınıfına ait olması için gerek ve yeter şart $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(\frac{zf'(z)}{f(z)} \right) > 0$$

olmasıdır veya denk olarak;

$$f \in S^* \Leftrightarrow \frac{zf'(z)}{f(z)} \in P$$

dir (Nevanlinna 1921).

Konvekslik ve yıldızlılık arasındaki bağıntı aşağıdaki teorem ile verilmiştir.

1.2.12 Teorem. $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ eşitliklerini sağlayan $\mathbb{D}$ de analitik bir f fonksiyonunun konveks olması için gerek ve yeter şart $g(z) = zf'(z)$ fonksiyonunun yıldızlı olmasıdır (Alexander 1915).

İspat. $g(z) = zf'(z)$ olarak alınırsa

$$\frac{zg'(z)}{g(z)} = \frac{z(zf'(z))'}{zf'(z)} = \frac{f'(z) + zf''(z)}{f'(z)} = 1 + z \frac{f''(z)}{f'(z)}$$

eşitliğinden açıkça görülüyor ki sol taraf $\mathbb{D}$ de analitik ve reel kısmı pozitif olursa benzer durum eşitliğin sağ tarafı için de geçerli olur.

1.2.13 Teorem. $\mathbb{D}$ de (2.5) tipinde bir fonksiyon verilmiş olsun. Bu takdirde

- (i) $\sum_{n=2}^{\infty} n|a_n| \leq 1$ ise $f(z)$, $\mathbb{D}$ de yalınkat ve yıldızlıdır.
- (ii) $\sum_{n=2}^{\infty} n^2|a_n| \leq 1$ ise $f(z)$, $\mathbb{D}$ de yalınkat ve konvekstir (Alexander 1915).

1.2.14 Teorem. $f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n \in S^*$ ise bu takdirde $n = 2, 3, \dots$ için $|a_n| \leq n$ dir. Eşitlik $f(z) = z/(1-z)^2$ fonksiyonu için geçerlidir (Nevanlinna 1921).

1.2.15 Teorem. $f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n \in \mathcal{C}$ ise bu takdirde $n = 2, 3, \dots$ için $|a_n| \leq 1$ dir. Eşitlik $f(z) = z/(1-z)$ fonksiyonu ve onun rotasyonu için geçerlidir (Löwner 1917).

1.2.16 Teorem (Caratheodory Çekirdek Teoremi). $n = 1, 2, 3, \dots$ için $f_n(z)$ fonksiyonları $\mathbb{D}$ birim diskinde analitik ve yalınkat olsun ve $f_n(0) = 0$, $f'_n(0) > 0$, $F_n = f_n(\mathbb{D})$ olsun. $(f_n(z))$, $\mathbb{D}$ birim diskinde lokal yalınkat olarak yakınsak olması için gerek ve yeter şart $F \neq \mathbb{C}$ iken (F_n) dizisinin çekirdek -sıfır tek nokta kümesinden oluşan veya sıfırı da ihtiva eden açık bağlantılı küme- F ye yakınsamasıdır. Dahası limit fonksiyonu $\mathbb{D}$ birim diskini F üzerine resmeder (Caratheodory 1911).

1.2.17 Tanım. $F(z) = a_0 + a_1 z + \dots$, $\mathbb{D}$ birim diskinde analitik, tek değerli ve yalınkat olsun. D basit bağlantılı bir bölge olmak üzere $F(\mathbb{D}) = D$ olduğunu kabul edelim. $f(z)$, $\mathbb{D}$ birim diskinde analitik, tek değerli, $f(0) = F(0)$ ve $f(\mathbb{D}) \subset D$ ise $\mathbb{D}$ birim diskinde $f(z)$, $F(z)$ ye sabordinedir denir ve $f(z) < F(z)$ biçiminde gösterilir (Goodman 1983).

2. Konkav Yalınkat Fonksiyonların Bazı Özellikleri

Bu kısımda, D , $\mathbb{C}$ de keyfi bir bölge olmak üzere $\bar{\mathbb{C}} \setminus f(D)$ bölgesi konveks olan ve konkav olarak adlandırılan $f: D \rightarrow \mathbb{C}$ fonksiyonları incelenecektir. Konkav fonksiyon kavramı tanımlanacak ve bazı konkav fonksiyon tipleri incelenecektir.

2.1 Co Sınıfı ve Bazı Özellikleri

Burada konkav yalınkat fonksiyonların temelini oluşturan Co sınıfı ve bu sınıfın bazı özellikleri verilecektir.

2.1.1 Tanım. $f: \mathbb{D} \rightarrow \bar{\mathbb{C}}$ fonksiyonu $\mathbb{D}$ birim diskinde meromorf ve yalınkat olsun. f fonksiyonu sıfır noktasında analitik ve (1.5) tipinde bir seri açılımına sahip olsun. f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskini, tümleyeni $\bar{\mathbb{C}}$ a göre konveks bir bölgeye dönüştürüyorsa f fonksiyonuna konkav fonksiyon denir ve bu fonksiyonların sınıfı Co ile gösterilir. Bu özelliğe sahip olan f fonksiyonları için $\bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D})$ kümesi konvekstir.

Bu ise f fonksiyonunun $\mathbb{D}$ diskinde ya analitik olduğunu ya da bir kutba sahip olduğunu gösterir. $b := f^{-1}(\infty) \in \mathbb{D} \setminus \{0\}$ şeklinde tanımlansın. Goluzin (1969) de geçen ve iyi bilinen bir sonuç $f, \mathbb{D}$ de analitik ise $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ için

$$|a_n(f)| \leq n \quad (2.1)$$

dir.

Jenkins (1962) ve De Branges (1985)'in tahminine göre $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ için $b \in \mathbb{D} \setminus \{0\}$ ve $f, \mathbb{D}$ de analitik ise

$$|a_n(f)| \leq \frac{1}{|b|^{n-1}} \sum_{k=0}^{n-1} |b|^{2k} \quad (2.2)$$

eşitsizliği geçerlidir. (2.1) ve (2.2) tipindeki sınırlar, yalınkat fonksiyonların bazı sınıfları için bilinir. Birçok durumda katsayı bölgesi sıfır merkezli disk. Buradan $|a_n|$ için en iyi alt sınır 0 dır.

O halde belirli bir $|b| \in (0,1)$ için $C(|b|)$ sınıfı Co sınıfının özel bir alt sınıfıdır.

Yukarıdaki sonuçların tersine herhangi bir $f \in Co$ için $a_n(f) = f^{(n)}(0)/n!$ ise $n = 2, 3, 4$ için

$$|a_n(f)| \geq 1 \quad (2.3)$$

eşitsizliği sağlanır. Gerçekte (2.3) deki tahminin $\forall n \geq 2$ için $|a_n| \geq 1/2$ olduğu gösterilmiştir.

Genel bir tanım yapılacak olursa

$$Co = \{f: f: \mathbb{D} \rightarrow \bar{\mathbb{C}} \text{ meromorf, yalınkat, } \bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D}) \text{ konveks} \}$$

yazılabilir. Ayrıca;

$$Co = \{f: f: \mathbb{D} \rightarrow \bar{\mathbb{C}} \text{ meromorf, yalınkat, } \bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D}) \text{ konveks, } f(b) = \infty, b \neq 0, |b| < 1 \}$$

yazılabilir.

$f \in Co$ fonksiyonu $\mathbb{D}$ birim diskinde analitik olabilir. Geometrik olarak $f \in Co$ için iki durum mevcuttur. $\bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D})$ konveks kümesi sınırlı ise f fonksiyonu $\mathbb{D}$ birim diskinde yalınkat olduğundan f fonksiyonunun $\mathbb{D}$ diskinde basit kutbu vardır. $\bar{\mathbb{C}} \setminus f(\mathbb{D})$ konveks kümesi sınırlı değilse $\infty \in \partial f(\mathbb{D})$ dir. Buradan f fonksiyonunun $\mathbb{D}$ de analitik olduğu anlaşılır.

2.1.2 Teorem. $f \in Co$ ve $r := |f^{-1}(\infty)| \in (0, 1]$ olsun. O halde tahminler

$$\frac{1 + r^4}{r(1 + r^2)} \leq |a_2(f)| \leq r + \frac{1}{r} \quad (2.4)$$

dir. (2.4) eşitsizliğinin sol tarafındaki eşitlik

$$l_r(z) = \frac{z - ((2r)/(1 + r^2))z^2}{(1 - z/r)(1 - rz)}$$

olmak üzere

$$f(z) = e^{-i\theta} l_r(e^{i\theta} z), \quad \theta \in \mathbb{R}$$

fonksiyonu için sağlanır. (2.4) ifadesinin sağ tarafındaki eşitlik ise

$$k_r(z) = \frac{z}{(1 - z/r)(1 - rz)}$$

olmak üzere

$$f(z) = e^{-i\theta} k_r(e^{i\theta} z), \quad \theta \in \mathbb{R}$$

fonksiyonu için sağlanır (Avkhadiev ve Wirths 2002).

2.1.3 Lemma. $f \in Co$ ve f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskinde analitik ise $f_n^{-1}(\infty) \in \mathbb{D}$ ve $\mathbb{D}$ de $n \rightarrow \infty$ iken $f_n \rightarrow f$ yakınsaması düzgün olacak şekilde $n \in \mathbb{N}$ için bir $f_n \in Co$ dizisi vardır (Avkhadiev ve Wirths 2002).

2.1.4 Teorem. $f \in Co$ ise ϕ fonksiyonu

$$\phi(z) = z + \frac{2f'(z)}{f''(z)} \quad (2.5)$$

formülü ile tanımlanır ve $b = f^{-1}(\infty)$ ise $\phi(b) = b$ analitik tümleyenine sahiptir ve aşağıdaki özellikler sağlanır:

(i) ϕ , fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskinde analitik ve $z \in \mathbb{D}$ için $|\phi(z)| \leq 1$ dir.

(ii) ϕ fonksiyonunun tek sabit noktası $b = f^{-1}(\infty)$ dir. Daha açık olarak, $|b| < 1$ ise $\phi(b) = b$, $\phi'(b) = \phi''(b) = 0$ ve $|b| = 1$ ise $\phi'(b) \in [0, 1/3]$ dir.

(iii) ϕ fonksiyonunun $\mathbb{D} \setminus \{b\}$ bölgesinde sabit noktası yoktur (Avkhadiev ve Wirths 2002).

2.1.5 Lemma. F ve G fonksiyonları $\mathbb{D}$ diskinde meromorf ve orijinin bir komşuluğunda analitik olsun. Burada

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n z^n$$

ve

$$G(z) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n z^n$$

açılımına sahiptirler. Eğer $|\phi(z)| \leq 1$ ve $|\omega(z)| \leq |z|$, $z \in \mathbb{D}$ (Yani ω_1 , $z = 0$ noktasında analitik olmak üzere $\omega(z) = z\omega_1(z)$ dir) özelliğinde $\mathbb{D}$ diskinde analitik ϕ ve ω fonksiyonları

$$F(z) = \phi(z)G(\omega(z)) \quad (2.6)$$

olacak şekilde mevcut ise her $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ için

$$\sum_{k=0}^{\infty} |A_k|^2 \leq \sum_{k=0}^{\infty} |B_k|^2 \quad (2.7)$$

eşitsizliği sağlanır (Avkhadiev ve ark. 2004).

2.1.6 Sonuç. $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ için, F ve G fonksiyonları (3.6) eşitliğindeki gibi ve $\lambda_0 \geq \lambda_1 \geq \dots \geq \lambda_n \geq 0$ olsun. Bu taktirde

$$\sum_{k=0}^n \lambda_k |A_k|^2 \leq \sum_{k=0}^n \lambda_k |B_k|^2$$

eşitsizliği sağlanır (Avkhadiev ve ark. 2004).

2.1.7 Teorem. $f \in Co$ olsun. Bu taktirde $n \in \mathbb{N}$ için $|a_n| \geq 1$ dir.

Eşitlik ancak ve ancak $\tau \in [0, 2\pi)$ ve $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$ olmak üzere $f(z) = z/(1 - \exp(i\tau)z)$ fonksiyonu için sağlanır (Avkhadiev ve ark. 2004).

2.2 $Co(p)$ Sınıfı ve Bazı Özellikleri

Bu kısımda $Co(p)$ sınıfını tanımlamadan önce gerekli olan bazı kavramlar tanımlanacak ve bazı temel bilgiler verilecektir.

$0 < p < 1$ noktasında basit kutbu olan, $|z| < p$ için $f(z) = z + b_2 z^2 + \dots$ tipinde kuvvet serisi açılımına sahip, birim diskte yalınkat ve meromorf fonksiyonların sınıfı $S(p)$ ile gösterilir. Bu sınıfta iki tip açılımı göz önüne alacağız. Sıfır noktasındaki Taylor açılımı

$$f(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} a_n z^n, \quad |z| < p \quad (2.8)$$

ve p noktasındaki Laurent açılımı

$$f(z) = \sum_{n=-1}^{\infty} b_n (z-p)^n, \quad |z-p| < 1-p. \quad (2.9)$$

Bu sınıf birçok kişi tarafından araştırılıp incelendi. Jenkins (1962) tarafından $S(p)$ sınıfındaki f fonksiyonu (2.8) tipinde bir açılıma sahip olduğunda

$$|a_n| \leq \frac{1 + p^2 + \dots + p^{2n-2}}{p^{n-1}} \quad (2.10)$$

eşitsizliğinin geçerli olduğu gösterildi. Eşitlik $f(z) = -pz/((z-p)(1-pz))$ fonksiyonu için sağlanır.

Royster (1970) tarafından $K(p)$ sınıfının $S(p)$ sınıfına ait olan ve $0 < \delta < 1$ iken $\delta < |z| < 1$ için

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) < 0 \quad (2.11)$$

özelliğindeki elemanlarından oluştuğu gösterildi. Ayrıca $\Sigma(p) \subset S(p)$ sınıfını da çalışan Royster (1970) tarafından bu sınıfa ait f fonksiyonlarının $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(\frac{1+pz}{1-pz} - \frac{z+p}{1+pz} - 1 - \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) > 0 \quad (2.12)$$

şartını sağladığı ve $0 < p < 2 - \sqrt{3}$ özelliğindeki p sayıları için $K(p) = \Sigma(p)$ olduğu, $p > 2 - \sqrt{3}$ özelliğindeki p sayıları için $K(p)$ sınıfı $\Sigma(p)$ nin bir alt kümesi olduğu gösterilmiştir.

2.2.1 Tanım. $0 < p < 1$ noktasında basit kutbu olan, birim diskte yalınkat ve meromorf fonksiyonlar $Co(p)$ sınıfına aittir ve orijin etrafında (2.8) tipinde açılıma sahiptir (Livingston 1994).

Bu tanıımı göz önünde bulundurarak $K(p) \subset Co(p)$ olduğu görülür. Ayrıca Pfaltzgraff ve Pinchuk (1971) tarafından $0 < p < 1$ için $Co(p) = \Sigma(p)$ olduğu gösterilmiştir.

2.2.2 Teorem. f fonksiyonunun $Co(p)$ sınıfına ait olması için gerek ve yeter şart

$$\operatorname{Re} \left[1 + p^2 - 2pz + \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)} \right] < 0 \quad (2.13)$$

eşitsizliğinin sağlanmasıdır (Livingston 1994).

2.2.3 Uyarı. 2.2.2 Teoreminde $f \in Co(p)$ iken $P(z)$ fonksiyonu

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)}$$

biçiminde tanımlanırsa $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re} P(z) > 0$, $P(p) = 1 - p^2$ ve $P'(p) = 0$ dir.

2.2.4 Lemma. $P(z)$ fonksiyonu $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}P(z) > 0$ ve $P(0) = 1$ şartlarını sağlasın. Bu taktirde $0 < p < 1$ olmak üzere $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left[\frac{(z-p)(1-pz)P(z) + p}{z} - pz \right] > 0$$

dır (Livingston 1994).

2.2.5 Lemma. $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}P(z) > 0$ ve $P(p) = 1 - p^2$ olmak üzere

$$\operatorname{Re} \left[\frac{zP(z) - p + pz^2}{(z-p)(1-pz)} \right] > 0$$

dır (Livingston 1994).

2.2.6 Teorem. $0 < p < 1$ için $Co(p) = \Sigma(p)$ dir (Livingston 1994).

2.2.7 Lemma. $P(z)$ fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskinde analitik ve $z \in \mathbb{D}$ için $\operatorname{Re}P(z) > 0$, $P(p) = 1 - p^2$ ve $0 < p < 1$ iken $P'(p) = 0$ olsun. $|z - p| < 1 - p$ için $P(z) = (1 - p^2) + d_2(z - p)^2 + d_3(z - p)^3 + \dots$ açılımına sahip ise

$$|d_2| \leq \frac{2}{1 - p^2} \quad (2.14)$$

dir. Ayrıca $2/3 \leq p < 1$ için

$$\left| \frac{p}{1 - p^2} d_2 + d_3 \right| \leq \frac{6p}{(1 - p^2)^2} \quad (2.15)$$

ve $0 < p \leq 2/3$ için

$$\left| \frac{p}{1 - p^2} d_2 + d_3 \right| \leq \frac{2[1 + (9/4)p^2]}{1 - p^2} \quad (2.16)$$

elde edilir. Bu eşitsizlikler kesindir (Livingston 1994).

2.2.8 Teorem. $f \in Co(p)$ fonksiyonu (2.9) tipinde bir açılıma sahip olsun. Bu durumda

$$|b_1| \leq \frac{p^2}{(1-p^2)^3} \quad (2.17)$$

dir. Ayrıca $0 < p \leq 2/3$ için

$$|b_2| \leq \frac{(4+9p^2)|b_{-1}|}{12(1-p^2)^3} \quad (2.18)$$

ve $2/3 \leq p < 1$ için

$$|b_2| \leq \frac{p}{(1-p^2)^3} |b_{-1}| \leq \frac{p^3}{(1-p^2)^4} \quad (2.19)$$

elde edilir. Bütün eşitsizlikler kesin olup (2.17) ve (2.19) bağıntılarının eşitlik halleri $f(z) = -pz/((z-p)(1-pz))$ fonksiyonu için sağlanır. (2.18) deki eşitlik $P(z)$, 2.2.7 Lemmasının hipotezini sağlayan ve (2.16) ile verilen bir fonksiyon olmak üzere

$$P(z) = 2pz - 1 - p^2 - \frac{(z-p)(1-pz)f''(z)}{f'(z)}$$

eşitliğini sağlayan f fonksiyonu için gerçekleşir (Livingston 1994).

2.2.9 Uyarı. Burada $0 < p < 2/3$ olması halinde (2.18) de $|b_{-1}| \leq p^2/(1-p^2)$ bağıntısını kullanmak eşitsizliğin sınırı için kesin bir sonuç vermez. Daha sonra (2.17) eşitsizliğinin farklı bir ispatı Bhowmik (2010) tarafından yapılmıştır.

2.2.10 Teorem. $f \in Co(p)$ fonksiyonu (2.9) tipinde bir açılıma sahip olsun. Bu durumda

$$\left| p + \frac{b_0(1-p^2)}{b_{-1}} \right| \leq \frac{1+p^2}{p}$$

olup eşitlik $f(z) = -pz/((z-p)(1-pz))$ fonksiyonu için sağlanır (Livingston 1994).

$f \in Co(p)$ fonksiyonu (2.8) açılımına sahip olsun. Bütün n sayıları için $|a_n|$ katsayılarının kesin üst sınırları ve $Re(a_2)$ nin kesin alt sınırları Miller (1980) tarafından gösterilmiştir. Aşağıdaki teoremden $Re(a_3)$ için Livingston (1994) tarafından verilen kesin alt sınır elde edilecektir.

2.2.11 Teorem. $f \in Co(p)$ fonksiyonu (2.8) açılımına sahip olsun. Bu durumda

$$Rea_2 \geq \frac{1+p^4}{p(1+p^2)} > 1 \quad (2.20)$$

ve

$$Rea_3 \geq \frac{1-p^2+p^4}{p^2} = \frac{1+p^6}{p^2(1+p^2)} > 1 \quad (2.21)$$

dir. Her iki eşitsizlik de kesin olup eşitlik

$$f(z) = \frac{p(1+p^2)z - 2p^2z^2}{(1-p^2)(p-z)(1-pz)}$$

fonksiyonu için geçerlidir (Livingston 1994).

2.2.12 Uyarı. Livingston (1994) tarafından $f \in Co(p)$ iken her n için

$$Re(a_n) \geq \frac{1+p^{2n}}{p^{n-1}(1+p^2)}$$

olduğu tahmin edildi.

Bir $f: \mathbb{D} \rightarrow \bar{\mathbb{C}}$ fonksiyonunun $Co(p)$ sınıfına ait olabilmesi için aşağıdaki şartların sağlanması gerekir:

(i) f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskinde meromorf ve $p \in (0,1)$ noktasında basit kutba sahiptir.

(ii) $f(0) = 0$ ve $f'(0) = 1$ dir.

(iii) f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskini, $\bar{\mathbb{C}}$ kümesine göre tümle-yeni konveks olan bir kümeye konform olarak resmeder.

Konkav fonksiyonlarda katsayı bağıntılarının ince-lenme süreci Miller (1980) tarafından (i) ve (ii) özelliğin-deki f fonksiyonları için

$$\left| a_2 - \frac{1 + p^2 + p^4}{p(1 + p^2)} \right| \leq \frac{p}{1 + p^2} \quad (2.22)$$

ve $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} + \frac{2p}{z-p} - \frac{2pz}{1-pz} \right) < 0 \quad (2.23)$$

bağıntılarının ispatlanmasıyla başladı.

Aşağıdaki teorem Wirths (2004) tarafından ispatlan-mış olup burada iki alternatif kısa ispatı verilecektir.

2.2.13 Teorem. f fonksiyonunun $Co(p)$ sınıfına ait olabilmesi için gerek ve yeter şart f fonksiyonunun (ii) bağıntısını sağlaması ve $\mathbb{D}$ diskinde

$$\alpha := \frac{2p}{1 + p^2} \in (0,1)$$

iken $\omega(\mathbb{D}) \subset \bar{\mathbb{D}}$ ve $z \in \mathbb{D}$ için

$$\begin{aligned} & \frac{f''(z)}{f'(z)} \\ &= \frac{2p}{1-zp} + \frac{2}{p(1-z/p)} \\ &+ \frac{2z\omega(z) - \alpha(1 + \omega(z))}{1 - \alpha z(1 + \omega(z)) + z^2\omega(z)} \quad (2.24) \end{aligned}$$

bağıntılarını sağlayan bir ω analitik fonksiyonunun mevcut olmasıdır.

2.2.14 Teorem. $n \geq 2$ ve $p \in (0,1)$ olsun. Herhangi bir $f \in Co(p)$ için

$$\left| a_n - \frac{1 - p^{2n+2}}{p^{n-1}(1 - p^4)} \right| \leq \frac{p^2(1 - p^{2n-2})}{p^{n-1}(1 - p^4)} \quad (2.25)$$

eşitsizliği geçerlidir. Burada eşitlik hali ancak ve ancak $\theta \in [0, 2\pi)$ için

$$f_\theta(z) = \frac{z - \frac{p}{1+p^2}(1 + e^{i\theta})z^2}{(1 - z/p)(1 - zp)} \quad (2.26)$$

biçiminde tanımlı $f = f_\theta$ fonksiyonu için elde edilir.

2.2.15 Teorem. f fonksiyonu (2.8) açılımına sahip ve $f \in Co(p)$ olsun. $p \in (0,1)$ için $\alpha := \frac{1+p^2}{p}$ iken

$$\begin{aligned} & |3a_3 - (a_2 + \alpha)^2 + (\alpha^2 + 2)| \\ & \leq 1 - |a_2 - \alpha|^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

dir (Bhowmik 2010).

2.3 $Co(\alpha)$ Sınıfı ve Bazı Özellikleri

Bu kısımda konkav yalınkat fonksiyonların alt sınıfı olan $Co(\alpha)$ sınıfı tanımlanacak ve bir f fonksiyonunun hangi şartlar altında bu sınıfta olacağı verilecektir. Ayrıca bu sınıfa ait fonksiyonlar için temel teoremler verilecektir.

Birim diskte analitik fonksiyonların sınıfı $\mathcal{H}$ ile gösterilsin. Lokal yalınkat fonksiyonların sınıfı da LY ile gösterilsin. $f \in LY$ için pre-Schwarzian türev operatörü T_f ;

$$T_f = \frac{f''}{f'}$$

biçiminde tanımlanır ve T_f operatörünün normu

$$\|T_f\| = \sup_{z \in \mathbb{D}} (1 - |z|^2) |T_f(z)|$$

biçiminde tanımlanır. $\|f\| < \infty$ olması için gerek ve yeter şartın f fonksiyonunun lokal yalınkat olması gerektiği bilinmektedir. Örneğin $r = r(f) > 0$ sabiti vardır öyle ki $\mathbb{D}$ diskinde kalan r merkezli her bir diskte f fonksiyonu yalınkattır.

$f \in \mathcal{H}$ sınıfındaki fonksiyonlar $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ normalizasyonuna sahip ise A sınıfına aittirler. $\mathcal{H}_1$ ise $f(0) = 1$ eşitliğini sağlayan $f \in \mathcal{H}$ sınıfındaki fonksiyonlardan oluşur. $f \in S$ için $\|T_f\| \leq 6$ ve $f \in C$ için $\|T_f\| \leq 4$ olduğu bilinen bir özelliktir. Tersine Becker (1972) den $f \in A$ ve $\|T_f\| \leq 1$ ise $f \in S$ dir.

2.3.1 Tanım. $f: \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{C}$ fonksiyonu aşağıdaki şartları sağlarsa $Co(\alpha)$ sınıfına aittir denir:

- f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskinde $f(0) = f'(0) - 1 = 0$ standart normalizasyonlarını sağlayan analitik bir fonksiyondur. Ek olarak $f(1) = \infty$ şartı sağlanır.
- f fonksiyonu $\mathbb{D}$ diskini tümleyeni $\mathbb{C}$ ye göre konveks olan bir kümeye konform olarak resmeder.
- $f(\mathbb{D})$ nin ∞ da açılma açısı $\alpha \in (1, 2]$ iken $\pi\alpha$ değerine eşit veya bu değerden daha azdır.

$Co(\alpha)$ sınıfı konkav yalınkat fonksiyonların bir sınıfı olarak tanımlanacaktır. Konkav fonksiyonlarla ilgili daha detaylı bilgiler için Avkhadiev ve ark. (2006), Cruz ve Pommerenke (2007) kaynakları kullanılabilir. Özellikle $z \in \mathbb{D}$ için,

$$\operatorname{Re} \left(1 + \frac{zf''(z)}{f'(z)} \right) < 0$$

eşitsizliği $f \in Co$ konkav fonksiyonları için bazen tanım olarak da kullanılır (Pfaltzgraf ve Pinchuk 1971).

Bhowmik ve ark. (2010) f analitik fonksiyonunun $\mathbb{D}$ diskini $\pi\alpha$ açılı konkav bir bölge üzerine resmetmesi için gerek ve yeter şartın

$$P_f(z) = \frac{2}{\alpha - 1} \left[\frac{\alpha + 1}{2} \frac{1 + z}{1 - z} - 1 - z \frac{f''(z)}{f'(z)} \right] \quad (3.45)$$

iken $z \in \mathbb{D}$ için

$$\operatorname{Re} P_f(z) > 0 \quad (3.46)$$

olması gerektiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Ahlfors, L.V. 1966.** Complex Analysis. McGraw-Hill Book Company, Inc. 317p.
- Alexander, J. W. 1915.** Functions which map the interior of the unit circle upon simple regions. *Ann. of Math.*, 17: 12-22.
- Avkhadiiev, F.G., Wirths, K.J. 2002.** Convex holes produce lower bounds for coefficients, *Complex Var.* 47:553-563.
- Avkhadiiev, F.G., Wirths, K.J. 2007.** A proof of the Livingston conjecture, *Forum Math.* 19: 149-157.
- Avkhadiiev, F.G., Pommerenke, C., Wirths, K.J. 2004.** On the coefficients of concave univalent functions, *Math. Nachr.* 271:3-9.
- Avkhadiiev, F.G., Pommerenke, C., Wirths, K.J. 2006.** Sharp inequalities for the coefficient of concave schlicht functions, *Comment. Math. Helv.* 81: 801–807.
- Becker, J. 1972.** Löwnersche Differentialgleichung und quasikonform fortsetzbare schlichte Funktionen (German), *J. Reine Angew. Math.* 255: 23–43.
- Bhowmik, B. 2010.** On some results of A. E. Livingston and coefficient problems for concave univalent functions. *B. Arch. Math.* 95: 575-581.
- Bieberbach, L. 1916.** Über einige Extremalprobleme im Gebiete der konformen Abbildung *Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss.* 38: 940-955.
- Caratheodory, C. 1911.** "Über den Variabilitätsbereich der Fourier'schen Konstanten von positiven harmonischen Funktionen" *Rend. Circ. Mat. Palermo*, 32: pp. 193–217
- Caratheodory, C. 1960.** Theory of Functions Complex Variable. Chelsea Publishing Company New York. 236p.

- Cruz, L., Pommerenke, C. 2007.** On concave univalent functions, *Complex Var. Elliptic Equ.* 52: 153–159.
- De Branges, L. 1985.** A Proof of the Bieberbach Conjecture. *Acta Math.* 154: 137-152.
- Duren, P. L. 1970.** Theory of Hp Spaces, New York; London: Academic Press.
- Duren, P. L. 1983.** Univalent Functions. Springer-Verlag. New York. 382p.
- Goluzin, G. M. 1969.** Geometric Theory of Functions of a Complex Variable. GITTL, Moscow, 1952; English transl., Transl. Math. Monographs, vol. 26, Amer. Math. Soc., Providence, R.I. 676p.
- Goodman, A. W. 1983.** Univalent Fonksiyonlar I. Mariner Publishing Company, Inc. 246p.
- Goodman, A. W. 1983.** Univalent Fonksiyonlar II. Mariner Publishing Company, Inc. 311p.
- Jenkins, J.A. 1962.** On a conjecture of Goodman concerning meromorphic univalent functions, *Michigan Math.* 9:25-27.
- Koebe, P. 1907.** Über die Uniformisierung beliebiger analytischer Kurven, *Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl.*, 191-210.
- Livingston, A. E. 1994.** Convex meromorphic mappings, *Annales Polonici Mathematici* 3: 275-291.
- Löwner, K. 1917.** Untersuchungen über die Verzerrung bei konformen Abbildungen des Einheitskreises $|z| < 1$. *Leipzig Berichte*, 69:89-106.
- Miller, J. 1970.** Convex meromorphic mappings and related functions, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 25: 220–228.
- Miller, J. 1980.** Convex and starlike meromorphic functions, *Proc. Amer. Math. Soc.* 80: 607-613.

