



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

***CANAKKALE ONSEKİZ MART UNIVERSITY  
JOURNAL OF ADVANCED  
RESEARCH IN NATURAL AND  
APPLIED SCIENCES***





**Journal of Advanced Research in Natural  
and Applied Sciences**

**e-ISSN: 2757-5195**

**Volume 9 / Issue 2**

**Sayı 9 / Cilt 2**

**2023-Haziran/June**

**Yayıncı/Publisher:** Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

**Rektör /Rector:** Prof. Dr. R. Cüneyt ERENOĞLU

**Dergi Editör Kurulu /Editorial Board**

Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ (Editor-in-Chief)

Dr. Öğretim Üyesi Ayça AYDOĞDU

Doç. Dr. Tuğba GÜNGÖR

Doç. Dr. Deniz ŞANLIYÜKSEL YÜCEL

Doç. Dr. Mehmet Ali YÜCEL

Doç. Dr. Özgür Turay KAYMAKÇI

Dr. Öğretim Üyesi Gülçin ÖZCAN ATEŞ

Dr. Öğretim Üyesi Şebnem ÖNDER

Dr. Öğretim Üyesi Doğukan TAŞER

Doç. Dr. Alper SAĞLIK

**Dil Editörü**

Doç. Dr. Sercan Hamza BAĞLAMA

Öğr. Gör. Oksana YESHYORKİNA BAYLAN

**Önsöz:**

Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi Fen, Mühendislik, Doğa ve Temel bilimler alanlarında daha önce yayımlanmamış orijinal araştırma makalesi, derleme yazılar, teknik not türünde araştırmaları yayınlayan ulusal ve uluslararası indekslerde taranan, hakemli ve bilimsel bir dergidir. Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi Mart, Haziran, Eylül, Aralık olmak üzere yılda dört sayı yayınlanacaktır. Tr-Dizin’de taranan Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi’nin 9.cilt 2.sayısında 20 adet araştırma makalesi yayına kabul edilmiştir.



	<p>TÜBİTAK TR DİZİN tarafından taranmaktadır. Indexed by TR-DİZİN Database.</p>
	<p>TÜBİTAK-ULAKBİM DergiPark Akademik tarafından yayımlanmaktadır. Published by TÜBİTAK-ULAKBİM Turkish Journal Park Academic Database.</p>
	<p>CROSSREF® veri tabanı tarafından taranmakta ve makaleler DOI numarası ile yayımlanmaktadır. Indexed by CROSSREF® Database and articles are published with DOI number.</p>
	<p>Google Scholar'da ve SOBIAD'da taranmaktadır. Indexed by Google Scholar and SOBIAD Database.</p>

### İletişim Adresi / Publisher Address

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Terzioğlu Yerleşkesi Çanakkale (Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Binası)

**Tel:** 0286 218 05 23

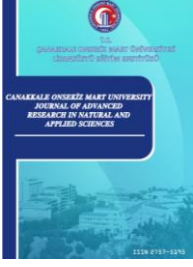
**Belgegeçer / Fax:** 0286 218 05 24

**E-posta / E-mail:** [jarnas.journal@gmail.com](mailto:jarnas.journal@gmail.com)

**Dergi Web Sayfası / Journal Home Page:**

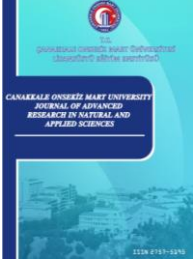
<http://jarna.dergi.comu.edu.tr/>

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



**CONTENTS / İÇİNDEKİLER**  
**(2023, 9:2)**

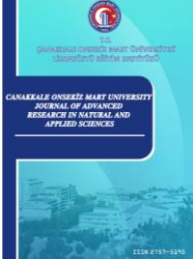
No	Articles & Authors / Makaleler & Yazarlar	Pages / Sayfa No
1	Askeri Açıdan Denk Olmayan İki Ülke Savaşının Oyun Teorisi ile Modellenmesi Murat ÖZKAYA*, Ahmet BAKKALOĞLU Research/Araştırma	268 - 275
2	Stewart's Theorem and Median Property in the Galilean Plane Abdulaziz AÇIKGÖZ*, Nilgün SÖNMEZ Research/Araştırma	276 - 282
3	Xception ile Histopatolojik Görüntülerden Oral Kanser Teşhisi Cihan AKYEL* Research/Araştırma	283 - 290
4	Mikrobiyal Yakıt Hücresinde Nişasta İçerikli Atığın Oksidasyonu ile Elektrik Üretimi Elif DURNA PİŞKİN*, Nevim GENÇ Research/Araştırma	291 - 300
5	Determination of Calliphoridae (Insecta: Diptera) Succession on Pig Car-casses in Central Anatolia, Turkey Ferhat ALTUNSOY*, Cenk ÖNSOY Research/Araştırma	301 - 310
6	Mathematical Analyses of the Upper and Lower Possibilistic Mean – Variance Models and Their Extensions to Multiple Scenarios Furkan GÖKTAŞ* Research/Araştırma	311 - 322
7	Production of B4C Reinforced Composite Materials and Investigation of Their Bending Strength Halit DOĞAN*, Yılmaz MUTLU	323 - 330



Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences

Haziran (June) 2023 / Cilt (Volume) 9 / Sayı (Issue) 2 / e-ISSN 2757-5195

	Research/Araştırma	
8	Cybersecurity Technology Foresight: 2040 Scenarios for Turkey Hasan ÇİFCİ*, Serhat ÇAKIR Research/Araştırma	331 - 344
9	Effect of Different Parameter Values for Pre-processing of Using Mammography Images Hanife AVCI, Jale KARAKAYA* Research/Araştırma	345 - 354
10	Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi İkinci Arıtma Çıkış Suyundan Nanofiltrasyon Prosesi İle Su Geri Kazanımı Esra Can DOĞAN*, Ali Oğuzhan NARCI, Aynur YAŞAR, Eylem TOPKAYA, Ayla ARSLAN, Sevil VELİ Research/Araştırma	355 - 374
11	İki Elektronlu Atomik Sistemler için Baş kuantum Sayısı Kesir Değerli Bessel Tipli Orbitaler Meral COŞKUN*, Murat ERTÜRK Research/Araştırma	375 - 384
12	Quantitative Determination of Surface Morphology of Red Blood Cell Özlem KOCAHAN YILMAZ* Research/Araştırma	385 - 395
13	Analysis of Spatial Distribution of Climatic Comfort Conditions in Diyarbakır City Savaş ÇAĞLAK*, Murat TÜRKEŞ Research/Araştırma	396 - 414
14	Vanadium Oxide Based Electrochromic Energy Storage Devices via Facile Thin Film Preparation Asuman TUNA, Sermet KOYUNCU* Research/Araştırma	415 - 423



**Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences**

**Haziran (June) 2023 / Cilt (Volume) 9 / Sayı (Issue) 2 / e-ISSN 2757-5195**

15	Güvenlik Kültürü Boyutlarının Güvenli Davranış Algıları Üzerine Etkilerinin İlaç Sanayinde Bir Araştırması Sibel KAYAOĞLU*, Necla DALBAY Research/Araştırma	424 - 440
16	Göçmen ve Sığınmacıların Transit Bölge Konumundaki Çanakkale’de Çevresel Yaşam Koşullarının Araştırılması Tuğçe DEMİRYÜREK, Sibel MENTEŞE* Research/Araştırma	441 - 456
17	Possibility of using quinoa ( <i>Chenopodium quinoa</i> ) as an alternative energy source in the goldfish ( <i>Carassius auratus auratus</i> ) diet Taşkın DEĞİRMENCİOĞLU* Research/Araştırma	457 - 464
18	2-, 3-, 4-Bromo Azaflavanonların Amino Kalkonlardan Katı Faz Ortamında Mikrodalga Destekli Sentezi, Antimikrobiyal ve Antioksidan Aktivitelerinin Tayini Tayyibe Beyza YÜCEL*, Seda FANDAKLI, İsmail DEMİR, Nurettin YAYLI Research/Araştırma	465 - 476
19	Soma Linyit Kömürü, Külü Azaltılmış Soma Linyit Kömürü ve Kömür Karışımlarından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu Tuğba ÇELİKEL* Research/Araştırma	477 - 487
20	Evaluation of Proteins Released to Medium in Yeast-Bacteria Co-culture System Ayşegül YANIK, Çağatay TARHAN* Research/Araştırma	488 - 498



## Askeri Açından Denk Olmayan İki Ülke Savaşının Oyun Teorisi ile Modellenmesi

Murat Özkaya<sup>1\*</sup>, Ahmet Bakkaloğlu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İşletme Bölümü, Siyasal Bilgiler Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

<sup>1</sup>Matematik Mühendisliği Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Taşova Yüksel Akın MYO, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye

### Makale Tarihi

Gönderim: 15.11.2022

Kabul: 25.01.2023

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Bu çalışmada, askeri açıdan biri güçlü diğeri zayıf olan iki ülke arasında yaşanan maddi ve manevi kayıplara neden olan savaşa dönüşmüş bir uluslararası çıkmazı matris girdili matris oyunları kullanarak modelledik. Modelimizi kurmak için ilk olarak geçmişte ve günümüzde yaşanan ve savaş durumuna dönüşen uluslararası olayları inceledik. Elde ettiğimiz bilgiler ışığında çalışmada sunacağımız oyunun senaryosunu detaylı bir şekilde açıkladık. Sunduğumuz senaryoya göre oyunumuzu üç farklı matris oyuna dönüştürebilecek bir matris girdili matris oyunu şeklinde modelledik. Oluşturulan modele göre yaşanan aktif savaş durumu, ateşkes durumuna veya savaşa devam etme durumlarına dönüşmektedir. Ateşkes durumunda oyun biterken, savaşa devam etme durumunda ise oyun işgal edilen yerleri tut veya de facto duruma geri dön şeklinde yeni bir matris girdili matris oyununa dönüşmektedir. De facto sınırlara dönüşmesi durumunda ortaya çıkan bu oyun sona ererken, işgal edilen yerlerin tutulması durumunda ise savaşın bu iki ülkenin savaş stratejilerinin belirleneceği yeni bir oyun ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu son oyunda ise ülkelerin savunma veya saldırı durumlarından birine geçeceği stratejiler arasından seçim yapmaları gerekmektedir ve bunun sonunda savaşın son durumu belirlenmektedir. Böylece içinde üç farklı oyun içeren matris girdili matris oyun modelinin her bir durumunu ayrı ayrı ele alıp, çözümlerini elde ederek gerçek problemin çözümüne ulaştık ve senaryodaki ülkelerin kriz durumunda ülke menfaatlerini koruyabilecekleri en ideal stratejileri belirledik. Böylece iki ülke arasında yaşanan bir savaşın oyun teorisi kullanarak modelledik ve sonuçlarını sunduk.

**Anahtar Kelimeler** –Matris girdili matris oyunları, oyun teorisi, savaş oyunu, uluslararası ilişkiler, uluslararası kriz

## Modeling the War of Militarily Inequivalent Two Countries by Game Theory

<sup>1</sup>Department of Business, Faculty of Political Sciences, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

<sup>1</sup>Department of Mathematical Engineering, Faculty of Sciences and Letter, Istanbul Technical University, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Department Motor Vehicles and Transportation Technologies, Taşova Akın Yüksel Vocational School, Amasya University, Türkiye

### Article History

Received: 15.11.2022

Accepted: 25.01.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – In this study, we model the international conflict that has evolved into a war that causes material and moral losses between two countries, one strong and the other weak militarily, using matrix games with matrix entries. In order to create our model, we first examined the international events that took place in the past and recent and turned into a state of war. In light of the information we have obtained, we explain in detail the scenario of the game that we present in the study. According to the scenario we presented, we model our game in the form of a matrix game with matrix entries, which can turn into three different matrix games. According to the created model, the active war situation turns into a ceasefire or continuation of the war. In the event of a ceasefire, the game ends, while in the event of a continuation of the war, the game turns into a matrix game with a new matrix entry in the form of holding the occupied places or returning to the previous border. While this game, which actually occurs in the event of a return to the previous borders, ends, if the occupied places are held, a new game arises in which the war strategies of these two warring countries will be determined. In this last game, countries have to choose between strategies to move to one of the defensive or offensive situations, and this decision is finally solved by the final state of the war. Thus, by considering each situation of the matrix game model with matrix entries containing three different games separately, we reach the solution to the actual problem by obtaining their solutions and determining the ideal strategies by which the countries in the scenario can protect the interests of the country in a crisis. Therefore, we model the war between the two countries by using game theory and present the results.

**Keywords** – Game theory, international crisis, international relation, matrix games with matrix entries, war game

<sup>1</sup> murat.ozkaya@comu.edu.tr

<sup>2</sup> ahmetbakkaloglu@gmail.com

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Oyun teorisi, karar vericiler arasındaki rekabeti ve işbirliği durumlarını matematiksel araçlar kullanarak inceleyen bir bilim dalıdır (Peters, 2015). Oyun teorisinin temelinde, karar vericilerin iyi tanımlanmış hedefleri ve diğer karar vericilerin davranışlarına ilişkin bilgileri kullanarak karar vermeleri esastır. Diğer bir deyişle, karar vericiler rasyoneldir ve stratejik olarak hamle yaparlar (Osborne ve Rubinstein, 1994). Oyun teorisinin formal bir şekilde inşa edilmesi ve kitaplaştırılması von Neumann ve Morgenstern'in 1944 yılında yazmış olduğu "Theory of Games and Economic Behavior" isimli kitapla olmuştur. Yazarlar bu kitapta iki kişilik sıfır toplamları oyunları ele almış ve detaylarıyla incelemiştir. Nash'in (1950) doktora tezinde fayda fonksiyonun belli varsayımları sağlaması durumunda oyunların bir denge noktası olduğunu göstermesi sonucunda 1994 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Böylece oyun teorisi araştırmacıların dikkatini daha fazla çekmiştir. Bunun üzerine Aumann ve Schelling (2005) rekabet ve işbirliği arasında geliştirdikleri çalışmalarını Nobel ödülü almıştır.

Zaman içerisinde çeşitli uygulama alanları bulan oyun teorisinin pratik ilk uygulamaları askeri alanda görülmektedir. Örnek olarak literatürde, İkinci Dünya Savaşı sırasında mücadele içeren durumlara veya savaş esnasında verilmesi gereken kararların analizlerinde oyun teorisi kullanılarak yapılan uygulamalar görülmektedir ((Beebe, 1957) , (Haywood, 1959), (Berkovitz ve Drescher, 1959)). Zaman içinde oyun teorisinin uygulama alanı genişlemiş ve farklı disiplinlerde çeşitli şekillerde uygulamaları yapılmıştır. Maynard Smith ve Price (1973) hayvanların herhangi bir mücadele durumunda kullandığı stratejilerin nasıl evrildiğini oyun teorisi kullanarak ele almış ve bu kapsamda toplumsal davranışların analizleri için önemli olan evrimsel stabil strateji kavramını ortaya atmıştır. Snidal (1985) oyun teorisini uluslararası politikaları analiz etmek için kullanmıştır. Hansen (1990) Birleşik Devletler'deki hava taşımacılık sistemlerinde olan rekabeti oyun teorisi kullanarak ele almıştır. Wang vd. (2003) su kaynaklarının dağıtımını işbirlikli oyun teorisi modellerini kullanarak incelemiş ve geliştirdikleri yaklaşımın kullanılabilirliği ile potansiyel avantajlarını çalışmalarında sunmuştur. Roy vd. (2010) ise oyun teorisinin ağ güvenliği, siber güvenlik gibi konulara yapılan uygulamalarını ele almıştır ve bu konuyla ilgili kapsamlı bir derleme çalışması yapmıştır. Bshary and Oliveira (2015) oyun teorisini hayvanlardaki işbirliğini incelemek için kullanmış ve bu işbirliğinin evrimi ile sürdürülmesi konularını evrimsel oyun teorisi aracılığıyla açıklamışlardır.