- Nevanlinna, R. 1921.** Über die konforme Abbildung Sterngebieten. Oeversikt av Finska-Vetenskaps Societeten Forhandlingar 63(A): 6 FM 48-403.
- Palka, B. P. 1991.** An introduction to Complex Function Theory. Springer-Verlag. New York. 560p.
- Pfaltzgraf, J., Pinchuk, B. 1971.** A variational method for classes of meromorphic functions. *J. Analyse Math.*, 24: 101-150.
- Pommerenke, C. 1975.** Univalent Functions Göttingen: Vandenhoeck and Ruprecht. 376p.
- Royster, W. C. 1970.** Convex meromorphic functions, *Mathematical Essays Dedicated to A.J. Macintyre, Ohio Univ. Press.* 42:331-339
- Study, E. 1913.** Konforme Abbildung Einfachzusammenhangender Bereiche. *B. C. Teubner, Leipzig and Berlin*, FM 44-755.
- Zill, D. G., Shanahan, P. D. 2003.** A first course in complex analysis with applications. Jones and Bartlett Publishers. U.S.A., 517p.

ELLAJİK ASİT VE POLİFENOLLER

H. Turan AKKOYUN¹



1 Siirt Üniversitesi Veteriner Fakültesi Fizyoloji ABD/Siirt



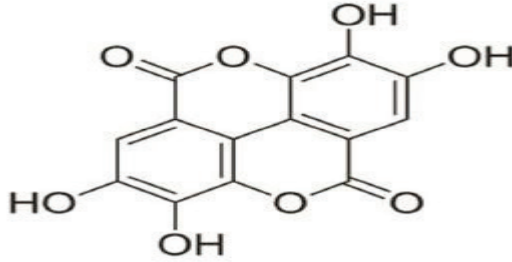
ELLAJİK ASİT VE POLİFENOLLER

H. Turan AKKOYUN²

Ellajik Asit

Ellajik asit (2,3,7,8-tetrahidroksi - benzopirano [5,4,3-cde-benzopiran-5,10-dion), ahududu, çilek, gibi bazı meyvelerde ve fındıkta bulunan fenolik bir bileşendir (Kılıç ve ark., 2014).(Şekil.1). Antioksidan, antikanser, antialerjik ve antienflamatuvar gibi geniş bir farmakolojik aktiviteye sahiptir (Karakurt ve ark., 2016). Dokularda serbest radikal oluşumunu inhibe ettiği, oluşan serbest radikalleri ortadan kaldırdığı, lipidleri ve hücre zarını oksidasyona karşı koruduğu, DNA hasarını inhibe edici özellikleri olduğu bilinmektedir. Ellajik asit'in suda çözünürlüğünün düşük, organik çözücülerde ise iyi çözünmesinden dolayı iyi bir lipofilik antioksidan gibi rol oynadığı öngörülmektedir (Aviram ve ark., 2000; Gil ve ark., 2000; Sorgucu, 2018). Ellajik asit, moleküler ağırlığı ile heksahidroksidifenik asidin dilaktonudur. Ellajik asit termodinamik manada oldukça karardır. Bu kararlılığı sağlayan hidrofilik kısmı temsil eden iki lakton grubu ve dört fenolik grup iken lipofilik kısmı temsil eden dört halkadır. Lipofilik üstünlük gösteren molekülün dört halkası nedeniyle ellajik asit ısıya oldukça dayanıklıdır (Akkoyun, 2012). Büyük ve karmaşık polifenollerin, ellagitanninlerin (ET'ler) parçalanma ürünü olan ellajik asit çoğunlukla bitki hücresi vakuollerinde serbest ve kovalent olarak bağlı formlarda, bulunur (Muthukumaran ve ark., 2017).

² Siirt Üniversitesi Veteriner Fakültesi Fizyoloji ABD/Siirt



Şekil 1. *Ellağik Asitin Kimyasal Yapısı (Wang ve ark., 2016).*

Polifenoller

Polifenoller, meyvelerde, sebzelerde, tahıllarda ve içeceklerde büyük ölçüde bulunan doğal bileşiklerdir. Taze ağırlıkta 100 gram üzüm, elma, armut, vişne ve çilek gibi meyveler 200-300 mg polifenol ihtiva etmektedirler. Tahıllar, kuru baklagiller ve çikolata'da polifenol alımına katkıda bulunur (Pandey, 2009). İnsan beslenmesinde oldukça önemli yer tutan polifenoller fitokimyasalların en geniş sınıflarından birisidir (Yavaşer, 2011). Polifenoller içinde yer alan flavonoidler; flavon- flavonoller-flavononlar, antosiyanidinler, kateşin, lökoantosiyanidinler, proantosiyanidinler olmak üzere beş grupta incelenir (Söylemezoğlu, 2003; Vinson ve ark., 2001; Özdemir ve ark., 2005).

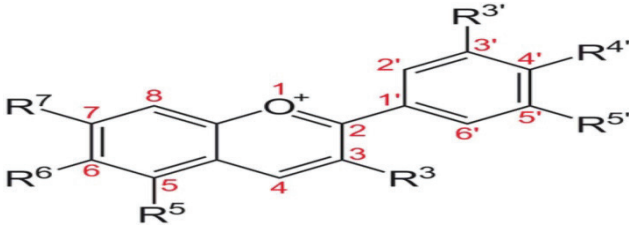
1.Flavonlar, Flavonoller ve Flavanonlar

Bitkilerin köklerinde, çiçeklerinde, yapraklarında ve çeşitli kısımlarında serbest halde ya da glikozitler halinde bulunabilen flavonlar genel olarak sarı renkli bitkisel pigmentlerdir ve bitki kimyasında oldukça önemlidirler (Karabulut, 2013). Flavonlar bitkilerde çeşitli görevlere sahiptirler. Flavonoller ile birlikte beyaz ve krem renkli çiçeklerin birincil pigmentleridir. Flavonlar ve diğer flavonoidler ayrıca bitkilerde Uv-B koruyucu görevi görebir-

lirler çünkü 280-315 nm aralığında ışığı absorbe ederler (Hostetler ve ark., 2017). Flavonoller, bitki besinlerinde flavonoidlerin en yaygın olanlarıdır. Renkleri beyazdan sarıya değişir ve yapı olarak flavonlarla yakından ilgilidir. Bunlar esas olarak quercetin, kaempferol ve myricetin ile temsil edilir. Diyetle bulunan çeşitli flavonollerden quercetin en yaygın olanıdır. (Tanwar ve Modgil., 2012). Flavanonlar, flavonoidlerin genel yapısındaki 4 nolu karbon atomuna doymuş üçlü karbon halkası ve oksijen atomu bağlanmasıyla oluşmaktadır. Genellikle 7 nolu karbon atomundaki bir disakkarit ile glikozit yapıya kavuşurlar. Flavanonlar; nohut, kimyon, alıç meyvesi, meyan kökü ve turuncgillerde en yüksek derişimde bulunmakla beraber domateste ve nane gibi bazı aromatik bitkilerde de bulunurlar (Ignat ve ark., 2011; Ergüt, 2015; Peterson ve ark., 1998).

2. Antosiyanidinler

Antosiyaninler (Yunanca antholarda çiçek anlamına gelir ve kyanos mavi anlamına gelir) insan gözüyle görülebilen daha önemli bitki pigmentleridir. Kolektif olarak flavonoidler adı verilen yaygın fenolik bileşikler sınıfına aittir. Bunlar polihidroksi ve 2-fenilbenzopirilyum veya flavilyum tuzlarının polimetoksi türevlerinin glikozitleridir (Kong ve ark., 2003). Antosiyanidinler, insan ve hayvan sağlığı üzerinde çok sayıda faydalı etkiye sahip, suda çözünebilen flavonoidlerdir (Leon-Carmono ve ark., 2016). Bir flavonoid-polifenol alt sınıfı olan antosiyaninler, mor patates, mor havuç, mor mısır, gibi sebzeler soya fasulyesi ve mor fasulye gibi çeşitli ürünlerinde yoğun olarak bulunurlar (Villasante ve ark., 2016). Antosiyaninlerin güçlü antioksidan özelliklere sahip olduğu ve buna bağlı olarak sağlık yönünden oldukça faydalı olduğu bildirilmiştir (Prior ve ark., 2006).



Şekil 2. Antosiyanidin Kimyasal Yapısı (Khoo ve ark., 2017).

3.Kateşin

Monomerik bir flavanol olan kateşinin, kırmızı şarap, yeşil çay, meyve ve çikolata gibi çeşitli yiyeceklerde mevcut olduğu bildirilmiştir. Kateşin, antioksidan özellikleri ve membran stabilize edici özellikleri ile bilinen bir hepatoprotektif ajandır . Kateşin, yağlarda doğal antioksidan, hayvan yemlerine destek, yiyeceklerde antimikrobiyal bir madde ve çeşitli yiyeceklerde ve besin takviyelerinde sağlıklı fonksiyonel bir bileşen olarak kullanılmıştır (Maoela ve ark., 2009).

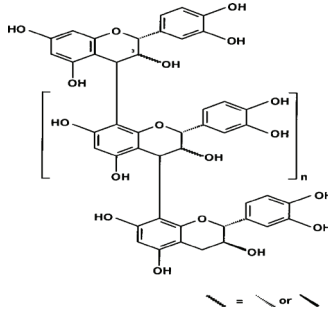
4.Lökoantosiyanidinler

Bu sınıf asidik ortamda ısıtılmasıyla antosiyanidinlere çevrilme özelliğine sahip bileşikler içerir. 2, 3 ve 4 nolu karbon atomları asimetriktir, üç asimetrik merkez içeren bu molekülün 8 izomer yapı ihtimali ve bu sekiz izomerin ayrı ayrı rasemik karışımlarda sayılamamış farklı karakteristik özelliklerinin incelendiği belirlenmiştir (Akkoyun, 2012).

5.Proantosiyanidinler

Doğada yaygın olarak bulunan kompleks yapıdaki fenolik bileşikler olan proantosiyanidinler kondense tanenler olarak bilinir. Kondense tanenler, daha çok meyve yüzeyi ve kabukta bulunurken kısmen de meyve etinde

bulunmaktadır. Proantosiyanidinler, 2 ile 50 veya daha fazla flavonoid ünitesinin karbon-karbon bağıyla bağlanmasıyla oluşmaktadır (Güzel, 2010). Proantosiyanidinler (PC'ler) meyvelerde, tohumlarda, hububatlarda, kabuklarda, çiçeklerde, kuruyemişlerde ve sebzelerde bulunurlar. PC'ler, güçlü bir şekilde C ve E vitaminleriyle karşılaştırılabilir potansiyele sahip, radikallerin temizleyicileri olarak işlev görürler (Yang ve ark., 2018).



Şekil 3. Proantosiyanidin Kimyasal yapısı (Nakamura ve ark., 2003)

KAYNAKLAR

- Akkoyun, H.T.(2012). Fötal Dönemde Nikotine Maruz Kalan Sıçanlarda Oluşan Böbrek Hasarının Engellenmesinde Ellagic Asitin Koruyucu Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi .*Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*,Erzurum.
- Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R., Fuhrman, B. (2000). Pomegranate juice consumption reduces oxidative stres, atherogenic modifications to LDL, and platelet aggregation: studies in humans and in atherosclerotic apolipoprotein E-deficient mice. *Am J Clin Nut*, 71(5): 1062-1076
- Ergüt, M. (2015). Portakal Ve Limon Posasındaki Fenolik Maddelerin Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu. Yüksek Lisans Tezi. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Mersin.
- Gil M.I., Tomas-Barberan F.A., Hess-Pierce B., Holcroft D.M., Kader A.A (2000). Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing. *J Agric Food Chem*,48: 4581-4589.
- Güzel, N. (2010). Nar Suyu Konsantresi Üretim Aşamalarında Prosiyanidinlerdeki Değişimler. *Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.Ankara.
- Hostetler, G.L., Ralston, R.A., Schwartz, S. J. (2017). Flavones: Food sources, bioavailability, metabolism, and bioactivity. *Advances in Nutrition*, 8(3), 423-435.

- Ignat, I., Volf, I., Popa, V. I. (2011). A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126(4), 1821-1835.
- Karabulut, B.(2013). Sübstitüe 2-Metilkromon Ve Flavon Türevlerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*,Malatya
- Karakurt, S., Semiz, A., Celik, G., Gencler-Ozkan, A. M., Sen, A., Adali, O. (2016). Contribution of ellagic acid on the antioxidant potential of medicinal plant *Epilobium hirsutum*. *Nutrition and Cancer*, 68(1), 173-183.
- Khoo, H.E., Azlan, A., Tang, S.T., Lim, S.M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutrition Research*, 61(1), 1361779.
- Kilic, I., Yeşiloğlu, Y., Bayrak, Y. (2014). Spectroscopic studies on the antioxidant activity of ellagic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 447-452.
- Kong, J.M., Chia, L.S., Goh, N.K., Chia, T.F., Brouillard, R. (2003). Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry*, 64(5), 923-933.
- León-Carmona, J.R., Galano, A., Alvarez-Idaboy, J. R. (2016). Deprotonation routes of anthocyanidins in aqueous solution, p K a values, and speciation under physiological conditions. *Royal Society Chemistry Advances*, 6(58), 53421-53429.
- Maoela, M.S., Arotiba, O. A., Baker, P. G., Mabusela, W.T., Jahed, N., Songa, E.A., Iwuoha, E.I. (2009).

Electroanalytical determination of catechin flavonoid in ethyl acetate extracts of medicinal plants. *International Journal of Electrochemical Science*. 4, 1497-1510.

Muthukumaran, S., Tranchant, C., Shi, J., Ye, X., Xue, S.J. (2017). Ellagic acid in strawberry (*Fragaria* spp.): Biological, technological, stability, and human health aspects. *Food Quality and Safety*, 1(4), 227-252.

Nakamura, Y., Tsuji, S., Tonogai, Y. (2003). Analysis of proanthocyanidins in grape seed extracts, health foods and grape seed oils. *Journal of Health Science*, 49(1), 45-54.

Özdemir, F., Topuz, A., Şahin, H., Gölükçü, M.(2005). Andız pekmezinin fenolik madde içeriği ve fonksiyonel gıda olarak önemi. <http://www.kışhazırlıkları.blogspot.com>.

Pandey, K.B., Rizvi, S. I. (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2(5), 270-278.

Peterson, J., Dwyer, J. (1998). Flavonoids: dietary occurrence and biochemical activity. *Nutrition Research*, 18(12), 1995-2018.

Prior, R.L., Wu, X. (2006). Anthocyanins: structural characteristics that result in unique metabolic patterns and biological activities. *Free Radical Research*, 40(10), 1014-1028.

Sorgucu, E.(2018). N-Metil N-Nitrözüre İle Oluşturulan Retinitis Pigmentosa Modeline Edaravon Ve Ella-

- jik Asit'in Antioksidan Etkisi. Fırat Üniversitesi, *Uzmaklık Tezi*, Elazığ.
- Söylemezoğlu, G. (2003). Üzümdeki fenolik bileşikler. *Gıda*, 28(3): 277-285.
- Tanwar, B., Modgil, Rajni. (2012). Flavonoids: Dietary occurrence and health benefits. *Spatula DD*. 2(1):59-68.
- Villasante, A., Powell, M. S., Moutou, K., Murdoch, G. K., Overturf, K., Wacyk, J., Hardy, R.W. (2016). Effects of anthocyanidins on myogenic differentiation and antioxidant defense in primary myogenic cells isolated from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture*, 454, 81-89.
- Vinson, J.A, Xuehui, S, Ligia, Z., Bose, P.(2001). Phenol antioxidant quantity and quality in foods: fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 5315-5321.
- Wang, D., Chen, Q., Liu, B., Li, Y., Tan, Y., Yang, B. (2016). Ellagic acid inhibits proliferation and induces apoptosis in human glioblastoma cells. *Acta Cirurgica Brasileira*, 31(2), 143-149.
- Yang, L., Xian, D., Xiong, X., Lai, R., Song, J., Zhong, J. (2018). Proanthocyanidins against oxidative stress: From molecular mechanisms to clinical applications. *BioMed Research International*. ID 8584136, 11.
- Yavaşer, R.(2011). Doğal Ve Sentetik Antioksidan Bileşiklerin Antioksidan Kapasitelerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aydın.

**SOYUT KONVEKS
FONKSİYONLAR İÇİN
İNTEGRAL EŞİTSİZLİKLER
VE ÖRNEKLERİ**

İlknur YEŞİLCE

BÖLÜM 5



SOYUT KONVEKS FONKSİYONLAR İÇİN İNTEGRAL EŞİTSİZLİKLER VE ÖRNEKLERİ

İlknur YEŞİLCE

GİRİŞ

Matematik, hem günlük hayatta farklı bilim dallarında hem de kendi içerisinde çok önemli uygulamalara sahip bir bilim dalıdır. Hayatın her anında belirgin şekilde, küçük ya da büyük izlerine rastlamak mümkündür. Bazen çok ağır bilimsel veriler gerektirse de, belli başarılarla ulaşabilmemizde olmazsa olmazlardandır. Örneğin, ekonomi alanında uygulamaya sahip optimizasyon, yöneylem araştırmaları gibi konularda konvekslik kavramını temel alan çalışmalar yapılmaktadır ki, ulaşılması gereken ekstremum noktalar söz konusu olduğunda bu kavramlarla gerekli koşullar elde edilir.

Hayatımızda, özellikle de ekonomide, her zaman mühim bir yere sahip olan optimum noktaların elde edilmesi problemi, konvekslik kavramı ile doğrudan ilişkilidir. Konveksliğin soyutlaştırılması ile birlikte, daha farklı problem türlerinin çözümlerine ulaşılabilirdiği pek çok çalışmada gösterilmiştir. Bu sebeple, bu bölümde konvekslik (Rockafellar, 1970) ve soyut konvekslik incelenmektedir. Bu bölümde ele alınan iki tür soyut konvekslik, ekonomide önemli uygulamalara sahiptir (Briec ve Horvath, 2004, Adilov ve Yeşilce, 2012). Burada ise, bu soyut konveks fonksiyon biçimlerinin integral ortalamalarının değerlendirilmesine çalışılacaktır. İntegral operatörler kullanılarak elde edilen eşitsizlikler genelleştirilmiştir.

Bölümdeki iki çeşit soyut konvekslikten ilki; B-konvekslik, koordinatlara göre maksimum (Briec ve Horvath, 2004); B^{-1} -konvekslik ise koordinatlara göre minimum değerlere dayalı kavramlardır (Adilov ve Yeşilce, 2012). Ayrıca, matematikte pek çok uygulama ve güçlü teorik yapılara sahiplerdir (Adilov ve Rubinov, 2006, Tinaztepe, Yesilce ve Adilov, 2014).

İntegral ortalamanın tahmini için konveks fonksiyonların sağladığı en temel eşitsizlik olan Hermite-Hadamard eşitsizlikleri bu soyut konveks fonksiyon çeşitleri için verilecektir (Dragomir ve Pearce, 2000, Yesilce ve Adilov, 2015). Ayrıca, verilen konvekslik tipi için örnek fonksiyonlar ele alınmış ve bu fonksiyonlar için uygun eşitsizlikler elde edilmiştir.

Bu eşitsizliklerin en genel halde verilmesi için klasik integral operatörü, kesirli integral operatörleri ile değiştirilecektir (Kilbas, Srivastava ve Trujillo, 2006). Kesirli integral operatörleri, çok farklı biçimlerde matematikte yer almaktadır. Son zamanlarda, yapılan genelleştirmeler ile en kapsamlı kesirli operatöre ulaşılmaya çalışılmaktadır. Bölümde ise, ele alınan kesirli integral operatörünün en azından iki temel operatörün genellemesi olduğu da gösterilecektir. Böylece genel integral operatörle ifade edilmiş eşitsizlikten diğer iki, Riemann-Liouville ve Hadamard kesirli integral operatörlerini içeren eşitsizlikler de çıkarılabilecektir.

Bölümde, ilk olarak önbilgiler kısmında klasik konvekslik kavramı hatırlatılacak, daha sonra bölüme konu olan iki soyut konvekslik biçimi B-konvekslik ve B^{-1} -konvekslik biçimleri ile ilgili temel tanım ve teoremleri verilecektir. Ardından, “Hermite-Hadamard eşitsizliği ve kesirli operatörler” başlığı ile eşitsizlik ve operatörlerin tanımları ifade edilecektir. Yeni bir başlık altında

B-konveks fonksiyonlar için Hermite-Hadamard eşitsizliklerinin tüm versiyonları verilip örneklendirilecektir. Son başlıkla da, B^{-1} -konveks fonksiyonlar için eşitsizlik ve örneklerin gösterilmesi ile bölüm bitirilecektir.

Ön Bilgiler

Soyut konvekslik kavramının anlaşılabilmesi için, klasik konvekslik ile ilgili kavramların iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple, bu bölüme klasik konvekslik ile ilgili bazı temel tanım ve teoremler hatırlatılarak başlanacak, daha sonra bölümün temel soyut konvekslik biçimleri olan B-konvekslik ve B^{-1} -konvekslik küme ve fonksiyonlarının tanım ve teoremleri ile devam edilecektir.

Tanım 1. (Rockafellar, 1970) C , $\mathbb{R}^n$ 'nin bir alt kümesi olsun. Eğer, her $x, y \in C$ ve $0 \leq \lambda \leq 1$ için,

$$(1-\lambda)x + \lambda y \in C$$

ise, C kümesine konveks küme denir.

Tanım 2. (Rockafellar, 1970) $C \subset \mathbb{R}^n, f: C \rightarrow \mathbb{R}$ olsun.

$$epif = \{(x, \mu) \mid f(x) \leq \mu, \forall x \in C\} \subset \mathbb{R}^{n+1}$$

kümesi konveks ise, f fonksiyonuna C kümesi üzerinde konveks fonksiyon denir.

Teorem 1. (Rockafellar, 1970) $C \subset \mathbb{R}^n$ konveks bir küme ve $f: C \rightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ olsun. f 'nin konveks olması için gerek ve yeter koşul $\forall x, y \in C$ ve $0 \leq \lambda \leq 1$ için,

$$f((1-\lambda)x + \lambda y) \leq (1-\lambda)f(x) + \lambda f(y)$$

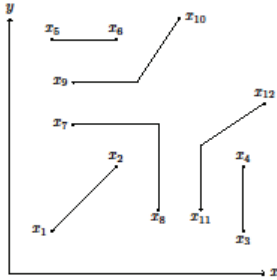
eşitsizliğin sağlanmasıdır.

Bu kısımda, B-konveks küme ve fonksiyon tanımlarını verebiliriz (Briec ve Horvath, 2004).

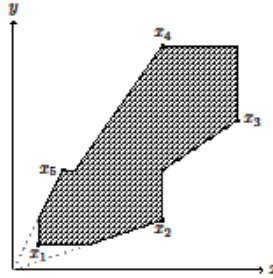
Tanım 3. Bir $A \subset \mathbb{R}_+^n$ kümesinden alınan her $x_1, x_2 \in A$ ve her $t \in [0, 1]$ için $tx_1 \vee x_2 \in A$ olursa A kümesine B-konveks küme denir.

Burada

$$\bigvee_{i=1}^m x_i = \left(\max \{x_{11}, \dots, x_{m1}\}, \dots, \max \{x_{1n}, \dots, x_{mn}\} \right).$$



Şekil 1. İki noktanın olası B-konveks kombinasyonları kümesi



Şekil 2. Beş noktanın B-konveks örtüsü

Tanım 4. $U \subset \mathbb{R}_+^n$ ve $f: U \rightarrow \mathbb{R}_+ \cup \{\pm\infty\}$ olsun. Eğer, $epif$ kümesi B-konveks ise f fonksiyonuna B-konveks fonksiyon denir.

Teorem 2. $U \subset \mathbb{R}_+^n$, $f: U \rightarrow \mathbb{R}_+ \cup \{+\infty\}$ olsun. f fonksiyonunun B-konveks olması için gerekli ve yeterli koşul U kümesinin B-konveks olması ve her $x, y \in U$, $\lambda \in [0, 1]$ için

$$f(\lambda x \vee y) \leq \lambda f(x) \vee f(y)$$

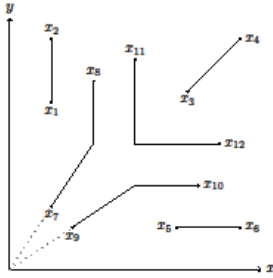
eşitsizliğinin sağlanmasıdır.

Bölüme konu olan diğer soyut konvekslik tipi, B^{-1} -konvekslik ile ilgili temel tanım ve teoremler aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir (Adilov ve Yeşilce, 2012, Adilov ve Yesilce, 2017). Ayrıca, B-konvekslik kavramının daha anlaşılır olması için gösterilmiş olan şekiller, paralel biçimde B^{-1} -konvekslik için de verilmiştir.

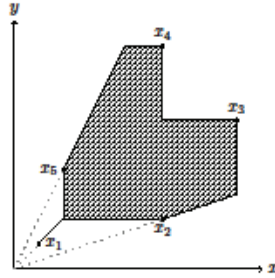
Tanım 5. Bir $B \subset \mathbb{R}_{++}^n$ kümesinden alınan her $x_1, x_2 \in B$ ve her $t \in [1, +\infty)$ için $tx_1 \wedge x_2 \in B$ olursa B kümesine B^{-1} -konveks küme denir.

Burada

$$\bigwedge_{i=1}^m x_i = \left(\min \{x_{11}, \dots, x_{m1}\}, \dots, \min \{x_{1n}, \dots, x_{mn}\} \right).$$



Şekil 3. İki noktanın olası B^{-1} -konveks kombinasyonları kümesi



Şekil 4. Beş noktanın B^{-1} -konveks örtüsü

Tanım 6. $V \subset \mathbb{R}_{++}^n$ ve $f: U \rightarrow \mathbb{R}_{++} \cup \{\pm\infty\}$ olsun. Eğer, $epif$ kümesi B^{-1} -konveks ise f fonksiyonuna B^{-1} -konveks fonksiyon denir.

Teorem 3. $V \subset \mathbb{R}_{++}^n$, $f: U \rightarrow \mathbb{R}_{++} \cup \{+\infty\}$ olsun. f fonksiyonunun B^{-1} -konveks olması için gerekli ve yeterli koşul V kümesinin B^{-1} -konveks olması ve her $x, y \in V$, $\lambda \in [1, +\infty)$ için

$$f(\lambda x \wedge y) \leq \lambda f(x) \wedge f(y)$$

eşitsizliğinin sağlanmasıdır.

Hermite-Hadamard Eşitsizliği ve Kesirli İntegral Operatörler

Hermite-Hadamard eşitsizliği konveks fonksiyonların integral ortalamasının değerlendirilmesi ile ilgilidir (Dragomir ve Pearce, 2000). Bu eşitsizlik, klasik konveks fonksiyonlar için aşağıdaki şekilde elde edilmiştir: $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ fonksiyonu $[a, b]$ 'de sürekli ve konveks olmak üzere,

$$f\left(\frac{a+b}{2}\right) \leq \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \leq \frac{f(a)+f(b)}{2} \quad (3)$$

eşitsizliğini sağlar.

Son yıllarda, Hermite-Hadamard Eşitsizlikleri'nin yeni bir formatı çalışılmaya başlanmıştır. Kesirli integraller kullanılarak ifade edilen bu Hermite-Hadamard Eşitsizlikleri'nin yeni biçimi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. İlk çalışmalardan biri M.Z. Sarikaya, E. Set, H. Yıldız ve N. Başak tarafından 2013 yılında yayınlanan (Sarikaya, Set, Yaldiz ve Başak, 2013) makalesi olmuştur. Bu çalışmada klasik Hermite-Hadamard Eşitsizliği'nin kesirli integral ile ifadesi gösterilmiştir. Kesirli integraller sürekli genelleştirilmeye çalışılan bir operatör biçimidir. Ancak en temel ve en bilinenlerden birisinin Riemann-Liouville kesirli integral operatörüdür denilebilir. Aşağıda bu operatörün tanımı ifade edilmektedir (Kilbas ve diğerleri, 2006).

Tanım 7. $f \in L_1[a, b]$ olsun. $a \geq 0$ olmak üzere, $\alpha > 0$ dereceden $J_{a+}^\alpha f$ ve $J_{b-}^\alpha f$ Riemann-Liouville kesirli integralleri sırasıyla,

$$J_{a+}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-t)^{\alpha-1} f(t) dt, \quad x > a$$

$$J_{b-}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b (t-x)^{\alpha-1} f(t) dt, \quad x < b$$

ile tanımlanır. Burada, $\Gamma(\alpha)$ Gamma fonksiyonu ve $J_{a+}^0 f(x) = J_{a+}^0 f(x) = f(x)$ dır.

Bununla birlikte, kesirli integral içeren ilk Hermite-Hadamard eşitsizliğinin aşağıdaki biçimde olduğu ispat edilmiştir.

Teorem 4. $0 \leq a < b$ olmak üzere $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ pozitif bir fonksiyon ve $f \in L_1[a, b]$ olsun. Eğer f fonksiyonu $[a, b]$ aralığında konveks ise $\alpha > 0$ olmak üzere kesirli integraller için aşağıdaki eşitsizlik sağlanır:

$$f\left(\frac{a+b}{2}\right) \leq \frac{\Gamma(\alpha+1)}{2(b-a)^\alpha} [J_{a+}^\alpha f(b) + J_{b-}^\alpha f(a)] \leq \frac{f(a) + f(b)}{2}$$

Not 1. $\alpha = 1$ olması durumunda yukarıdaki eşitsizlik klasik durumdaki Hermite-Hadamard eşitsizliğine dönüşür.

Yine bu tip çalışmaların temellerinden sayılabilecek bir çalışma da Z. Dahmani tarafından (Dahmani, 2010) makalesinde ifade edilmiştir.