Archetti ve Pienta (2019) oyun teorisini kanserli hücrelerin davranışlarını incelemek için kullanmışlardır. Bu çalışmada tümördeki hücreler arasındaki işbirliğinin incelenmesine ve bu işbirliğini bozan tedavilerin geliştirilme sürecine oyun teorisinin katkı sağlayabileceğini öne sürmüşlerdir. İzgi ve Özkaya (2019) yaptıkları çalışmada tarım sigortasının gerekliliği oyun teorisi kullanarak incelemiş ve tarım sigortası yaptırmanın çiftçiler için herhangi bir durumda daha faydalı olacağı sonucuna ulaşmışlardır. İzgi ve Özkaya (2021a) iki ülke arasındaki yaşanan uluslararası bir çatışmayı tutsaklar ikilemini kullanarak, oyun teorisi aracılığıyla modellemiş ve uluslararası bir krizi inceleyip çeşitli analizler yapmışlardır. Özkaya ve İzgi (2021b) oyun teorisi kullanarak Covid-19 pandemisi boyunca karantinanın, bireylerin davranışları ve enfekte olma olasılıkları göz önünde bulundurulduğunda bireylerin hastalığa yakalanıp yakalanmaması üzerindeki etkilerini incelemiş ve pandemi sürecinde birey için en iyi davranışın ne olacağını sorusuna yanıt aramışlardır. Yukarıdaki çalışmalarda görüldüğü üzere oyun teorisi farklı araştırma konularında disiplinlerarası bir araç olarak kullanılarak literatürde kendisine geniş bir yer bulmuştur. Bu çalışmada ele alınacak olan uygulamada ise oyun teorisinin uluslararası ilişkilerdeki kullanımına örnek olacak bir probleme yer verilecektir. Literatürde bu tür uygulamalar da farklı şekillerde ele alınmıştır.

Nam ve Kim (2000) Kuzey Kore ve Japonya'nın diplomatik normalleşme sürecini geyik avı oyununu kullanarak modellemişlerdir. Correa (2001) çalışmasında oyun teorisinin uluslararası ilişkiler perspektifinden kullanımını detaylı olarak incelemiştir. Chung (2005) yaptığı çalışmada Amerika Birleşik Devletleri'nin karşı karşıya kaldığı en değişken konulardan biri olan Çin ve Tayvan arasındaki krizi oyun teorisi kullanarak analiz etmiştir. Elimam vd. (2008) Mısır, Sudan, Etiyopya ve diğer ülkelerden geçen Nil Nehri'nden kaynaklı uluslararası bir sorunu oyun teorik yöntemler kullanarak ele almıştır. Savunen (2009) tezinde küresel stratejik müttefik ilişkilerine işbirlikli oyunların nasıl uygulanabileceğini ele almıştır. Oh ve Ryu (2011) Çin'in Kuzey Kore'ye yapılan ekonomik yaptırımların etkinliği üzerindeki etkisini göstermek için Kuzey Kore ve Amerika Birleşik Devletleri arasında stratejik etkileşimi oyun teorisi ile incelemişlerdir. Reynolds (2012) ise Birleşik Devletler ve Çin'in askeri kuvvetlerinin zayıf ve güçlü yönlerini analiz etmiş ve bu iki ülke arasındaki çatışmayı modellemek için oyun teorisini kullanmıştır. Pramanik ve Roy (2013) Hindistan ve Pakistan arasındaki Cemma ve Keşmir bölgeleri problemini iki kişilik sıfır toplamlı oyunlar

kullanarak modellemiş ve optimal çözümler sunmuştur. Mousavi (2015) ise İran ve Amerika Birleşik Devletleri arasındaki nükleer güç krizini oyun teorisindeki farklı modelleri kullanarak analiz etmiş ve her iki ülke için uzun vadedeki en iyi seçimin ne olduğu sorusuna cevap aramıştır. Levi (2017) Kuzey Kore ve Çin arasındaki gerginliği ve provokasyonları oyun teorisi yardımıyla ele almıştır.

Zolfagri (2020) Amerika Birleşik Devletleri ile İran arasındaki geçmiş ve güncel ilişkileri incelemek için oyun teorisi kullanmıştır. Gill (2020) ise çalışmasında Pakistan ve Hindistan arasındaki nükleer silahlanma yarışını, diğer bir deyişle iki ülke arasındaki caydırıcılık mücadelesini oyun teorisinden yararlanarak ele almıştır. Bu silahlanma yarışını Tutsak İkilemini kullanarak modellemiş ve iki ülkenin bu silahlanma yarışını nasıl kontrol altına alabilecekleri hakkında çözüm aramıştır. Alzawahreh (2021) çalışmasında tutsaklar ikilemi problemini Suudi Arabistan ile İran arasındaki ilişkilere ve bu iki ülkenin Ortadoğu'daki rekabetlerine uygulamıştır. Tutsaklar ikileminin bu iki ülke arasındaki sorunları açıklayabileceğini aynı çalışmada ifade etmiştir. Şahiner ve Özbuğday (2022) yaptıkları çalışmada Suriye iç savaşının geleceğini oyun teorisi kullanarak analiz etmiştir. Babaei ve Gordji (2022) çalışmalarında 1970-2019 yılları arasında Rusya ile Norveç'in ekonomik ve politik ilişkilerini davranışsal oyun teorisi kullanarak ele almıştır. Ahmad (2022) çalışmasında İsrail ile Filistin'in Oslo Anlaşmaları doğrultusunda ortaya konulmuş olan çözümü neden uygulayamadıkları sorununu oyun teorisi kullanarak analiz etmiştir. Örnek olarak sunulmuş çalışmalardan görüleceği üzere oyun teorisi uluslararası ilişkilerde, uluslararası çıkar çatışmalarında araç olarak aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Biz bu çalışmada askeri kuvvetler açısından birbirine denk olmayan iki ülke arasındaki savaş durumunu ele alacağız. Yapacağımız analizlerde matris girdili matris oyunlarını kullanarak problemin modelini oluşturacağız.

Çalışmanın devamı şu şekildedir: Bölüm 1.1.'de oyun teorisi ile ilgili temel kavramlardan bahsedilmiştir. Bölüm 2'de ele alınacak problem genel hatlarıyla ifade edilmiştir. Bölüm 2.1.'de problemin senaryosu detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bölüm 2.2.'de problemin çözümü ele alınmış ve optimal çözümler sunulmuştur. Son bölümde ise çalışmanın sonuçlarına yer verilmiştir.

### 1.1. Oyun Teorisi ile İlgili Bazı Tanımlar

Bu bölümde çalışmada boyunca oyun teorisi ile ilgili karşılaşılabilecek bazı tanım ve açıklamalara yer verilmiştir. İlk olarak sıfır toplamlı bir oyunun formal tanımı verilmiştir. Daha sonra matris girdili matris oyunların tanımı sunulmuştur. Son olarak, bu tür oyunları ve bu oyunların çözüm yöntemini açıklayan bir örneğe yer verilmiştir

**Tanım 1** (Ferguson, 2014): Sıfır toplamlı bir oyunun stratejik formu, diğer bir deyişle normal formu,

- 1-  $P$  boş olmayan ve I. oyuncunun stratejilerini içeren küme,
- 2-  $Q$  boş olmayan ve II. oyuncunun stratejilerini içeren küme,
- 3-  $A$ ,  $X \times Y$  üzerinde tanımlı reel değerli bir fonksiyon olmak üzere,

$(X, Y, A)$  üçlüsü ile tanımlanır.

Oyunlar ya da daha genel bir ifadeyle çıkar çatışmaları her zaman sıfır toplamlı olmak zorunda değildir. Diğer bir deyişle, bir oyuncunun kaybı her zaman diğer oyuncunun kazancına eşit olmayabilir. Bu durumda oyunlara sıfır toplamlı olmayan oyunlar denir.

**Tanım 2** (Ferguson, 2014): Oyuncuların belirli bir saf strateji seçiminin sonucunun, oyuncuların başka bir oyun oynaması gerekebileceği matris oyunlarına matris girdili matris oyunlar denir.

Aşağıda matris girdili matris oyunları ve çözüm yöntemini açıklamak için bir örnek sunulmuştur.

**Örnek** (Ferguson, 2014):  $G_1$  ve  $G_2$  aşağıdaki gibi  $2 \times 2$  boyutlu matris oyunları olmak üzere

$$G_1 = \begin{bmatrix} 0 & 3 \\ 2 & -1 \end{bmatrix} \text{ ve } G_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 4 & 3 \end{bmatrix}$$

$G$  oyunu ise  $G_1$  ve  $G_2$  oyunlarını içeren bir matris girdili matris oyunu olsun:

$$G = \begin{bmatrix} G_1 & 4 \\ 5 & G_2 \end{bmatrix}$$

Burada  $G$  oyununda I. Oyuncu satır, II. Oyuncu ise sütunlar üzerinden seçim yapmaktadır. Seçilen satır ve sütunun kesiştiği girdi bir sayı ise oyun bitmektedir, aksi durumda  $G_1$  veya  $G_2$  oyunlarından biri oynanmaktadır.

$G$  oyununu çözebilmek için ilk olarak  $G_1$  ve  $G_2$  oyunları analiz edilir.

$G_1$  oyunun çözümü yapıldığında:

$$I. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_1 = \{0.5, 0.5\}$$

$$II. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_2 = \{0.67, 0.33\}$$

$$\text{Oyun değeri } v_1 = 1$$

$G_2$  oyunun çözümü yapıldığında:

$$I. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_1 = \{0,1\}$$

$$II. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_2 = \{0,1\}$$

$$\text{Oyun değeri } v_2 = 3$$

olarak bulunur.  $G$  oyunu oynanırken yapılan hamleler sonucunda oluşan duruma göre  $G_1$  veya  $G_2$  oyunlarından biri oynanır. Bu oyunlar oynandıktan sonra  $G$  matrisinin alacağı son durumda ise  $G_1$  ve  $G_2$  oyunlarının oyun değerleri ilgili yerlere yazılır ve aşağıdaki getiri matrisi elde edilir:

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 4 \\ 5 & 3 \end{bmatrix}$$

$G$  oyunu için oluşan matris çözüldüğünde diğer bir deyişle asıl çözülmek istenen oyun çözüldüğünde oyun değeri ve oyuncuları strateji kümeleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$I. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_1 = \{0.4, 0.6\}$$

$$II. \text{ Oyuncu Strateji Kümesi } S_2 = \{0.2, 0.8\}$$

$$\text{Oyun değeri } v = 3.4$$

Yukarıdaki örnekteki gibi verilen bir matris girdili matris oyununun çözüm yöntemi kısaca şu şekilde özetlenebilir.  $G$  çözülmek istenen matris girdili matris oyun olsun:  $G$  matrisinde verilen diğer oyunların çözümlerinin  $G$  matrisi içerisinde ilgili yerlere yazılmasıyla oluşan  $G$  oyununun çözümü asıl oyunun çözümüdür. (Detaylar için bkz. (Ferguson, 2014)).

## 2. Problem

Bu bölümde ilk olarak askeri açıdan güçlü bir  $X$  ülkesinin (sütun oyuncusu) kendisinden askeri olarak daha güçsüz olduğunu kabul ettiğimiz  $Y$  ülkesine (satır oyuncusu) savaş ilan etmesi sonucunda oluşacak durumu matris girdili matris oyunu şeklinde  $G$  getiri matrisi ile modelleyeceğiz. Bu modelde ülkelerin savaş durumunda Ateşkes ve Savaşa Devam Et şeklinde iki adet saf stratejisi olduğu varsayılmaktadır. Savaş bir süreci kapsayacağı için savaştan taraflar bu süreç içerisinde kararlar alacaktır. Alınan bu kararlar sonucunda savaşın seyri yön değiştirecek. Bu nedenle  $G$  matrisinin girdilerinde Bölüm 2.1.'de görüleceği üzere (Ateşkes, Ateşkes) ve (Savaşa Devam, Savaşa Devam) stratejileri kullanıldığı durumlarda oyun farklı bir oyuna dönüşmektedir ve bu oyunlar  $G_1$  ve  $G_2$  oyunları şeklinde sunulmuştur.  $G_1$  oyunu oynandığı takdirde yani her iki ülkenin de ateşkes imzalamaya karar verdikleri durumda ülkelerin kullanabilecekleri iki farklı strateji ortaya çıkmaktadır ve bunlar Defacto Sınırlara Geri Dön ile İşgal Edilen Yerleri Tut stratejileridir. Diğer durumda ise yani ülkelerin her ikisinin de savaşa devam ettikleri durumda ise  $G_2$  oyunu aktif hale gelmekte ve Savunma ve Saldırı stratejileri gibi farklı iki stratejinin kullanılacağı bir oyun ortaya çıkmaktadır.

Aşağıdaki getiri matrislerinde verilmiş olan faydalar kardinal bir ölçüyü değil oyuncuların tercihlerinin sıralamalarını yani ordinal bir ölçüyü temsil etmektedir. Buradaki faydaların (getirilerin) oranlar korunarak değiştirilmesi oyunun sonucunu değiştirmeyecektir. Çünkü bu değerler oyuncuların tercihleri esas alınarak ve işlem kolaylığı sağlaması sebebiyle sayılarla ifade edilmiştir (Şahiner ve Özbuğday, 2022).



## 2.1. Problemin Senaryosu

Güçlü X ülkesi (Sütun) oyuncusu bazı gerekçelerle kendisinden askeri anlamda daha zayıf bir Y ülkesine (sıra) saldırmaktadır. Uzun ve yıpratıcı askeri harekâtlardan sonra iki ülke arasında Ateşkes ve Savaşa Devam şeklinde  $G$  matrisinde verildiği gibi bir durum gelişmektedir. Ülkeler savaş boyunca yıprandığı için kendi çıkarlarını da göz önünde bulundurarak bu duruma son vermek istemektedirler. Bu sebepten ötürü ateşkes yapma olasılıkları %60 iken savaşa devam etmeleri durumunun olasılığı %40 şeklinde temsili olarak belirlenmiştir. Eğer güçlü X ülkesi saldırıya devam edip, güçsüz Y ülkesi ateşkes durumuna geçerse -3 birimlik bir kayıp yaşarken tam tersi durumda yani güçlü ateşkesse yanaşır zayıf olan saldırırsa güçlü olan daha sert karşılık vereceğinden zayıf ülke -4 birimlik bir kayıp yaşayacaktır. Bu durumda altında oluşan getiri matrisi (2.1)'de verilmiştir.

$$G = \begin{bmatrix} & \text{Ateşkes} & \text{Savaşa Devam} \\ \text{Ateşkes} & 3 + 0.6 * G_1 & -3 \\ \text{Savaşa Devam} & -4 & 1 + 0.4 * G_2 \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Eğer her iki ülke de anlaşmaya gitme yolunu seçerlerse yani ülkeler Ateşkes seçeneklerini kullanırlarsa, oyun aşağıdaki  $G_1$  getiri matrisinde özetlendiği gibi yeni bir hal almaktadır. Yani ülkeler ya defacto sınırlara geri dönecekler diğer bir deyişle birleşmiş milletlerin tanıdığı eski sınırlarına geri dönecekler ya da İşgal Edilen Yerleri Tut seçeneğini kullanacaklardır. Ülkelerin defacto sınırlara çekilmesi sonucunda savaşta kaybettikleri maddi ve manevi değerlerden dolayı -6'lık bir getiri elde edecekler. Öte yandan ülkelerin İşgal Edilen Yerleri Tut seçeneği kullandıkları durumda ise zayıf Y ülkesi güçlü X ülkesinden daha az yer alabileceği için bu durumda -1 birimlik bir getiri elde edecektir. Fakat iki ülkeden herhangi biri aldıkları yerleri tutmayı tercih ederlerse oyun yeni bir duruma evrilecek ve  $G_2$  matrisindeki gibi bir durum ortaya çıkacaktır.

$$G_1 = \begin{bmatrix} & \text{DSGD} & \text{İEYT} \\ \text{DSGD} & -6 & 0 + 0.1 * G_2 \\ \text{İEYT} & -10 + 0.9 * G_2 & -1 \end{bmatrix}$$

DSGD: Defacto Sınırlara Geri Dön, İEYT: İşgal Edilen Yerleri Tut

$G_2$  durumunda ise oyuncuları saldırı ya da savunma olarak iki seçenek beklemektedir. Eğer her iki oyunda savunma pozisyonunda kalırlarsa herhangi bir kayıp yaşanmayacak bu nedenler 0 birimlik bir getirileri olacaktır. Fakat ülkelerden biri savunmada kalır diğer saldırıya geçerse saldıran taraf +2 birimlik kazanç elde ederken diğeri -2 birimlik bir kayıp yaşayacaktır. Öte yandan her iki ülkede saldırı duruma geçerse askeri açıdan güçsüz olan ülke -1'lik bir kayıp yaşayacaktır. Bu aşamada oluşan oyunun getiri matrisi  $G_2$  aşağıda verilmiştir.

$$G_2 = \begin{bmatrix} & \text{Savunma} & \text{Saldırı} \\ \text{Savunma} & 0 & -2 \\ \text{Saldırı} & 2 & -1 \end{bmatrix}$$

## 2.2. Problemin Çözümü

Problemi çözmek için Bölüm 1.1.'de verilen örnekteki yaklaşım yani matris girdili matris oyunlarının çözüm yöntemi kullanılacaktır. İlk olarak çözülmesi gereken  $G$  oyununun içindeki  $G_1$  ve  $G_2$  oyunları çözülecek ve bu oyunların oyun değerleri ilgili girdilerde yerlerine yazılacak ve daha sonra  $G$  oyununun oyun değeri hesaplanacaktır.

İlk olarak  $G_2$  oyunu ele alalım. Oyunun çözümü literatürdeki yöntemlerden biri kullanılarak yapıldığında (Örnek olarak stratejilerinde eşitlenmesi yöntemi, lineer programlama vb.)  $G_2$  oyununun oyun değeri  $v_2 = -1$  ve strateji kümesi her iki ülke için  $S_1 = S_2 = (0,1)$  olarak bulunur. Bu strateji kümeleri her iki ülke için de saldırı seçeneğini önermektedir. Daha sonra elde edilen oyun değeri  $G_1$  getiri matrisinin ilgili girdisine (2.2)'deki matristeki gibi yazılır.

$$G_1 = \begin{bmatrix} & \text{DSDG} & \text{İEYT} \\ \text{DSDG} & -2 & 0 + 0.1 * (-1) \\ \text{İEYT} & -10 + 0.9 * (-1) & -1 \end{bmatrix}$$

(2.2)

$$= \begin{bmatrix} DSDG & DSDG & İEYT \\ DSDG & -6 & -0.1 \\ İEYT & -9.1 & -1 \end{bmatrix}$$

Elde edilen  $G_1$  oyunu da benzer şekilde çözülür. Bu oyunun oyun değeri  $v_1 = -6$  olarak bulunur ve strateji kümesi ise her iki ülke için  $S_1 = S_2 = (1,0)$  olarak elde edilir. Bu strateji kümesi bu aşamaya gelmiş bir durumda defacto sınırlara dönülmesinin en iyi seçenek olduğunu ifade etmektedir.

Son olarak  $G_1$  ve  $G_2$  oyunlarının oyun değerleri  $G$  oyununun getiri matrisinde ilgili yerlere (2.3)'deki matriste görülebileceği şekilde yazılır.

$$G = \begin{bmatrix} & \text{Ateşkes} & \text{Savaşa Devam} \\ \text{Ateşkes} & 3 + 0.6 * (-6) & -3 \\ \text{Savaşa Devam} & -4 & 1 + 0.4 * (-1) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

$$= \begin{bmatrix} & \text{Ateşkes} & \text{Savaşa Devam} \\ \text{Ateşkes} & -0.6 & -3 \\ \text{Savaşa Devam} & -4 & 0.6 \end{bmatrix}$$

$G$  oyunu çözüldüğü takdirde oyun değeri  $v = -1.77$  bulunurken, satır oyuncusunun yani zayıf Y ülkesinin strateji kümesi  $(0.66, 0.34)$  ve güçlü X ülkesinin strateji kümesi ise  $(0.51, 0.49)$  olarak bulunmaktadır.

Buna göre elde edilen strateji kümesi yorumlanırsa askeri açıdan zayıf olan Y ülkesi için ateşkes yapma olasılığı %66 ile daha ağır basmaktadır. Diğer bir deyişle Y ülkesi için böyle bir kriz durumunda yapabileceği en iyi hamle ateşkes stratejisini kullanmaktır. Zayıf olan Y ülkesi bu savaşı en az kayıpla atlatabilmesi için rasyonel davranıp ateşkes seçeneğini seçmek durumundadır. Güçlü olan X ülkesinin strateji kümesi göz önünde bulundurulursa X ülkesi için de en iyi seçeneğin ateşkes stratejisi olduğu görülmektedir. Öte yandan güç dengesinin eşit olmamasından dolayı oyun değerinden de görüleceği üzere sonuç negatif çıkmıştır, yani oyun güçlü X oyuncunun lehine bir oyundur. Yani zayıf olan Y ülkesi elinden gelen tüm diplomatik çabayı ortaya koyarak en başta savaşın çıkmaması için çabalmalıdır. Savaşın kaçınılmaz olduğu durumda ise oyun değerine bakılarak zayıf ülkenin bu savaşı sürdürmesi durumunda yaşayacağı kayıp katlanarak artacaktır. Bu nedenle kriz yaşayan bu iki ülke yöneticilerinin kayıplarını en düşük seviyede tutmak için ateşkes yoluna giderek savaşı bitirmesi gerektiği yorumu yapılabilir.

### 3. Sonuçlar

Askeri açıdan güçlü ve zayıf ülke arasında yaşanan savaş durumuna dönüşmüş olan uluslararası bir krizi matris girdili matris oyunları şeklinde modelledik. Oluşturduğumuz modelde ülkelerin ilk durumda iki adet saf stratejileri bulunmasına karşı yapacakları hamleler sonucunda farklı oyunlara dönüşen ve oluşan yeni oyunlarında farklı hamleler içerdiği bir model kurduk. Modeli literatürdeki ilgili oyun türünün çözüm yöntemini kullanarak, her iki ülke için strateji kümelerini ve oyun değerlerini hesapladık. Elde ettiğimiz çözümler sonucunda her iki ülke içinde bu tür bir senaryo altında birbirlerine nasıl karşılık vermeleri gerektiğini açıkladık. Sonuç olarak bu çalışmada, savaş durumuna dönüşmüş uluslararası bir krizin matris girdili matris oyunlar şeklinde modellenebileceğini gösterdik. Oluşturduğumuz senaryoda ülkelerin menfaatleri doğrultusunda nasıl bir yol izlemeleri gerektiğini oyun teorisi ile analiz ettik. Her ne kadar bu çalışmada kurulan senaryoda matris boyutu  $2 \times 2$  olsa da boyut büyütülüp girdiler farklı matris oyunları olacak şekilde daha karmaşık modeller oluşturabilir. Oluşturulacak bu modellerin çözümleri de literatürde var olan çözüm yöntemleri ile yapılabilir.

2008 yılında Rusya ve Gürcistan arasında yaşanan Güney Osetya savaşı bu model kapsamında örneklendirilebilir. Rusya, Gürcistan'a bağlı Güney Osetya bölgesinin bağımsızlığını destekleyerek iki ülke arasındaki gerilimi arttırmış ve bir çatışma başlatmıştır. Rusya'nın, Gürcistan'a karşı başlattığı saldırılara Gürcistan'da karşı saldırı yaparak karşılık vermiştir. Fakat ilerleyen süreçte Rusya bu savaştan galip çıkıp 16 Ağustos 2008 yılında ateşkes müzakereleri başlamıştır. Daha sonra Rusya bölgenin bağımsızlığı tanımış ve

Gürcistan buna tepki olarak Rusya ile diplomatik ilişkilerini kesip, Bağımsız Devletler Topluluğu'nda ayrıldığını açıklamıştır. Öte yandan Gürcistan, Rusya'nın askeri güç açısından üstünlüğünü (Gürcistan 30000- Rusya 100000, (Rzeczpospolita,(2008)) görüp gerilimin ilk zamanlarında diplomatik olarak müzakere yoluna gitse ya da doğrudan ateşkes çalışmalarına başlasaydı yaşayacağı maddi ve manevi kayıpları en aza indirebilirdi.

### Teşekkür

Çalışmanın sonuçlarının örneklendirilmesi için sağladığı katkılardan dolayı Dr. Yücel Baştan'a teşekkür ederiz.

### Yazar Katkıları

Murat Özkaya: Literatür araştırmasını yapmış, modeli ve analizi planlamış, makaleyi yazmıştır.

Ahmet Bakkaloğlu: Modeli ve analizi planlamış, makaleyi yazmış ve düzenlemiştir.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

### Kaynaklar

- Ahmad, A. (2022). Land for Peace? Game Theory and the Strategic Impediments to a Resolution in Israel-Palestine. *Defence and Peace Economics*, 1-25. DOI: 10.1080/10242694.2022.2031445
- Alzawahreh, A. S. (2021). Prisoner's Dilemma Theory in International Relations: A Theoretical and Practical Study on Saudi-Iranian Relations. *Canadian Social Science*, 17(5), 30-34. DOI:10.3968/12291
- Archetti, M. & Pienta, K. J. (2019). Cooperation among cancer cells: applying game theory to cancer. *Nature Reviews Cancer*, 19(2), 110-117. DOI: 10.1038/s41568-018-0083-7
- Aumann, R. & Schelling, T. (2005), Contributions to game theory: Analysis of conflict and cooperation. *Nobel Prize in Economics Documents*, 2005-1.
- Babaei, S. & Gordji, M. E. (2022). Modeling Political and economic relations between Norway and Russia: A behavioral game theory approach. *The Pure and Applied Mathematics*, 29(2), 141-160.
- Beebe, R.P. (1957). Military decision from the viewpoint pf game theory. *Naval War College Review*, 10(2), 27-76.
- Berkovitz, L. D. & Dresher, M. (1959). A game-theory analysis of tactical air war. *Operation Research*, 7(5), 599-620. DOI: 10.1287/opre.7.5.599
- Bshary, R. & Oliveira, R. F. (2015). Cooperation in animals: toward a game theory within the framework of social competence. *Current Opinion in Behavioral Sciences*, 3, 31-37. DOI: 10.1016/j.cobeha.2015.01.008
- Chung, N. (2005). The Sino-Taiwanese crisis: A game theoretic analysis. *Sigma: Journal of Political and International Studies*, 23(1), 7.
- Correa, H. (2001). Game theory as an instrument for the analysis of international relations. *Ritsumeikan Annual Review of International Studies*, 14(2), 187-208.
- Elimam, L., Rheinheimer, D., Connell, C., & Madani, K. (2008). An Ancient Struggle: A Game Theory Approach to Resolving the Nile Conflict. *World Environmental and Water Resources Congress 2008*
- Ferguson, Thomas S. (2014). Game theory Part II, Mathematics Department UCLA, 2nd Edition.
- Gill, Q. S. (2020). Arms rivalry in South Asia: The prisoner's dilemma paradigm. *Pakistan Social Sciences Review*, 4(4), 160-170.
- Hansen, M. (1990). Airline competition in a hub-dominated environment: An application of noncooperative game theory. *Transportation Research Part B: Methodological*, 24(1), 27-43. DOI: 10.1016/0191-2615(90)90030-3
- Haywood, Jr, O. G. (1954). Military decision and game theory. *Journal of the Operations Research Society of America*, 2(4), 365-385.
- İzgi, B. & Özkaya, M. (2020). Tarım Sigortası Gerekliğinin Oyun Teorisi Yardımıyla Gösterilmesi: Matris

- Norm Yaklaşımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (5) , 824-831. DOI: 10.35414/akufemubid.677349
- Levi, N. (2017). Applying game theory to North Korea-China relations. *Journal of Modern Science*, 2(33), 35-366.
- Maynard Smith, J. & Price, G.R. (1973). The logic of animal conflict. *Nature*, 246, 15-18. DOI: 10.1038/246015a0
- Nam, C. & Kim, W. (2000). North Korea-Japan negotiations for diplomatic normalization: A game-theoretic analysis, *Korean Journal of Defense Analysis*, 12(1), 109-130. DOI: 10.1080/10163270009463980
- Mousavi, M. A. (2015). Iran-US nuclear standoff: A game theory approach. *Iranian Review of Foreign Affairs*, 1(1).
- Nash, J. F. (1950). The bargaining problem. *Econometrica: Journal of the Econometric Society*, 18(2), 155-162. DOI: 10.2307/1907266
- Osborne, M. J. & Rubinstein, A. (1994). A course in game theory. MIT press, London.
- Oh, J. H. & Ryu, J. Y. (2011). The Effectiveness of Economic Sanctions on North Korea: Chinas Vital Role. *Korean Journal of Defense Analysis*, 23(1), 117-131.
- Özkaya , M. & İzgi , B. (2021a). Uluslararası Bir Krizin Oyun Teorisi ile Matematiksel Olarak Modellenmesi, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(4), 1334-1341. DOI: 10.17798/bitlisfen.942655
- Özkaya, M. & İzgi, B. (2021b). Effects of the quarantine on the individuals' risk of Covid-19 infection: Game theoretical approach. *Alexandria Engineering Journal*, 60(4), 4157-4165. DOI: 10.1016/j.aej.2021.02.021
- Peters, H. (2015). Game theory: A Multi-leveled approach. Springer, London.
- Pramanik, S. & Roy, T. K. (2013). Game theoretic model to the Jammu-Kashmir conflict between India and Pakistan. *International Journal of Mathematical Archive*, 4(8), 162-170.
- Reynolds, P. W. (2012). Modeling conflict between China and the United States. Naval Postgraduate School Monterey Ca Defense Analysis Dept.
- Rzeczpospolita,(2008).  
<https://web.archive.org/web/20140917145807/http://www.rp.pl/artykul/2,174204.html>. Erişim Tarihi: 29.12.2022
- Roy, S., Ellis, C., Shiva, S., Dasgupta, D., Shandilya, V. & Wu, Q. (2010). A survey of game theory as applied to network security. *43rd Hawaii International Conference on System Sciences* (pp. 1-10). IEEE. DOI: 10.1109/HICSS.2010.35
- Savunen, T. (2009). Application of the cooperative game theory to global strategic alliances. Helsinki University of Technology Finland.
- Snidal, D. (1985). The game theory of international politics. *World Politics*, 38(1), 25-57. DOI: 10.2307/2010350
- Şahiner, M. K. & Özbuğday, F. C. (2022). Oyun teorisi bağlamında Suriye İç Savaşı'nın geleceği. *Uludağ Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 6(1), 51-65.
- Von Neumann, J. & Morgenstern, O. (1944). Theory of games and economic behavior. Princeton university press.
- Wang, L. Z., Fang, L. & Hipel, K. W. (2003). Water resources allocation: a cooperative game theoretic approach. *Journal of Environmental Informatics*, 2(2), 11-22. DOI:10.3808/jei.200300019
- Zolfaghari, V. (2020). The nuclear issue and Iran-US relations: Perspectives and different natures. *Iranian Review of Foreign Affairs*, 11(32), 591-619.