Tanım 8. $f \in L_1[a, b]$ olsun. $a \geq 0$ olmak üzere, $\alpha > 0$ dereceden $\mathbf{J}_{a+}^\alpha f$ ve $\mathbf{J}_{b-}^\alpha f$ Hadamard kesirli integralleri sırasıyla,

$$\mathbf{J}_{a+}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x \left(\ln \frac{x}{t} \right)^{\alpha-1} \frac{f(t)}{t} dt, \quad x > a$$

$$\mathbf{J}_{b-}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b \left(\ln \frac{t}{x} \right)^{\alpha-1} \frac{f(t)}{t} dt, \quad x < b$$

ile tanımlanır.

Kitabın bu bölümündeki çalışmalarımızda, daha genel bir kesirli integral kullanılarak B-konveks ve B^{-1} -konveks fonksiyonlar için integral eşitsizlikleri ifade edilecektir. Bu kesirli integral operatöründen Riemann-Liouville ve Hadamard kesirli integral operatörleri gibi temel operatörler elde edilebilmektedir. Dolayısıyla, operatörlerin bu özelliğinden yararlanılarak Riemann-Liouville ve Hadamard kesirli integral operatörlerini içeren eşitsizliklerden de bahsedilebilecektir.

Tanım 9. $f \in L_1[a, b]$, $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ artan, $(a, b]$ aralığında pozitif monoton ve (a, b) aralığında ise $g'(x)$ sürekli türevine sahip olsun. $a \geq 0$ olmak üzere, f fonksiyonunun $[a, b]$ aralığında g fonksiyonuna göre $\alpha > 0$ dereceden sol kesirli integrali,

$$I_{a^+;g}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x \frac{g'(t)f(t)}{[g(x) - g(t)]^{1-\alpha}} dt, \quad x > a$$

sağ kesirli integrali ise,

$$I_{b^-;g}^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b \frac{g'(t)f(t)}{[g(t) - g(x)]^{1-\alpha}} dt, \quad x < b$$

ile tanımlanır.

Not: Yukarıda tanımını verilen, g fonksiyonuna göre kesirli integraller için $g(x) = x$ alındığında, Riemann-Liouville kesirli integral operatörleri; $g(x) = \ln x$ alındığında ise Hadamard kesirli integral operatörleri elde edilmektedir.

B-konveks Fonksiyonlar için İntegral Eşitsizlikler

B-konveks fonksiyonlar için Hermite-Hadamard Eşitsizlikleri aşağıdaki gibidir (Yesilce ve Adilov, 2017b).

Teorem 5. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ fonksiyonu B-konveks fonksiyon olsun. Bu durumda

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b f(t) dt \leq \begin{cases} f(a), & f(a) \geq f(b) \\ \frac{b\left([f(a)]^2 + [f(b)]^2\right) - 2af(a)f(b)}{2(b-a)f(b)}, & f(a) < f(b) \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

B-konveks fonksiyonlar için, en genel kesirli integral operatörlerini içeren Hermite-Hadamard Eşitsizlikleri aşağıdaki gibi ispat edilebilir (Yesilce ve Adilov, 2017a).

Teorem 6. $\alpha > 0$ ve $0 \leq a < b < +\infty$ için $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ fonksiyonu $(a, b]$ aralığında artan ve pozitif monoton, (a, b) aralığında ise sürekli $g'(x)$ türevine sahip olsun. Eğer $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ fonksiyonu B-konveks ve $f \in L_1[a, b]$ ise

$$I_{a^+;g}^\alpha f(b) \leq \begin{cases} \frac{f(a)[g(b)-g(a)]^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{f(a) \left((g(b)-g(a))^\alpha - \left(g(b)-g\left(\frac{bf(a)}{f(b)}\right) \right)^\alpha \right)}{\Gamma(\alpha+1)} & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ + \frac{bf(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{f(a)}{f(b)}}^1 \frac{g'(\lambda b)\lambda}{[g(b)-g(\lambda b)]^{1-\alpha}} d\lambda, & \\ \frac{bf(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{a}{b}}^1 \frac{g'(\lambda b)\lambda}{[g(b)-g(\lambda b)]^{1-\alpha}} d\lambda, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b}. \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. B-konveks fonksiyonların sağladığı eşitsizliğin her iki tarafını $\frac{g'(\max\{a, \lambda b\})}{[g(b)-g(\max\{a, \lambda b\})]^{1-\alpha}}$ kat-

sayısı ile çarpıp, $\lambda \in [0, 1]$ üzerinden integrallersek, eşitsizlik elde edilir. $\square$

Teorem 7. $\alpha > 0$ ve $0 \leq a < b < +\infty$ için $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ fonksiyonu $(a, b]$ aralığında artan ve pozitif monoton, (a, b) aralığında ise sürekli $g'(x)$ türevine sahip olsun. Eğer $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ fonksiyonu B-konveks ve $f \in L_1[a, b]$ ise

$$I_{b^-}^\alpha g f(a) \leq \begin{cases} \frac{f(a)[g(b)-g(a)]^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{f(a)\left(g\left(\frac{bf(a)}{f(b)}\right)-g(a)\right)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} + \frac{bf(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{f(a)}{f(b)}}^1 \frac{g'(\lambda b)\lambda}{[g(\lambda b)-g(a)]^{1-\alpha}} d\lambda, & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ \frac{bf(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{a}{b}}^1 \frac{g'(\lambda b)\lambda}{[g(\lambda b)-g(a)]^{1-\alpha}} d\lambda, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ fonksiyonu B-konveks olduğundan, (1) eşitsizliğini sağlar.

$$\frac{g'(\max\{a, \lambda b\})}{[g(b)-g(\max\{a, \lambda b\})]^{1-\alpha}} \text{ katsayısı ile eşitsizliğin}$$

her iki tarafı çarpılıp, $[0, 1]$ aralığı üzerinde λ ya göre integrallendiğinde, ispat tamamlanmış olur. $\square$

Not 1: Teoremlerin ispatı yapılırken kullandığımız katsayılarda, integral operatörlerde olduğu gibi, g fonksiyonunun özel durumları göz önüne alındığında Riemann-Liouville ve Hadamard kesirli integral operatörlerini içeren Hermite-Hadamard eşitsizlikleri elde edilip, ispatlarında kullanılacak olan katsayılar buradan elde edilebilir. Bu durumda, aşağıdaki teoremleri ispat-sız vermek mümkündür.

Teorem 8. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ B-konveks fonksiyon ve $f \in L_1[a, b]$ olsun. Bu durumda,

$$J_{a^+}^\alpha f(b) \leq \begin{cases} \frac{f(a)(b-a)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{b^\alpha (f(b)-f(a))^{\alpha+1} + (\alpha+1)f(a)(f(b))^\alpha (b-a)^\alpha}{\Gamma(\alpha+2)(f(b))^\alpha}, & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ \frac{f(b)(b-a)^\alpha (\alpha+b)}{b\Gamma(\alpha+2)}, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

Teorem 9. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ B-konveks fonksiyon ve $f \in L_1[a, b]$ olsun. Bu durumda,

$$J_{b^-}^\alpha f(a) \leq \begin{cases} \frac{f(a)(b-a)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{(bf(a)-af(b))^{\alpha+1} + (f(b))^{\alpha+1}(b-a)^\alpha (\alpha b+a)}{b\Gamma(\alpha+2)(f(b))^\alpha}, & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ \frac{f(b)(b-a)^\alpha (\alpha b+a)}{b\Gamma(\alpha+2)}, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

Hadamard kesirli integral operatörünü içeren eşitsizlikler ise şöyledir.

Teorem 10. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ B-konveks fonksiyon ve $f \in L_1[a, b]$ olmak üzere,

$$\mathbf{J}_{a^{-}}^{\alpha} f(b) \leq \begin{cases} \frac{f(a) \left(\ln \frac{b}{a} \right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{f(a) \left(\left(\ln \frac{b}{a} \right)^{\alpha} - \left(\ln \frac{f(b)}{f(a)} \right)^{\alpha} \right)}{\Gamma(\alpha+1)} + \frac{f(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{f(a)}{f(b)}}^1 \left(\ln \frac{1}{\lambda} \right)^{(\alpha-1)} d\lambda, & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ \frac{f(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{a}{b}}^1 \left(\ln \frac{1}{\lambda} \right)^{(\alpha-1)} d\lambda, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

Teorem 11. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_{+} \rightarrow \mathbb{R}_{+}$ B-konveks fonksiyon ve $f \in L_1[a, b]$ olmak üzere,

$$\mathbf{J}_{b^{-}}^{\alpha} f(a) \leq \begin{cases} \frac{f(a) \left(\ln \frac{b}{a} \right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(a)}{f(b)} \\ \frac{f(a) \left(\ln \frac{bf(a)}{af(b)} \right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)} + \frac{f(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{f(a)}{f(b)}}^1 \left(\ln \frac{\lambda b}{a} \right)^{(\alpha-1)} d\lambda, & \frac{a}{b} \leq \frac{f(a)}{f(b)} < 1 \\ \frac{f(b)}{\Gamma(\alpha)} \int_{\frac{a}{b}}^1 \left(\ln \frac{\lambda b}{a} \right)^{(\alpha-1)} d\lambda, & 0 \leq \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

Yukarıdaki tanım, teorem ve özellikler ile birlikte, aşağıdaki gibi bir B-konveks fonksiyon örneği alınıp, integral eşitsizliklerin sonuçları için hesaplamalar yapılabilir. Böylece hem bir B-konveks örneği görülmüş, hem de eşitsizliklerin hesaplanma yöntemleri verilmiş olur.

Örnek 1: $\alpha = 2$, $f: [1,2] \rightarrow \mathbb{R}_+$, $f(x) = x^2$ ve $g: [1,2] \rightarrow \mathbb{R}_+$, $g(x) = x^3$ olmak üzere, B-konveks fonksiyonlar için aşağıdaki durumlar söz konusu olur.

Bu örnekte $\frac{1}{4} = \frac{f(a)}{f(b)} < \frac{a}{b} = \frac{1}{2}$ sağlandığından, her bir

eşitsizlik için aynı durum göz önüne alınacaktır. İlk olarak, sağ genel kesirli integrali içeren eşitsizlik

$$\begin{aligned} I_{1^+; x^3}^2 f(2) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^2 \frac{3t^2 \cdot t^2}{[2^3 - t^3]^{1-2}} dt = \frac{2127}{40} \\ &< \frac{2 \cdot 2^2}{\Gamma(2)} \int_{\frac{1}{2}}^1 \frac{3(2\lambda)^2 \lambda}{[2^3 - (2\lambda)^3]^{1-2}} d\lambda = \frac{498}{7} \end{aligned}$$

biçiminde sağlanır. Eşitsizliğin sol kesirli integral içeren durumu için,

$$\begin{aligned} I_{2^-; x^3}^2 f(1) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^2 \frac{3t^2 \cdot t^2}{[t^3 - 1^3]^{1-2}} dt = \frac{3081}{40} \\ &< \frac{2 \cdot 2^2}{\Gamma(2)} \int_{\frac{1}{2}}^1 \frac{3(2\lambda)^2 \lambda}{[(2\lambda)^3 - 1^3]^{1-2}} d\lambda = \frac{1209}{14} \end{aligned}$$

biçiminde gerçekleşir. Aynı durumların, Riemann-Liouville ve Hadamard kesirli integral içeren eşitsizlikler için de sağlandığını aşağıda sırasıyla gösterebiliriz.

Sol Riemann-Liouville kesirli integral operatörü içeren eşitsizlik,

$$J_{1^+}^2 f(2) = \int_1^2 \frac{t^2}{(2-t)^{-1}} dt = \frac{11}{12} \leq \frac{f(2)(2-1)^2(2 \cdot 1 + 2)}{2\Gamma(2+2)} = \frac{16}{12}$$

sağ Riemann-Liouville kesirli integral operatörü içeren eşitsizlik ise,

$$J_{2^-}^2 f(1) = \int_1^2 \frac{t^2}{(t-1)^{-1}} dt = \frac{17}{12} \leq \frac{f(2)(2-1)^\alpha(2 \cdot 2 + 1)}{2\Gamma(2+2)} = \frac{20}{12}$$

Sol Hadamard kesirli integral operatörü içeren eşitsizlik,

$$\mathbf{J}_{1^+}^2 f(2) = \int_1^2 \frac{t^2}{t \left(\ln \frac{2}{t} \right)^{-1}} dt = \frac{3}{4} - \frac{\ln 2}{2} \leq 4 \int_{\frac{1}{2}}^1 \left(\ln \frac{1}{\lambda} \right) d\lambda = 2 - 2 \ln 2$$

sağ Hadamard kesirli integral operatörü içeren eşitsizlik ise,

$$\mathbf{J}_{2^-}^2 f(1) = \int_1^2 \frac{t^2}{t (\ln t)^{-1}} dt = 2 \ln 2 - \frac{3}{4} \leq 4 \int_{\frac{1}{2}}^1 (\ln 2\lambda) d\lambda = 4 \ln 2 - 2$$

biçiminde olur.

B^{-1} -konveks Fonksiyonlar için İntegral Eşitsizlikler

Bölümdeki son alt başlıkta, B^{-1} -konveks fonksiyonlar için integral eşitsizlikler ifade edilecektir. İlk teorem, B^{-1} -konveks fonksiyonlar için klasik Hermite-Hadamard eşitsizliğinin ifadesidir (Yeşilce ve Adilov, 2017b).

Teorem 12. $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_{++} \rightarrow \mathbb{R}_{++}$ fonksiyonu B^{-1} -konveks olsun. Bu durumda aşağıdaki eşitsizlik sağlanır:

$$\frac{1}{b-a} \int_a^b f(t) dt \leq \begin{cases} \frac{2bf(a)f(b) - a[(f(a))^2 + (f(b))^2]}{2(b-a)f(a)}, & 1 \leq \frac{f(b)}{f(a)} < \frac{b}{a} \\ \frac{f(a)(a+b)}{2a}, & \frac{b}{a} \leq \frac{f(b)}{f(a)} \end{cases}.$$

Aşağıda, B^{-1} -konveks fonksiyonlar için integral eşitsizlerin kesirli integral içeren biçimleri ispatlanacaktır (Yesilce ve Adilov, 2017a).

Teorem 13. $\alpha > 0$ ve $0 < a < b < +\infty$ için $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ fonksiyonu $(a, b]$ aralığında artan ve pozitif monoton, (a, b) aralığında ise sürekli $g'(x)$ türevine sahip olsun. Eğer $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ fonksiyonu B^{-1} -konveks ve $f \in L_1[a, b]$ ise

$$I_{a^+; g}^\alpha f(b) \leq \begin{cases} \frac{af(a)^{\frac{b}{a}}}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{b}{a}} \frac{g'(\lambda a)\lambda}{[g(b) - g(\lambda a)]^{1-\alpha}} d\lambda, & \frac{b}{a} \leq \frac{f(b)}{f(a)} \\ \frac{af(a)^{\frac{f(b)}{f(a)}}}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} \frac{g'(\lambda a)\lambda}{[g(b) - g(\lambda a)]^{1-\alpha}} d\lambda + \frac{f(b) \left(g(b) - g\left(\frac{af(b)}{f(a)}\right) \right)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(b)}{f(a)} < \frac{b}{a} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. B^{-1} -konveks fonksiyonları için sağlanan eşitsizliğin her iki tarafını $\frac{g'(\min\{\lambda a, b\})}{[g(b) - g(\lambda a)]^{1-\alpha}}$ katsayı-

sı ile çarpıp $[1, +\infty)$ aralığı üzerinde λ değişkenine göre integrallediğimizde istenilen eşitsizlik elde edilir.

□

Teorem 14. $\alpha > 0$ ve $0 < a < b < +\infty$ için $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ fonksiyonu $(a, b]$ aralığında artan ve pozitif monoton, (a, b) aralığında ise sürekli $g'(x)$ türevine sahip olsun. Eğer $f: [a, b] \subset \mathbb{R}_{++} \rightarrow \mathbb{R}_{++}$ fonksiyonu B^{-1} -konveks ve $f \in L_1[a, b]$ ise

$$I_{b^{-};g}^{\alpha} f(a) \leq \begin{cases} \frac{af(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{b}{a}} \frac{g'(\lambda a)\lambda}{[g(\lambda a) - g(a)]^{1-\alpha}} d\lambda, & \frac{b}{a} \leq \frac{f(b)}{f(a)} \\ \frac{af(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} \frac{g'(\lambda a)\lambda}{[g(\lambda a) - g(a)]^{1-\alpha}} d\lambda \\ + \frac{f(b) \left((g(b) - g(a))^{\alpha} - \left(g\left(\frac{af(b)}{f(a)}\right) - g(a) \right)^{\alpha} \right)}{\Gamma(\alpha+1)}, & 1 \leq \frac{f(b)}{f(a)} < \frac{b}{a} \end{cases}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. (2) eşitsizliği tüm B^{-1} -konveks fonksiyonlar için sağlandığından, bu eşitsizlik

$$\frac{g'(\min\{\lambda a, b\})}{[g(\min\{\lambda a, b\}) - g(a)]^{1-\alpha}} \quad \text{ile} \quad \text{çarpılır ve}$$

$\lambda \in [1, +\infty)$ göre integrallenir ise ispat tamamlanmış olur. $\square$

Bu bölüm, bir B^{-1} -konveks fonksiyon örneği ve ispatı yukarıda verilmiş eşitsizliklerin bu fonksiyon için hesaplamaları ile sonlandırılacaktır.

Örnek 2: B^{-1} -konveks fonksiyonların sağlaması gereken eşitsizliği, $f: \mathbb{R}_{++} \rightarrow \mathbb{R}_{++}$, $f(x) = \sqrt{x}$ fonksiyonun sağladığını kolayca göstermek mümkündür. $a=1$,

$b=4$ ve $\alpha=2 > 0$ olmak üzere, ilk olarak B^{-1} -konveks fonksiyonlar için aşağıdaki sol Riemann-Liouville kesirli integral içeren Hermite-Hadamard eşitsizliğini uygun kısım için hesaplamamız gerekmektedir.

$$J_{a^+}^{\alpha} f(b) \leq \begin{cases} \frac{f(a)(b-a)^{\alpha}(\alpha a+b)}{a\Gamma(\alpha+2)}, & \frac{b}{a} \leq \frac{f(b)}{f(a)} \\ \frac{(f(a))^{\alpha+1}(b-a)^{\alpha}(\alpha a+b) - (bf(a) - af(b))^{\alpha+1}}{a(f(a))^{\alpha}\Gamma(\alpha+2)}, & 1 \leq \frac{f(b)}{f(a)} < \frac{b}{a} \end{cases}$$

Bu eşitsizlikte, f fonksiyonu için $1 \leq \frac{f(b)}{f(a)} = 2 < \frac{b}{a} = 4$ koşulu geçerlidir. Ayrıca diğer teorem ve eşitsizliklerde de aynı durum söz konusudur. Bu durumda,

$$J_{a^+}^{\alpha} f(b) \leq \frac{(f(a))^{\alpha+1}(b-a)^{\alpha}(\alpha a+b) - (bf(a) - af(b))^{\alpha+1}}{a(f(a))^{\alpha}\Gamma(\alpha+2)}$$

eşitsizliğini kontrol etmemiz gerekecektir. Değişkenler yerlerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} J_{1^+}^2 f(4) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 (4-t)^{2-1} f(t) dt = \int_1^4 (4-t)(t)^{\frac{1}{2}} dt = \frac{94}{15} \\ &< \frac{(f(1))^{2+1}(4-1)^2(2 \cdot 1 + 4) - (4 \cdot f(1) - 1 \cdot f(4))^{2+1}}{1 \cdot (f(1))^2 \Gamma(2+2)} = \frac{23}{3} \end{aligned}$$

sonucuna ulaşırız ve böylece eşitsizliğin sağlandığını da göstermiş oluruz. Bunlarla birlikte, hem bir B^{-1} -konveks fonksiyon örneği hem de eşitsizlik hesabının yöntemi gösterilmiş olur. Sol Riemann-Liouville kesirli integralini içeren eşitsizlik

$$J_{b^{-}}^{\alpha} f(a) \leq \frac{a(\alpha+1)(f(a))^{\alpha} f(b)(b-a)^{\alpha} - (af(b) - af(a))^{\alpha+1}}{a(f(a))^{\alpha} \Gamma(\alpha+2)}$$

Biçimindedir ve hesaplamaların ardından ise

$$\begin{aligned} J_{4^{-}}^2 f(1) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 (t-1)^{2-1} f(t) dt = \frac{116}{15} \\ &< \frac{1 \cdot (2+1)(f(1))^2 f(4)(4-1)^2 - (1 \cdot f(4) - 1 \cdot f(1))^{2+1}}{1 \cdot (f(1))^2 \Gamma(2+2)} = \frac{53}{6} \end{aligned}$$

sonucunu elde ederiz. Hadamard kesirli integral operatörü içeren eşitsizlikler için, ilk durum

$$\mathbf{J}_{a^{+}}^{\alpha} f(b) \leq \frac{f(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} \left(\ln \frac{b}{\lambda a} \right)^{\alpha-1} d\lambda + \frac{f(b) \left(\ln \frac{bf(a)}{af(b)} \right)^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)}$$

olur ve değişkenler yerine konulduğunda, aşağıdakiler elde edilir:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{1^{+}}^2 f(4) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 \left(\ln \frac{4}{t} \right)^{2-1} \frac{f(t)}{t} dt = 4(1 - \ln 2) \\ &< \frac{f(1)}{\Gamma(2)} \int_1^{\frac{f(4)}{f(1)}} \left(\ln \frac{4}{\lambda \cdot 1} \right)^{2-1} d\lambda + \frac{f(4) \left(\ln \frac{4 \cdot f(1)}{1 \cdot f(4)} \right)^2}{\Gamma(2+1)} = (\ln 2)^2 + 1. \end{aligned}$$

Sol kısım için ise

$$\mathbf{J}_{b^{-}}^{\alpha} f(a) \leq \frac{f(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} (\ln \lambda)^{\alpha-1} d\lambda + \frac{f(b)}{\Gamma(\alpha+1)} \left[\left(\ln \frac{b}{a} \right)^{\alpha} - \left(\ln \frac{f(b)}{f(a)} \right)^{\alpha} \right]$$

eşitsizliğinden

$$\begin{aligned} J_{4^{-}}^2 f(1) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 \left(\ln \frac{t}{1} \right)^{2-1} \frac{f(t)}{t} dt = 4(\ln 4 - 1) \\ &< \frac{f(1)}{\Gamma(2)} \int_1^{\frac{f(4)}{f(1)}} (\ln \lambda)^{2-1} d\lambda + \frac{f(4)}{\Gamma(2+1)} \left[\left(\ln \frac{4}{1} \right)^2 - \left(\ln \frac{f(4)}{f(1)} \right)^2 \right] \\ &= (\ln 4)^2 + 2 \ln 2 - (\ln 2)^2 - 1 \end{aligned}$$

elde ederiz. Son olarak, en genel kesirli integralleri içeren eşitsizlikleri inceleyeceğiz. Bunun için, $g(x) = x^2$ olmak üzere,

$$I_{a^+;g}^\alpha f(b) \leq \frac{af(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} \frac{g'(\lambda a) \lambda}{[g(b) - g(\lambda a)]^{1-\alpha}} d\lambda + \frac{f(b) \left[g(b) - g\left(\frac{af(b)}{f(a)}\right) \right]^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}$$

olur ve

$$\begin{aligned} I_{1^+;x^2}^2 f(4) &= \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 \frac{g'(t) f(t)}{[g(4) - g(t)]^{1-2}} dt = \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 \frac{2t\sqrt{t}}{[16 - t^2]^{-1}} dt = \frac{7636}{45} \\ &< \frac{1 \cdot f(1)}{\Gamma(2)} \int_1^{\frac{f(4)}{f(1)}} \frac{g'(\lambda \cdot 1) \lambda}{[g(4) - g(\lambda \cdot 1)]^{1-2}} d\lambda + \frac{f(4) \left[g(4) - g\left(\frac{1 \cdot f(4)}{f(1)}\right) \right]^2}{\Gamma(2+1)} = \frac{3094}{15} \end{aligned}$$

elde edilir. Diğer eşitsizlik için,

$$I_{b^-;g}^\alpha f(a) \leq \frac{af(a)}{\Gamma(\alpha)} \int_1^{\frac{f(b)}{f(a)}} \frac{g'(\lambda a)\lambda}{[g(\lambda a) - g(a)]^{1-\alpha}} d\lambda$$

$$+ \frac{f(b) \left[(g(b) - g(a))^\alpha - \left(g\left(\frac{af(b)}{f(a)}\right) - g(a) \right)^\alpha \right]}{\Gamma(\alpha + 1)}$$

durumu söz konusudur ve buradan

$$I_{4^-;x^2}^2 f(1) = \frac{1}{\Gamma(2)} \int_1^4 \frac{g'(t)f(t)}{[g(t) - g(1)]^{1-2}} dt = \frac{9104}{45}$$

$$< \frac{1 \cdot f(1)}{\Gamma(2)} \int_1^{\frac{f(4)}{f(1)}} \frac{g'(\lambda \cdot 1)\lambda}{[g(\lambda \cdot 1) - g(1)]^{1-2}} d\lambda$$

$$+ \frac{f(4) \left[(g(4) - g(1))^2 - \left(g\left(\frac{1 \cdot f(4)}{f(1)}\right) - g(1) \right)^2 \right]}{\Gamma(2 + 1)} = \frac{3356}{15}$$

sonucunun sağlandığını da görmüş oluruz.

KAYNAKÇA

- Adilov G. ve Rubinov, A.(2006). *B-convex sets and functions*. Numerical Functional Analysis and Optimization, 27(3-4), 237-257.
- Adilov G. ve Yesilce, I. (2012). *B^{-1} -convex sets and B^{-1} -measurable maps*. Numerical Functional Analysis and Optimization, 33 (2), 131-141.
- Adilov G. ve Yesilce, I. (2017). *B^{-1} -convex functions*. Journal of Convex Analysis, 24(2), 505-517.
- Briec, W. ve Horvath, C. D. (2004). B-convexity. *Optimization*, 53, 103-127.
- Dahmani, Z. (2010). On Minkowski and Hermite-Hadamard integral inequalities via fractional integration. *Ann. Funct. Anal*, 1(1), 51-58.
- Dragomir, S.S. ve Pearce, C.E.M. (2000). *Selected topics on Hermite-Hadamard inequalities and applications*. RGMIA Monographs, Victoria University.
- Kilbas, A.A., Srivastava, H.M., ve Trujillo, J.J. (2006). *Theory and applications of fractional differential equations*. Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Rockafellar, R. Tyrrell. (1970). *Convex Analysis*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Sarikaya, M. Z., Set, E., Yaldiz, H. ve Başak, N. (2013). Hermite–Hadamard’s inequalities for fractional integrals and related fractional inequalities. *Mathematical and Computer Modelling*, 57(9), 2403-2407.
- Tinaztepe, G., Yesilce I. ve Adilov, G. (2014). *Separation of B^{-1} -convex sets by B^{-1} -measurable maps*. Journal of Convex Analysis, 21(2), 571-580.

- Yesilce, I. ve Adilov, G. (2015). *Hermite-Hadamard inequalities for $L(j)$ -convex functions and $S(j)$ -convex functions*. Malaya Journal of Matematik, 3(3), 346-359.
- Yesilce, I. ve Adilov, G. (2017a). *Fractional integral inequalities for B -convex functions*, Creative Mathematics and Informatics, 26(3), 345-351.
- Yesilce, I. ve Adilov, G. (2017b). *Hermite-Hadamard inequalities for B -convex and $B^{\perp}$ -convex functions*, International Journal of Nonlinear Analysis and Applications, 8(1), 225-233.

UÇUCU YAĞLAR

Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN¹



¹ Siirt Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Biyokimya ABD.



UÇUCU YAĞLAR

Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN¹

1. Uçucu Yağların Tanımı

Aromatik bitkilerin sekonder metabolitleri olarak oluşan uçucu yağlar, güçlü bir koku ile karakterize edilen, uçucu, doğal, kompleks bileşiklerdir.(Bakkali ve ark., 2008) Uçucu yağlar aynı zamanda esansiyel yağlar (EO'lar) veya eterik yağlar olarakta adlandırılırlar. Genel olarak esansiyel yağlar, ağaç kabuğu, otlar, odunlar, meyveler ve bitkilerin çiçekler, tomurcuklar, tohumlar, yapraklar, dallar, ve kökler gibi kısımlarından elde edilen aromatik özellikteki sıvılardır. “Esansiyel yağ teriminin, 16. yüzyılda İsviçre tıbbi reformcusu tarafından ortaya atıldığı düşünülmektedir.(Burt, 2004) Doğal olarak yetişen bitki familyasından yaklaşık olarak 300’ü, üçte bir oranında uçucu yağ içeriğine sahiptir. Uçucu yağlar genel olarak değerlendirildiğinde dahil oldukları bitkilerin özelliklerini gösterirler. Uçucu yağ ihtiva eden bitkilerin içerdikleri yağ oranı % 0.01-10 arasında değişmektedir. (Yeşilbağ, 2007) Uçucu yağlar bitki kimyasında önemli görevlere sahiptirler. Genel olarak hücreler arasında bulunan uçucu özellikteki bileşikler bilgilerin taşınmasında önem arz ederler. Aynı zamanda dengeleyici ve koruyucu olarakta işlev görürler.(Çelik ve Çelik, 2007) Aromatik ve tıbbi bitkilerden elde edilen esansiyel (uçucu) yağların, antik çağlardan beri biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir.(Baratta ve ark., 1998)

Biyolojik aktiviteye sahip oldukları bilinen esansiyel yağlar onlarca bileşen tarafından oluşturulan oldukça karmaşık yapılardır ve doğal antioksidan olarak nitelendirilir-

¹ Siirt Üniversitesi Veteriner Fakültesi, Biyokimya ABD.

ler. Doğal antioksidan özelliğe sahip olan bu yağlar, lezzetlendirme, koku, sos veya baharat olarak, aynı zamanda antimikrobiyal / böcek öldürücü ajanlar olarak ve depolanan ürünleri korumak için antik zamanlardan beri kullanılmaktadır.(Batish ve ark., 2008;Ruberto ve Baratta, 2000) Günümüzde 300'ü ticari açıdan önemli olan asgari 2000 bitki türü kullanılarak, yaklaşık 3000 civarında uçucu yağ üretilmektedir. Yıllık ortalama 40.000 - 60.000 ton üretim yapılması, uçucu yağların üretim ve tüketiminin tüm dünyada artmakta olduğunu göstermektedir.(Raut ve Karuppayil, 2014) Son dönemlerde esansiyel yağların geniş bir kullanım alanına sahip olması ve öncelikli olarak bu yağlarda bulunan fenoller ve farklı özellikteki bileşiklerin antioksidan aktivitesi, araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiş, ayrıntılı ve geniş bir şekilde incelenmeye başlanmıştır.(Candan ve ark., 2003)

2. Uçucu Yağların Genel Özellikleri ve Kimyası

Uçucu yağlar, genellikle oda sıcaklığında sıvı formdadırlar. Kristallenme özellikleri vardır ve bununla beraber çoğunlukla renksiz yada açık sarı renkli, keskin kokuya sahiptirler. Bu karektere sahip olan yağlar su ile karışmazlar bu nedenle her ne kadar yağ olarak adlandırılmış olsalarda yağlardan farklıdırlar.(Evren ve Tekgüler, 2011) Uçucu yağlar sudan hafif bileşiklerdir ve optikçe aktiflik gösterirler. Aynı zamanda kırılma indeksleri yüksektir. Işık ve oksijen ile reçineleşirler bu nedenle koyu renkli cam şişelerde ağzı kapalı olarak saklanmalıdırlar.(Kılıç, 2008) Esansiyel yağlar oldukça farklı konsantrasyonlarda yaklaşık 20-60 bileşen içerebilir. İz miktarlarda bulunan diğerlerine kıyasla oldukça yüksek konsantrasyonlarda (% 20-70) iki veya üç ana bileşen ile karakterize edilirler.(Alpsoy, 2010) Bitkisel uçucu yağların bileşenleri, tamamen ayrı iki kimyasal sınıfta incelenirler. Bunlar;

terpenoidler ve fenilpropanoidler olarak tanımlanırlar. Biyogenetik olarak, terpenoidler ve fenilpropanoidler farklı primer metabolik öncüllere sahiptir ve farklı biyosentetik yollardan üretilirler.(Sangwan ve ark., 2001) Terpenler ana bileşenleri temsil ederler. Uçucu yağların yapısında çok daha sık ve bol miktarda bu bileşenlere, özellikle monoterpenler ve sesquiterpenlere rastlanır.(Miguel 2010) Fenilpropanoidler ise; esansiyel yağlar için vazgeçilmez ve önemli bir tat ve koku sağlarlar.

Terpenoidler; Terpenler yapısı izopren birimlerine bölünebilecek biyojenik kökenli organik bileşiklerdir.(Calogirou ve ark., 1999) Bunlar, bitkisel hücrenin sitoplazması içinde sentezlenir; sentezleri, asetil CoA'dan başlayarak mevalonik asit yolunda meydana gelir.(Raut ve Karuppayil, 2014) En yaygın terpenler monoterpenler ($C_{10}H_{16}$) ve seskiterpenler ($C_{15}H_{24}$), olarak tanımlanırlar bunların yanı sıra diterpenler ($C_{20}H_{32}$), triterpenler ($C_{30}H_{40}$) ve daha uzun zincirli lere de bitki hücresinde rastlanır.(Swathy ve ark., 2017) p-Cymene, limonene, sabinen, pinen terpenlerin önemli örnekleri arasında incelenirler (Calogirou ve ark., 1999) Terpenoidler ise metil grupları çıkmış yerine oksijen molekülleri eklenmiş olan terpenlerdir. En iyi bilinen terpenoid örnekleri; Thymol, carvacrol, linalool, mentol, geraniol olarak verilebilir.(Nazzaro ve ark., 2013)

b-Fenilpropanoidler; Bitkiler özellikle patojenlere karşı savunma amacıyla, çok sayıda kimyasal madde sentezlerler.(Tan ve Nishida, 2012) Fenilpropanoidler bitkiler tarafından enfeksiyonlara, ultraviyole ışınlamaya, yaralanmaya ve zararlı otlara karşı korunma amacıyla üretilen büyük bir organik bileşik

grubudur. Bunlar, sinnamik aside dönüştürülen amino asit fenilalanininden sentezlenir.(Andrade ve ark., 2014) Fenilpropanoidler, bitkilerdeki esansiyel yağlarının ortak bileşenleri olmaksada birçok bitki fenilpropanoidleri bol miktarda ve önemli düzeyde içerir.(Sangwan ve ark., 2001) Bu bileşenler, bitkilerde yapısal olarak, büyüme, üreme biyokimyası ve fizyolojisinden çeşitli etkileşimlerine kadar bitkilerde sayısız fonksiyonu gerçekleştirmede önemli role sahiptirler.(Tan ve Nishida, 2012)

Esansiyel yağların yapısında çoğunlukla bulunan bu bileşiklerin yanı sıra düşük molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, azot ve sülfür içeren bileşikler, kumarinler ve fenilpropanoidlerin homologları gibi bileşenlerde yer alır(Evren ve Tekgüler, 2011). Esansiyel yağların elde edilmelerinde eskiden beri yaygın olarak kullanılan yöntem su buharı destilasyonudur. İkinci olarak kullanılan elde metodu bir çözücü içerisinde çözündürülerek alınması ile gerçekleştirilen Ekstraksiyon yöntemidir. Presleme yöntemide uçucu yağların eldesinde kullanılan önemli bir elde yöntemidir.(Bayaz, 2014)

3. Uçucu Yağların Kullanım Alanları

Eski çağlardan beri insanlar, gıda, yem, yakacak odun, kereste ve ilaçlar gibi pazarlanabilir ürünler için doğal sistemlere bağımlı olarak yaşarlar. Aromalı yada aroma veren bitkilerin veya bunların damıtılmış uçucu yağlarının ilaçlarda, kişisel kullanımlarda, dini törenlerde ve süslemelerde, hatta kaydedilen insanlık tarihinden önce bile çeşitli insan faaliyetlerinde çok fazla kullanılmakta olduğu bilinmektedir.(Sangwan ve ark., 2001) Özellikle baharatlar öncelikli olarak gıda, sağlık, kozmetik ve bunlara ek olarak dini inanışlar gibi oldukça fazla alanda

çeşitli amaçlarla kullanıla gelmiştir. Bu aromalı bileşikler, gıdalarda bozulmayı önleme, tat ve aroma verme, ayrıca meydana gelen kötü kokuları engelleme amacıyla sıklıkla kullanılmıştır.(Göncü ve Akın, 2017) Baharat kelime olarak koku anlamına gelmektedir. Bu kokulu maddeler, insanlık tarihi boyunca öncelikle yemeklerde aroma ve lezzeti dengelemek amacıyla binlerce yıldır kullanılan doğal katkı maddeleridir. Baharatlar, tarih boyunca toplumların kültürel yaşamları, ekonomileri, politikaları, dini davranışları ve gelişmeleri üzerine etkili olmuştur.(Ayyıldız ve Sarper, 2019) Mısır, Hindistan ve Çin toplumlarında özellikle antik zamanlarda uçucu yağlar, aromaterapi, kozmetik, parfüm ve aşk iksirleri, masaj ve banyo için kullanılmıştır. Mısırlılar, bu yağların keşfi ile mumyalama sanatını geliştirmişlerdir. Yine Yunanistan ve Romada çeşitli enfeksiyonların tedavisinde bu uçucu özellikteki yağlardan faydalanılmıştır.(Bilgiç, 2017) Günümüzde esansiyel yağların en yoğun kullanımı doğal aroma ve lezzet verici olarak gıdalarda, tıbbi ve farmasötik endüstrilerinde, parfüm ve tıraş sonrası kullanım alanıyla kozmetikte, fonksiyonel özelliklerinden dolayı eczacılık bilimlerinde karşımıza çıkmaktadır.(Burt, 2004; Misharina ve ark., 2009) Son yıllarda alternatif tıbbın bir dalı olarak kaşımıza çıkan aromaterapi uçucu yağların çok iyi bilinen kullanım alanlarından birisidir.(Kılıç, 2008) Adını koku anlamına gelen aroma ve tedavi anlamına gelen terapi kelimelerinden alan aromaterapi; çiçeklerden, yapraklardan, saplardan, meyvelerden ve köklerden ekstrakte edilen ve ayrıca reçinelerden damıtılmış çok konsantre olduğu bilinen uçucu yağların kullanılması temeline dayanır.(Babar ve ark. 2015) Biyolojik, farmakolojik etkilere sahip oldukları bilinen esansiyel yağlar; antimikrobiyal, antikanser, antinosisepatif, antiflojistik, antiviral, antibakteriyel ve antioksidan

özellikleri nedeniyle insan tıbbında terapötik kullanımlara sahiptir.(Kabera ve ark., 2014;Teixeira ve ark., 2013) Bu yağların kullanımının önerilen en önemli alanları üroloji, dermatoloji, uyku ve sinir bozuklukları, müshiller, gastrit, kalp ve damar sistemleri, immüno-modüle edici ilaçlar, soğuk algınlığı ve öksürük gibi problemlerdir.(Svoboda ve Hampson, 1999) Depresyon ve anksiyetenin giderilmesinde de bu yağlardan faydalanılmaktadır. Lavanta dahil, gül bergamot, limon, sandal ağacı, adaçayı, roma papatyası ve gül sardunyası gibi çeşitli uçucu yağ yönünden zengin bitkilerin bu amaçlarla kullanıldığı da bilinmektedir.(Setzer, 2009) Yine bu aromatik bileşiklerin sağlık üzerine; organizmayı güçlendirme, kan dolaşımını hızlandırma, sindirime yardımcı olma ve iştah açma, kan şekeri miktarını dengeleme, kas ağrılarını hafifletme gibi etkilerinin olduğu belirtilmiştir.(Konuşkan ve ark., 2008). Uçucu yağ yönünden zengin biberiye, nane, defne, fesleğen, çay ağacı, kereviz tohumu ve rezene gibi bitkilerin antimikrobiyal aktiviteye sahip oldukları da tesbit edilmiştir.(Hammer ve ark., 1999) Özellikle 1987-2001 tarihleri arasında bazı bakteri ve mantarlara karşı çok sayıda uçucu yağ ve bunların etkin bileşenlerinin incelendiği ve değerlendirildiği rapor edilmiştir.(Kalemba ve Kunicka, 2003) Yine bitkilerden elde edilen birçok yağların (EO), doğal antifungal ve böcek öldürücü etkiye sahip oldukları dikkat çekmiş böylece bu alanda yağların etkileri uzun süre çalışılmıştır.(Wu ve ark., 2012) Yapılan çalışmalar ve değerlendirmeler neticesinde belirlenen çok sayıda olumlu etkileri, biyolojik yönden aktif olan bu bileşiklerin önemini ve kullanımlarını gün geçtikçe arttırmaktadır. Öncelikli olarak sağlık açısından belirlenen ve belirlenmeye devam eden özellikleri nedeniyle yaşam için oldukça gerekli oldukları vurgusu ortaya konmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alpsoy, L. (2010). Inhibitory effect of essential oil on aflatoxin activities. *African Journal of Biotechnology*, 9(17), 2474-2481.
- Andrade, L., Dos Reis Barreto de Oliveira, R., De Sousa, D. (2014). A review on anti-inflammatory activity of phenylpropanoids found in essential oils. *Molecules*, 19(2), 1459-1480.
- Ayyıldız, S., Sarper, F. (2019). Antioksidan Baharatların Osmanlı Saray Mutfağındaki Yeri. *Karabük üniversitesi sosyal bilimler enstitüsü dergisi*, 9(1).
- Babar, A., Al-Wabel, N. A., Shams, S., Ahamad, A., Khan, S. A., Anwar, F. (2015). Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(8), 601-611.
- Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils—a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.
- Baratta, M. T., Dorman, H. D., Deans, S. G., Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., Ruberto, G. (1998). Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 13(4), 235-244.
- Batish, D. R., Singh, H. P., Kohli, R. K., Kaur, S. (2008). Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. *Forest Ecology and Management*, 256(12), 2166-2174.
- Bayaz, M. (2014). Esansiyel Yağlar: Antimikrobiyal, Antioksidan ve Antimutajenik Aktiviteleri. *Academic Food Journal/Akademik GIDA*, 12(3).
- Bilgiç, Ş. (2017). Hemşirelikte holistik bir uygulama; aromaterapi. *Namık Kemal Tıp Dergisi*, 5(3), 134-141.

- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology*, 94(3), 223-253.
- Calogirou, A., Larsen, B. R., Kotzias, D. (1999). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33(9), 1423-1439.
- Candan, F., Unlu, M., Tepe, B., Daferera, D., Polissiou, M., Sökmen, A., Akpulat, H. A. (2003). Antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil and methanol extracts of *Achillea millefolium* subsp. *millefolium* Afan.(Asteraceae). *Journal of ethnopharmacology*, 87(2-3), 215-220.
- Çelik, E., Çelik, G. Y. (2007). Bitki uçucu yağlarının antimikrobiyal özellikleri. *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 5(2), 1-6.
- Evren, M., Tekgüler, B. (2011). Uçucu yağların antimikrobiyel özellikleri. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*, 9(3), 28-40.
- Göncü, B., Akın, S. (2017). Baharat çeşitlerinin peynirde kullanımı. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 2(1), 44-53.
- Hammer, K. A., Carson, C. F., Riley, T. V. (1999). Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *Journal of applied microbiology*, 86(6), 985-990.
- Kabera, J. N., Semana, E., Mussa, A. R., He, X. (2014). Plant secondary metabolites: biosynthesis, classification, function and pharmacological properties. *J Pharm Pharmacol*, 2, 377-392.
- Kalemba, D. A. A. K., Kunicka, A. (2003). Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Current medicinal chemistry*, 10(10), 813-829.

- Kılıç, A. (2008). Uçucu yağ elde etme yöntemleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 10(13), 37-45.
- Konuşkan, B. D., Altan, A., Kola, O. (2008). Uçucu Yağlar Gıdalarda Kullanımı ve Biyoaktif Özellikleri. *Gıda*, 54-56.
- Miguel, M. G. (2010). Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review. *Molecules*, 15(12), 9252-9287.
- Misharina, T. A., Terenina, M. B., Krikunova, N. I. (2009). Antioxidant properties of essential oils. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 45(6), 642.
- Nazzaro, F., Fratianni, F., De Martino, L., Coppola, R., De Feo, V. (2013). Effect of essential oils on pathogenic bacteria. *Pharmaceuticals*, 6(12), 1451-1474.
- Raut, J. S., Karuppayil, S. M. (2014). A status review on the medicinal properties of essential oils. *Industrial crops and products*, 62, 250-264.
- Ruberto, G., Baratta, M. T. (2000). Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. *Food chemistry*, 69(2), 167-174.
- Sangwan, N. S., Farooqi, A. H. A., Shabih, F., & Sangwan, R. S. (2001). Regulation of essential oil production in plants. *Plant growth regulation*, 34(1), 3-21.
- Setzer, W. N. (2009). Essential oils and anxiolytic aromatherapy. *Natural product communications*, 4(9), 1934578X0900400928.
- Svoboda, K. P., Hampson, J. B. (1999). Bioactivity of essential oils of selected temperate aromatic plants: antibacterial, antioxidant, antiinflammatory and other related pharmacological activities. *Plant Biology Department, SAC Auchincruive, Ayr, Scotland, UK, KA6 5HW*, 16, 1-7.

- Swathy, J. S., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N. (2017). Essential Oil Nanoemulsions: An Emerging Therapeutic Tool To Control Pathogenic Infection Prevalent In Aquaculture. *Polymers Research Journal*, 11(3), 95-119.
- Tan, K. H., Nishida, R. (2012). Methyl eugenol: its occurrence, distribution, and role in nature, especially in relation to insect behavior and pollination. *Journal of Insect Science*, 12(1).
- Teixeira, B., Marques, A., Ramos, C., Neng, N. R., Nogueira, J. M., Saraiva, J. A., Nunes, M. L. (2013). Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. *Industrial Crops and Products*, 43, 587-595.
- Wu, Y., Luo, Y., Wang, Q. (2012). Antioxidant and antimicrobial properties of essential oils encapsulated in zein nanoparticles prepared by liquid-liquid dispersion method. *LWT-Food Science and Technology*, 48(2), 283-290.
- Yeşilbağ, D. (2007). Fitobiyotikler. *Uludağ Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 26(1-2), 33-39.

BAKTERİYEL PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE FARMAKOLOJİK KULLANIM ALANLARI

Murat ÖZDAL¹



1 Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü



BAKTERİYEL PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE FARMAKOLOJİK KULLANIM ALANLARI

Murat ÖZDAL¹

GİRİŞ

Pigmentler, belirli bir ışık dalga boyunu absorbe eden ve görülebilen görünür spektrumun (380-750 nm) geri kalanını yansıtan moleküllerdir (Ramesh et al. 2019). İnsan sağlığı ve çevre koruma konusundaki son yıllardaki farkındalığın artmasıyla beraber, toksik ve kanserojen olmaması, biyolojik olarak parçalanabilir olması nedeniyle doğal renklendiricilere olan talep her geçen gün artmaktadır. Kullanılan sentetik boyalara alternatif olarak bitki, hayvan, fungus ve bakterilerden birçok biyorenlendiriciler elde edilmektedir (Nigam and Luke 2016).

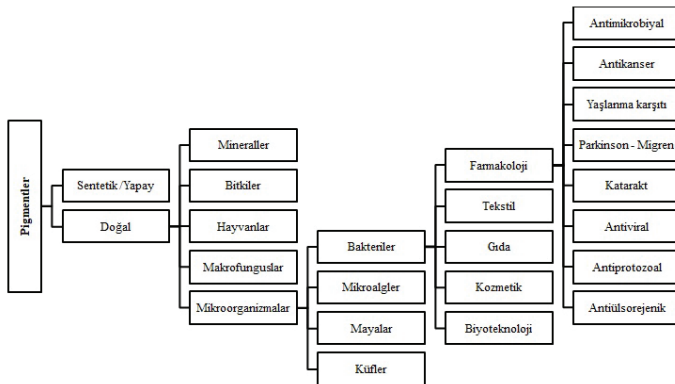
Mikroorganizmalar kullanılarak karotenoidler, melaninler, flavinler, kininler, monasinler, violacein gibi biyolojik pigmentler üretilmiştir (Duffose 2006). Bakteriye pigmentlerin çoğu sadece çeşitli gıda işleme ve kozmetik endüstrisinde renklendirici ajanlar olarak işlev görmez, aynı zamanda antikanser, antioksidan, antienflamatuar, antimikrobiyal aktivitelere de sahiptir (Venil ve Lakshmanaperumalsamy 2009). Tekstil, plastik, boya, kağıt, baskı gibi sektörlerde de kullanım alanları yaygınlaşmaktadır. pH sensörü, mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektron transferi, organik ışık yayıcı cihazlarda, nanopartiküllerle etkin biyoaktif ürün elde etme ve güneş panelleri gibi birçok potansiyel biyoteknolojik uygulamaya sahiptir (Jayaseelan et al. 2014; Silva et al. 2019). Bu

¹ Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü

nedenlerden dolayı bakteriyel pigmentler çok yönlü ve işlevlidir.

Bakteriyel pigmentler genellikle hücre dışına salınan (piyosiyenin ve melanin) ve hücrelerde tutulan (prodigio-sin, violasin, β -karoten, ksantomonadin) pigmentler olarak ikincil metabolit olarak üretilir.

Bakterilerin kolay işlenmesi, yüksek oranda verim elde edilmesi, bitkiler gibi iklim veya mevsimsel olmayışı, laboratuvar şartlarında kolaylıkla üretilmesi, geniş ölçekte üretilme olanağından dolayı pigment ve diğer önemli biyoteknolojik ürünlerin üretilmesinde tercih edilmektedirler (Venil et al. 2014). Şekil 1'de pigmentlerin elde edildiği kaynak ve çeşitli kullanım alanları özetlenmiştir. Bu çalışma, bakterilerin pigment üretme potansiyeli ve bakteriyel pigmentlerin özellikle farmakolojik alanlardaki uygulamaları hakkında bilgi verecektir.



Şekil 1. Pigmentlerin elde edildiği kaynaklar ve farmakolojik kullanım alanları

Pigment üreten bakterilerin kaynağı

Bakteriler biyoteknolojide enzim, polisakkarit, antibiyotik, organik asit ve pigment gibi çeşitli bileşikler

üretmek için en çok yönlü araçlardır (Okay et al. 2013; Ozdal and Kurbanoglu 2018). Pigmentli bakteriler hava (Sasidharan et al. 2013), su (Asker 2017) ve toprak ortamlarından (Ozdal et al. 2017; Kadioğlu et al. 2018), bitki (Ozdal and Kurbanoglu 2018), böcek ve hayvanların farklı bölgelerinden (Ozdal et al. 2016), enfekte olmuş bitki ve hayvan örneklerinden, kısaca steril olmayan herhangi bir ortamdan izole edilerek, pigment üretiminde kullanılabilirler. Pigment özelliği (renk, çözücü türü, hücreden salgılanma tipi) aynı zamanda taksonomik tanımlama ve farklı bakterileri ayırt etmek için biyolojik belirteç olarak da kullanılır (Kumar et al. 2015).

Pigmentlerin bakterilere sağladığı yararlar

Üretilen pigmentler, mikroorganizmayı çeşitli biyolojik ajanlara, stres şartlarına (yüksek doz UV, ağır metal, oksidatif hasar) karşı dirençli hale getirmektedir.

Farklı ortamlarda veya coğrafik bölgelerde bulunan mikroorganizmalar, pigment üreterek olumsuz koşullara tolerans göstermektedir. Çeşitli renk tonlarında bulunan bakteriyel pigmentlerin çoğunun UV ışınlarına karşı savunma sistemleri görevi gördüğü, pigmentli bakterilerin pigmentsiz türlerle karşılaştırıldığında hayatta kalma kabiliyetlerinin arttığı belirlenmiştir (Stafsnes et al. 2013). Kırmızı renkli prodigiosin üreten *Vibrio* suşları, pigment üretmeyen suşlara kıyasla 1000 kat daha fazla UV maruziyeti altında hayatta kalmayı başarabilir (Boric et al. 2011).

Antartika heterotrofik bakterilerinde karotenoid pigmentasyonu, bakterilerin soğuk ortamlara uyum sağlayarak çevresel baskılara (donma-çözünme ve güneş ışını radyasyonu) dayanmasını sağlar (Dieser et al. 2010).

Ekstrem şartlarda yaşayan mikroorganizmalardan olan *Halococcus morrhuae*, *Halobacterium salinarum* ve *Thermus filiformis* tarafından üretilen C50-karotenoidleri, hücre zarını stabilize etmekte ve ayrıca antioksidan olarak görev yaptıkları için hayatta kalmalarında önemli katkı sağlamaktadır (Mandelli et al. 2012).

Bakteriyel fenazinin, biyofilm oluşumunu tetikleyen hücresel gen ekspresyonlarını düzenlediği bilinmektedir (Konzen et al. 2006).

Bakteriyel melaninler, çeşitli toksik kimyasal bileşikler (antibiyotik) nötralize ederek hücreleri korumaktadır (Plonka and Grabačka 2006). *Rhizobium* türlerindeki melanin, nodüllerde biriken polifenolik bileşiklerin detoksifikasyonunu sağlamaktadır (Margalith 1992). Bazı *Roseobacter* suşları tarafından üretilen mavi bir kinin bileşiği olan indigoidin, potansiyel olarak rakip diğer bakterileri yok ederek ortamda üstün hale gelmektedir (Soliev et al. 2011). *Pseudomonas fluorescens* tarafından üretilen pyoverdin, demir taşınmasını kolaylaştırmaktadır (Visca et al. 2006). Araştırmalar ayrıca denizden izole edilen pigmentli bakterilerin, pigmentli olmayan bakterilere kıyasla ağır metaller ve antibiyotiklere karşı daha dirençli olduğunu ortaya koymuştur (Nair et al. 1992). Fotosentetik bakteriler, klorofil benzer bakteriyoklorofilere, bakteriyorodopsin ve proteorodopsinlere sahiptir (Bryant and Frigaard 2006).

Pseudomonas aeruginosa, *Vibrio campbellii* ve *Chromobacterium violaceum* tarafından sırasıyla üretilen piyosyanin (Hall et al. 2016), pyomelanin (Wang et al. 2013) ve violasin (Duran and Menck 2001) gibi bazı pigmentler patojeniteyi artırmaktadır. *Staphylococcus aureus*, *Porphyromonas gingivalis* ve *Streptococcus agalactiae* tarafından üretilen stafiloksantin, porfirin ve gra-

nadaen gibi pigmentlerde virülans fonksiyonları ile ilişkilidir (Liu and Nizet 2009). *Xanthomonas campestris* kar-nabayar, lahana ve çeşitli bitkilerde hastalıklara neden olan fitopatojenik bir bakteri olup ksantomonadin adı verilen sarı renkli bir pigment üretmektedir (Tuli et al. 2014; Ozdal and Kurbanoglu 2018). Melanin benzeri bileşikler üreten *Aeromonas salmonicida* balıklarda fu-runkulosis hastalığına neden olmaktadır (Margalith 1992).

Bakteriyel pigmentlerin üretimi

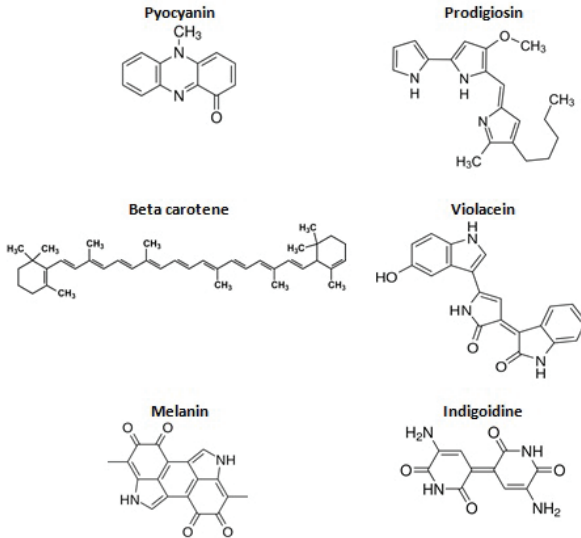
Fermantasyon tekniklerindeki gelişmeler, pigmentle-rinin kolay üretilmesine ve saflaştırılmasını sağlamıştır. Mikrobiyal pigmentler katı hal veya derin fermantasyon yoluyla üretilebilir. Karbon ve azot kaynağı, sıcaklık, pH, ışık, farklı tuz ve iz element konsantrasyonu, oksijen oranı ve fermantasyon zamanı gibi çeşitli parametrelerin pigment üretimi üzerinde etkisi bulunmaktadır (Kurba-noglu et al. 2015; Ozdal et al. 2017b; Cai et al. 2018; Farig et al. 2019). Bununla birlikte, sentetik ortam kulla-nımının yüksek maliyeti nedeniyle, pigment üretimi için düşük maliyetli atık organik maddeler (karbon bakımın-dan zengin melas, peynir altı suyu, meyve atıkları gibi tarımsal atıklar ve azot bakımından zengin boynuz, tüy gibi hayvansal atıklar) kullanılmaktadır. Bu tür atık kul-lanım prosedürleri sadece üretim maliyetini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda güçlü atık yönetim aracı olarak da işlev görmektedir (Kurbanoglu et al. 2015; Ozdal et al. 2017b).

Birçok bakteriyel pigmentin üretimi, çevreyi algılama mekanizmasında (Quorum sensing) açillenmiş homoserin laktonlar (AHL) varlığı ile bağlantılıdır (Thomson et al. 2000). Ayrıca, özellikle azot içeren prodigiosin, piyosiya-

nin, violasin ve melanin gibi pigmentlerin sentezinde aminoasitler öncül madde olarak görev yapmaktadır. Endüstriyel pigment üretimi için uygun substratların ve fiziko-kimyasal parametrelerin yanında mutajenik ajanlar (UV ışını, etil metan sülfonat, etidyum bromür) ve gen aktarımla daha yüksek verim sağlanabilir (Larsen 2002).

Biyofarmakolojik aktiviteler

Mikroorganizmaların çeşitli biyoaktif bileşikler ürettiği bilinmektedir. Son yıllarda bakteriyel pigmentlerin özellikle antioksidan, antikanser ve antimikrobiyal aktiviteleri üzerine oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Çeşitli patolojik bozuklukların tedavisi için bakteriyel pigmentlerin yeni ilaçların geliştirilmesinde alternatif olabileceği kanıtlanmıştır. Bazı önemli bakteriyel pigmentlerin bazıların kimyasal yapıları Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Bakterilerden elde edilen farklı pigmentlerin kimyasal yapıları

Antioksidan

Kanser, diyabet, kardiyovasküler, nörolojik ve otoimmün hastalıklar gibi kronik hastalıkların serbest radikallerle ilişkili olduğu bilinmektedir (Phaniendra et al. 2015). Serbest radikaller, antioksidanlar tarafından (e⁻ vererek) yok edilebilir (Lobo et al. 2010). Bu nedenle, antioksidan kaynaklarının vücutta sürekli olarak yenilenmesi gerekmektedir. Antioksidanlar doğal veya sentetik kaynaklardan temin edilebilir. Ancak son yıllarda sentetik antioksidanların insan sağlığı üzerindeki olası olumsuz etkilerinin belirlenmesi nedeniyle doğal antioksidanların önemi artmıştır (Ahmed et al. 2013).

Bakteriyel pigmentler biyolojik fonksiyonlarından dolayı güçlü antioksidan aktiviteye sahiptir. Çeşitli çalışmalar *Kocira*, *Meiothermus*, *Thermus*, *Pedobacter* gibi bakteri cinslerinden ekstrakte edilen karotenoidlerin güçlü antioksidan aktivite gözterdiği belirlenmiştir (Correa-Llantén et al. 2012; Samanta et al. 2016). *Staphylococcus aureus* kaynaklı stafiloksantin adı verilen sarı pigment, İsviçre albino farelerinde karbon tetraklorür kaynaklı oksidatif stresi önlediği belirlenmiştir (Kurjogi et al. 2010). Çok yönlü başka bir mikrobik pigment olan violacein, mukozal savunma mekanizmasını uyararak gastrik ülserasyondaki oksidatif hasara karşı koruma göstermiştir (Antonisamy and Ignacimuthu 2010). Diğer bir çalışmada, *Fontibacter flavus*'tan elde edilen parlak kırmızı renkli bir karotenoid olan flexirubinin, hidroksil radikali ve nitrik oksite karşı önemli bir antioksidan sergilemiş ve lipid peroksidasyonu inhibe etmiştir (Prabhu et al. 2013). *Streptomyces glaucescens*'ten elde edilen melanin pigmentinin de antioksidan olduğu bildirilmiştir (El-Naggar and El-Ewasy 2017). *Serratia marcescens* bakterisinden elde edilen kırmızı renkli prodigiosin (Arivizhivendhan et

al. 2018) ve *Pseudomonas aeruginosa*'dan elde edilen mavi-yeşil renkli piyosyanin (Rani et al. 2018) pigmentleri de antioksidan özelliktedir. *Chromobacterium violaceum*'dan ekstrakte edilen mor renkli violacein pigmenti mide ülserasyonundaki mukozal savunma mekanizmasını uyararak oksidatif hasara karşı da koruma sağlamaktadır (Antonisamy et al. 2010).