## Stewart's Theorem and Median Property in the Galilean Plane

Abdulaziz Açıköz<sup>1,\*</sup>, Nilgün Sönmez<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Department of Mathematic, Faculty of Arts and Sciences, Afyon Kocatepe University, Afyonkarahisar, Türkiye

### Article History

Received: 17.10.2022

Accepted: 29.12.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – Galilean plane can be introduced in the affine plane, as in Euclidean plane. This means that the concepts of lines, parallel lines, ratios of collinear segments, and areas of figures are significant not only in Euclidean plane but also in Galilean plane. The Galilean plane  $G^2$  is almost the same as the Euclidean plane. The coordinates of a vector  $a$  and the coordinates of a point  $A$  (defined as the coordinates of  $OA$ , where  $O$  is the fixed origin) are introduced in Galilean plane in the same way as in Euclidean geometry. The galilean lines are the same. All we need add is that we single out special lines with special direction vectors in Galilean plane. We should attention that these two types of galilean lines cannot be compared. The difference between Euclidean plane and Galilean plane is the distance function. Thus, we can compare the many theorems and properties which is included the concept of distance in these geometries. The theorems and the properties of triangles in the Euclidean plane can be studied in the Galilean plane. Therefore, in this study, we give the Galilean-analogues of Stewart's theorem and median property for the triangles whose sides are on ordinary lines.

**Keywords** – Galilean distance, Galilean plane, Galilean triangle, Median property, Stewart's theorem

### 1. Introduction

Galilean geometry is described by (Yaglom,1979). The Galilean plane  $G^2$  is represented in the Cartesian plane as in the Euclidean plane. In the Galilean plane, the lines which are parallel to the  $y$ -axis are called special lines and the lines which are not parallel to  $y$ -axis are called ordinary lines. The distance function is different from the Euclidean plane. In the Galilean plane, if  $P = (x_1, y_1)$  and  $Q = (x_2, y_2)$  are points, where  $x_2 > x_1$ , then distance from  $P$  to  $Q$  is defined by formula as follows (see 1.1):

$$d_G(P, Q) = x_2 - x_1. \quad (1.1)$$

If  $x_1 = x_2$  and  $y_2 > y_1$ , then the points  $P$  and  $Q$  are belong to same special line. The distance is defined by formula as follows (see 1.2):

$$\delta_{PQ} = y_2 - y_1. \quad (1.2)$$

Since the distance function is different, the properties in the Euclidean plane can be reproduced faithfully in this plane. In the Galilean plane, topics involving distance have been studied by some authors (Kurudirek & Akca,2015; Akar, M., Yüce, S. & Kuruoglu, N.,2013).

Stewart's theorem and the median property are well known in the Euclidean plane. Moreover, this theorem and property has been studied by some authors (Kaya & Colakoğlu,2006; Gelisgen & Kaya,2013; Gelisgen & Kaya,2009) on other planes.

How can we define this theorem and property in the Galilean plane? In this study, the answer to this question is investigated. Firstly, the definition of the base line is given similar to (Ozcan & Kaya,2003) for triangles in

<sup>1</sup> aziz@aku.edu.tr

<sup>2</sup> nceylan@aku.edu.tr

\*Corresponding Author

$G^2$ . Then, according to the definition of the base line, we give Galilean-analogues of Stewart’s theorem and median property for the triangles whose sides are on ordinary lines.

**2. Materials and Methods**

In this section, the basic information will be given about the triangle which is described by (Yaglom,1979) in the Galilean geometry.

Let  $\Delta ABC$  be a triangle whose sides are on ordinary lines and the sides have the lengths  $|d_G(B, C)| = a_G$ ,  $|d_G(C, A)| = b_G$ ,  $|d_G(A, B)| = c_G$  (see Figure 1). If  $a_G$  is the largest side, then we can write  $a_G$  as follows (see 2.1):

$$b_G + c_G = a_G, \quad \hat{B}_G + \hat{C}_G = \hat{A}_G. \tag{2.1}$$

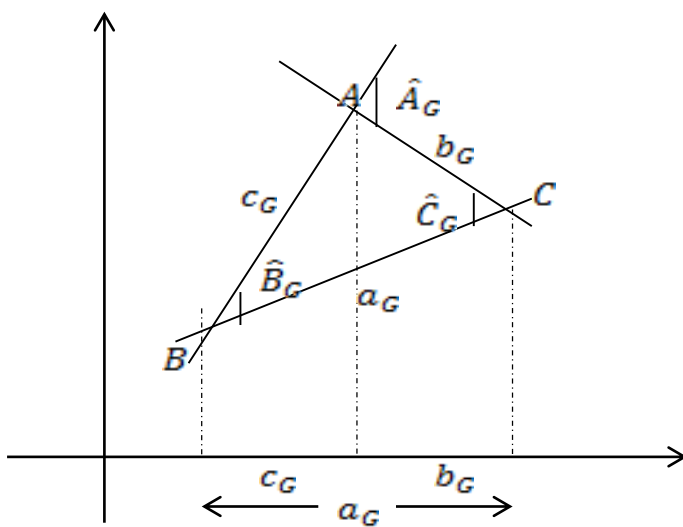


Figure 1 A triangle whose sides are on ordinary lines in  $G^2$ .

Now, we can show a triangle whose any side is on the special line in  $G^2$ .

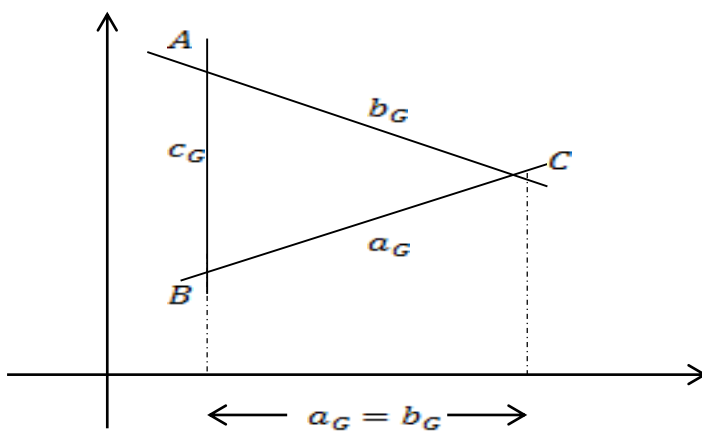


Figure 2 A triangle whose any side is on the special line in  $G^2$ .

The triangle in figure 2 is an isosceles triangle. Because of the equation (2.1), the side  $c_G$  must be equal to the sum of the sides  $a_G$  and  $b_G$ , the angle  $\hat{C}_G$  must be the largest angle. But the slope of a special line is equal to the tangent of the angle between special line and the  $x - axis$  (i.e.,  $\tan 90^\circ$ ) and it must be infinite. Therefore the largest angle must be either the angle  $\hat{A}_G$  or the angle  $\hat{B}_G$ . Hence a contradiction is obtained.

Since the two types of Galilean lines are not comparable, it is natural to include in the class of lines of Galilean geometry only ordinary lines (Yaglom,1979). So the sides of a triangle in  $G^2$  lie on ordinary lines. Now we use the following definition given in (Ozcan & Kaya,2003) to give a Galilean-analogues of Stewart’s theorem and median property.

**Definition 2.1** Let  $\Delta ABC$  be any triangle whose sides are on ordinary lines in  $G^2$ . A line  $k$  is said a base line of  $\Delta ABC$  if and only if

- i)  $k$  passes through a vertex,
- ii)  $k$  is parallel to a coordinate axis,
- iii)  $k$  intersects the opposite side (as a line segment) to the vertex in Condition 1.

Thus, at least one of the vertices of a triangle always has one or two base lines. Like this a vertex of a triangle is said a basic vertex. A base segment is a line segment on a base line, which is bounded by a basic vertex and its opposite side.

### 3. Results and Discussion

After this preliminary, we can give the following theorem for a triangle whose sides are on ordinary lines.

**Theorem 3.1** Let the sides of a triangle  $\Delta PQR$  in  $G^2$  have lengths  $|d_G(P, Q)| = r_G$ ,  $|d_G(Q, R)| = p_G$ ,  $|d_G(R, P)| = q_G$ . If  $X \in [QR]$  and  $|d_G(Q, X)| = m_G$ ,  $|d_G(X, R)| = n_G$ ,  $|d_G(P, X)| = x_G$ , then we can write as follows (see 3.1):

$$x_G = \begin{cases} m_G + r_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has no base line through the vertex } P, \\ n_G + q_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has only base line through the vertex } P, \\ n_G - q_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has two base lines through the vertex } P \\ & \text{and } X \text{ is between the intersection points of the base lines,} \\ |n_G - q_G|, & \text{If } \Delta PQR \text{ has two base lines through the vertex } P \\ & \text{and } X \text{ is not between the intersection points of the base lines.} \end{cases} \tag{3.1}$$

**PROOF :**

Let

$\acute{Q}$  = Orthogonal projection of  $Q$  to the line through  $P$  and parallel to  $y - axis$ ,

$\acute{R}$  = Orthogonal projection of  $R$  to the line  $Q\acute{Q}$ ,

$\acute{X}$  = Orthogonal projection of  $X$  to the line  $Q\acute{Q}$ .

- i) If the triangle  $\Delta PQR$  has no base line through the vertex  $P$  (see Figure 3), then (see 3.2)

$$d_G(P, Q) = d_G(\acute{Q}, Q), \quad d_G(Q, X) = d_G(Q, \acute{X}). \tag{3.2}$$

Thus, we obtain  $d_G(P, X) = x_G$  as follows (see 3.3 and 3.4):

$$d_G(P, X) = d_G(\acute{Q}, Q) + d_G(Q, \acute{X}), \tag{3.3}$$

$$x_G = r_G + m_G. \tag{3.4}$$

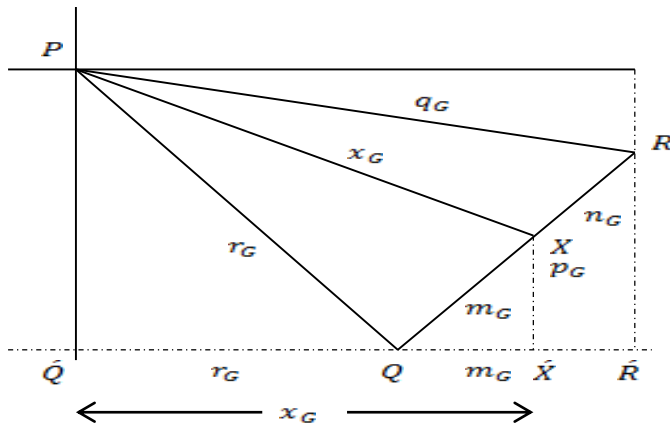


Figure 3 A triangle which has no base line through the vertex  $P$ .

ii) If the triangle  $\Delta PQR$  has only base line through the vertex  $P$  (see Figure 4), then (see 3.5)

$$d_G(P, R) = d_G(\hat{Q}, \hat{R}), \quad d_G(R, X) = d_G(\hat{R}, \hat{X}). \tag{3.5}$$

Thus, we obtain  $d_G(P, X) = x_G$  as follows (see 3.6 and 3.7):

$$d_G(P, X) = d_G(\hat{Q}, \hat{R}) + d_G(\hat{R}, \hat{X}), \tag{3.6}$$

$$x_G = q_G + n_G. \tag{3.7}$$

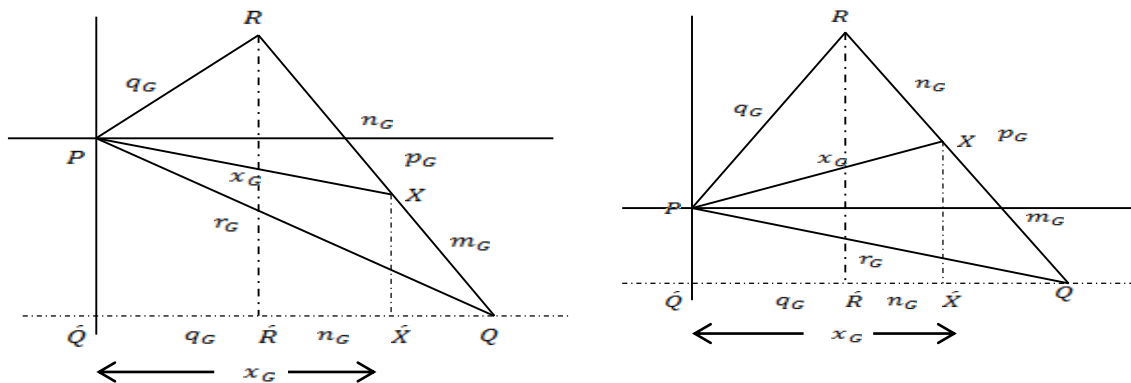


Figure 4 A triangle which has only one base line through the vertex  $P$ .

iii) If the triangle  $\Delta PQR$  has two base line through the vertex  $P$  and  $X$  is between the intersection points of base lines (see Figure 6), then (see 3.8)

$$d_G(R, P) = d_G(\hat{R}, \hat{Q}), \quad d_G(R, X) = d_G(\hat{R}, \hat{X}). \tag{3.8}$$

Thus, we obtain  $d_G(P, X) = x_G$  as follows (see 3.9 and 3.10):

$$d_G(P, X) = d_G(\hat{R}, \hat{X}) - d_G(\hat{R}, \hat{Q}), \tag{3.9}$$

$$x_G = n_G - q_G. \tag{3.10}$$



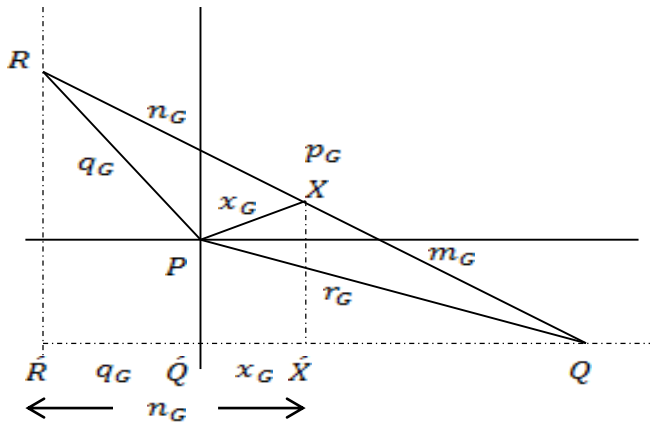


Figure 6 A triangle which has two base lines through the vertex  $P$  and  $X$  be between the intersection points of base lines.