Antimikrobiyal

Patojenik mikroorganizmalarda ilaç direncinin gelişmesi araştırmacıları daha iyi antimikrobiyal ajanlar aramaya zorlamaktadır. Günümüzde, çoklu ilaç direnci olan patojenlerin ortaya çıkması nedeniyle bulaşıcı hastalıkların tedavisi zorlaşmıştır (Keith et al. 2000). Patojenik mikroorganizmalardaki bu tür evrimsel değişiklikler, yeni nesil antimikrobiyal ajanların gelişmesini desteklemektedir. Bu nedenle doğal antimikrobiyal ajanlarla ilgili araştırmalar bu tür problemlerin üstesinden gelmek için geçerli bir sorundur (Tuli et al. 2013).

Mikrobiyal pigmentler, çok çeşitli patojenlere karşı antimikrobiyal ajan olarak hizmet eder. Karotenoidler, melaninler, flavinler, kinonlar, monasinler, violacein ve indigo gibi pigmentlerin iyi antimikrobiyal ajan olduğu bilinmektedir (Malik et al. 2012). *Pseudomonas aeruginosa*'dan elde edilen piyosyanin ve pyorubin gibi pigmentler, genellikle idrar yolu ve yara enfeksiyonlarıyla ilişkili olan *Citrobacter* sp.'ye karşı belirgin antibakteriyel aktivite göstermiştir. *Streptomyces hygroscopicus*'tan elde edilen sarı renkli bir pigment, *Staphylococcus aureus*'un metisilin ve vankomisine dirençli suşlarına karşı iyi antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Selvameenal et al. 2009). İnsan vücut mikroflorasının bir parçası olan *Micrococcus luteus*'tan üretilen pigmentler, yara ile iliş-

kili patojenlere (*Staphylococcus*, *Klebsiella* ve *Pseudomonas*) karşı umut verici antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Umadevi and Krishnaveni, 2013). *Serratia marcescens*'in prodigiosin pigmenti hem antibakteriyel hem de antifungal özelliğindedir.

Bazı pigmentlerin antibakteriyel aktivite mekanizması anlaşılmaya çalışılmaktadır. Prodigiosin ile muamele edilmiş *Escherichia coli* hücrelerinin membran sızıntısı gösterdiği, solunumun azaldığı ve protein ve RNA sentezinin inhibisyonu gösterdiği bulunmuştur (Danevcic et al. 2016). Ayrıca violacein pigmenti de *Mycobacterium tuberculosis*'e karşı iyi antimikrobiyal aktivite göstermektedir (Mojib et al. 2010).

Antimikrobiyal aktivitenin etkinliğini artırmak için mikrobiyal pigmentin antibiyotiklerle (gentamisin, sefadroksil, kanamisin ve azitromisin) kullanıldığında sinerjik etki gösterdiği de belirlenmiştir. Violacein-kanamisin ve violacein-sefadroksil kombinasyonları *S. aureus*'a, violacein-azitromisin ve violacein-kanamisin kombinasyonları *S. typhi*'ye sinerjik etki sergilemiştir (Subramaniam et al. 2014).

Antikanser

Kanser bulaşıcı olmayan bir hastalıktır. Bugüne kadar birçok antikanser ilacı geliştirilmiştir ve klinik deneme aşamasındadır. Antikanser ilaçlarla ilgili güncel araştırmalar toksik olmayan ve yan etkileri daha az olan etkili kemoterapötik ajanların aranmasına odaklanmıştır (Saputra et al. 2018). *Streptomyces griseoaurantiacus*'un ürettiği sarı pigmentin rahim ağzı kanseri (HeLa) ve karaciğer kanseri (HepG2) hücrelerine karşı antikanser aktivitelerinin varlığı belirlenmiştir (Prashanti et al. 2015). *Chirreobacterium artocarpi* tarafından sentezle-

nen fleksirubin pigmenti ve gümüş nanopartikülleri, insan meme kanseri hücrelerine (MCF-7) karşı antikanser aktivite göstermiştir (Venil et al. 2016a).

Athrobacter sp. tarafından üretilen kırmızı bir pigmentin özafagus kanseri hücre dizisi (KYSE30) üzerinde antikanser etki göstermiştir (Afra et al. 2017). *Kocuria sp.* QWT-12'den elde edilen karetenoid pigmentinin akciğer kanseri hücreleri ve meme kanseri hücrelerine (A549 ve MDA-MB-468) karşı antikanser aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir (Rezaeeyan et al. 2017). *Streptomyces glaucescens* NEAE-H'den elde edilen siyah hücre dışı melanin pigmenti, HFB4 cilt kanseri hücre hattına karşı güçlü sitotoksik aktivite göstermiştir (El-Naggar et al. 2017). Ayrıca, violacein, kolon kanseri hücrelerinde (Kodach et al. 2017) ve insan meme kanseri hücrelerinde, önemli gen ifadelerini düzenleyerek apoptozu indüklemiştir (Alshatwi et al. 2016). Prodigiosinin akciğer, kolon, böbrek, yumurtalık, beyin kanserleri, melanom ve lösemiden türetilmiş insan tümör hücrelerinin standart 60 hücre hattı panellerinde araştırılmıştır (Venil and Lakshmanaperumalsamy 2009; Darshan and Manonmani 2015). Prodigiosinin bu çok yönlü antikanser özelliğinin başlıca nedenleri olarak hücre döngüsünü durdurması, DNA hasarına neden olması ve apoptozu indükleyebilen hücre içi pH değişikliği gibi hücresel stresi artırdığı gösterilmiştir (Darshan and Manonmani 2015).

Antiviral

Birçok virüs enfeksiyonu dünya çapında sayısız salgına neden olduğu için büyük tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden, yeni antiviral ilaçların belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Violacein pigmentinin, uçuk virüsü *Herpes*

simplex Virus tip 1 (HSV-1), Simian *Rotavirüs* SA 2 ve çocuk felci etkeni *Poliovirüs* tip 2 (PV-2) replikasyonunda inhibisyon etkisi gözlenmiştir (Andrighetti-Fröhner et al. 2003). İnsan immün yetmezlik virüsü tip 1 ve 2'nin (HIV-1 ve HIV-2) replikasyonu çözünebilir melanin ile inhibe edilmiştir (Montefiori and Zhou 1991). Prodigiosinin antiviral aktivitesini, spesifik etki mekanizmalarıyla birlikte *in vitro Bombyx mori* nükleooleodrovirüs (BmNPV) ile enfekte olmuş hücreler üzerinde çalışılmıştır. Prodigiosin, virüsle enfekte olmuş hücreleri seçici olarak öldürmüş, viral gen transkripsiyonunu ve DNA replikasyonu önemli ölçüde inhibe etmiştir (Zhou et al. 2016). Hepatit B virüsü (HBV), insan immün yetmezlik virüsü (HIV) ve influenza A (H1N1) gibi virüs türlerine karşı prodigiosinin umut verici bir antiviral aktivitesi olduğunu belirlenmiştir (Suba et al. 2013).

Antiprotozoal

Chagas hastalığı, özellikle Latin Amerika'da yaşayan milyonlarca insan için sağlık tehdidi oluşturmaya devam etmektedir. Chagas hastalığının etkeni protozoan paraziti olan *Trypanosoma cruzi*'ye karşı yüzlerce doğal ve sentetik bileşik test edilmiştir. Prodigiosin (Genes et al. 2011), violacein (Bilsland et al. 2018) ve piyosiyenin (Kasozi et al. 2011) gibi pigmentlerin antiprotozoon etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Bu pigmentlerin aynı zamanda sıtma etkeni *Plasmodium falciparum*'a karşı da antiprotozoan olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Lopes et al. 2009). *Leishmaniasis* (Şark çıbanı, Kala azar), birçok *Leishmania* türününün yol açtığı önemli bir protozoal enfeksiyonudur. Violacein pigmenti *Leishmania amazonensis*'e (Leon et al. 2001) ve prodigiosin pigmenti ise *Leishmania chagasi*'a (Moraes et al. 2008) karşı antiprotozoal etkiye sahiptir.

Anti-diyabet

Prodigiosin, herhangi bir yan etkisi olmadan şeker hastalığını (diabetes mellitus) tedavi edebilir veya önleyebilir (Kim et al. 2003).

Yara onarımı

Antimikrobiyal aktiviteye ve dermal kollajen içeriğinin artışına neden olan *Vibrio* sp. tarafından üretilen piron türevli kırmızı bir pigment yara onarımını hızlandırmıştır (Krishna et al. 2019).

Yaşlanma karşıtı

Rhodobacter sphaeroides'den izole edilen bakteriyoklorofil a'nın prokollajen üretimini artırarak yaşlanma karşıtı (anti-aging) etkisi bulunmaktadır (Kim et al. 2015).

Parkinson

Parkinson, dopaminerjik nöronların dejenerasyonu veya kaybı nedeni ile oluşan bir hastalıktır. Bakteriyel melanin pigmenti, kan-beyin bariyerini geçerek beyindeki kılcal damarların genişlemesine neden olup beyindeki kan akışını artırmaktadır. Bunun sonucunda dopamin sentezleyen *Substantia nigra*'nın rejenere olmasını sağlayarak reflekslerde ve uzuv hareketlerinde iyileşme sağlanmaktadır (Petrosyan 2015). Ayrıca, B2 vitamini olarak da bilinen Riboflavin, suda çözünen vitaminlerin sınıfına ait bir pigmenttir. Riboflavin, *Bacillus subtilis* ve probiyotik özellikte birçok laktik asit bakterisi tarafından üretilmektedir. Riboflavin kullanımı ile parkinson hastalığının tedavisi için umut verici sonuçlar elde edilmiştir (Marashly and Bohlega 2017).

Migren

Sinir hücrelerini koruyucu etkisinden dolayı riboflavin kullanılarak migren ataklarının tekrarlanma sıklığı ve şiddetinin azaldığı belirlenmiştir (Marashly and Bohlega 2017).

Katarakt

Flavin adenin dinükleotidinin öncüsü olan riboflavin eksikliği katarakt oluşumuyla ilişkilidir. Riboflavin, kornea stroma kollajeninin çapraz bağlarında artışa neden olan serbest radikallerin üretimini artırarak katarakt oluşumunu önlemekte ve tedavi edilmesinde kullanılmaktadır (Mazzotta et al. 2014).

Anti-ülserojenik

HCl-etanol ile indüklenen gastrik ülser modelinde, violacein uygulaması sonucu gastrik hasarı yaklaşık %85-100 oranında inhibe etmiştir.

SONUÇ

Sentetik pigmentler; gıda, tekstil, kozmetik ve eczacılık gibi çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sentetik pigmentlerin neden olduğu toksisite sorunları, doğal pigmentlere olan talebi artırmıştır. Doğal kaynaklar arasında, pigment üreten bakteriler umut verici bir potansiyele sahiptir. Pigment üreten bakteriler genellikle toprak ve deniz suyundan izole edilmiş olsa da ekosistemin herhangi ortamından da izole edilebilir. Bakterilerin ürettiği bu pigmentler diğer mikroorganizmalara karşı rekabet gücünü, patojeniteyi ve stres şartlarına karşı direnci artırmaktadır. Kültür koşullarının ve fermentasyon ortamının optimizasyonu yapılarak bu doğal pigmentlerin büyük ölçekli üretimi yapılabilir.

Üretilen bakteriyel pigmentlerin çok yönlü kullanım alanları bulunmaktadır. Bakteri pigmentleri; kozmetik, tekstil, gıda ve kağıt endüstrilerindeki uygulamaların yanı sıra ilaç endüstrisi için antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antiprotozoal, antidiyabet, yara onarımı, yaşlanma karşıtı, parkinson ve migren tedavisinde, katarakt önlenmesinde, antiülserojenik ve daha pek çok biyolojik aktivitelere sahiptir. Bu nedenle, çalışılmamış ve araştırılmamış bakterilerden biyoteknolojik ve farmakolojik uygulamalar için pigmentlerin kimyasal yapısı ve yapı-fonksiyon ilişkisi üzerine daha fazla odaklanılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Afra, S., Makhdoumi, A., Matin, M. M., & Feizy, J. (2017). A novel red pigment from marine *Arthrobacter* sp. G20 with specific anticancer activity. *Journal of Applied Microbiology*, 123(5), 1228-1236.
2. Ahmed, N., Singh, J., Kour, H., Gupta, P., & Chauhan, H. (2013). Naturally occurring preservatives in food and their role in food preservation. *International Journal of Pharmaceutical and Biological Archives*, 4(1), 22-30.
3. Alshatwi, A. A., Subash-Babu, P., & Antonisamy, P. (2016). Violacein induces apoptosis in human breast cancer cells through up regulation of BAX, p53 and down regulation of MDM2. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 68(1), 89-97.
4. Andrichetti-Fröhner, C. R., Antonio, R. V., Creczynski-Pasa, T. B., Barardi, C. R. M., & Simões, C. M. O. (2003). Cytotoxicity and potential antiviral evaluation of violacein produced by *Chromobacterium violaceum*. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, 98(6), 843-848.
5. Antonisamy, P., & Ignacimuthu, S. (2010). Immunomodulatory, analgesic and antipyretic effects of violacein isolated from *Chromobacterium violaceum*. *Phytomedicine*, 17(3-4), 300-304.
6. Arivizhivendhan, K. V., Mahesh, M., Boopathy, R., Swarnalatha, S., Mary, R. R., & Sekaran, G. (2018). Antioxidant and antimicrobial activity of bioactive prodigiosin produces from *Serratia marcescens* using agricultural waste as a substrate. *Journal of Food Science and Technology*, 55(7), 2661-2670.
7. Asker, D. (2017). Isolation and characterization of a novel, highly selective astaxanthin-producing marine bacterium. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(41), 9101-9109.

8. Bilsland, E., Tavella, T. A., Krogh, R., Stokes, J. E., Roberts, A., Ajioka, J., Spring, D.R., Andricopulo, A.D., Costa, F.T.M., & Oliver, S. G. (2018). Antiplasmodial and trypanocidal activity of violacein and deoxyviolacein produced from synthetic operons. *BMC Biotechnology*, 18(1), 22.
9. Borić, M., Danevčič, T., & Stopar, D. (2011). Prodigiosin from *Vibrio* sp. DSM 14379; a new UV-protective pigment. *Microbial Ecology*, 62(3), 528.
10. Bryant, D. A., & Frigaard, N. U. (2006). Prokaryotic photosynthesis and phototrophy illuminated. *Trends in Microbiology*, 14(11), 488-496.
11. Cai, J., Guan, Y., Li, F., Zhao, Y., Feng, C., & Tang, N. (2018). Biomass and pigments production of a newly isolated photosynthetic bacterium *Ectothiorhodospira shaposhnikovii* P2 from saline wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-10.
12. Correa-Llantén, D. N., Amenábar, M. J., & Blamey, J. M. (2012). Antioxidant capacity of novel pigments from an Antarctic bacterium. *Journal of Microbiology*, 50(3), 374-379.
13. Darshan, N., & Manonmani, H. K. (2015). Prodigiosin and its potential applications. *Journal of Food Science and Technology*, 52(9), 5393-5407.
14. Danevčič, T., Vezjak, M. B., Zorec, M., & Stopar, D. (2016). Prodigiosin-A multifaceted *Escherichia coli* antimicrobial agent. *PLoS One*, 11(9), e0162412.
15. Dieser, M., Greenwood, M., & Foreman, C. M. (2010). Carotenoid pigmentation in Antarctic heterotrophic bacteria as a strategy to withstand environmental stresses. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 42(4), 396-405.

16. Dufossé, L. (2006). Microbial production of food grade pigments. *Food Technology and Biotechnology*, 44(3), 313-323.
17. Durán, N., Justo, G. Z., Melo, P. S., De Azevedo, M. B., Souza Brito, A. R., Almeida, A. B., & Haun, M. (2003). Evaluation of the antiulcerogenic activity of violacein and its modulation by the inclusion complexation with β -cyclodextrin. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 81(4), 387-396.
18. Durán, N., & Menck, C. F. (2001). Chromobacterium violaceum: a review of pharmacological and industrial perspectives. *Critical Reviews in Microbiology*, 27(3), 201-222.
19. El-Naggar, N. E. A., & El-Ewasy, S. M. (2017). Bioproduction, characterization, anticancer and antioxidant activities of extracellular melanin pigment produced by newly isolated microbial cell factories *Streptomyces glaucescens* NEAE-H. *Scientific Reports*, 7, 42129.
20. Fariq, A., Yasmin, A., & Jamil, M. (2019). Production, characterization and antimicrobial activities of biopigments by *Aquisalibacillus elongatus* MB592, *Salinococcus sesuvii* MB597, and *Halomonas aquamarina* MB598 isolated from Khewra Salt Range, Pakistan. *Extremophiles*, 23(4), 435-449.
21. Genes, C., Baquero, E., Echeverri, F., Maya, J. D., & Triana, O. (2011). Mitochondrial dysfunction in Trypanosoma cruzi: the role of Serratia marcescens prodigiosin in the alternative treatment of Chagas disease. *Parasites & Vectors*, 4(1), 66.
22. Hall, S., McDermott, C., Anoopkumar-Dukie, S., McFarland, A., Forbes, A., Perkins, A., Davey, A.K., Chess-Williams, R., Kiefel, M.J., Arora, D., Grant, G. (2016). Cellular effects of pyocyanin, a secreted virulence factor of *Pseudomonas aeruginosa*. *Toxins*, 8(8), 236.

23. Jayaseelan, S., Ramaswamy, D., & Dharmaraj, S. (2014). Pyocyanin: production, applications, challenges and new insights. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 30(4), 1159-1168.
24. Kadioglu, G. B., Koseoglu, M. S., Ozdal, M., Sezen, A., Ozdal, O. G., & Algur, O. F. (2018). Isolation of cold tolerant and ACC Deaminase producing Plant Growth Promoting Rhizobacteria from High Altitudes. *Romanian Biotechnological Letters*, 23(2), 13479-13486.
25. Kasozi, D. M., Gromer, S., Adler, H., Zocher, K., Rahlfs, S., Wittlin, S., Fritz-Wolf, K., Schirmer R. H., & Becker, K. (2011). The bacterial redox signaller pyocyanin as an antiplasmodial agent: comparisons with its thioanalog methylene blue. *Redox Report*, 16(4), 154-165.
26. Kaye, K. S., & Kaye, D. (2000). Multidrug-resistant pathogens: mechanisms of resistance and epidemiology. *Current Infectious Disease Reports*, 2(5), 391-398.
27. Kim, H., Han, S., Lee, C., Lee, K., Park, S., & Kim, Y. (2003). *U.S. Patent No. 6,638,968*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
28. Kim, N. Y., Yim, T. B., & Lee, H. Y. (2015). Skin anti-aging activities of bacteriochlorophyll a from photosynthetic bacteria, *Rhodobacter sphaeroides*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25, 1589-1598.
29. Kodach, L. L., Bos, C. L., Durán, N., Peppelenbosch, M. P., Ferreira, C. V., & Hardwick, J. C. (2005). Violacein synergistically increases 5-fluorouracil cytotoxicity, induces apoptosis and inhibits Akt-mediated signal transduction in human colorectal cancer cells. *Carcinogenesis*, 27(3), 508-516.
30. Konzen, M., De Marco, D., Cordova, C. A., Vieira, T. O., Antônio, R. V., & Creczynski-Pasa, T. B. (2006). Anti-oxidant properties of violacein: possible relation on its

- biological function. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14(24), 8307-8313.
31. Krishna, P. S., Sudha, S., Reddy, K. A., Al-Dhabaan, F. A., Prakasham, R. S., & Charya, M. S. (2017). Studies on wound healing potential of red pigment isolated from marine Bacterium *Vibrio* sp. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(4), 723-729.
 32. Kumar, V., Kampe, B., Rösch, P., & Popp, J. (2015). Classification and identification of pigmented cocci bacteria relevant to the soil environment via Raman spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), 19317-19325.
 33. Kurbanoglu, E. B., Ozdal, M., Ozdal, O. G., & Algur, O. F. (2015). Enhanced production of prodigiosin by *Serratia marcescens* MO-1 using ram horn peptone. *Brazilian Journal of Microbiology*, 46(2), 631-637.
 34. Kurjogi, M. M., Sanakal, R. D., & Kaliwal, B. B. (2010). Antibiotic susceptibility and antioxidant activity of *Staphylococcus aureus* pigment staphyloxanthin on carbon tetrachloride (ccl4) induced stress in swiss albino mice. *International Journal of Biotechnology Applications*, 2(2), 33-40.
 35. Larsen, R. A., Wilson, M. M., Guss, A. M., & Metcalf, W. W. (2002). Genetic analysis of pigment biosynthesis in *Xanthobacter autotrophicus* Py2 using a new, highly efficient transposon mutagenesis system that is functional in a wide variety of bacteria. *Archives of Microbiology*, 178(3), 193-201.
 36. Leon, L. L., Miranda, C. C., De Souza, A. O., & Durán, N. (2001). Antileishmanial activity of the violacein extracted from *Chromobacterium violaceum*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 48(3), 449-450.

37. Liu, G. Y., & Nizet, V. (2009). Color me bad: microbial pigments as virulence factors. *Trends in Microbiology*, 17(9), 406-413.
38. Lobo, V., Patil, A., Phatak, A., & Chandra, N. (2010). Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacognosy Reviews*, 4(8), 118-126.
39. Lopes, S. C., Blanco, Y. C., Justo, G. Z., Nogueira, P. A., Rodrigues, F. L., Goelnitz, U., Wunderlich, G., Facchini, G., Brocchi, M., Duran, N., & Costa, F. T. (2009). Violacein extracted from *Chromobacterium violaceum* inhibits *Plasmodium* growth in vitro and in vivo. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 53(5), 2149-2152.
40. Malik, K., Tokkas, J., & Goyal, S. (2012). Microbial pigments: a review. *International Journal of Microbial Resource Technology*, 1(4), 361-365.
41. Mandelli, F., Miranda, V. S., Rodrigues, E., & Mercadante, A. Z. (2012). Identification of carotenoids with high antioxidant capacity produced by extremophile microorganisms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28(4), 1781-1790.
42. Marashly, E. T., & Bohlega, S. A. (2017). Riboflavin has neuroprotective potential: focus on Parkinson's disease and migraine. *Frontiers in Neurology*, 8, 333.
43. Margalith, P.Z. *Pigment Microbiology*; Chapman & Hall: London, UK, 1992; pp. 1-156.
44. Mazzotta, C., Caragiuli, S., & Caporossi, A. (2014). Riboflavin and the Cornea and Implications for Cataracts. In *Handbook of Nutrition, Diet and the Eye* (pp. 123-130). Academic Press.
45. Mojib, N., Philpott, R., Huang, J. P., Niederweis, M., & Bej, A. K. (2010). Antimycobacterial activity in vitro of pigments isolated from Antarctic bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*, 98(4), 531-540.

46. Montefiori, D. C., & Zhou, J. (1991). Selective antiviral activity of synthetic soluble L-tyrosine and L-dopa melanins against human immunodeficiency virus in vitro. *Antiviral research*, 15(1), 11-25.
47. Moraes, C. S., Seabra, S. H., Castro, D. P., Brazil, R. P., de Souza, W., Garcia, E. S., & Azambuja, P. (2008). *Leishmania chagasi* interactions with *Serratia marcescens*: ultrastructural studies, lysis and carbohydrate effects. *Experimental Parasitology*, 118(4), 561-568.
48. Nair, S., Chandramohan, D., & Bharathi, P. L. (1992). Differential sensitivity of pigmented and non-pigmented marine bacteria to metals and antibiotics. *Water Research*, 26(4), 431-434.
49. Nigam, P. S., & Luke, J. S. (2016). Food additives: production of microbial pigments and their antioxidant properties. *Current Opinion in Food Science*, 7, 93-100.
50. Okay, S., Ozdal, M., & Kurbanoglu, E. B. (2013). Characterization, antifungal activity, and cell immobilization of a chitinase from *Serratia marcescens* MO-1. *Turkish Journal of Biology*, 37(6), 639-644.
51. Ozdal, M., & Kurbanoglu, E. B. (2018). Valorisation of chicken feathers for xanthan gum production using *Xanthomonas campestris* MO-03. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 16(2), 259-263.
52. Ozdal, M., Ozdal, O. G., & Algur, O. F. (2016). Isolation and characterization of α -endosulfan degrading bacteria from the microflora of cockroaches. *Polish Journal of Microbiology*, 65(1), 63-68.
53. Ozdal, M., Ozdal, O. G., Sezen, A., Algur, O. F., & Kurbanoglu, E. B. (2017a). Continuous production of indole-3-acetic acid by immobilized cells of *Arthrobacter agilis*. *3 Biotech*, 7(1), 23.
54. Ozdal, M., Ozdal, O. G., & Gürkök, S. (2017b). Statistical optimization of beta-carotene production by *Arthrobac-*

- ter agilis* A17 using response surface methodology and Box-Behnken design. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1833, No. 1, p. 020101). AIP Publishing.
55. Petrosyan, T. (2015). Bacterial melanin in rat models of Parkinson's disease: a potential neuroprotective strategy. *Neural Regeneration Research*, 10(2), 211.
56. Phaniendra, A., Jestadi, D. B., & Periyasamy, L. (2015). Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 30(1), 11-26.
57. Plonka, P. M., & Grabacka, M. (2006). Melanin synthesis in microorganisms-biotechnological and medical aspects. *Acta Biochimica Polonica*, 53(3), 429-443.
58. Prabhu, S., Rekha, P. D., Young, C. C., Hameed, A., Lin, S. Y., & Arun, A. B. (2013). Zeaxanthin production by novel marine isolates from coastal sand of India and its antioxidant properties. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 171(4), 817-831.
59. Prashanthi, K., Suryan, S., & Varalakshmi, K. N. (2015). In vitro Anticancer Property of Yellow Pigment from *Streptomyces griseoaurantiacus* JUACT 01. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 58(6), 869-876.
60. Ramesh, C., Vinithkumar, N. V., Kirubakaran, R., Venil, C. K., & Dufossé, L. (2019). Multifaceted Applications of Microbial Pigments: Current Knowledge, Challenges and Future Directions for Public Health Implications. *Microorganisms*, 7(7), 186.
61. Rani, A., Chauhan, S., & Azmi, W. (2018). Production and Antimicrobial, Antioxidant and Anticancer Applications of Pyocyanin from Isolated *Pseudomonas aeruginosa*. *SciFed Journal of Fermentation & Microbial Technology*, 1(2), 1-13.
62. Rezaeeyan, Z., Safarpour, A., Amoozegar, M. A., Babavalian, H., Tebyanian, H., & Shakeri, F. (2017). High ca-

- rotenoid production by a halotolerant bacterium, *Kocuria* sp. strain QWT-12 and anticancer activity of its carotenoid. *EXCLI Journal*, 16, 840-851.
63. Samanta, A. K., Chaudhuri, S., & Dutta, D. (2016). Antioxidant efficacy of carotenoid extract from bacterial strain *Kocuria marina* DAGII. *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 3427-3433.
64. Saputra, E. C., Huang, L., Chen, Y., & Tucker-Kellogg, L. (2018). Combination therapy and the evolution of resistance: the theoretical merits of synergism and antagonism in cancer. *Cancer Research*, 78(9), 2419-2431.
65. Sasidharan, P., Raja, R., Karthik, C., Ranandkumar, S., & Indra Arulselvi, P. (2013). Isolation and characterization of yellow pigment producing *Exiguobacterium* sps. *Journal of Biochemical Technology*, 4(4):632-635.
66. Selvameenal, L., Radhakrishnan, M., & Balagurunathan, R. (2009). Antibiotic pigment from desert soil actinomycetes; biological activity, purification and chemical screening. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 71(5), 499.
67. Silva, C., Santos, A., Salazar, R., Lamilla, C., Pavez, B., Meza, P., Hunter R, & Barrientos, L. (2019). Evaluation of dye sensitized solar cells based on a pigment obtained from Antarctic *Streptomyces fildesensis*. *Solar Energy*, 181, 379-385.
68. Soliev, A. B., Hosokawa, K., & Enomoto, K. (2011). Bioactive pigments from marine bacteria: applications and physiological roles. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, Article ID 670349.
69. Stafsnes, M. H., & Bruheim, P. (2013). Pigmented marine heterotrophic bacteria: Occurrence, diversity, and characterization of pigmentation. *Marine Biomaterials: Characterization, Isolation and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 117-148.

70. Suba, K., Stalin, A., Girija, A., & Raguraman, R. (2013). Homology modeling and docking analysis of Prodigiosin from *Serratia marcescens*. *Biotechnology*, 55, 12897-12902.
71. Subramaniam, S., Ravi, V., & Sivasubramanian, A. (2014). Synergistic antimicrobial profiling of violacein with commercial antibiotics against pathogenic microorganisms. *Pharmaceutical Biology*, 52(1), 86-90.
72. Thomson, N. R., Crow, M. A., McGowan, S. J., Cox, A., & Salmond, G. P. C. (2000). Biosynthesis of carbapenem antibiotic and prodigiosin pigment in *Serratia* is under quorum sensing control. *Molecular Microbiology*, 36(3), 539-556.
73. Tuli, H. S., Chaudhary, P., Beniwal, V., & Sharma, A. K. (2015). Microbial pigments as natural color sources: current trends and future perspectives. *Journal of Food Science and Technology*, 52(8), 4669-4678.
74. Tuli, H. S., Sandhu, S. S., & Sharma, A. K. (2014). Pharmacological and therapeutic potential of Cordyceps with special reference to Cordycepin. *3 Biotech*, 4(1), 1-12.
75. Umadevi, K., & Krishnaveni, M. (2013). Antibacterial activity of pigment produced from *Micrococcus luteus* KF532949. *International Journal of Chemical and Analytical Science*, 4(3), 149-152.
76. Venil, C. K., Aruldass, C. A., Dufossé, L., Zakaria, Z. A., & Ahmad, W. A. (2014). Current perspective on bacterial pigments: emerging sustainable compounds with coloring and biological properties for the industry—an incisive evaluation. *RSC Advances*, 4(74), 39523-39529.
77. Venil, C. K., & Lakshmanaperumalsamy, P. (2009). An insightful overview on microbial pigment, prodigiosin. *Electronic Journal of Biology*, 5(3), 49-61.
78. Venil, C. K., Sathishkumar, P., Malathi, M., Usha, R., Jayakumar, R., Yusoff, A. R. M., & Ahmad, W. A.