iv) If the triangle  $\Delta PQR$  has two base line through the vertex  $P$  and  $X$  is not between the intersection points of base lines (see Figure 7), then (see 3.11)

$$d_G(R, P) = d_G(\hat{R}, \hat{Q}), \quad d_G(R, X) = d_G(\hat{R}, \hat{X}). \tag{3.11}$$

Thus, we obtain  $d_G(P, X) = x_G$  as follows (see 3.12, 3.13, 3.14, 3.15):

$$d_G(P, X) = d_G(\hat{R}, \hat{X}) - d_G(\hat{R}, \hat{Q}), \tag{3.12}$$

$$x_G = n_G - q_G. \tag{3.13}$$

or

$$d_G(P, X) = d_G(\hat{R}, \hat{Q}) - d_G(\hat{R}, \hat{X}), \tag{3.14}$$

$$x_G = q_G - n_G. \tag{3.15}$$

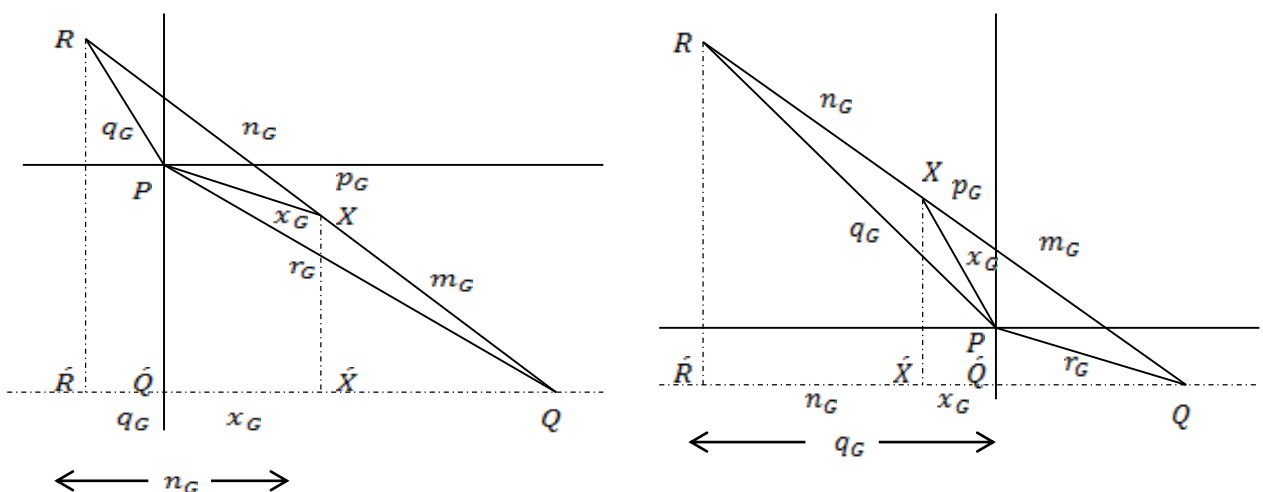


Figure 7 A triangle which has two base lines through the vertex  $P$  and  $X$  is not between the intersection points of base lines.

As a result we can write as follows (see 3.16):

$$x_G = |n_G - q_G|. \tag{3.16}$$

The following corollary gives a Galilean-analogues of median property in the Euclidean geometry.

**Corollary 3.1** Let the side of a triangle  $\Delta PQR$  in  $G^2$  have lengths  $|d_G(P, Q)| = r_G$ ,  $|d_G(Q, R)| = p_G$ ,  $|d_G(R, P)| = q_G$ . If  $X$  is midpoint of  $[QR]$  and  $|d_G(P, X)| = V_{p_G}$ , then (see 3.17)

$$2V_{p_G} = \begin{cases} p_G + 2r_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has no base line through the vertex } P, \\ p_G + 2q_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has only base line through the vertex } P, \\ p_G - 2q_G, & \text{If } \Delta PQR \text{ has two base lines through the vertex } P \\ & \text{and } X \text{ is between the intersection points of the base lines,} \\ \\ |p_G - 2r_G|, & \text{If } \Delta PQR \text{ has two base lines through the vertex } P \\ & \text{and } X \text{ is not between the intersection points of the base lines.} \end{cases} \tag{3.17}$$

**PROOF :** It can be proved similar to theorem 3.1.

#### 4. Conclusion

In this study, Stewart's theorem and median property have been studied for triangles whose sides are on ordinary lines in the Galilean plane  $G^2$ . In order to achieve this aim, firstly, we give the definition of base line for these triangles in  $G^2$ . According to the cases of base lines we get Galilean-analogues of Stewart's theorem and median property.

#### Author Contributions

Abdulaziz Açıkgöz: Drafting and writing the article.

Nilgün Sönmez: Correcting the deficiencies of any section with important critical revisions.

#### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

#### References

Akar, M., Yuce S., & Kuruoglu, N. (2013). One-Parameter Planar Motion on the Galilean Plane. *International Elektronik Journal of Geometry*, 6(1), 79-88. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/772069>.

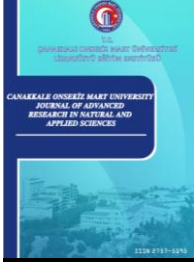
Gelisgen, O., & Kaya, R. (2009). The CC-version of the Stewart's Theorem. *Balkan Society of Geometries Geometry Balkan Press*, 11(4), 68-77. Retrieved from: <http://www.mathem.pub.ro/apps/v11/A11-ge.pdf>.

Gelisgen, O., & Kaya, R. (2013). The Alpha-Version of the Stewart's Theorem. *Demonstratio Mathematica*, 46(4), 795-808. <https://doi.org/10.1515/dema-2013-048>.

Kaya, R., & Colakoglu, H.B. (2006). Taxicab Version of Some Euclidean Theorem. *International Journal of Pure and Applied Mathematical Sciences (IJPAM)*, 26(1), 69-81. Retrieved from: <https://avesis.akdeniz.edu.tr/yayin/6b914b2d-b5a4-4367-86f7-621a320282ef>.

Kurudirek A., & Akca, H. (2015). On the Concept of Circle and Angle in Galilean Plane. *Open Access Library Journal*, 2: e1256. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1101256>.

- Ozcan, M., & Kaya R. (2003). Area of a Triangle in Terms of the Taxicab Distance. *Missouri Journal of Mathematical Sciences*, 15(3), 178–185. <http://dx.doi.org/10.35834/2003/1503178>.
- Yaglom, I.M. (1979). *A Simple Non-Euclidean Geometry and Its Physical Basis*. New York, Springer-Verlag.



## Xception ile Histopatolojik Görüntülerden Oral Kanser Teşhisi

Cihan Akyel<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Milli Eğitim Bakanlığı, İnşaat ve Emlak Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 05.12.2022

Kabul: 18.01.2023

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Oral kanser dünya genelinde sık görülen bir kanser türlerindedir. Etkili olan hücre türüne göre farklı oral kanser türleri vardır. Oral kanser türleri arasında en yüksek oran skuamöz hücreli türüne aittir. Oral kanserin erken teşhisi tedavi açısından çok önemlidir. Bu kanser türünde, lezyonlar görülüp hissedilen bölgelerde olmalarına rağmen teşhislerinde geç kalmaktadır. Teşhis sürecinde biyopsi, histopatolojik ve radyolojik görüntülerin incelenmesi, kullanılan başlıca yöntemlerdir. Hastalıkların teşhis sürecinde derin öğrenme yapılarını kullanan karar destek sistemleri sağlık sektöründe yaygınlaşmaktadır. Literatürde oral kanserin derin öğrenme ile sınıflandırılmasında farklı modelleri kullanan çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmada mevcut literatürden farklı olarak Xception modeli ön eğitimli ve ardışıl algoritmayla birlikte modifiye edilmiş şekilde kullanılmıştır. Normal ve oral skuamöz hücreli kanserler şeklinde iki sınıfta bulunduğu eğitim aşamasında sırasıyla %98.70 eğitim başarısı, %97.20 zar doğruluğu, %96.50 hassasiyet ve %97 duyarlılık elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler literatürde yer alan diğer bazı çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Çalışmada Xception modelinin Clahe ile birlikte oral kanser sınıflandırmasında uygun bir seçenek olduğu ve teşhis sürecinde yararlı olabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler** – Derin öğrenme, kanser sınıflama, karar destek sistemleri, oral kanser, xception

## Diagnosis of Oral Cancer from Histopathological Images with Xception

<sup>1\*</sup> Ministry of National Education, General Directorate of Construction and Real Estate, Ankara, Türkiye

### Article History

Received: 05.12.2022

Accepted: 18.01.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – Oral cancer is one of the most common cancers worldwide. There are different types of oral cancer depending on the type of cell that is affected. The highest rate among oral cancers belongs to the squamous cell type. Early diagnosis of oral cancer is very important for treatment. In this type of cancer, although the lesions are in areas where they can be seen and palpated, the diagnosis is made late. Biopsy, examination of histopathological and radiological images are the main methods for diagnosis. Decision support systems that use the structures of deep learning in the diagnosis process of diseases are becoming widespread in the health sector. There are studies in the literature that use different models to classify oral cancer with Deep Learning. In this study, unlike the existing literature, the Xception model was used in a modified form with a pre-trained and sequential algorithm. In the training phase, in which there were two classes, namely normal and oral squamous cell carcinomas, 98.70% training accuracy, 97.20% dice coefficient, 96.50% sensitivity, and 97% sensitivity were obtained, respectively. These values were compared with some other studies in the literature. The study concluded that the Xception model together with Clahe is a suitable option for the classification of oral cavity cancer and can be useful for the diagnostic process.

**Keywords** – Cancer Classification, Decision Support Systems, Deep learning, Oral cancer, Xception

<sup>1</sup> cihan.akyel1@gazi.edu.tr

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Dünya genelinde en çok görülen altıncı kanser türü olan oral kanser görülme sıklığı giderek artmaktadır. Oral kanser kadınlara oranla erkeklerde daha fazla görülür. Bu duruma sebep olarak sigara kullanımının erkekler arasında daha yaygın olması gösterilebilir. Oral kanserler oral skuamöz hücreli kanserler (OSHK) olarak adlandırılmaktadır. Ağızda oluşan kanserlerin yaklaşık %90'ı OSHK, %5-10 arası ise minör tükürük bezi karsinomlarıdır. Oral kanserlerde hastalarda ağrı görülmektedir. Hem ağrı belirtisi hem de görülebilir bölgede olmasından kaynaklı olarak daha kolay teşhis edileceği düşünülse de genellikle teşhis hastalığın ileriki evrelerinde olabilmektedir. Bu durumun temel nedeni ağrının ilerleyen aşamalarda şiddetinin artmasıdır. Oral kanser ilerledikçe farklı organlara metastaz yapabilmektedir (Coşan ve Yılmaz, 2022).

Oral kanserlerin teşhis sürecinde diş hekimleri önemli bir yere sahiptir. Rutin ya da rutin dışı diş kontrollerinde oral kanserler tespit edilebilmektedir. OSHK'ler en sık görülen histopatolojik türdür ve klinik bulgular ve anamnez (hasta öyküsü) ile teşhisi mümkün olabilmektedir (Koca ve Yenidünya, 2020). Oral kanser metastaz yaparak akciğer ve mide kanseri görülme ihtimalini artırmaktadır (Sağlam ve Özsağır, 2020). Erken teşhis edilmeyen vakalarda fonksiyon kayıpları ve düzeltilmesi imkânsız hale gelen ağız ve yüz deformasyonları görülebilmektedir (Taş vd., 2020).

Oral kanserli hastaların hayatta kalma oranları yaklaşık %40'tır. Hastalığın erken teşhisi durumunda hayatta kalma oranı %80'lere çıkabilmektedir. Dudak kanserleri de oral kanser sınıfına girmektedir. Oral kanserlerin temel sebepleri arasında alkol ve sigara kullanımı ve ağız hijyeni gibi faktörler etkili olabilmektedir (Mollaoğlu vd., 2021). Oral kanserler Türkiye'de en çok görülen kanser türleri arasında ikinci sıra yer almaktadır. Oral kanserler dudak, sublingual alan ve dilde görülebilmektedir.

Oral kanserlerin teşhisinde anamnezi, fiziksel muayene, radyolojik bulguların incelenmesi ve biyopsi kullanılan yöntemler arasındadır. Oral kanserlerin erken teşhisinde ilk basamak olarak diş hekimleri görülmektedir. Bu tür klasik yöntemlerin yanı sıra yapay zekânın bu alanda kullanımı da önemli hale gelmektedir. Diş hekimliğinde yapay zekâ kullanımı hem hasta bakım kalitesi artırma hem de oral kanser teşhisi açısından önemli olabilecektir (Özkesici ve Yılmaz, 2021). Özellikle kanser teşhisi için karar vericilere destek sağlayan, model bileşeninde derin öğrenme yapılarını bulandıran karar destek sistemleri (KDS) yaygınlaşmaktadır. KDS'lerde kullanılacak derin öğrenme ile teşhis sürecini daha hızlı, başarılı hale getirmek mümkün olabilmektedir (Özdemir vd., 2022).

Bu bölümde oral kanserlerin teşhisi için literatürde yer alan derin öğrenme algoritmaları ve görüntü işleme tekniklerini içeren çalışmalar incelenmiştir. Görüntülerin sınıflandırılmasında piksel özelliklerinin kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Görüntülerde yoğunluk, kontrast, parlaklık gibi piksel değerlerine göre özellikler kaydedilmekte ve algoritmalara giriş olarak verilmektedir. Aberville vd., (2017) oral kanserin teşhisi için bir çalışma sunmuşlardır. Çalışmada sınıflandırma işlemi için GLCM ile piksel özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra bu GLCM özellikleri destek vektör makineleri algoritmasında kullanılarak sınıflandırılmıştır. Çalışmada %96 auc (area under the curve), %88.3 eğitim, %86.6 hassasiyet ve %90 özgüllük değerlerine ulaşılmıştır.

Görüntü ön işleme görüntülerde arka plan ve ön plan nesnelere birbirinden ayrılarak algoritmasının gerekli öznelikleri çıkarması kolaylaştırılarak başarı artışı sağlanmaktadır. Yine görüntü ön işlemenin yapılmadığı diğer bir çalışmada %70.59 eğitim başarısı elde edilmiştir. Çalışmada destek vektör makineleri yöntemi ile sınıflama görüntülerin sınıflandırılması yapılmıştır (Chu vd., 2020). Alhazmi vd., (2021) tarafından yapay sinir ağları kullanılarak yapılan çalışmada %78.95 eğitim başarısı elde edilmiştir. Başarının düşük olmasında veri setinde ön işleme yapılmamış olmasının etkisi vardır. ResNet farklı türevleri ile birlikte sınıflama aşamalarında sıkça kullanılan bir algoritmadır. Welikala vd., (2020) tarafından yapılan bir çalışmada bir ResNet türevi olan ResNet101 algoritması tercih edilmiştir. Görüntü ön işleme aşamasının yer almadığı bu çalışmada %78.30 eğitim başarısı elde edilmiştir.

Literatürde temel modellerin başarı artışı sağlayacak şekilde modifiye edilerek farklı isimlerle kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. EfficientNetB0'ı temel alan bir derin öğrenme algoritması çalışma kapsamında eğitim aşamaları için tercih edilmiştir. OSHK'nın teşhisi için yapılan diğer bir çalışmada %94.9 hassasiyet, %98.3 auc değerleri elde edilmiştir (Fu vd., 2020). Lin vd., (2021) çalışmalarında HRNet adlı CNN temelli bir algoritma kullanmışlardır. Normal ve kanser türünü de içeren toplam beş sınıfa sahip bir veri seti çalışma kapsamında değerlendirilmiştir. Veri setinde yer alan görüntüler, lezyonların buldukları lokasyona göre yeniden örneklenmiştir. Çalışmada %83.6 f1-skoru, %83 hassasiyet (sensitivity), %84.3 tahmin (precision) çalışmada elde edilmiştir.

Alkhadar vd. (2021) oral kanserin yapay zekâ ile teşhisi için bir çalışma sunmuşlardır. Çalışmada naive bayes, lojistik regresyon ve karar ağaçları olmak üzere farklı sınıflama algoritmaları eğitim aşamasında denenerak karşılaştırılmıştır. En yüksek başarı %76 eğitim başarısı ile karar ağaçları yöntemiyle elde edilmiştir. Shavlokhova vd., (2021) tarafından sunulan çalışmada MobileNet kullanılarak eğitim aşaması tamamlanmıştır. Çalışmada %47 hassasiyet, %96 özgüllük (specificity) elde edilmiştir. Warin vd., (2021) oral kanserin sınıflandırılması için bir çalışma sunmuşlardır. Çalışmada farklı modeller kullanılarak model başarıları arasında karşılaştırma yapılmıştır. DenseNet121 modeli kullanılarak %99 tahmin ve %100 duyarlılık (recall) değerleri elde edilmiştir. 350 tane OSHK örneği içeren ve 700 örnekten oluşan bir veri seti kullanılmıştır.

Rahman vd., (2022) tarafından sunulan AlexNet temelli algoritma ile oral kanser, OSHK ve normal olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır. Kaggle'a ait veri seti çalışma kapsamında tercih edilmiştir. Çalışmada %90.06 eğitim başarısı, %92.74 hassasiyet (sensitivity), %90.15 f1-skor değerleri elde edilmiştir. Jubair vd., (2022) tarafından sunulan çalışmada 480 iyi huylu 236 şüpheli olmak üzere 716 görüntünün yer aldığı bir veri seti kullanılmıştır. Bu çalışmada sırasıyla %85 eğitim başarısı, %86.7 hassasiyet (sensitivity) değerleri elde edilmiştir.

Çalışmada SVM, ResNet101, AlexNet gibi popüler sınıflandırma algoritmalarını kullanan çalışmalarla karşılaştırma sonuçlarına yer verilmiştir. Xception modelinde giriş verileri üzerine clahe ile kontrast iyileştirme uygulanmıştır. Karşılaştırma sonuçları Xception modelinin oral kanser sınıflandırmasında uygun diğer algoritmalara göre daha uygun bir çözüm olduğunu göstermiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kaggle'a ait halka açık bir veri seti kullanılmıştır. Bu veri seti üzerinde veri artırma uygulanmıştır. Daha sonra veri seti %70 eğitim %20 doğrulama ve %10 test olacak şekilde ayrılarak eğitime alınmıştır. Eğitim aşamasında önerilen model için kullanılan hiper parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1  
Hiper Parametreler

Parametre	Değer
Yığın Boyutu (Batch size)	16
Giriş Boyutu (Input Size)	256 x 256
Öğrenme Katsayısı (Learning Rate)	0.0001
Epok Sayısı (Number of Epochs)	50
En İyileyici (Optimizer)	Adam
Kayıp Fonksiyonu (Loss Function)	Binary cross entropy
Çıkış Fonksiyonu (Output Function)	Sigmoid

## 2.1. Veri Seti ve Veri Artırma

Çalışmada kaggle'a ait histopatolojik görüntüleri içeren halka açık bir veri seti tercih edilmiştir. Veri seti üzerinde yatay/dikey çevirme, 90/180 derece döndürme işlemleri ile veri artırma uygulanarak, veri sayısı dört katına çıkarılmıştır. Veri artırma ile sistemin eğitim aşamasında ezbere düşmesi önlenmeye çalışılmıştır. Veri seti küçük olduğunda model, veri setini ezberleyebilmektedir. Bu durumda eğitim başarısında yapay bir artış görülürken doğrulama başarısı düşmektedir. Tablo 2'de veri setinin dağılımı verilmiştir. Dağılımda veri artırma ile oluşan veri seti %70 eğitim %20 doğrulama ve %10 test olacak şekilde ayrılmıştır.

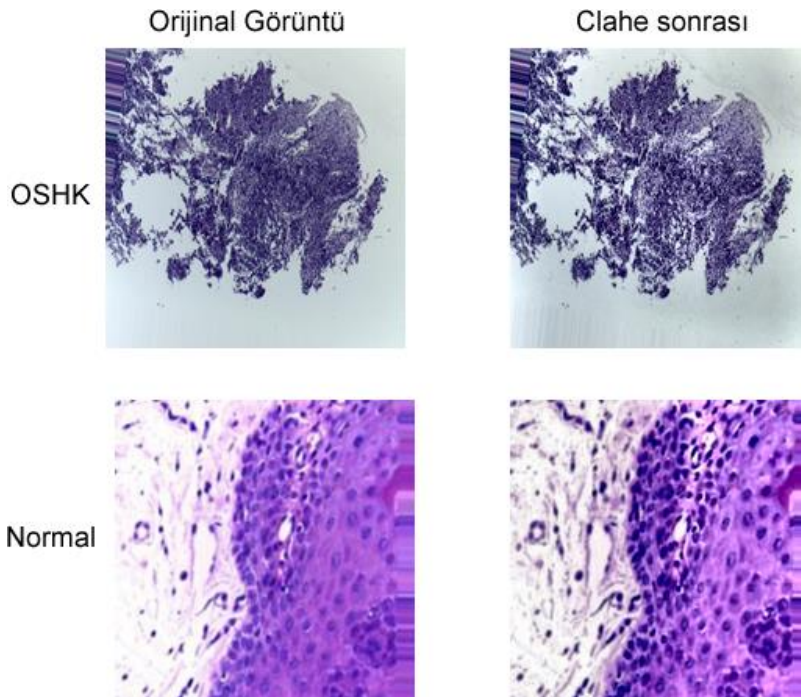
Tablo 2

Veri Seti Dağılımları

Veri Seti	Sınıf	Sayı	Veri Artırma	Eğitim (%70)	Doğrulama (%20)	Test (%10)
Kaggle	Normal	5001	20004	14002	4002	2000
	Skumöz hücreli kanser	5001	20004	14002	4002	2000
<b>TOPLAM</b>			<b>15148</b>	<b>28004</b>	<b>8004</b>	<b>4000</b>

## 2.2. Ön İşleme

Veri setindeki görüntüler üzerinde kontrast iyileştirme uygulanmıştır. Kontrast iyileştirme için clahe algoritması kullanılmıştır. Bu işlem için de opencv kütüphanesinde yer alan createCLAHE fonksiyonu tercih edilmiştir. Bu süreç ile görüntü üzerindeki dokuların görünürlüğü artırılmıştır. Bu yöntem ile derin öğrenme algoritması sonucu elde edilecek başarı artmaktadır. Sürece ait örnek görseller Şekil 1'de görülmektedir.

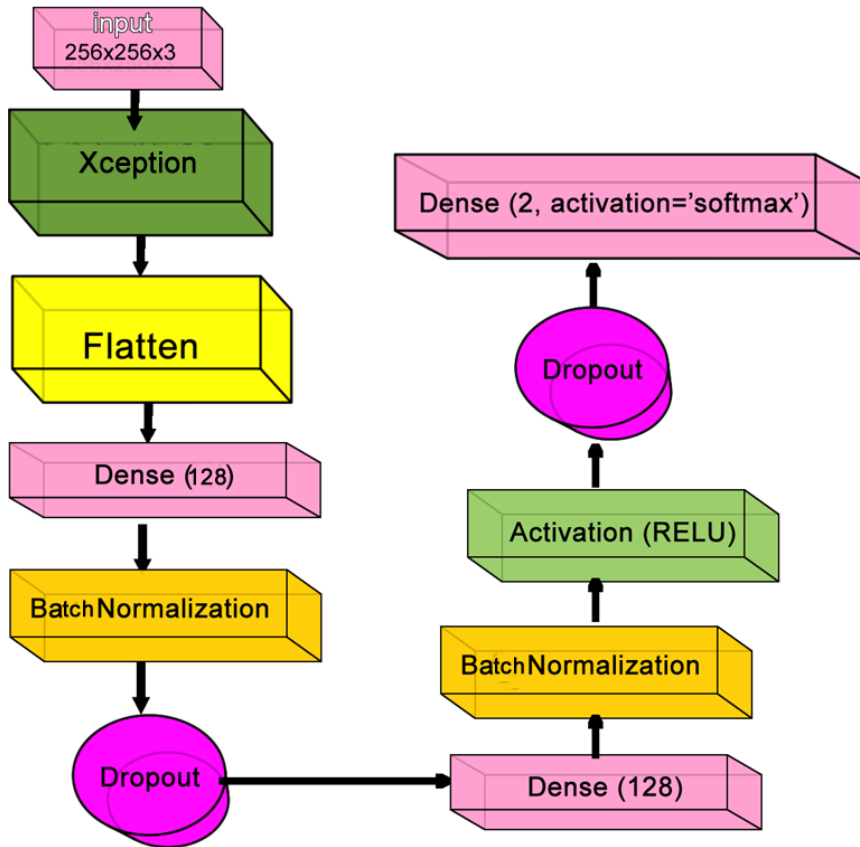


Şekil 1. Ön işleme süreci

### 2.3. Sınıflandırma Algoritması

Sınıflandırma aşamasında seçilen ön eğitilmiş Xception modeli temel model olarak alınmıştır. Xception 2017 yılında ortaya konan sınıflama modelidir. Model giriş akışı, orta akış ve çıkış akışı olarak üç modülden oluşmaktadır. Giriş modülü 3x3 çekirdek boyutuna sahip, evrişim katmanları ve maksimum havuzlama katmanlarını içermektedir. Orta akış modülü 8 kez tekrarlanan evrişim katmanlarından oluşmaktadır. Çıkış akışı modülü ise 2 evrişim katmanı, maksimum havuzlama, 2 evrişim katmanı ve global havuzlama katmanlarından oluşmaktadır. Bu modelde kullanılan evrişim katmanlarının tamamı ayrılabilir (seperable) evrişim katmanlarıdır. Ayrılabilir evrişim, tek bir evrişimin aynı çıktıyı üretmek için iki veya daha fazla evrişime bölünebildiği bir süreçtir. Tek bir süreç, aynı etkiyi elde etmek için iki veya daha fazla alt sürece bölünür. Bu katmanlar, geleneksel evrişim katmanlarına göre hesaplama gereksinimlerini azaltarak ağın sadeleştirmektedir.

Çalışmada Xception modeli imageNet ağırlıkları ile birlikte ön eğitilmiş olarak kullanılmıştır. Bu durum eğitim süresinin azalmasını ve başarı artışını sağlamaktadır. Xception modelinin çıkışı, önce flatten katman ile ardışıl algoritmaya hazırlanmıştır. Daha sonra bu modelin çıkış katmanı ile elde edilen öznitelikler, geliştirilen sıra tabanlı bir algoritmaya girdi olarak alınmıştır. Sıra tabanlı algoritma yoğun katman (dense layer), aktivasyon (activation) ve bırakma (dropout) katmanlarından oluşmaktadır. Bırakma katmanları ile öğrenilmesi gerekmeyen özellikler azaltılarak, sistemin ezberleme önlenmeye çalışılmıştır. Son katman olarak kullanılan dense katmanında çıkış sınıf sayısı kadar nöron yer almaktadır. Algoritmanın genel yapısı Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Sınıflama algoritması

### 3. Araştırma Bulguları

Çalışmada normal ve OSHK olmak üzere ikili sınıflama yapılmıştır. Temel model olarak Xception dışında ResNet50, VGG16 ve VGG19 modelleri de eğitim aşamalarında kullanılmış ve karşılaştırılmıştır. Tablo 3’te eğitim aşamasında farklı modellerle elde edilen sonuçlar yer almaktadır.



Tablo 3

Eğitim aşaması model karşılaştırmaları

Model	Eğitim Başarısı (Accuracy)	Zar Doğruluğu (Dice Coefficient)
VGG16	94,80	93,30
VGG19	94,85	93,55
ResNet50	97,50	96,10
<b>Önerilen Model</b>	<b>98.70</b>	<b>97.20</b>

Tablo 4 önerilen yaklaşımın diğer bazı çalışmalarla olan karşılaştırma sonuçlarını temsil etmektedir. Şekil 3'te test veri seti ile elde edilen precision (tahmin), recall (duyarlılık) ve f1-skor değerleri yer almaktadır.

Tablo 4

Eğitim aşaması karşılaştırma sonuçları

Çalışma	Model	Eğitim Başarısı – Accuracy (%)	Özgüllük-Specificity (%)	Tahmin-Precision (%)	Duyarlılık-Recall (%)	Hassasiyet-Sensitivity (%)	AUC (%)	F1-Skor-F1-Score (%)
Lin vd., (2021)	HRNet	-	-	84.30	-	83.00	-	83.60
Warin vd., (2021)	DenseNet	-	-	99.00	100	-	-	-
Jubair vd., (2022)	EfficientNetB0	85.00	-	-	-	86.70	-	-
Fu vd., (2020)	DCNN	-	-	-	-	94.90	98.30	-
Rahman vd., (2022)	AlexNet	90.60	-	-	-	92.74	-	90.15
Alhazmi vd., (2021)	CNN	78.95	-	-	-	-	-	-
Chu vd., (2020)	SVM	70.59	-	-	-	-	-	-
Welikala vd., (2020)	ResNet101	78.30	-	-	-	-	-	-
Shavlokhova vd., (2021)	MobileNet	-	96.00	-	-	47.00	-	-
Aberville vd., (2017)	SVM	88.30	90.00	-	-	86.60	96.00	-
Alkhadar vd. (2021)	Karar Ağacı	76.00	-	-	-	-	-	-
<b>Önerilen Model</b>	<b>Xception</b>	<b>98.70</b>	<b>97.00</b>	<b>97.00</b>	<b>97.00</b>	<b>96.50</b>	<b>98.40</b>	<b>97.30</b>

	precision	recall	f1-score
0	0.96	0.98	0.97
1	0.98	0.96	0.97
accuracy			0.97
macro avg	0.97	0.97	0.97
weighted avg	0.97	0.97	0.97

Şekil 3. Test veri seti başarı değerleri

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Özellikle medikal görüntülerin sınıflandırılmasında imageNet gibi büyük veri tabanları ile eğitilmiş ön eğitilmiş modellerin, başarı artışı sağladığı görülmektedir. Ayrıca veri setlerindeki görüntülerin kontrast iyileştirmeye tabi tutulması, derin öğrenme algoritmaları ile elde edilen başarıyı artırmaktadır. Bu durumun temel sebebi görüntüdeki ön plan ve arka planda kalan öğeler arasındaki ayrıştırmanın artmasıdır. Bu durumda evrişim

katmanlarında elde edilecek gereksiz özellikler azaltılarak, sınıflandırma açısından algoritmanın daha sade ve efektif olması sağlanmaktadır. Bu durumlar göz önüne alınarak çalışmada ön eğitilmiş Xception modeli, clahe ile görüntü ön işleme uygulanmış görüntülerle birlikte kullanılmıştır. Xception modelinde yer alan ayrılabilir evrişim katmanları, hesaplama işlemlerini azaltarak ağırlık hızını artırmaktadır. Xception çalışmada denenen diğer modellere göre daha yüksek başarı gösterdiği için tercih edilmiştir.