- (2016). Synthesis of flexirubin-mediated silver nanoparticles using *Chryseobacterium artocarpi* CECT 8497 and investigation of its anticancer activity. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 228-234.
79. Visca, P., Imperi, F., & Lamont, I. L. (2007). Pyoverdine siderophores: from biogenesis to biosignificance. *Trends in Microbiology*, 15(1), 22-30.
80. Wang, Z., Lin, B., Mostaghim, A., Rubin, R. A., Glaser, E. R., Mittraparp-arthorn, P., Thompson, J.R., Vuddhakul, V., & Vora, G. J. (2013). *Vibrio campbellii* hmgA-mediated pyomelanization impairs quorum sensing, virulence, and cellular fitness. *Frontiers in microbiology*, 4, 379.
81. Zhou, W., Zeng, C., Liu, R., Chen, J., Li, R., Wang, X., Bai, W., Liu, X., Xiang, T., & Wan, Y. (2016). Antiviral activity and specific modes of action of bacterial prodigiosin against Bombyx mori nucleopolyhedrovirus in vitro. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(9), 3979-3988.

**KENMOTSU MANİFOLDLAR
ÜZERİNDE $\eta -$
RICCİ SOLİTONLAR**

Mustafa YILDIRIM¹



¹ Dr. Öğr. Üyesi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri ve Matematik Temel Alanı, mustafayldrm24@gmail.com, 0382 288 2106 / 0507 621 34 34



KENMOTSU MANİFOLDLAR ÜZERİNDE η – RICCI SOLİTONLAR

Mustafa YILDIRIM¹

GİRİŞ

Manifold teorisinde hemen hemen değme manifoldlar çok önemli bir yer kaplamaktadır. $(2n+1)$ -boyutlu bir (C^∞) sınıfından diferensiyellenebilir M manifoldunun tanjant demetlerinin grup yapısı $U(n) \times 1$ tipine indirgenebiliyorsa M 'ye hemen hemen değme manifold denir. İlk olarak, 1959 yılında J.Gray tek boyutlu manifoldlar üzerinde yaptığı çalışmada $U(n) \times 1$ yapısal grubunun bir indirgenmesiyle hemen hemen değme yapıları tanımlamıştır. Buna göre, $(2n+1)$ –boyutlu bir hemen hemen değme yapısı

$$\phi^2 X = -X + \eta(X)\xi, \quad \eta(\xi) = 1$$

denklemlerini sağlayan $(1,1)$ –tipli bir tensör alan ϕ , bir vektör alan ξ ve bir 1 –form olan η ile oluşturulan (ϕ, ξ, η) –üçlüsüyle ifade edilir. Daha sonra 1960 yılında Sasaki (ϕ, ξ, η) hemen hemen değme yapısı üzerinde

$$g(\phi X, \phi Y) = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y)$$

$$\eta(X) = g(X, \xi)$$

eşitlikleriyle verilen uygun bir g metriği tanımlayarak hemen hemen değme metrik yapıyı tam olarak ifade etmiştir. 1961 yılında Sasaki ve Hatakeyama hemen

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri ve Matematik Temel Alanı, mustafayildrm24@gmail.com, 0382 288 2106 / 0507 621 34 34

hemen değme manifoldlar için normallik şartının J kompleks yapısının ($J^2 = -I$) integrallenebilmesi olduğunu ispatlamışlardır (Yıldırım, 2016).

1972 yılında Kenmotsu hemen hemen değme metrik manifoldların yeni bir sınıfını tanımlamıştır. Eğrilik tensörü ve ricci eğrilik tensörü başta olmak üzere manifoldla ilgili bazı temel kavramlar üzerinde çalışmıştır. Tanımlanan bu manifold daha sonra Kenmotsu manifold olarak isimlendirilmiştir. 1988 yılında değme manifoldların Ricci eğrilikleri elde edilmiştir (Tanno, 1988). Bagewadi ve Venkatesha (2006) pseudo-projektif f – devirli Kenmotsu manifoldların bir Einstein manifold olduğunu ve sabit eğrilikli bir uzay olduğunu göstermişlerdir. Özgür ve Tripathi (2006) η – Einstein, η – paralel ricci tensör, ricci pseudo-simetrik olma gibi bazı koşullar altında Kenmotsu manifoldlarının sınıflarını araştırdılar.

Ricci solitonlar, Einstein metriğinin bir genelleştirilmesi olarak ilk defa Hamilton tarafından literatüre kazandırılmıştır (Hamilton, 1982). Daha sonra değme geometride Ricci solitonlar üzerine çalışmalar 1983 yılında Sharma ve Sinha'nın “ On para-A-Einstein Manifolds” adlı çalışmaya başlanmış ve Perelman'ın Poincare varsayımı üzerine çalışmalarında Ricci solitonları kullanmaya başlamasıyla giderek önem kazanmıştır (Sharma ve Sinha, 1983; Perelman, 2010). Daha sonra Ricci solitonlar birçok araştırmacı tarafından değme metrik manifoldlarda incelenmiştir (Tripathi, 2008; Blaga, 2015; Bejan ve Crasmareanu, 2011; Ayar ve Yıldırım, 2019).

(M, g) üzerinde S , Ricci tensörü; $\mathcal{L}$, Lie türevi; g , Riemann metriği; V düzgün bir vektör alanı ve λ bir sabit olmak üzere g metriği

$$\mathcal{L}_V g + 2S + 2\lambda g = 0$$

koşulunu sağlıyorsa (g, V, λ) üçlüsüne M üzerinde bir Ricci soliton adı verilir. Burada sabitin negatif, sıfır ve pozitif olması durumunda soliton sırasıyla daralan, değişmeyen ve genişleyen isimlerini alır (Hamilton, 1986).

η -Ricci solitonlar, Ricci solitonların genelleştirilmiş olarak Cho ve Kimura tarafından tanımlanmıştır (Cho ve Kimura., 2009). Bu notasyon aynı zamanda kompleks formdaki Hopf hiperyüzeylerinde çalışılmıştır (Calin ve Crasmareanu, 2009). M üzerinde V düzgün bir vektör alanı, S Ricci tensörü, λ ve μ sabitler olmak üzere g Riemann metriği,

$$\mathcal{L}_V g + 2S(X, Y) + 2\lambda g(X, Y) + 2\mu \eta(X)\eta(Y) = 0 \quad (1)$$

koşulunu sağlıyorsa (g, V, λ, μ) dörtlüsüne M manifold üzerinde bir η -Ricci soliton denir (Cho ve Kimura, 2009). Burada X ve Y , M üzerinde herhangi vektör alanlarını temsil eder. Bu bağlamda Blaga'nın (Blaga, 2015) para-Kenmotsu manifoldlar üzerinde η -Ricci solitonlar ve Ayar ve Yıldırım (2020) yaklaşık Kenmotsu manifoldlarda η -Ricci solitonlar çalışmaları örnek gösterilebilir. Özellikle (2) eşitliğinde $\mu = 0$ olması durumunda (g, V, λ, μ) dörtlü η -Ricci solitonu (g, V, λ) üçlü Ricci solitona indirgenir.

Bu bölümde Kenmotsu manifoldlar üzerinde η -Ricci solitonlar incelendi. Ön Bilgiler kısmında Kenmotsu manifoldlarla ilgili temel bilgiler ve bu tür manifoldlar üzerinde çalışılacak eğrilik koşullarıyla ilgili tanımlar verilmiştir. Daha sonra ricci rekürant, ϕ -rekürant, psedö-projektif ϕ -rekürant ve konsörkılır ϕ -rekürant Kenmotsu manifoldlar üzerinde η -Ricci solitonlar incelenmiş ve önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Ön Bilgiler

(ϕ, ξ, η, g) hemen hemen değme metrik yapısıyla donatılmış $2n+1$ -boyutlu M manifoldu hemen hemen değme metrik manifold olsun. ϕ bir $(1,1)$ -tipli tensör alanı, η bir 1-form, ξ bir vektör alanı ve g de bir Riemann metriği olmak üzere M üzerinde herhangi X, Y, Z vektör alanları için aşağıdaki denklemler sağlanır:

$$\phi^2 X = -X + \eta(X)\xi, \quad \eta(X) = g(X, \xi), \quad \phi\xi = 0, \quad \eta(\phi X) = 0, \quad \eta(\xi) = 1, \quad (2)$$

ve

$$g(\phi X, \phi Y) = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y). \quad (3)$$

Hemen hemen değme metrik manifold

$$(\nabla_X \phi)Y = -g(X, \phi Y)\xi - \eta(Y)\phi X, \quad (4)$$

$$\nabla_X \xi = X - \eta(X)\xi, \quad (5)$$

koşulunu sağlarsa manifolda Kenmotsu manifold denir (Kenmotsu, 1972). Burada ∇ , g 'nin Riemann konneksiyonunu ifade eder.

Bir Kenmotsu manifoldunda aşağıdaki eşitlikler sağlanır:

$$\eta(R(X, Y)Z) = g(X, Z)\eta(Y) - g(Y, Z)\eta(X), \quad (6)$$

$$R(X, Y)\xi = \eta(X)Y - \eta(Y)X, \quad (7)$$

$$R(X, \xi)Y = g(X, Y)\xi - \eta(Y)X, \quad (8)$$

$$S(X, \xi) = -2n\eta(X), \quad (9)$$

$$g(\phi X, \phi Y) = S(X, Y) + 2n\eta(X)\eta(Y), \quad (10)$$

$$(\nabla_X \eta)Y = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y). \quad (11)$$

Burada R , Riemann eğrilik tensörüdür (Bagewadi, 1999).

(g, V, λ, μ) , M Kenmotsu manifoldu üzerinde bir η -Ricci soliton olsun. $V = \xi$ alınarak (1) ve (5) denklemlerinden

$$S(X, Y) = -(\lambda + 1)g(X, Y) + (2\mu + 1)\eta(X)\eta(Y) \quad (12)$$

elde edilir. Yukarıdaki denklemden

$$QX = -(\lambda + 1)X + (2\mu + 1)\eta(X)\xi, \quad (13)$$

$$S(X, \xi) = (2\mu - \lambda)\eta(X), \quad (14)$$

$$r = -\lambda(2n + 1) - 2(n - \mu) + 1 \quad (15)$$

elde edilir. Aynı zamanda kovaryant türev tanımından,

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = \nabla_W S(Y, \xi) - S(\nabla_W Y, \xi) - S(Y, \nabla_W \xi) \quad (16)$$

ifadesine ulaşılır. Aşağıdaki Lemma ilerleyen bölümlerde kullanılacaktır.

Lemma 1. M , $(2n+1)$ –boyutlu ϕ –rekürant Kenmotsu manifoldunda 1 – form A ile bağlantılı karakteristik vektör alanı ξ ve vektör alanı ρ , eş yönlüdür ve 1 – form A

$$A(W) = \eta(\rho)\eta(W) \quad (17)$$

olarak tanımlanır (De, 2009). W yerine ξ alınırsa (17) denklemi,

$$A(\xi) = \eta(\rho) \quad (18)$$

elde edilir.

Ricci-rekürant Kenmotsu Manifold

Tanım 1. M , $(2n+1)$ –boyutlu bir Kenmotsu manifold olsun. Keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$(\nabla_W S)(Y, Z) = A(W)S(Y, Z) \quad (19)$$

olacak şekilde sıfırdan farklı bir A 1 – formu varsa, M' ye ricci-rekürant Kenmotsu manifold denir. Burada $A(X) = g(X, \rho)$ ve ρ , 1 – form A ile bağlantılı vektör alanıdır.

Lemma 2. M , $(2n+1)$ –boyutlu ricci-rekürant Kenmotsu manifoldunda 1 – form A ile bağlantılı karakteristik vektör alanı ξ ve vektör alanı ρ , eş yönlüdür ve 1 – form A

$$A(W) = \eta(\rho)\eta(W) \quad (20)$$

olarak tanımlanır.

İspat. f sıfırdan farklı skaler olmak üzere P ve Q vektör alanları $P = fQ$ şeklinde yazılabiliyorsa eş yönlüdür denir. O halde herhangi X vektör alanı için

$$g(P, X) = fg(Q, X)$$

dir. M bir ricci-rekürant Kenmotsu manifold olsun. Daha sonra (7) ve (19) denklemleri ve Bianchi özdeşliği uygulanarak

$$A(W)S(Y, Z) - A(Y)S(W, Z) + R(Y, W, X, \rho) = 0 \quad (21)$$

elde edilir. (21) denkleminde $Z = \xi$ alınıp (9) denklemi yardımıyla

$$\begin{aligned} -2nA(W)\eta(Y) + 2nA(Y)\eta(W) + R(Y, W, \xi, \rho) = \\ (-2n+1)A(W)\eta(Y) - (-2n+1)A(Y)\eta(W) = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

elde edilir. Daha sonra (22) denkleminde

$$A(W)\eta(Y) = A(Y)\eta(W) \quad (23)$$

bulunur. Elde edilen son denklemde $Y = \xi$ yer değiştirmesi ve (18) denklemi kullanılarak

$$A(W) = \eta(\rho)\eta(W)$$

elde edilir. Dolayısıyla ispat tamamlanır.

Teorem 1. A 1- form olmak üzere η -Ricci solitonuna sahip ricci-rekürant Kenmotsu manifoldunda $\eta(\rho) = 0$ dır.

İspat. (19) denkleminde Z yerine ξ alınarak (9) denklemi kullanılırsa

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = -2nA(W)\eta(Y) \quad (24)$$

elde edilir. (5) ve (9) denklemleri (16) denkleminde yerine yazılırsa,

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = -[S(Y, W) + 2ng(Y, W)] \quad (25)$$

elde edilir. (24) ve (25) denklemleri birlikte düşünülürse,

$$S(Y, W) = -2ng(Y, W) + 2nA(W)\eta(Y) \quad (26)$$

elde edilir. (26) denkleminde $Y = \xi$ alınarak

$$S(\xi, W) = -2n\eta(W) + 2nA(W)[1 - \eta(\rho)] \quad (27)$$

elde edilir. Lemma 2. kullanılırsa, (27) denklemi

$$S(\xi, W) = -2n\eta(W)[1 - \eta(\rho)] \quad (28)$$

eşitliğine indirgenir. (14) ve (18) denklemi (28) de yerine yazılırsa,

$$2\mu - \lambda = -2n[1 - A(\xi)] \quad (29)$$

elde edilir. Öte yandan (9) and (14) denklemleri birlikte düşünülürse,

$$2\mu - \lambda = -2n.$$

eşitliği kolaylıkla görülür. (28) ve (29) eşitliklerinden $A(\xi) = \eta(\rho) = 0$ elde edilir.

ϕ – Rekürant Kenmotsu Manifold

Tanım 2. M , $(2n+1)$ – boyutlu bir Kenmotsu manifold olsun. Keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$\phi^2((\nabla_W R)(X, Y)Z) = A(W)R(X, Y)Z, \quad (30)$$

olacak şekilde sıfırdan farklı bir A 1-formu varsa, M' ye ϕ -rekürant Kenmotsu manifold denir (Uday, 2009).

Teorem 2. A 1-form olmak üzere, η -Ricci solitonuna sahip ϕ -rekürant Kenmotsu manifoldunda $\eta(\rho) = 0$ dır.

İspat. M , ϕ -rekürant Kenmotsu manifold olsun. (2) ve (30) denklemleri kullanılarak

$$-(\nabla_W R)(X, Y)Z + \eta((\nabla_W R)(X, Y)Z)\xi = A(W)R(X, Y)Z \quad (31)$$

elde edilir. (31) denklemini U ile iç çarpılırsa

$$\begin{aligned} & -g((\nabla_W R)(X, Y)Z, U) + \eta((\nabla_W R)(X, Y)Z)\eta(U) \\ & = A(W)g(R(X, Y)Z, U) \end{aligned} \quad (32)$$

elde edilir. $e_i (i = 1, 2, \dots, 2n+1)$, manifoldun herhangi bir noktasındaki tanjant uzayın bir ortonormal baz olsun. (32) denkleminde $X = U = e_i$ alınarak $i, 1 \leq i \leq 2n+1$ aralığında toplam alınırsa,

$$-(\nabla_W S)(Y, Z) = A(W)S(Y, Z) \quad (33)$$

elde edilir. (33) denkleminde Z yerine ξ alınarak (9) denklemini kullanılırsa,

$$-(\nabla_W S)(Y, \xi) = -2nA(W)\eta(Y) \quad (34)$$

(5) ve (9) eşitlikleri (16) denkleminde kullanılırsa,

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = -[S(Y, W) + 2ng(Y, W)] \quad (35)$$

elde edilir. (34) ve (35) denklemleri birlikte düşünülürse,

$$S(Y, W) = -2ng(Y, W) - 2nA(W)\eta(Y) \quad (36)$$

(36) denkleminde $Y = \xi$ alınarak,

$$S(\xi, W) = -2ng\eta(W) - 2nA(W) \quad (37)$$

Lemma 1. Uygulanarak (37) denklemi

$$S(\xi, W) = -2n\eta(W)[1 - \eta(\rho)] \quad (38)$$

eşitliğine indirgenir. (14) ve (18) denklemleri (38) denkleminde kullanılırsa,

$$2\mu - \lambda = -2n[1 - A(\xi)] \quad (39)$$

elde edilir. Öte yandan (9) ve (14) denklemlerinden,

$$2\mu - \lambda = -2n \quad (40)$$

eşitliği kolaylıkla elde edilir. (39) ve (40) denklemlerinden $A(\xi) \Rightarrow \eta \notin \rho$ elde edilir.

Dolayısıyla ispat tamamlanır.

Pseudo-projektif φ – rekürant Kenmotsu Manifold

Bir M Kenmotsu manifoldunda $\overline{P}$, pseudo-projektif eğrilik tensörü keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$\begin{aligned} \overline{P}(X, Y)Z &= aR(X, Y)Z + b[S(Y, Z)X - S(X, Z)Y] \\ &- \frac{r}{2n+1} \left(\frac{a}{2n} + b \right) [g(Y, Z)X - g(X, Z)Y] \end{aligned} \quad (41)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada a ve b sıfırdan farklı sabitlerdir (Prasa, 2002).

Tanım 3. M , $(2n+1)$ -boyutlu bir Kenmotsu manifold olsun. Keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$\phi^2((\nabla_W \bar{P})(X, Y)Z) = A(W)\bar{P}(X, Y)Z, \quad (42)$$

olacak şekilde sıfırdan farklı bir A 1-formu varsa, M 'ye pseudo-projektif ϕ -rekürant Kenmotsu manifold denir (Prasa, 2002).

Theorem 3. A 1-form olmak üzere, η -Ricci solitonuna sahip pseudo-projektif ϕ -rekürant Kenmotsu manifoldunda $\eta(\rho) = 0$ veya $r = (2\mu - \lambda)(\lambda - 2\mu + 1)$ dir.

İspat. M , pseudo-projektif ϕ -rekürant Kenmotsu manifold olsun. (2) ve (42) denklemleri kullanılarak,

$$-(\nabla_W \bar{P})(X, Y)Z + \eta((\nabla_W \bar{P})(X, Y)Z)\xi = A(W)\bar{P}(X, Y)Z \quad (43)$$

elde edilir. (43) denklemi U ile iç çarpılırsa,

$$-g((\nabla_W \bar{P})(X, Y)Z, U) + \eta((\nabla_W \bar{P})(X, Y)Z)\eta(U) = A(W)g(\bar{P}(X, Y)Z, U) \quad (44)$$

elde edilir. $e_i (i = 1, 2, \dots, 2n+1)$, manifoldun herhangi bir noktasındaki tanjant uzayın bir ortonormal baz olsun. (44) denkleminde $X = U = e_i$ alınarak $i, 1 \leq i \leq 2n+1$ aralığında toplam alınırsa,

$$(\nabla_W S)(Y, Z) = A(W) \left\{ S(Y, Z) - \frac{r}{2n+1} g(Y, Z) \right\} \quad (45)$$

elde edilir. Z yerine ξ alınıp (2) ve (9) denklemleri kullanılırsa,

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = -A(W) \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} \eta(Y) \quad (46)$$

elde edilir. (5) ve (9) eşitlikleri (46) denkleminde kullanılırsa,

$$(\nabla_W S)(Y, \xi) = -[S(Y, W) + 2ng(Y, W)] \quad (47)$$

(46) ve (47) denklemleri birlikte düşünülürse,

$$S(Y, W) = -2ng(Y, W) + \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} A(W) \eta(Y) \quad (48)$$

elde edilir. (48) denkleminde $Y = \xi$ alınırsa,

$$S(\xi, W) = -2n\eta(W) + \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} A(W) \quad (49)$$

elde edilir. Son denklemden

$$2\mu - \lambda = -2n + \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} \eta(\rho) \quad (50)$$

Aynı zamanda, $2\mu - \lambda = -2n$ olduğundan

$$\left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} \eta(\rho) = 0 \quad (51)$$

elde edilir. Dolayısıyla η -Ricci solitonuna sahip pseudo-projektif ϕ -rekürant Kenmotsu manifoldunda $\eta(\rho) = 0$ veya $r = (2\mu - \lambda)(\lambda - 2\mu + 1)$ dir.

Konsörkılır ϕ – rekürant Kenmotsu Manifold

Bir M Kenmotsu manifoldunda $\bar{C}$, konsörkılır eğrilik tensörü keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$\bar{C}(X, Y)Z = R(X, Y)Z - \frac{r}{2n(2n+1)}[g(Y, Z)X - g(X, Z)Y]$$

şeklinde tanımlıdır (Yano, 1940).

Tanım 4. M , $(2n+1)$ – boyutlu bir Kenmotsu manifold olsun. Keyfi seçilen herhangi X, Y, Z, W vektör alanı için,

$$\phi^2((\nabla_W \bar{C})(X, Y)Z) = A(W)\bar{C}(X, Y)Z \quad (52)$$

olacak şekilde sıfırdan farklı bir A 1 – formu varsa, M' ye konsörkılır ϕ – rekürant Kenmotsu manifold denir (Yano, 1940).

Theorem 4. A 1 – form olmak üzere, η – Ricci solitonuna sahip konsörkılır ϕ – rekürant Kenmotsu manifoldunda $\eta(\rho) = 0$ veya $r = (2\mu - \lambda)(\lambda - 2\mu + 1)$ dir.

İspat. M , konsörkılır ϕ – rekürant Kenmotsu manifold olsun. (2) ve (52) denklemleri kullanılarak,

$$-(\nabla_W \bar{C})(X, Y)Z + \eta((\nabla_W \bar{C})(X, Y)Z)\xi = A(W)\bar{C}(X, Y)Z \quad (53)$$

elde edilir. (53) denklemi U ile iç çarpılırsa,

$$\begin{aligned} & -g((\nabla_W \bar{C})(X, Y)Z, U) + \eta((\nabla_W \bar{C})(X, Y)Z)\eta(U) \\ & = A(W)g(\bar{C}(X, Y)Z, U) \end{aligned} \quad (54)$$

elde edilir. $e_i (i = 1, 2, \dots, 2n+1)$, manifoldun herhangi bir noktasındaki tanjant uzayın bir ortonormal baz olsun. (54) denkleminde $X = U = e_i$ alınarak $i, 1 \leq i \leq 2n+1$ aralığında toplam alınırsa,

$$(\nabla_w S)(Y, Z) = \frac{dr(W)}{2n+1} g(Y, Z) - A(W) \left\{ S(Y, Z) - \frac{r}{2n+1} g(Y, Z) \right\} \quad (55)$$

elde edilir. Z yerine ξ alınıp (2) ve (9) denklemleri kullanılırsa,

$$(\nabla_w S)(Y, \xi) = \frac{dr(W)}{2n+1} \eta(Y) + A(W) \left\{ 2m\eta(Y) + \frac{r}{2n+1} \eta(Y) \right\} \quad (56)$$

elde edilir. r sabit olduğu için (56) denklemi,

$$(\nabla_w S)(Y, \xi) = A(W) \eta(Y) \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} \quad (57)$$

eşitliğine indirgenir. (5) ve (9) eşitlikleri (16) denkleminde kullanılırsa,

$$(\nabla_w S)(Y, \xi) = -[S(Y, W) + 2ng(Y, W)] \quad (58)$$

elde edilir. (57) ve (58) denklemleri göz önüne alınarak,

$$S(Y, W) = - \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} A(W) \eta(Y) - 2ng(Y, W) \quad (59)$$

(59) denkleminde $Y = \xi$ alınarak,

$$S(\xi, W) = -2m\eta(W) - \left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} A(W) \quad (60)$$

elde edilir. Aynı zamanda $2\mu - \lambda = -2n$ olduğundan,

$$\left\{ 2n + \frac{r}{2n+1} \right\} \eta(\rho) = 0$$

olduğu kolaylıkla görülür. Dolayısıyla son denklemden $\eta(\rho) = 0$ veya $r = (2\mu - \lambda)(\lambda - 2\mu + 1)$ sonucu elde edilir.

KAYNAKÇA

- Ayar, G. ve Yıldırım, M. (2019). η -Ricci solitons on nearly Kenmotsu Manifolds, Asian European journal of Mathematics, 12(6), 2040002 (8pages).
- Ayar, G. ve Yıldırım, M. (2019). Ricci solitons and gradient Ricci solitons on nearly Kenmotsu manifolds, Facta Universitatis (NIS) Ser. Math. Inform. 34(3), 503-510.
- Blaga, A.M. (2016). η -Ricci soliton on Lorentzian para-Sasakian manifolds, Filomat, 30, 489-496.
- Blaga, A.M. (2015). η -Ricci soliton on para-Kenmotsu manifolds, Balkan J. Geom. Appl., 20, 1-13.
- Bejan, C.L. ve Crasmareanu, M. (2011). Ricci Solitons in manifolds with quasi constant curvature, Publ. Math. Debrecen, 78, 235-243.
- Bagewadi C.S. ve Prasad, V.S. (1999). Note on Kenmotsu manifolds, Bull. Cal. Math. Soc. 91, 379-384.
- Bagewadi, C. S., Ingalahalli, G. ve Ashoka., S. R. (2013), A study on Ricci solitons in Kenmotsu manifolds, Hindawi Publishing Corporation ISRN Geometry, 2013, 6.
- Calin, C. ve Crasmareanu, M. (2012). η -Ricci solitons on Hopf hypersurfaces in complex space forms, Revue Roumaine de Mathematiques pures et appliques, 57, 55-63.
- Cho J.T. ve Kimura, M. (2009). Ricci solitons and real hypersurfaces in a complex space form, Tohoku Math. J., 61, 205-212.

- De, U.C. (2009). *On ϕ -recurrent Kenmotsu manifolds*, Turk J. Math. 33, 17-25.
- Gray, J. (1959). *Some global properties of contact structures*, Ann. Of Math., 69, 421-450
- Hamilton, R.S. (1982). *Three-manifolds with positive Ricci curvature*, Journal of Differential Geometry, 17(2), 255-306.
- Hamilton, R.S. (1986). *The Ricci flow on surfaces*, Mathematics and general relativity (Santa Cruz, CA, 1986), Contemp. Math., American Math. Soc., 71, 237-262.
- Kenmotsu, K. (1972), *A class of almost contact Riemannian manifolds*, The Tohoku Mathematical Journal, 24, 93-103.
- Nagaraja H.G. ve Venu K. (2016), *Ricci solitons in Kenmotsu Manifold*, Journal of Informatics and Mathematical Scinces, 8, 29-36.
- Özgür, C. ve Sular, S., (2014), *Generalized Sasakian space forms with semi-symmetric metric connections*, Analele Stiint. University Alexandru Ioan Cuza Iasi. Mathematics (N. S.), 145-155.
- Prasad, B. (2002). *A pseudo projective curvature tensor on Riemannian manifold*, Bull. Cal. Math. Soc., 94, 163-169.
- Perelman, G. (2002). *The entropy formula for the Ricci flow and its geometric applications*. arXiv:math/0211159 [Math.DG], 2002, 1-39.
- Perelman, G. (2013). *Ricci flow with surgery on three manifolds*. arXiv:math/0303109 [Math.DG], 20031-22.
- Sharma, R. ve B.B. Sinha, (1983). *On para-A-Einstein manifolds*, Publications De L'institut Mathematique, 34(48), 211-215.

- Tanno, S. (1988). *Ricci curvatures of contact Riemannian manifolds*, The Tohoku Mathematical Journal, 21, 21-38.
- Tripathi, M.M., (2008). *Ricci solitons in contact metric manifolds*, <http://arxiv.org/abs/0801.4222>, p.9.
- Sasaki, S. ve Hatakeyama, Y. *On differentiable manifolds with certain structures which are closely related to almost contact structure. II*, Tohoku Math J., 13(2), 281- 294.
- Sharma, R. ve B.B. Sinha (1983). *On para-A-Einstein manifolds*, Publications De L'institut Mathematique, 34(48), 211-215.
- Venkatesha, BCS. (2006). *On Pseudo-projective ϕ -recurrent Kenmotsu manifolds*, Soochow J. Math, 32(3).
- Yano, K. (1940). *Concircular geometry-I. Concircular transformations*, Proceedings of the Japan Academy, 16, 195-200.
- Yıldırım, M. (2006), *Globally framed f -cosymplectic manifolds*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.

FARKLI ISITMA HIZLARI YÖNTEMİ İLE AKTİVASYON ENERJİSİ HESAPLAMALARINDA ISISAL SÖNÜM DÜZELTMESİ

Mehmet YÜKSEL¹



¹ Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Nükleer
Fizik A.B.D., Adana.