Sonuçlar bölümünde yer verilen karşılaştırma sonuçlarına göre önerilen yaklaşımın başarılı olduğu görülmektedir. Önerilen yaklaşım ile sırasıyla %98.70 eğitim başarısı, %97.20 zar doğruluğu %97 tahmin, %97 duyarlılık ve %97 f1-skor değerleri elde edilmiştir. Duyarlılık ve tahmin değerleri yüksek ve 2 sınıf içinde yakın değerlerdedir. Bu durum modelin, 2 sınıfın eğitiminde de başarılı olduğunu göstermiştir. Derin öğrenme algoritmalarında bırakma katmanları görüntülerdeki gereksiz özelliklerin atılmasını sağlayarak başarıyı artırmaktadır. Fakat bizim algoritmamızda seçilen 0.4 bırakma değerinin üzerine çıkıldığında başarı düşüşü görülebilmektedir. Her algoritma ve modelin optimum parametreleri farklı olacağı için denemelerle en uygun olanlar seçilmelidir. Bunun yanı sıra ön işlem uygulanan verilerin eğitime alınması başarıyı artırmıştır.

Derin öğrenme ile desteklenen KDS'lerin hastalık teşhisinde kullanımı yaygınlaşmaktadır. Derin öğrenme yapılarının KDS'lerin model bileşeninde kullanılması, teşhis sürecinde insan faktörünün bertaraf edilerek daha başarılı ve hızlı sonuçlar elde edilmesine olanak sağlayabilecektir. Çalışma kapsamında önerilen model teşhis sürecinde karar vericilere karar desteği sağlayabilecektir. Çalışma içerdiği karşılaştırmalar ve literatür taraması ile sonraki çalışmalar açısından yol gösterici olabilir. İleriki çalışmalarda görüntüler dilimlere ayrılarak eğitime alınabilir. Bu yöntem birçok çalışmada özellikle ekran kartı kısıtından dolayı tercih edilmektedir. Bu sayede eğitime alınacak veri setlerindeki olası piksel kayıpları en aza indirgenmiş olmaktadır. Ayrıca modeldeki katmanlar farklı kombinasyonlarla ve parametrelerle denenerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

### Yazar Katkıları

Cihan Akyel: Araştırmada kullanılan veri setini hazır hale getirmiş, hazırladığı model ile eğitimleri gerçekleştirmiş, sonuçları değerlendirmiş ve makalenin yazılmasını gerçekleştirmiştir.

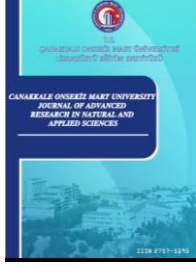
### Çıkar Çatışması

Yazar çıkar çatışması bildirmemiştir.

### Kaynaklar

- Alhazmi, A., Alhazmi, Y., Makrami, A., Salawi, N., Masmali, K., & Patil, S. (2021). Application of artificial intelligence and machine learning for prediction of oral cancer risk. *J. Oral Pathol. Med.*, 50(5), 444–450.
- Alkhadar, H., Macluskey, M., White, S., Ellis, I., & Gardner, (2021). A. Comparison of machine learning algorithms for the prediction of five-year survival in oral squamous cell carcinoma. *J. Oral Pathol. Med.* 50(4), 378–384.
- Aubreville, M., Knipfer, C., Oetter, N., Jaremenko, C., Rodner, E., Denzler, J., Bohr, C., Neumann, H., Stelzle, F., & Maier, A. (2017). Automatic Classification of Cancerous Tissue in Laserendomicroscopy Images of the Oral Cavity using Deep Learning. *Scientific Reports*, 7, 1-10.
- Chollet, F. (2017, November). Xception: Deep Learning with Depthwise Separable Convolutions, *2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, Honolulu, HI, USA, <https://ieeexplore.ieee.org/document/8099678>
- Chu, C.S., Lee, N. P., Adeoye, J., Thomson, P., & Choi, S.W. (2020). Machine learning and treatment outcome prediction for oral cancer. *J. Oral Pathol. Med.*, 49(10), 977–985
- Coşan, G., & Yılmaz, S. (2022). Oral Kanserlerin Tanısında Tükürük Biyobelirteçlerinin Rolü. *Akdeniz Tıp Dergisi*, 8 (2), 218-224. DOI: <https://doi.org/10.53394/akd.1057801>

- Fu Q, Chen Y, Li Z, Jing Q, Hu C, Liu H, Bao J, Hong Y, Shi T, Li K, Zou H, Song Y, Wang H, Wang X, Wang Y, Liu J, Liu H, Chen S, Chen R, Zhang M, Zhao J, Xiang J, Liu B, Jia J, Wu H, Zhao Y, Wan L., & Xiong X. (2020). A deep learning algorithm for detection of oral cavity squamous cell carcinoma from photographic images: A retrospective study. *EClinicalMedicine*, 27,1-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eclinm.2020.100558>
- Jubair F, Al-Karadsheh O, Malamos D, Mahdi, S. A., Saad, Y., & Hassona, Y. (2022). A novel lightweight deep convolutional neural network for early detection of oral cancer. *Oral Dis.*,28(4), 1123-1130. DOI: <https://doi.org/10.1111/odi.13825>
- Koca C. G., & Yenidünya O. (2020). Diş Hekimliği Öğrencilerinde Oral Kanser Farkındalık Düzeylerinin Değerlendirilmesi. *Osmangazi Tıp Dergisi*, 42(5), 90-95.
- Lin H, Chen H, Weng L, Shao, J., & Lin, J. (2021). Automatic detection of oral cancer in smartphone-based images using deep learning for early diagnosis. *J Biomed Opt*, 26(8),1-16. DOI: <https://doi.org/10.1117/1.JBO.26.8.086007>
- Mollaoğlu N., Peker İ., Uğar Çankal D. A., Gültekin S. E., & Kılınc Y. (2021). Oral Prekanseroz Lezyonların Teşhis ve Tedavisi. *ADO Klinik Bilimler Dergisi*, 10(3), 159-164.
- Özdemir, G., Bilen, Ö. & Canım Ateş, S. (2022). Hastane Aciline Gelenlerde Kalp Krizi Risk Olasılığının Belirlenmesi için Bir Karar Destek Sisteminin Oluşturulması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10(4), 2093-2106.
- Özkesici M. Y., & Yılmaz S. (2021). Oral ve Maksillofasiyal Radyoloji’de Yapay Zeka. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 30(3), 346-351. DOI: <https://doi.org/10.34108/eujhs.1040476>
- Rahman AU, Alqahtani A, Aldhafferi N, Nasir MU, Khan MF, Khan MA, & Mosavi A. (2022) Histopathologic Oral Cancer Prediction Using Oral Squamous Cell Carcinoma Biopsy Empowered with Transfer Learning. *Sensors (Basel)*, 22(10), 1-14.
- Sağlam E., & Özsağır Z. B (2020). Oral Kanser ve Periodontal Hastalık İlişkisi Disease. *Osmangazi Tıp Dergisi*. 42(5), 241-248.
- Shavlokhova, V., Sandhu, S., Flechtenmacher, C., Koveshazi, I., Neumeier, F., Padrón-Laso, V., Jonke, Ž., Saravi, B., Vollmer, M., & Vollmer, A. (2021). Deep Learning on Oral Squamous Cell Carcinoma Ex Vivo Fluorescent Confocal Microscopy Data: A Feasibility Study. *J. Clin. Med.* 10(22), 1-13.
- Taş A., Yılmaz S., & Sindel A. (2020). Oral Skuamoz Hücreli Karsinom – 3 Olgu Sunumu. *Osmangazi Tıp Dergisi*, 42(5), 142-147.
- Warin K, Limprasert W, Suebnukarn S, Limprasert, W., Jantana, P., & Jinaporntham, S. (2021). Automatic classification and detection of oral cancer in photographic images using deep learning algorithms. *J Oral Pathol Med*, 50(9). DOI: <https://doi.org/10.1111/jop.13227>
- Welikala, R.A., Remagnino, P., Lim, J. H., Chan, C.S., Rajendran, S., Kallarakkal, T.G., Zain, R.B., Jaysinghe, R. D., Rimal, J., & Kerr, A. R. (2020). Automated Detection and Classification of Oral Lesions Using Deep Learning for Early Detection of Oral Cancer. *IEEE Access*, 8, 132677–132693.



# Mikrobiyal Yakıt Hücresinde Nişasta İçerikli Atığın Oksidasyonu ile Elektrik Üretimi

Elif Durna Pişkin<sup>1,\*</sup>, Nevim Genç<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

## Makale Tarihiçesi

Gönderim: 26.09.2022

Kabul: 16.01.2023

Yayın: 30.06.2023

## Araştırma Makalesi

**Öz** – Organik içeriği yüksek atıkların enerji üretiminde kullanılması çevresel ve ekonomik açıdan tercih edilen bir yaklaşımdır. Bu çalışmada patates nişastası üretim prosesinden oluşan nişasta atığının mikrobiyal yakıt hücresinde elektrik üretim potansiyeli değerlendirilmiştir. Mikrobiyal yakıt hücresi olarak karbon kumaş elektrotların kullanıldığı çift odacıklı hücre kullanılmıştır. Nişasta atığının sulu karışımı ham, asidik koşullarda termal işlem (pH:2.5, 180 dk kaynatma) (AT) ve asidik koşullarda yüksek basınçta termal işlem (135 °C, pH 2.15, 2 atm, 60 dk) (ABT) gördükten sonra kullanılarak ön işlemin elektrik üretimine etkisi değerlendirilmiştir. Nişasta karışımı anot bölgesinde elektron verici substrat, oksijen ise katot bölgesinde elektron alıcısı olarak kullanılmıştır. 100 Ω dirence karşı voltaj eğrileri çıkarılmıştır. Polarizasyon eğrisi ile elde edilen maksimum güç yoğunlukları ham, AT ve ABT biyokütelleri ile işletimlerde sırasıyla 1.894 mW/m<sup>2</sup>, 10.919 mW/m<sup>2</sup> ve 8.926 mW/m<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Ham, AT ve ABT biyokütelleri ile işletilen MYHler için elde edilen iç dirençler ise sırasıyla, 9692 Ω, 1363 Ω ve 1760 Ω olarak belirlenmiştir. 2600 dk işletilen MYH denemeleri sonrası ham AT ve ABT işletimleri için KOİ giderim verimleri sırasıyla 40.27, 44.44 ve 52.46 olarak bulunurken, kolombik verimleri sırasıyla 1.79, 5.03 ve 1.93 olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler** – Atık nişasta, elektrik üretimi, kolombik verimlilik, mikrobiyal yakıt hücresi, termokimyasal ön işlem

# Electricity Generation by Oxidation of Starch-Containing Waste in Microbial Fuel Cell

<sup>1,2\*</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kocaeli University, Kocaeli, Turkey

## Article History

Received: 26.09.2022

Accepted: 16.01.2023

Published: 30.06.2023

## Research Article

**Abstract** – The use of wastes with high organic content in energy production is an environmentally and economically preferred approach. In this study, the electricity generation potential of the starch waste generated from the potato starch production process in the microbial fuel cell was evaluated. A dual-chamber cell using carbon cloth electrodes was used as a microbial fuel cell. The effect of pre-treatment on electricity generation was evaluated by using the slurry of starch waste after raw and pre-treatment (thermal treatment (AT) in acidic conditions and high-pressure thermal treatment (ABT) in acidic conditions). The starch mixture was used as an electron donor substrate in the anode compartment, and oxygen as an electron-donating substrate in the cathode compartment. Voltage curves against 100 Ω resistance are plotted. The maximum power densities obtained by the polarization were obtained as 1.894 mW/m<sup>2</sup>, 10.919 mW/m<sup>2</sup> and 8.926 mW/m<sup>2</sup> in the operations with raw, AT, and ABT biomass, respectively. The internal resistances obtained for MFCs operated with raw, AT and ABT biomass were determined as 9692 Ω, 1363 Ω and 1760 Ω, respectively. The COD removal efficiencies for the raw AT and ABT operations after the 2600 min run MFC trials were found to be 40.27, 44.44 and 52.46, respectively, while the coulombic efficiencies were determined as 1.79, 5.03 and 1.93, respectively.

**Keywords** – Waste starch, electric production, coulombic efficiency, microbial fuel cell, thermochemical pretreatment

<sup>1</sup> elif.durna@kocaeli.edu.tr

<sup>2</sup> ngenc@kocaeli.edu.tr

\* Corresponding Author

## 1. Giriş

Dünya nüfusunun hızla büyümesi, artan endüstriyel faaliyetlerine ve dolayısı ile artan atık oluşumuna neden olmaktadır. Üretim prosesleri sonrası oluşan katı, sıvı ve/veya gaz atıklarının uygun biçimde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Atık yönetiminde yakma ve araziye düzenli depolama uygulamaları diğer yöntemlere kıyasla daha yaygın kullanılmaktadır (Bozkurt vd., 2022; Elif Gulsen Akbay vd., 2022).

Atıktan yeşil enerjinin geri kazanımı için pek çok metot önerilmektedir. Bu metotlar içinde mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) tercih edilen bir seçenek olmuştur. MYH'ler biyo-elektrokimyasal reaktörler olup atık suda mevcut organik maddeyi tüketebilen mikroorganizmaların katalitik etkisi ile enerji üreterek aynı zamanda atık suyu arıtabilmektedirler. Hücre performansını etkileyen pek çok faktör mikrobiyal büyümeyi, aktiviteyi, elektron transferini, biyokimyasal reaksiyonları ve güç üretimini direkt olarak etkilemektedir. MYH sisteminde anot bölgesinde elektrot üzerinde büyüyen ekzoelektrojenik mikroorganizmalar tarafından organik maddeden proton ve elektronlar üretilmektedir. Ekzoelektrojen mikroorganizmalar biyo-elektrokatalitik olarak aktif türlerdir (Yasri vd., 2019). Üretilen elektronlar iletken dış devre yardımı ile katoda hareket eder, protonlar ise proton geçirgen membran geçerek katoda hareket eder. MYH'lerde anodik ve katodik bölmelerde meydana gelen oksidatif ve redüktif reaksiyonlar arasındaki potansiyel farklılığından dolayı güç üretilir (Kim vd., 2008; Wilberforce vd., 2022).