FARKLI ISITMA HIZLARI YÖNTEMİ İLE AKTİVASYON ENERJİSİ HESAPLAMALARINDA ISISAL SÖNÜM DÜZELTMESİ

Mehmet YÜKSEL¹

GİRİŞ

Termoluminesans (TL) yöntemi keşfedildiği 17. yüzyıldan bu yana tıp, fizik ve nükleer mühendislik gibi daha birçok bilim alanında farklı amaçlarla kullanılmaktadır. TL yönteminin kullanım alanlarından bazıları, dozimetrik malzemelerin test edilmesi (McKeever vd., 1995; Furetta ve Weng, 1998; Furetta vd., 2000; Yüksel, 2018), aktivasyon enerjilerinin -ya da tuzak derinliklerinin- belirlenmesi (Oguntona ve Ogundare, 2019; Yüksel vd., 2018), arkeolojik ve jeolojik eserlerde yaş tayini uygulamaları (Aitken, 1985) ve radyasyon çalışanlarının maruz kaldıkları iyonlaştırıcı radyasyon dozlarının takibinde kullanılan dozimetrelerin kalibrasyonlarının ve doz ölçümlerinin yapılmasıdır.

TL yönteminin fizik alanında yaygın olarak kullanıldığı çalışma alanlarından bir tanesi de doğal ya da laboratuvar kimyasal yöntemlerle sentezlenmiş olan ve dozimetrik malzeme olarak kullanılmaya aday TL malzemelerinin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi çalışmalarıdır. Aktivasyon enerjisi hesaplamaları başlangıçtaki artış, değişken doz yanıtları, farklı ısıtma hızları, T_m - T_{stop} , izotermal bozunum ve bilgisayarla ısıtma eğrisi ayrıştırma gibi yöntemler kullanılarak TL ölçümlerinden elde edilen verilerle yapılabilmektedir. Aktivasyon enerjilerinin he-

¹ Doç.Dr., Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Nükleer Fizik A.B.D., Adana.

saplanmasında kullanılan bu yöntemlerin tamamının kendine özgü bir takım sınırlılıkları bulunmaktadır.

Farklı ısıtma hızları (various heating rate, VHR) yöntemi, lüminesans malzemelerin aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan ve yakın dönem birçok çalışmada tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Yüksel, 2018). Ancak farklı ısıtma hızları yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda ısısal gecikme (temperature lag) ve ısısal sönüm (thermal quenching) etkilerinin birçok çalışmada göz ardı edildiği de bir gerçektir. Farklı ısıtma hızları yöntemiyle yapılan hesaplamalarda elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin ısısal sönüm etkisi de göz önüne alınarak mutlaka düzeltilmesi gerekmektedir.

Bu bölüm, farklı ısıtma hızları yöntemi kullanarak tuzak derinliği hesaplaması yapan araştırmacılara, ısısal sönüm ve ısısal gecikme faktörlerinin de dikkate alınarak gerekli düzeltmeleri nasıl ve ne şekilde yapmaları gerektiği ile ilgili bir kılavuz olması amacıyla yazılmıştır.

1. Termolüminesans (TL) Ölçümlerinde Isıtma Hızı Deneylerinin Yapılması

Termolüminesans (TL) mekanizmaları üzerine çalışmalar yapan araştırmacıların gerek malzemelerin TL özelliklerinin gerekse tuzak parametrelerinin (tuzak derinliği-aktivasyon enerjisi (E), frekans faktörü (s) gibi) belirlenmesinde başvurdukları deneylerden biri de farklı ısıtma hızı deneyleridir. Farklı ısıtma hızı deneylerinde, sabit bir iyonlaştırıcı radyasyon dozu ile ısıtılan örnekler, oda sıcaklığından 400, 500 ve 700 °C gibi seçilmiş olan yüksek bir sıcaklığa kadar her bir ölçümde farklı bir ısıtma hızı kullanılarak ısıtılır ve TL tepeleri kaydedilir (Tablo 1). Ölçüm sırasında kullanılan ısıtma hızları TL okuyucunun teknik özelliklerine bağlı olarak değişmekle

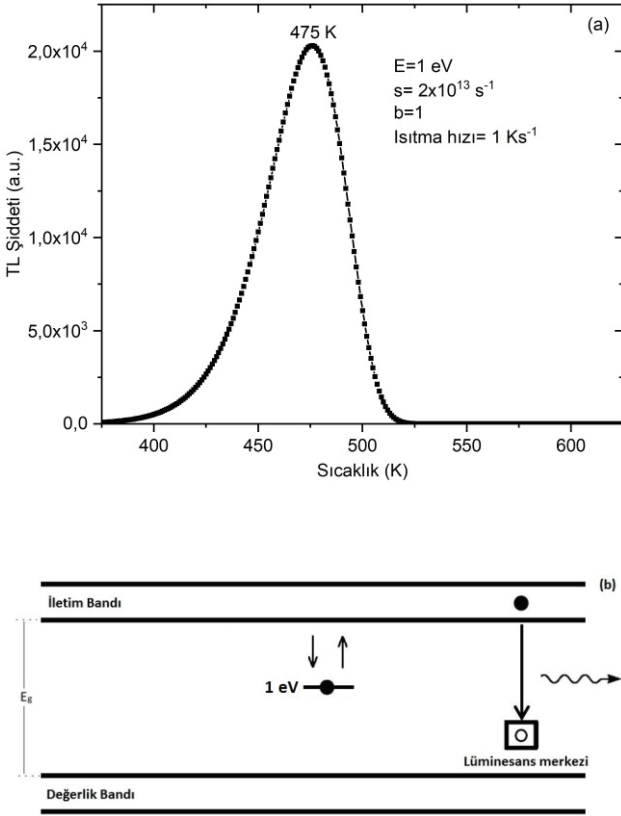
birlikte genel olarak 0,5 ile 20 K/s (ya da cihazın özelliğine göre °C/s) arasında ölçüm yapılmasına imkân veren cihazlar mevcuttur.

Tablo 1. *Isıtma hızı deneyi için yol haritası*

Adım	İşlem
1	Doğal TL ölçümü
2	Işınlama (sabit doz)
3	TL ölçümü (ısıtma hızı: 0,5 K/s)
4	TL fon (background) ölçümü
5	Adım 2-4'ün farklı bir ısıtma hızı ile tekrarı

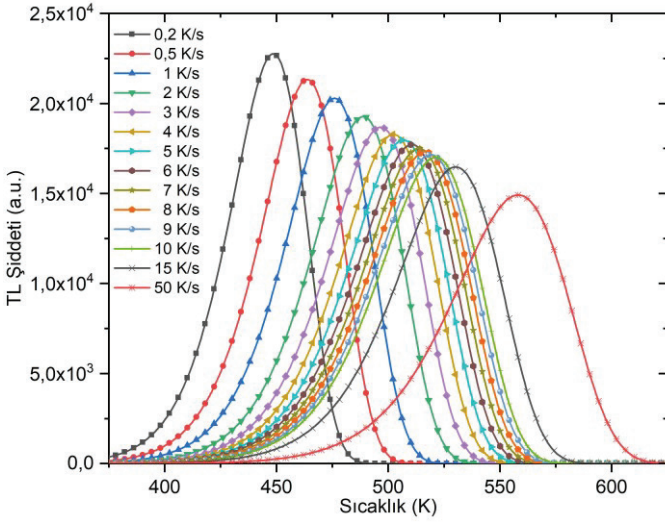
2. Farklı Isıtma Hızlarında Termoluminesans (TL) Işıma Eğrilerinin Elde Edilmesi ve Temel Özellikleri

Farklı ısıtma hızları yöntemi kullanılarak yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamalarında izlenmesi gereken yolun eksiksiz bir şekilde incelenebilmesi için bu çalışmada Wolfram Mathematica yazılımı kullanılarak benzetimi yapılan TL ışıma eğrileri kullanılmıştır. Isıtma hızı değeri 1 K/s olarak seçilerek benzetimi yapılan temel TL ışıma eğrisi, yaklaşık olarak 475 K civarında tek ve belirgin bir TL tepesinden oluşmaktadır. Ayrıca birinci dereceden ($b=1$) TL kinetik özellik gösteren bu TL ışıma tepesinin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü sırasıyla, $E=1$ eV ve $s=2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 'dir. Benzetimi yapılan TL ışıma eğrisi ve bu ışıma eğrisine ait enerji-bant yapısı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. 1 K/s değerindeki ısıtma hızında elde edilen (a) birinci dereceden TL ışıma eğrisi ve (b) enerji-bant yapısı.

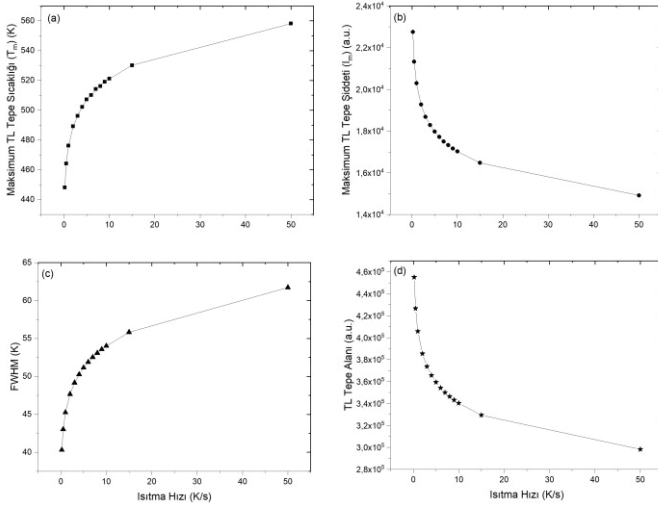
Şekil 2’de diğer tüm parametreler sabit tutularak $0,2 \text{ K/s}$ değerinden 50 K/s değerine kadar olan 14 farklı ısıtma hızı değeri için benzetimleri yapılmış TL ışıma eğrileri ve Şekil 3’te de benzetimi yapılan bu eğrilerin analiz edilmesi sonucunda elde edilen grafikler görülmektedir.



Şekil 2. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen TL ışıma eğrileri.

Şekil 2’de görüldüğü gibi 1 K/s ısıtma hızında elde edilen ve 475 K civarında bir TL ışıma tepesine sahip olan ışıma eğrisine ait TL ışıma tepesi ısıtma hızının artırılmasıyla birlikte yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır ki bu kayma (Şekil 3(a)), literatürde de yer aldığı üzere, ısısal gecikme (Kitis vd., 1993; Yüksel vd., 2019) olarak adlandırılan olayın bir sonucudur. Ayrıca ısıtma hızının artışıyla birlikte TL ışıma tepesine ait maksimum değer (TL ışıma şiddeti) ve TL ışıma eğrisi altında kalan alan da azalmakta olup (Şekil 3(b) ve (d)) bu azalma da ısısal sönüm (Kitis ve Tuyn, 1999; Delice vd., 2014) olarak bilinmektedir. Yarı yükseklikteki tam genişlik (full width at half maximum, FWHM) değerinin ısıtma hızına bağlı olarak ne şekilde değiştiği de TL ışıma tepesinin ısısal sönüm özelliği gösterip göstermediği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Şekil 3(b) ve 3(c)’de görüldüğü gibi artan ısıtma hızı ile TL ışıma şiddeti azalırken FWHM

değeri artmakta olduğundan bu durum o TL tepesi için ısısal sönüm olayının meydana geldiğinin kanıtıdır.



Şekil 3. Isıtma hızına karşılık (a) TL tepe sıcaklığı, T_m (b) TL tepe şiddeti, I_m (c) FWHM ve (d) TL tepe alanı değişim grafikleri.

Isısal gecikme ve ısısal sönüm olaylarının ne şekilde ve hangi sebeplerle meydana geldiği ve TL ışıma eğrilerini nasıl etkilediği ile ilgili çalışmalar son zamanlarda araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir (Kitis vd., 1993; Kitis, 2002; Yüksel vd., 2018; Yüksel vd., 2019). Bu nedenle, ısıtma hızları yöntemi kullanılarak yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamalarında, kabul edilebilir deneysel hata sınırları içerisinde doğru sonuçların elde edilebilmesi için birçok araştırmacı tarafından göz ardı edilen ısısal sönüm ve ısısal gecikme düzeltmeleri mutlaka yapılmalıdır.

Bu bölümde, farklı ısıtma hızları kullanılarak kaydedilen TL ışıma eğrilerine ait verilerin kullanılması ile yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamalarında ısısal gecikme ve ısısal sönüm düzeltmelerinin nasıl ve ne şekilde ya-

pılması gerektiği üzerine odaklanılmış ve benzetimi yapılan TL ısıma eğrileri kullanılarak bu hesaplamalara açıklık getirilmeye çalışılmıştır.

3. Isısal Gecikme Düzeltmeleri

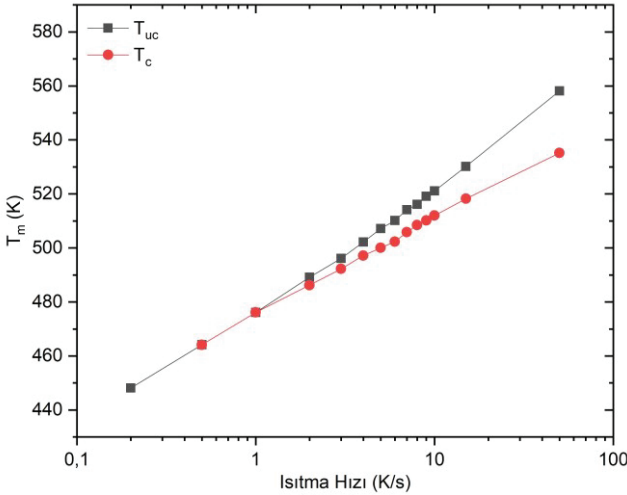
Şekil 2 ve Şekil 3(a)'da da görüldüğü gibi artan ısıtma hızı ile maksimum tepe sıcaklığı artmaktadır ve bu durum -örnek ile cihazda ısıtma birimi olarak görev yapan ısı çifti arasındaki sıcaklık farkından kaynaklanan- ısısal gecikme olarak adlandırılmaktadır (Gotlib vd., 1984; Aşlar vd., 2017). Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında bu ısısal gecikmenin mutlaka düzeltilmesi ve düzeltilmiş asıl tepe sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi gerekmektedir. Bu düzeltmenin yapılarak ısısal gecikme etkisinin minimuma indirilebilmesi ile ilgili çalışmalar yapan Kitis ve Tuyn aşağıda verilen denklemi önermişlerdir (Kitis ve Tuyn, 1998, 1999):

$$T_j = T_i - c \times \ln\left(\frac{\beta_i}{\beta_j}\right) \quad (1)$$

(1) numaralı denklemde verilen T_i ve T_j değerleri $\beta_i < \beta_j$ olmak üzere sırasıyla β_i ve β_j ısıtma hızlarında elde edilen TL ısıma tepelerine ait olan maksimum sıcaklıklardır. Denklemde yer alan c ise sabit bir değer olup bir sonraki bölümde de değinilecek olan ısısal sönüm parametrelerinden biridir. Düzeltilmiş asıl tepe sıcaklıklarının (T_c) ve ısısal sönüm parametrelerinin (W ve c) belirlenmesi için c sabiti mutlaka hesaplanmalıdır. Bu sabit, en düşük ilk iki ısıtma hızı (β_1 ve β_2) ve bu ısıtma hızlarında kaydedilen TL ısıma tepelerine ait maksimum tepe sıcaklıkları (T_{m1} ve T_{m2}) kullanılarak aşağıda yer alan denklem yardımıyla hesaplanır:

$$c = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{\ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)} \quad (2)$$

Bu bölümde, 0,2 ve 0,5 K/s ısıtma hızlarında benzetimi yapılan TL ısıtma tepelerine ait 448,15 K ve 464,15 K tepe sıcaklıklarına sahip olan ısıtma eğrileri için c parametresi 17,46 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan c parametresi kullanılarak (1) numaralı denklem yardımıyla düzeltilmiş asıl tepe sıcaklıkları (T_c) belirlenmiş ve sıcaklıklar arasındaki değişimin net olarak görülebilmesi amacıyla deneysel tepe sıcaklıkları (T_{uc}) ile düzeltilmiş tepe sıcaklıklarının (T_c) ısıtma hızı ile değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Isıtma hızına karşılık deneysel (T_{uc}) ile düzeltilmiş (T_c) tepe sıcaklıklarının görünümü.

Şekil 4'ten de görüldüğü gibi, düşük ısıtma hızlarında TL tepelerine ait sıcaklık değerleri (T_{uc} ve T_c) arasındaki fark (0,5 ve 1 K/s için 0 K) olmakla birlikte artan ısıtma

hızına bağlı olarak bu fark artmakta ve 50 K/s'lik ısıtma hızında yaklaşık olarak 23 K değerine ulaşmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar da göstermektedir ki farklı ısıtma hızları yöntemleri kullanarak yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamalarında deneysel olarak elde edilen TL ışıma eğrilerine ait tepe sıcaklıklarında herhangi bir ısısal gecikme düzeltmesi yapılmaksızın elde edilen değerler gerçeği yansıtmamaktadır.

4. Lüminesans Verimi, Isısal Sönüm Parametreleri (W, c) ve Isısal Sönüm Düzeltmeleri

Isıtma hızı deneylerinde artan ısıtma hızı ile meydana gelen ısısal sönüm olayı beraberinde lüminesans veriminin azalmasına sebep olmaktadır (Petrov ve Bailiff, 1995; Yüksel vd., 2019). Lüminesans verimindeki bu azalma üzerine yapılan bir çok çalışma mevcut olup ilk çalışmalar Mott ve Seitz mekanizmaları (dahili sönüm) (Curie, 1963; Petrov ve Bailiff, 1995) ve farklı bir model olan Schön ve Klasens mekanizmaları (harici sönüm) (Petrov ve Bailiff, 1995; McKeever, 1985) gibi modeller kullanılarak yapılmıştır. Bu bölümde literatürde de çok sık olarak kullanılan ve çok iyi bilinen bir mekanizmaya sahip olan Mott ve Seitz modeli üzerinde durulacaktır. Mott ve Seitz tarafından dahili sönüm için önerilen ve lüminesans veriminin kolayca hesaplanabileceği eşitlik aşağıda görülen (3) numaralı denklemde verilmiştir.

$$\eta(T) = \frac{1}{1+c \times \exp(-W/kT)} \quad (3)$$

Eşitlikteki W ve c parametreleri ısısal sönüm parametreleri olup diğer ifadeler aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

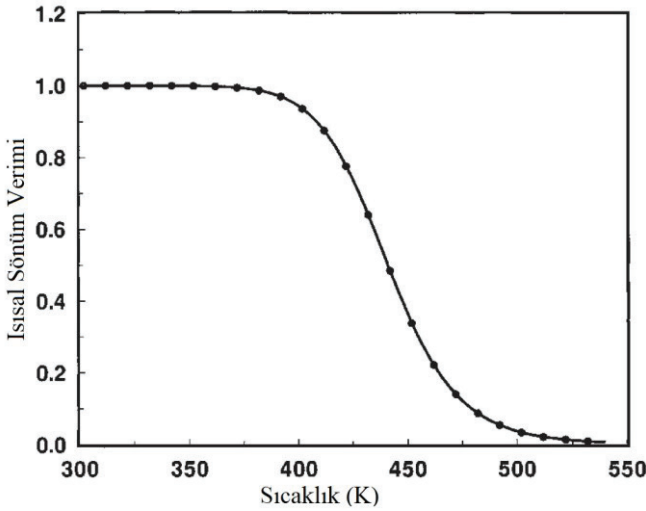
$\eta(T)$: Lüminesans verimi,

c: Sabit, W: Isısal sönüme ait aktivasyon enerjisi

k : Boltzmann sabiti

T : Mutlak sıcaklık (K)

(3) numaralı denklemde verilen lüminesans veriminin ($\eta(T)$) sıcaklıkla değişimi üzerine başlangıçtaki artış yöntemini kullanarak çalışmalar yapan Akselrod ve arkadaşları (Akselrod vd., 1998) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ örnekleri için Şekil 5'te görülen grafiği elde etmişlerdir.



Şekil 5. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısısal sönüm verimi.

Şekil 5'te de görüldüğü gibi ısısal sönüm veriminde 375 K sıcaklığına kadar herhangi bir değişimin olmadığı ancak bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda verimin azalarak keskin bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle araştırmacılar tarafından 375 K sıcaklığı kritik sıcaklık olarak belirlenmiştir (Akselrod vd., 1998; Kitis, 2002). Bu çalışma temel alındığında, belirlenen kritik sıcaklıklara kadar herhangi bir ısısal sönüm gerçekleşmediği kritik sıcaklıkların üzerindeki sıcaklıklarda yapılan

çalışmalarda ise mutlaka düzeltmelerin yapılması gerektiği açıktır.

Isısal sönümden etkilenen aktivasyon enerjisi değerleri ısısal sönümden etkilenmemiş değerlerden düşükse bu durumda gerçek aktivasyon enerjisi aşağıda verilen denklem yardımıyla düzeltilerek hesaplanmalıdır (Petrov ve Bailiff, 1995; Wintle, 1975).

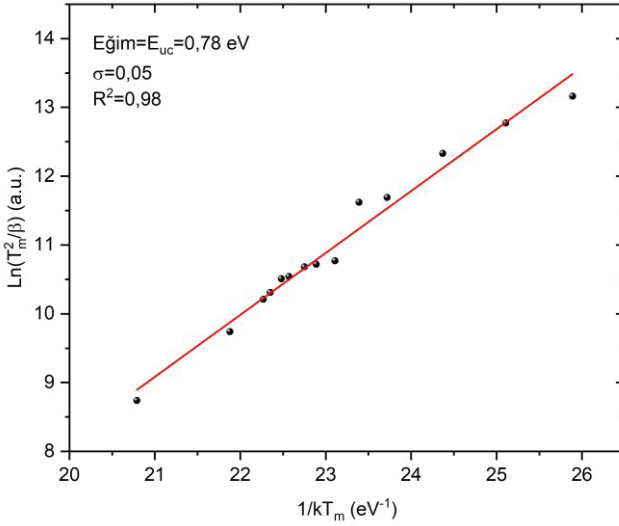
$$E_c = E_{uc} + \Delta E \quad (4)$$

(4) numaralı denklemde verilen ısısal enerji düzeltmesi (ΔE) değeri ise aşağıdaki denklem yardımıyla kolayca hesaplanabilmektedir.

$$\Delta E = \frac{W}{1 + \left[c x e^{-\frac{W}{kT}} \right]^{-1}} \quad (5)$$

(4) nolu denklem yardımıyla gerçek aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanabilmesi için öncelikle E_{uc} değerinin farklı ısıtma hızları yöntemi kullanılarak belirlenmesi gerekmektedir. E_{uc} değerini belirlemek için Şekil 2’de görülen ve farklı ısıtma hızlarında benzetimi yapılmış olan TL ısıtma eğrileri kullanılacaktır.

Farklı ısıtma hızları yöntemini uygulamak için ilk adımda Şekil 6’da görülen $\frac{1}{kT_m}$ ’nin bir fonksiyonu olarak $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ ’nin grafiği çizilir ve elde edilen noktalara doğrusal fit işlemi uygulanarak bir doğru grafiği elde edilir. Şekil 6’da görülen doğrunun eğimi bize aktivasyon enerjisini (E_{uc}) verir.



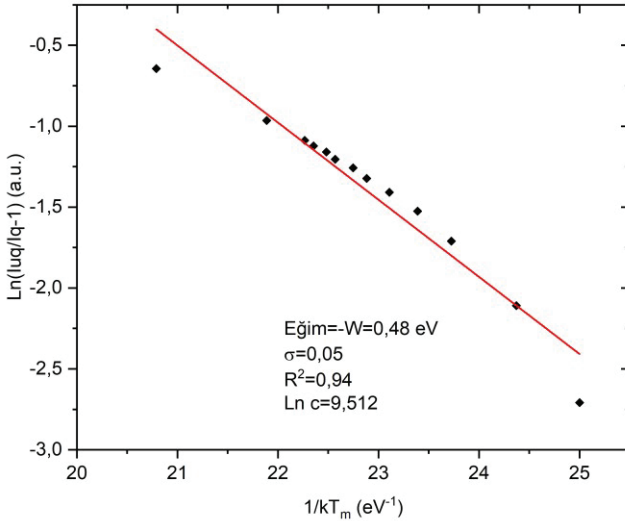
Şekil 6. $\frac{1}{kT_m}$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\text{Ln}\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ grafiği.

Şekil 6'da da görüldüğü gibi farklı ısıtma hızları yön-temi kullanılarak benzetimi yapılmış olan TL ışıma eğri-lerinden elde edilen TL tepeleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri aşağıda verilmiştir.

$$E_{uc} = 0,78 \pm 0,05 \text{ eV}$$

Hesaplamaların ikinci bölümünde (4) ve (5) numaralı denklemlerde görülen ΔE değeri hesaplanmalıdır. Bu değerin hesaplanabilmesi için (5) numaralı denklemde de görülen ısısal sönüme ait aktivasyon enerjisi olarak adlandırılan ve bir ısısal sönüm parametresi olan W 'nin hesaplanması gerekmektedir. W değerini hesaplamak için bir önceki adımda yapılan işlemlere benzer şekilde $\frac{1}{kT_m}$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\text{Ln}\left(\frac{I_{uq}}{I_q} - 1\right)$ 'in grafiği çizilerek bu grafiğin eğimi kullanılmalıdır (Şekil 7). Burada ifade edilen I_{uq} -bu çalışmada 0,2 K/s ısıtma hızında

elde edilen- ısısal sönüme uğramamış ve I_q ise ısısal sönüme uğramış TL şiddetlerini ifade etmektedir. Bu hesaplamalar yapılırken TL tepesine ait şiddet yerine TL tepesinin altında kalan alanlar da kullanılabilmektedir.



Şekil 7. $\frac{1}{kT_m}$ 'nin bir fonksiyonu olarak $\ln\left(\frac{I_{uq}}{I_q} - 1\right)$ grafiği.

Şekil 7'de de görülen ve grafiğin eğimi kullanılarak hesaplanan ısısal sönüme ait aktivasyon enerjisi değeri aşağıda verilmiştir.

$$W = 0,48 \pm 0,05 \text{ eV}$$

Düzeltilmiş aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için gerekli olan son parametre ise ΔE 'dir. ΔE , (2) numaralı denklemle hesaplanan c ve Şekil 7'deki grafik yardımıyla hesaplanan W değerlerinin (5) numaralı denklemde yerine yazılması ile kolaylıkla hesaplanabilir. Bu çalışmada hesaplanan ΔE değeri aşağıda verilmiştir.

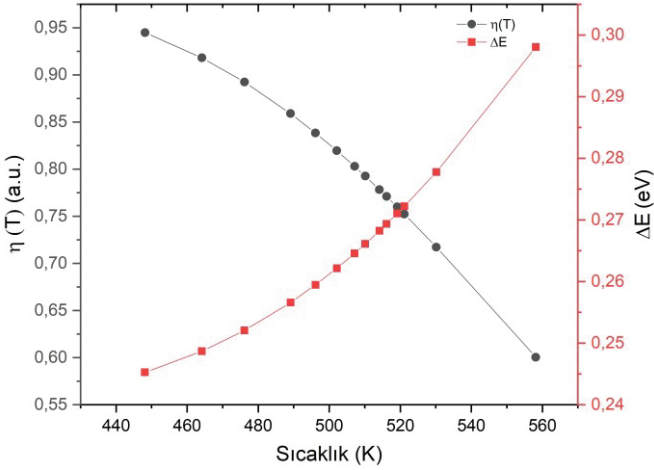
$$\Delta E = 0,26 \pm 0,02 \text{ eV}$$

Son olarak düzeltilmiş aktivasyon enerjisi değeri (4) numaralı denklem kullanılarak hesaplanmış ve aşağıda verilen sonuç elde edilmiştir.

$$E_c = (1,04 \pm 0,05) \text{ eV}$$

Hesaplanan E_c değerinin (0,99 eV ile 1,09 eV değerleri arasında bir değerdir.) aktivasyon enerjisi 1 eV olarak belirlenerek benzetimi yapılan TL ışıma tepelerine ait gerçek değere hata sınırları içerisinde oldukça yakın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, 1 eV aktivasyon enerjisine sahip olan TL ışıma tepesi için farklı ısıtma hızları yöntemi ile düzeltme uygulanmadan elde edilen aktivasyon enerjisi değeri $0,78 \pm 0,05$ eV iken ısısal sönüm düzeltilmesi uygulanarak elde edilen değer $1,04 \pm 0,05$ eV'tur. Aradaki fark açıkça görülmekte olup ısısal sönüm etkisi hesaba katılmadan ve düzeltme yapılmadan hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin gerçeği yansıtmayacağı bir gerçektir.

Isısal sönüm olayının meydana geldiği kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen ΔE değeri daima W değerinden küçük olacaktır (Petrov ve Bailiff, 1995). Ayrıca yapılan çalışmalar göstermektedir ki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilen lüminesans verimi ($\eta(T)$) ile ısısal enerji düzeltmesinin (ΔE) grafikte kesiştiği nokta, ısısal sönüme ait aktivasyon enerjisi (W) değerinin yaklaşık olarak yarısına eşittir. Şekil 8'de bu çalışmada elde edilen $\eta(T)$ ile ΔE değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 8. Sıcaklığın fonksiyonu olarak lüminesans verimi ($\eta(T)$) ile ısısal enerji düzeltmesinin (ΔE) değişimi.

Şekil 8’de de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte lüminesans verimi keskin bir şekilde düşmekte iken ısısal enerji düzeltme faktörü olan ΔE artmaktadır. Grafiklerin kesişim noktasındaki değer yaklaşık olarak 0,27 eV olup bu değer daha önce hesaplanan ısısal sönmeye ait aktivasyon enerjisinin (W) yarı değeri olan 0,24 eV değerine oldukça yakın olup aradaki 0,03 eV’luk fark hata sınırları içerisinde kabul edilebilir bir değerdir.

5. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, diğer tüm parametreler sabit tutularak farklı ısıtma hızlarında Wolfram Mathematica yazılımı yardımıyla benzetimi yapılan TL ışıma tepeleri kullanılarak aktivasyon enerjisi hesabı yapılmış ve bu yöntemle yapılan hesaplamalarda ısısal gecikme ve ısısal sönmü düzeltmelerinin nasıl ve ne şekilde yapılacağına açıklık getirilmiştir. Yapılan çalışma ile elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara bağlı öneriler aşağıda verilmiştir.

- Aktivasyon enerjisi değeri 1 eV olarak benzetimi yapılan TL ısıma tepesine ait aktivasyon enerjisi değeri farklı ısıtma hızları yöntemi ile $0,78 \pm 0,05$ eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuca bağlı olarak bu çalışmada da değinildiği gibi gerekli düzeltmeler yapılmadan bu değerin kabul edilemeyeceği bir gerçektir.
- $0,78 \pm 0,05$ eV olarak hesaplanmış olan değerin düzeltilmesinde kullanılacak olan ısısal sönüme ait aktivasyon enerjisi olarak adlandırılan ve bir ısısal sönüm parametresi olan W 'nın değeri $0,48 \pm 0,05$ eV olarak hesaplanmıştır.
- Benzetimi yapılan TL ısıma tepeleri için ısısal enerji düzeltmesi (ΔE) değeri $0,26 \pm 0,02$ eV olarak hesaplanmıştır.
- Sonuç olarak ısısal sönüm düzeltmesi de göz önüne alınarak hesaplanan düzeltilmiş aktivasyon enerjisi değeri $1,04 \pm 0,05$ eV olarak hesaplanmış olup gerçek değere (1 eV) hata sınırları içerisinde oldukça yakındır.
- Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak lüminesans verimi ($\eta(T)$) ile ısısal enerji düzeltmesi (ΔE) grafiğine göre beklendiği gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte lüminesans verimi keskin bir şekilde düşmekte iken ısısal enerji düzeltme faktörü olan ΔE artmaktadır. Ayrıca grafiklerin kesişim noktasındaki değer $0,03$ eV'luk bir farka sahip olup bu farkın hata sınırları içerisinde olduğu söylenebilir.
- Gerek literatürde yapılan önceki çalışmalar gerekse yapılan bu çalışma göstermektedir ki farklı ısıtma hızları kullanılarak yapılan aktivasyon enerjisi he-

saplamalarında ısısal sönüm düzeltmelerinin mutlaka yapılması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada kullandığım verilerin analizlerini, araştırma amaçlı olarak görevli bulunduğum Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Bilgisayar Mühendisliği bölümünde yapmış olduğumdan bana hem laboratuvarlarını hem de lisanslı yazılımlarını kullanma imkanını sağlayan tüm fakülte ve bölüm çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Dokuz Eylül Üniversitesi'nde görevli bulunduğum süreçlerde çalışmalarımı finansal olarak destekleyen Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Aitken, M.J. (1985). Thermoluminescence dating. Academic Press, London.
- Akselrod, M.S., Agersnap Larsen, N., Whitley, V., McKeever, S.W.S. (1998). Thermal quenching of F-center luminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, Journal of applied physics 84 (6), 3364-3373.
- Aşlar, E., Meriç, N., Şahiner, E., Kitis, G., Polymeris, G.S. (2017). Calculation of thermal quenching parameters in BeO ceramics using solely TL measurements, Radiat. Meas., 103 (2017), pp. 13-25.
- Curie, D. (1963). Luminescence in Crystals, Wiley, New York.
- Delice, S., Bulur, E., Gasanly, N. M. (2014). Anomalous heating rate dependence of thermoluminescence in $\text{Ti}_2\text{GaInS}_4$ single crystals. Journal of Materials Science, 49(24), 8294-8300. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8537-0>.
- Furetta, C., Weng, P.S. (1998). Operational Thermoluminescence Dosimetry, Singapore: World Scientific.
- Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., and Kitis, G. (2000). Dosimetric characterisation of a new production of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Na}$ thermoluminescent material. Applied Radiation and Isotopes, 52(2), 243-250. [https://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00124-4](https://dx.doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00124-4).
- Gotlib, V.I., Kantorovich, L.N., Grebenshikov, V.L., Bichev, V.R., Nemiro, E.A. (1984). The study of thermoluminescence using the contact method of sample heating, J. Phys. D. Appl. Phys., 17 (1984), pp. 2097-2114.
- Kitis, G., Spiropulu, M., Papadopoulos, J., Charalambous, S. (1993). Heating rate effects on the TL glow-peaks of three thermoluminescent phosphors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 73(3), 367-372. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95753-R](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95753-R).

- Kitis, G., Tuyn, J. W. N. (1998). A simple method to correct for the temperature lag in TL glow-curve measurements. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 2065–2073.
- Kitis, G., Tuyn, J.W.N. (1999). Correction for temperature lag and thermal gradient effects arising during thermoluminescence readout. *Radiation Protection Dosimetry*, 84(1–4), 371–374. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032759>.
- Kitis, G. (2002). Confirmation of the influence of thermal quenching on the initial rise method in α -Al₂O₃:C, *Phys. Status Solidi A*, 191 (2002), pp. 621–627.
- McKeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., and Townsend, P.D. (1995). *Dosimetry Materials: Properties and Uses*. England: Ashford: Nuclear Technology Publishing.
- Oguntona, K.B., Ogundare, F.O. (2019). Thermoluminescence kinetic parameters of LiF:Mg,P, *Optik*, 181, 862–868. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.155>.
- Petrov, S.A., Bailiff, I.K. (1995). Thermal quenching and the initial rise technique of trap depth evaluation, *J. Lumin.*, 65, pp. 289–291.
- Wintle, A.G. (1975). Thermal quenching of thermoluminescence in quartz, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, 41 (1975), p. 107.
- Yüksel, M. (2018). Thermoluminescence and dosimetric characteristics study of quartz samples from Seyhan Dam Lake Terraces. *Canadian Journal of Physics*, 96(7): 779–783. <https://dx.doi.org/10.1139/cjp-2017-0741>.
- Yüksel, M. (2018). Termolüminesans Yöntemi ve Dozimetrik Çalışmalar, Fen Bilimleri ve Matematik Temel Alanı Örnek Araştırmaları Kitabı, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara, ss.171-192.

- Yüksel, M., Dogan, T., Balci-Yegen, S., Akça, S., Portakal, Z. G., Kucuk, N., Topaksu, M. (2018). Heating rate properties and kinetic parameters of thermoluminescence glow curves of La-doped zinc borate. *Radiation Physics and Chemistry*, 151, 149-155. <https://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.020>.
- Yüksel, M., Doğan, T., Portakal, Z.G., Topaksu, M. (2019). Synthesis and luminescence characterization of microcrystalline Nd-doped calcium sulfate, *Applied Radiation and Isotopes*, vol.148, pp.197-203.
- Yüksel, M., Portakal, Z.G., Akça, S., Topaksu, M., (2019). A Study on the Correction of the Trap Depth Value for Low Temperature TL Peak of Quartz, 3rd International Symposium on Innovative Approaches in Scientific Studies, Ankara, Türkiye, 19-21 Nisan 2019, vol.4, no.1, pp.351-353.

**DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN
SUSUZ BOYAMA ORTAMI OLARAK
SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTTE
BOYANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Özlem ERDEM ¹



¹ Dr., Çukurova Üniversitesi



DOĞAL VE SENTETİK LİFLERİN SUSUZ BOYAMA ORTAMI OLARAK SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİTTE BOYANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem ERDEM¹

GİRİŞ

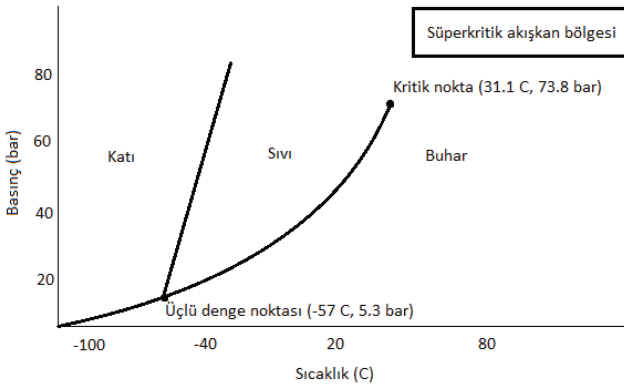
Küresel ısınma ve nüfus artışıyla birlikte dünyadaki kullanılabilir enerji ve doğal kaynakların gittikçe azalması dolayısıyla içinde bulunduğumuz yüzyılda üzerinde tartışılan en önemli iki ana konu kaynaklar ve çevre olmuştur. Bu kapsamda değişen iklim koşulları, kıtlık, hava kirliliği, atık yönetimi, temiz su kaynaklarının tükenmesi gibi sorunların çözümü dünya ekosistemi ve insanoğlu için hayati öneme sahiptir. Bu sebeple ortaya çıkmış olan sürdürülebilir kimyadaki amaç; kimyasal reaksiyonların, hammaddelerin, katalizörlerin, ortamın ve ürünlerin oluşturabileceği veya sonradan doğurabileceği kirlilikleri elimine eden veya azaltan, yenilik içeren teknolojileri teşvik etmektir (Zou vd., 2003).

Çevresel ve ekonomik yönden de değerlendirildiğinde çokça enerji harcayan, temiz ve atık su yükü oluşturan sektörlerin çevreci önlemler alması elzemdir. Tekstil sanayisi, suyu en çok tüketen endüstriyel alanlardan biridir. Tekstilde boyama, baskı, terbiye gibi ünitelerde uygulanan kimyasal işlemlerin çokça temiz su kaynaklarını kullanması aynı zamanda ortaya geri dönüşümü çoğu zaman mümkün olmayan atık su problemi ortaya çıkabilmektedir (Nandhakumar vd., 2012).

Tekstil sektöründe boyama alanında reaksiyon ortamı olarak su ve diğer organik çözücüler yerine süperkritik kar-

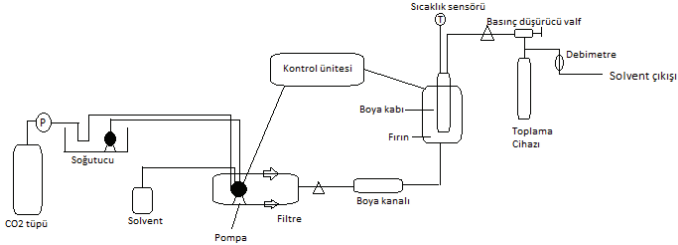
¹ Dr., Çukurova Üniversitesi

bondiodisit (scCO_2) kullanımı tüm bu problemlere çevreci ve teknolojik çözüm arayan araştırmacıların oldukça dikkatini çekmiştir. ScCO_2 'nin kritik basınç ve kritik sıcaklık değerleri sırasıyla 73,8 bar ve 31,3 °C'dir. (Ahmed ve El-Shishtawy, 2010). Şekil 1'de karbondioksitin katı, sıvı, gaz veya süperkritik akışkan olduğu koşulları gösterilmiştir. Bu değerlerin diğer akışkanlara nazaran kısmen düşük olması tekstil sanayisinde uygulanabilir ölçekte olduğunu gösterir.



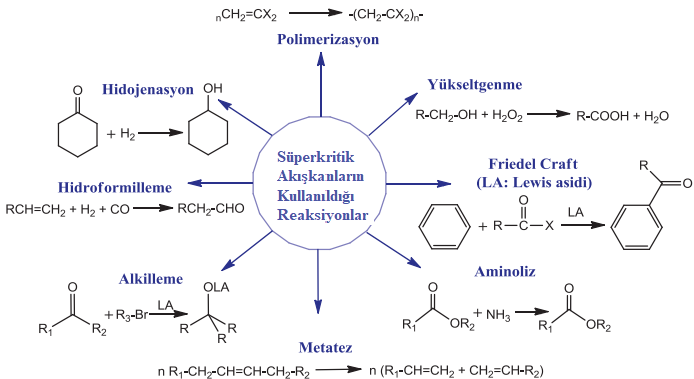
Şekil 1. Karbondioksitin faz diyagramı (Ahmed ve El-Shishtawy, 2010)

Kritik koşullara çıktığında CO_2 , sıvı benzeri yoğunluk ve gaz benzeri viskozite özelliğinden dolayı yüksek çözünürlük ve hızlı kütle transfer hızına sahip olabilmektedir. CO_2 'yi reaksiyon sonunda karışımdan ayırmak enerji tasarrufludur, kolaydır ve geri kazanılıp tekrar kullanılabilir. Dahası, CO_2 ucuzdur. Diğer süperkritik akışkanlarla kıyaslandığında yanıcı ve toksik olmayan, inert, çevre dostu, bitkiler için biyobozunur özellikte olduğu için yeşil kimya araştırmaları için tercih edilen reaksiyon ortamlarından biridir (Banchero, 2013). Şekil 2'de tekstil sanayisinde boyama için kullanılabilecek scCO_2 düzeneği verilmiştir.



Şekil 2. Süperkritik karbondioksit ile boyama düzeneği (Banc-hero, 2013)

Literatürlerde reaksiyon ortamı olarak ScCO_2 ; enzim katalizli reaksiyonlarda (Celebi vd., 2007), polimerizasyonlarda (Haldorai vd., 2012), radikal reaksiyonlarda (Cengiz vd., 2011), siklorasyon reaksiyonlarında (Cengiz vd., 1992), geçiş metal katalizli reaksiyonlarda (Erdem ve Guzel, 2014), Heck (Burk vd., 1995) ve Stille (Carroll ve Holmes, 1998) gibi reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Süperkritik karbondioksit ve süperkritik sıvıların kullanıldığı reaksiyon ortamları bilim dünyasında araştırılmaya devam edilmekte ve gün geçtikçe bu konudaki araştırmalar artmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Süperkritik akışkanların kullanıldığı kimyasal reaksiyonlar (Odabaşoğlu vd., 2013)

ScCO₂ Ortamında Boyama ve Avantajları

Karbondioksit, süperkritik koşullara ulaştığında gazlar gibi yüksek difüzyon ve sıvılar gibi iyi çözügen özelliğine sahip olmaktadır. Bu da oldukça su ve enerji tüketen, büyük miktarda atık oluşturan tekstil boyama sanayisi için alternatif bir yöntem oluşturur. ScCO₂ ortamında boyama işlemi prensipte dört aşamadan oluşmaktadır. Önce boyarmadde ScCO₂'de çözülür, sonra life transfer edilir, lif tarafından absorbe edilip son olarak da life difüzyon olmasıyla bitmektedir (Odabaşoğlu vd., 2013; Morita vd., 1998). ScCO₂ ortamında boyama geleneksel sulu ortamda boyamaya nazaran birçok avantajla karşımıza çıkmaktadır. Bunlar;

- Boyama ve ard işlemler için gerekli aşırı su tüketiminin önüne geçilmesi
- Atık su yükü ve arıtma işlemlerinin ortadan kalkması
- Yardımcı kimyasal ve kurutma gibi ek maliyetlerin ortadan kalkması
- Zaman ve enerji tüketiminde ciddi oranda azalma
- Kritik koşullar normal oda koşullarına döndürüldüğünde karbondioksitin tekrar gaz fazına geçmesi ve yaklaşık %95'inin geri kazanılıp tekrar kullanılması dolayısıyla çevreci bir yöntem olması
- Boyama sonrası kalan boyarmaddenin toz halinde geri elde edilip tekrar tekrar kullanılabilmesi
- Sulu yöntemlere göre tekrar boyamalara ve renk düzeltmelerine daha az gereksinim duyulmasıdır (Saus vd., 1993).

ScCO₂ Ortamında Boyamanın Dezavantajları

Her yöntemin avantajları olduğu bazı sınırlayıcı faktörleri de olabilmektedir. Her ne kadar CO₂ gazı ucuz olmasına rağmen süperkritik koşullara ulaştırmak için yüksek basınca dayanıklı makinelerin kurulumu şarttır. Bu yöntemin ilk yatırım maliyeti yüksektir denilebilir (Texman 2012). Bazı işletmeler bu sebeple bu sistemden uzak durmalarına rağmen aslında çok kısa zamanda yatırımlarını karşılayacak çevreci bir yaklaşıma sahip olacaklardır. Diğer bir sınırlayıcı faktör tekstil boyamada kullanılan tüm boyarmaddeler bu sistemde kullanılamamaktadır. Hidrofilik karaktere sahip polarlığı yüksek boyarmaddeler scCO₂'de çözünmediğinden sulu çalışmalara daha uygundur. Araştırmacılar bu konuda boyarmaddeleri substituentlerle modifiye ederek scCO₂'deki çözünürlüklerini arttırmaya çalışmaktadırlar. Örneğin nitro ve halojen grupları özellikle florlu gruplar scCO₂'de çözünürlüğü arttırırken amino, siyano, hidroksietil gibi polarlığı yüksek gruplar çözünürlüğü azaltıcı yönde etki etmektedir (Kaya 2011). Diğer bir faktör ise bu sistem çoğunlukla polyester ve polyamidin boyanmasına uygun iken doğal liflerin boyanmasında liflerin içine nüfus edemeden kaynaklı çeşitli zorluklar ortaya çıkabilmektedir (Park vd., 2010).

Sentetik Liflerin ScCO₂ Ortamında Boyanması

ScCO₂ ortamında boyama için en uygun lif grubu polyester, polyamid, naylon gibi sentetik liflerdir. Bu lif cinsleri genel olarak hidrofob yapıya sahip olduklarından uygun boyarmaddelerle kullanıldığında çok iyi sonuçlar alınmıştır. Sentetik tekstiller arasında en çok kullanılan polyester 80–125 °C sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığına sahip yarı kristalin polimerdir. Sentetik polimerler süperkritik boyama ortamına alındığında küçük

molekül ağırlıklı CO₂ molekülü kolay ve hızlı bir şekilde polimerin amorf bölgelerine nüfuz eder. CO₂ soğurulması polimerin camsı geçiş sıcaklığını en az 20–30 °C düşürerek polimere şişme etkisi denilen serbest hacminde büyümeye yararır. Bu durum boya moleküllerinin polimer liflerine difüzyonuna olanak tanır. Kritik koşullar ortadan kaldırıldıktan sonra CO₂ gaz fazına döner ve polimer tarafından serbest bırakılır (Park vd., 2010).

Son yıllarda scCO₂ ortamında sentetik/sentetik, sentetik/doğal lif karışımlarının dispers reaktif boyanabilirliği araştırılmaktadır. Genel olarak sentetik/sentetik lif karışımları scCO₂ ortamında etkili sonuç verirken sentetik/doğal lif karışımlarında scCO₂ ile birlikte yardımcı çözücü olarak bir miktar su veya alkol kullanılarak da iyi sonuçlar alınmıştır (Maeda vd., 2004; Ahmed ve El-Shishtawy 2010).

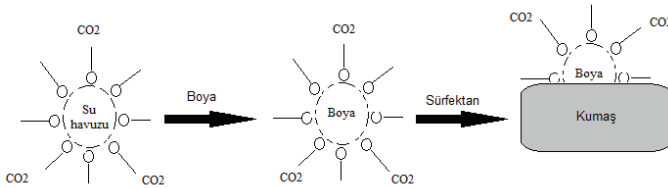
Doğal Liflerin ScCO₂ Ortamında Boyanması

ScCO₂ ortamı özellikle polyester gibi sentetik liflerin boyanmasında uygun zemin oluştururken pamuk, yün, ipek gibi doğal liflerin boyanmasında ciddi zorluklarla karşılaşılır. Buradaki ana problemlerden biri hidrofobik ortam oluşturan scCO₂'in polar yapıdaki doğal liflerin içerisine nüfuz edememesi dolayısıyla boyama için gerekli boyarmaddeyi liflere taşıyamamasıdır. Bir diğer problem ise geleneksel sulu ortamda polaritesi yüksek doğal lifler yine polar boyarmaddelerle (asit boyarmaddeler, direkt boyarmaddeler vb) rahatlıkla boyanırken scCO₂ ortamında çözünmezler. Bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla araştırmacılar farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Bu yöntemlerden biri liflerin polietilen oksit veya polietilen glikol gibi yardımcı ajanlarla fiziksel olarak ön-muamele edilmesidir. Böylelikle selüloz liflerinin sahip olduğu hidrojen bağları kırılarak boyanın şişen

liflerin içine nüfuz etmesi sağlanmaktadır. Ayrıca bu ajanların fazlası sıcak su ile rahatlıkla uzaklaşabilmektedir (Draper vd., 2000; Bach vd., 2002). Diğer bir olasılık hidrofilik yapıdaki doğal lifleri hidrofob özellikteki fonksiyonel uç gruplarla modifiye ederek dispers boyalarla etkileşime geçmesini sağlamaktır. Bir başka yöntem $scCO_2$ ortamında polar boyaların çözünürlüğünü arttırmak için polar yardımcı çözücülerin ortama eklenmesidir (Güzel ve Akgerman 2000). En umut vadeden yöntem ise $scCO_2$ 'de çözünebilen fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş yeni reaktif dispers boyarmaddeler sentezlemektir. Böylece boyarmaddenin uç fonksiyonel grubu ile selülozik veya protein lifleri arasında kovalent bağ kurularak boyama sağlanabilmektedir. Selüloz, yün, akrilik veya poliestere elyaf üzerinde bulunan $-OH$, $-NH$, $C=O$ gibi gruplar üzerine boyarmaddenin kimyasal bağ oluşturarak bağlanması en güçlü boyama yollarından birisidir (Giessmann vd., 2000).

Doğal liflerin kimyasal modifikasyonu üzerine literatürde en az bir hidroksi veya amino grubu içeren dispers boyarmaddelerle reaksiyona girebilen reaktif bir grup ekleyerek az miktarda triklorotriazin ile pamuk modifiye edilmiştir (Banchero 2013). Başka bir çalışmada da yüksek derecede kristalin özellik gösteren bir doğal selüloz lifi olan merseze edilmiş bir rami lifini benzoil klorür ile modifiye edilerek dispers boyarmaddeye olan afinitesi artırılabilmiştir (Banchero 2013; Liu vd., 2006). Yalnız bu çalışmalar boyama haslıkları konusunda ümit verici veriler olmasına rağmen kimyasal reaksiyonun, elyafların yapısını ve özelliklerini değiştirdiği, mekanik özelliklerini ise azalttığı görülmüştür. Ayrıca, uzun işlem süresi ve aşırı enerji tüketimi, elyafların kimyasal modifikasyonu düşünüldüğünde bu durum endüstriyel uygulamalar için uygun görülmemektedir (Liu vd., 2008).

Doğal liflerin $scCO_2$ içindeki bu tür sınırlamalarının üstesinden gelebilmek için yeni bir metod olarak $scCO_2$ içerisinde polar boyaların çözünürlüğünü arttırmak amacıyla ters misel adı verilen su/ CO_2 mikro emülsiyonları oluşturulmuştur. Ters misel sistemi, CO_2 ortamında "su havuzu" olarak adlandırılan suyu hapseden mikro ortam sağlamak için bir misel içindeki az miktarda suyu çözebilen bir sistemdir (Şekil 4). Böylelikle $scCO_2$ içerisinde çözünürlüğü arttırıcı yönde etki eden anyonik yüzey aktif madde kullanılarak modifiye edilmemiş ipek ve yün elyaflar asit boyarmaddelerle bu yöntemle başarılı bir şekilde boyanabilmiştir. Diğer taraftan, organik ortamdaki reaktif boyarmadde, ters misellerin içinde çözülüp etkili bir şekilde pamuk lifi içine yayılarak boyanabilmiştir. Ters misel çözeltisinden pamuğa reaktif boyarmadde alımı ve difüzyonu, boyama yardımcı maddelerinin herhangi biri eklenmeden dahi tatmin edici sonuçlar vermiştir. Uygun koşullar altında liflerin ters misel sistemde boyanması, geleneksel bir sulu sistemdekine eşit denebilecek ölçüdedir (Sawada ve Ueda 2007, Elmaaty1 ve El-Aziz, 2018).



Şekil 4. Ters-misel sisteminde boyama işlemi (Odabaşoğlu vd., 2013)

Sonuç ve Değerlendirme

Süperkritik akışkan teknolojisi özellikle $scCO_2$, çoğu tekstil kimyası uygulamalarında günümüzde ve gelecekte büyük potansiyel vadetmektedir. Aşırı su ve enerji tüketiminin önüne geçen bu çevreci, ucuz, hızlı ve sürdürüle-

bilir teknoloji aynı zamanda tehlikeli organik çözücülerin de yerini almaktadır. Polyester, polyamid, naylon gibi çoğu sentetiklerin boyama ortamı olarak scCO_2 'in kullanımı başarıyla uygulamaya geçirilmiştir. Ancak geleneksel sulu ortamda boyanmaya daha yatkın olan polar karakterdeki doğal liflerin scCO_2 içerisinde boyanmasıyla ilgili araştırmalar devam etmektedir. En önemli ve en yaygın doğal lif olan pamuğun en üst potansiyelde boyanabilmesi için birtakım sınırlamalarla karşılaşmıştır. Bu sebeple scCO_2 'de çözünebilir reaktif dispers boyaların sentezi gibi boyarmaddelerin veya liflerin modifikasyonu ile sorunlara çözüm yolu aranmaktadır. Yün veya ipek lifleri için de aynı sınırlamalarla karşılaşmış olup ters misel tekniğiyle çözüm yolu aranmıştır. Etkili bir yöntem olmasına karşın az miktarda dahi su veya organik çözücü kullanımı boyama prosesini karmaşıktırıp tam çevreci yöntemden uzaklaştırabilmektedir. Kısaca sentetik liflerin boyanmasında oldukça etkili olan scCO_2 'in doğal liflerin boyanmasında da zararlı çözücülerin ve kimyasalların tamamen elimine edilmesi, boyama prosesindeki karmaşıklığın giderilmesi üzerine ekonomik ve çevresel başarıyı hedefleyen çalışmalar devam etmektedir.

Kaynaklar

1. G. Zou, H.F. Jiang, M.C. Chen, "Chemical reactions in supercritical carbon dioxide," *Issue in Honor of Prof. Zhi-Tang Huang Arkivoc*, 191-198, 2003.
2. R. Nandhakumar, R. Kaviyarasu, M. Kalidass, "Dyeing of fabrics without water: A review," *The Indian Textile Journal*, 2: 37-39, 2012.
3. N.S.E. Ahmed, R.M. El-Shishtawy, "The use of new technologies in coloration of textile fibers," *Journal of Materials Science*, 45: 1143–1153, 2010.
4. M. Banchemo, "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles," *Color Technol*, 129: 2–17, 2013.
5. N. Celebi, N. Yildiz, A.S. Demir, A. Calimli "Enzymatic synthesis of benzoin in supercritical carbon dioxide," *The Journal of Supercritical Fluids*, 4: 386-390, 2007.
6. Y. Haldorai, J.J. Shim, K.T. Lim "Synthesis of polymer–inorganic filler nanocomposites in supercritical CO₂," *Journal of Supercritical Fluids*, 17: 45–63, 2012.
7. U. Cengiz, N. A. Gengec, N.U. Kaya, H.Y. Erbil, A.S. Sarac, "Mechanical and thermal properties of perfluoroalkyl ethyl methacrylate–methyl methacrylate statistical copolymers synthesized in supercritical carbon dioxide," *Journal of Fluorine Chemistry*, 132: 348-355, 2011.
8. U. Cengiz, N.A. Gengec, N.U. Kaya, H.Y. Erbil, A.S. Sarac, N. Lsaacs, S. Keating, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 876, 1992.
9. O. Erdem, B. Guzel, "Synthesis of new perfluorinated binaphthyl Mn(III) complexes and epoxidation of styrene in supercritical carbon dioxide," *Journal of Supercritical Fluids*, 85: 6-10, 2014.
10. M.J. Burk, S.G. Feng, M.F. Gross, W.J. Tumas, *Am. Chem. Soc.*, 117: 8277, 1995.
11. M.A. Carroll, A.B. Holmes, *Chem. Commun.*, 1395, 1998.

12. H.Y. Odabaşoğlu, O.O. Avinç, A. Yavaş "Susuz Boyama," *Tekstil ve Mühendis*, 20: 63-79, 2013.
13. D.K. Morita, D.R. Pesiri, S.A. David, W.H. Glaze, W. Tumas, *Chem. Commun.*, 1397, 1998.
14. W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, "Faerben aus Oberkritischem Kohlendioksit Physikalisch-Chemische Grundlagen," *Textile Praxis International*, 48: 32-35, 1993.
15. Texman, "Using A Non-Aqueous Dyeing System: Supercritical Carbon Dioxide for Dyeing Textiles," <http://www.newclothmarketonline.com/using-a-no-naqueous-dyeing-system-supercritical-carbon-dioxidedyeing-textiles>, 2012.
16. K. Kaya, "Doğal ve Sentetik Elyafların Süperkritik Karbondioksit Ortamında Boyanması," Yüksek Lisans tezi 2011.
17. S.C. Park, D. Tuma, S. Kim, Y.R. Lee, J.J. Shim, "Sorption of C. I. Disperse Red 60 in polystyrene and PMMA films and polyester and Nylon 6 textiles in the presence of supercritical carbon dioxide," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27: 299-309, 2010.
18. S. Maeda, K. Kunitou, T. Hihara, K. Mishima, "One-Bath Dyeing of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide," *Text. Res. Journal*, 74: 989, 2004.
19. N.S.E. Ahmed, R.M. El-Shishtawy, "The use of new technologies in coloration of textile fibers," *Journal of Materials Science*, 45: 1143-1153, 2010.
20. S.L. Draper, G.A. Montero, B. Smith, K. Beck "Solubility relationships for disperse dyes in supercritical carbon dioxide," *Dyes. Pigm.*, 45: 177-183, 2000.
21. E. Bach, E. Cleve, E. Schollmeyer, "Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology-an overview," *Rev. Prog. Color.*, 32: 88, 2002.
22. B. Güzel, A. Akgerman, "Mordant Dyeing Of Wool By Supercritical Processing," *Journal of Supercritical Fluids*, 18: 247-252, 2000.

23. M. Giessmann, K. Schäfer, H. Höcker. "Dyeing of polyester/wool from supercritical CO₂ with disperse dyes and disperse reactive dyes," *DWI Reports*, 123: 465, 2000.
24. M. Banchero, "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review," *Coloration Technology*, 129: 2–17, 2013.
25. Z.T. Liu, L. Zhang, Z. Liu, Z. Gao, W. Dong, H. Xiong, Y. Peng, S. Tang, "Supercritical CO₂ Dyeing of Ramie Fiber with Disperse Dye," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 8932, 2006.
26. Z.T. Liu, Z. Sun, Z.W. Liu, J. Lu, H. Xiong, "Benzylated modification and dyeing of ramie fiber in supercritical carbon dioxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, 107: 1872, 2008.
27. K. Sawada, M. Ueda, "Chemical fixation of disperse dyes on protein fibers," *Dyes Pigm*; 75: 580–584, 2007.
28. T.A. Elmaaty¹, E.A. El-Aziz, "Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review," *Textile Research Journal*, 88: 1184–1212, 2018.



www.gecekitapligi.com

 /gecekitapligi

 /gecekitap

 /gecekitapligi



9 786057 749925 >