Konvansiyonel anaerobik atık yönetim yaklaşımları atıklardan biyogaz üretir. Ancak biyogazın yanarak elektriğe dönüşümü sırasında % 65 entropi kaybı oluşmaktadır. Ayrıca biyogaz içeriğindeki H<sub>2</sub>S, yanma sırasında SO<sub>x</sub>'leri oluşturabilir. MYH sisteminde ise organik maddenin parçalanması veya yanması sırasında salınan biyojenik CO<sub>2</sub> karbon nötral olarak düşünüldüğünden dünyadaki sera gazı seviyesini arttırmaz. MYH'ler düşük çevre sıcaklığında ve nötral pH'da işletilebildikleri gibi ucuz ve bol bulunabilen organik endüstriyel ve kentsel katı atıklar/atık sular gibi biyo-polimerik maddeleri elektrik üretimi için kullanabilirler (Hoang vd., 2022).

MYH performansı için organik substrat önemli bir değişkendir. Mikroorganizmaların aktivitesini ve elektron-proton üretimini etkiler. Artan mikrobiyal aktivite, substrat dönüşümünü artırır, dolayısı ile güç üretimi ve kolombik verim artar. Substrat yükleme hızı MYH performansında oldukça önemlidir. Substrat yükleme hızındaki artış anot elektrot yüzeyinin kaplanarak ekzoelektrojenler ile diğer ortamda mevcut mikroorganizmalar arasında rekabet oluşmasına yol açabilir. Bu durum kolombik verimi ve elektrik üretimini negatif olarak etkileyebilir. Düşük substrat yükleme hızında ise yüksek iç direnç elektrik üretiminde asıl problemdir. Bu yüzden büyük ölçekli uygulamalara geçmeden önce substrat ve mikroorganizmalar için proses koşullarının optimizasyonu önerilmektedir. Substrat konsantrasyonu artışı belirli bir seviyeye kadar güç üretimini artırırken çok yüksek konsantrasyonlar üzerinde zararlı etki gösterebilir (Hoang vd., 2022).

Biyolojik parçalanabilirliği düşük organik atıklara fiziksel, kimyasal, enzimatik veya mikrobiyal ön işlemlerin uygulanması, bu atıkların hidrolizini sağlayıp fermantasyon bakterileri için karbonu ulaşılabilir kılar. Nişasta bakımından zengin atıkların enzimatik ön arıtımından olumlu sonuçlar alınmıştır (Gupte vd., 2022). Anaerobik koşullar altında nişasta ilk önce çözünür maddelere hidroliz olur, sonra hidroliz ürünleri fermantasyon sırasında asitleştirici mikroorganizmalar tarafından basit bileşiklere dönüşür (Ye vd., 2019). Fermantasyon ve nişasta hidrolizinden üretilen organik asitler (formik asit, asetik asit, propiyonik asit ve n-bütirik asit) ekzoelektrojen bakteriler tarafından tamamen kullanılabilir. MYH'de organik asitler anot mikrobiyal topluluğu ve elektrik üretimini etkiler (Zafar vd., 2022; Zhang vd., 2022).

Nişastadan meydana gelen organik asitlerin sistem performansı üzerine üç önemli rolü vardır (Zhang vd., 2022). Bunlar;

-Öncelikle organik asitler anot mikrobiyal topluluk için karbon ve enerji kaynağıdır.

- Organik asitler, hidrofobik organik kirleticilerin katı fazdan desorpsiyonunu ve çözünürlüğünü geliştirerek parçalanabilirliklerini artırır.

-Organik asitler sistemin pH'ını etkiler, bu durum ise mikrobiyal topluluğun yapısını ve aktivitesini ciddi biçimde etkiler. Organik asitler nişastadan oluşurken aynı zamanda anot mikroorganizmaları tarafından tüketilir.

MYH'lerde yüksek katı içerikli atıkların kullanımı yüksek iç direnç, kütle transferi sınırlaması, yavaş biyolojik parçalanma kinetiği, düşük kolombik verim ve düşük enerji geri kazanımı gibi dezavantajlara sahiptir (Zafar vd., 2022).

Atık heterojenitesinin artışı atığın metabolize edilmesini güçleştirir. Bu nedenle yüksek katı içerikli atıkların homojenitesinin sağlanabilmesi için genellikle partikül boyutunu azaltma ve ön arıtım uygulamaları önerilmektedir. Fermantasyon için kullanılacak biyokütlenin ön arıtımı, atığın biyolojik dönüşümünde önemli bir adımdır. Ön arıtım ile atığın yüzey özellikleri gelişir. Böylece mikrobiyal etkileşim artar, kompleks karbonhidrat, protein ve lipitlerin hidroliz hızı gelişir ve daha iyi parçalanma sağlanır (Zafar vd., 2022).

Bu çalışmada patates cipsi üreten endüstriden katı formda oluşan ve hali hazırda geri dönüşüm proseslerinde yakıt olarak kullanılan nişasta atığının MYH sisteminde elektrik üretim potansiyeli değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

MYH'nin anot bölmesinde elektron verici olarak patates cipsi üretim prosesi sonucunda oluşan nişasta atığı kullanılmıştır. Atığın özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1

Çalışmada kullanılan patates cipsi endüstrisi nişasta atığının özellikleri

Analiz	Sonuç
Nem (% kütleli olarak)	39.04
Kül (Kuru madde) (%)	0.42
Protein (Kjeldahl) (Kuru madde) (%)	0.16 ±0.05
Asit miktarı (mL/100 gr)	2.2

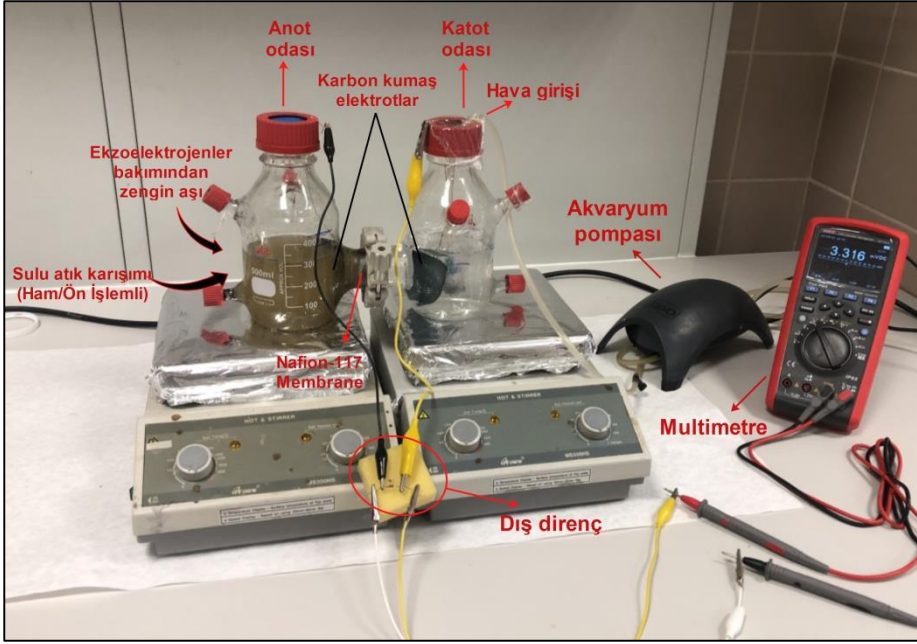
MYH sisteminde, nişasta atığı saf suya ilave edildikten sonra kaba filtreden geçirilerek sistem ekipmanlarına zarar verebilecek maddelerden arındırıldıktan sonra kullanılmıştır. Atık karışımı ham ve termokimyasal ön işlem (asidik koşullarda termal işlem (AT) ve asidik koşullarda yüksek basınçta termal işlem (ABT) gördükten sonra kullanılmıştır.

### 2.1. Atığa Uygulanan Ön İşlem

Sulu nişasta çözeltisine iki farklı ön işlem uygulanmıştır. İlk ön işlemde (AT) atık karışımının pH'ı 0,1 N HCl kullanılarak 2.5'a getirildikten sonra 180 dakika boyunca ısıtıcı üzerinde kaynatılmıştır. İkinci ön işlemde (ABT) ise pH'ı 2.5'a getirilen atık karışımı 60 dakika 2 atm basınç ve 135 °C sıcaklık şartlarına maruz bırakılmıştır. Bu ön işlem için Nüve Ot 90 Dik Tıp Laboratuvar Buharlı Sterilizatörü kullanılmıştır. Ön işlem sonrası karışımlar oda sıcaklığına getirildikten sonra ilk hacmine saf su ilavesi ile tamamlanarak, 0,1 N NaOH ile pH 7.4'e ayarlanmıştır. Ön işlem görmüş nişasta atıkları anot bölmesine substrat kaynağı olarak ilave edilmiştir.

### 2.2. MYH Sistemi

Denemeler H-tipi her bir bölme hacmi 500 mL olan cam reaktörde kesikli olarak yürütülmüştür. Ham ve ön işlem görmüş nişasta çözeltisi anot bölmesinde substrat olarak kullanılmıştır, katot bölmesinde elektron alıcı olarak ise oksijen kullanılmıştır. Anot ve katot bölmelerinde Fuel Cell Store'dan temin edilen ve kalınlığı 356 mikron olan AvCarb 1071 düz karbon kumaş kullanılmıştır. 22 cm<sup>2</sup> düz karbon kumaş elektrot materyali 0.2 mm bakır tel ile bağlanarak anot bölmesinde oluşan elektronların katot bölmesine transferi sağlanmıştır. Anot ve katot arasındaki devre 100 Ω direnç kullanılarak kapatılmıştır. Anot ve katot bölmelerini proton geçiren membran (DupontTMNafion® 117) ile ayrılmıştır. Membran 40 °C de 24 saat 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile şartlandırıldıktan sonra kullanılmıştır. Anot bölmesi her bir deney öncesi anaerobik koşulların sağlanabilmesi amacı ile azot gazı ile süpürülmüştür. Katot bölmesinde elektron alıcı olarak oksijen sağlanması suyun akvaryum pompası (Tetra Aps 400 akvaryum hava motoru) ile 200 L/sa debide havalandırılması ile gerçekleştirilmiştir. Anot bölmesine ekzoelektrojenler bakımından zenginleştirilmiş aşı kullanılmıştır. Kullanılan aşı yaklaşık üç ay süresince substrat olarak gıda endüstrisi arıtma çamurunun kullanıldığı MYH sisteminden alınmıştır. Anot bölmesinde besin ihtiyacı 1 mL NH<sub>4</sub>Cl (172.22mg/L), 1 mL MgCl<sub>2</sub> (55.55 mg/L), 0.5mL KCl (72.22 mg/L), 1 mL NaCl (64.44 mg/L), 5 mL K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (1888 mg/L), 8 mL KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (2600 mg/L) ilavesi ile karşılanmıştır. Ayrıca, katot bölmesinin tamponlama kapasitesini artırmak için 0.5mL K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (212.5 mg/L) ve 20 mL KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (5777 mg/L) ilave edilmiştir. Reaktör 3 g nişasta atığı/L ile beslenerek 430 mg/L UAKM/L biyokütle konsantrasyonu ile işletilmiştir. Deneysel sistem Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan çift odacıklı MYH düzeneği

### 2.3. Analiz

Anot bölmesinde atığın oksidasyon derecesi KOİ analizi yapılarak belirlenmiştir. KOİ analizi Standard Methods, 1989, 5220 D'ye göre kapalı reflüks metodu ile yapılmıştır. KOİ giderim verimi Denklem 2.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimliliği (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada  $C_0$  ve  $C_t$  sırası ile nişasta karışımının ilk ve t zamanı sonundaki KOİ değerini göstermektedir.

Hücreler arası potansiyel bilgisayara bağlı yazılım ile kontrol edilen bir dijital multimetre (UT181A True RMS Data logging Multimeter) ile 10 dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Gerilim, sabit bir harici direnç ( $R_{dış}$ ) üzerinden ölçülürken, akım (I) Denklem 2.2'ye göre Ohm yasasından hesaplanmıştır (Logan vd., 2006).

$$I = V/R_{dış} \quad (2.2)$$

Burada V, bir dış direnç ( $R_{dış}$ ) üzerinden ölçülen voltajı, I elektrik akımını göstermektedir. Güç (P) üretimi Denklem 2.3'e göre hesaplanmıştır ve elektrotun yüzey alanı ile normalize edilmiştir.

$$P = I \times V \quad (2.3)$$

Kolombik verimlilik (%), substrattan anota aktarılan toplam kolombların aktarılabilen maksimum kolomba oranı olarak ifade edilir. Elde edilen toplam kolomblar, akımı zaman içinde entegre ederek belirlenir, böylece bir t zamanında değerlendirilen kesikli MYH işlemi için kolombik verimlilik Denklem 3.1'e göre hesaplanır (Jia et al., 2008).

$$CE (\%) = \frac{8 \int_0^t Idt}{FV_{an}\Delta KOİ} \times 100 \quad (2.4)$$

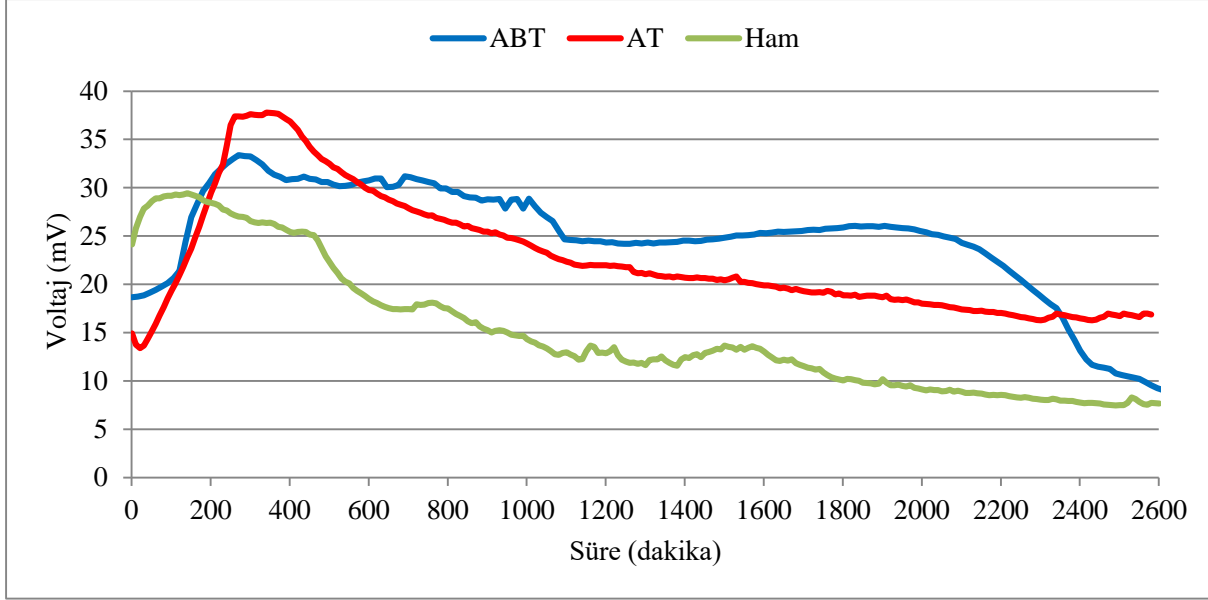
burada F, Faraday sabitidir,  $\Delta KOİ$ , t zaman içindeki KOİ'deki değişimdir ve  $V_{an}$ , anot odasının çalışma hacmidir.

Güç yoğunluğunu akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlayan bir güç eğrisi, polarizasyon eğrisinden hesaplanır. Polarizasyon eğrisi, 100000 ve 10  $\Omega$  arasındaki farklı dış dirençlere karşı okunan voltaj düşüşü ile belirlenmiştir. Voltaj/akım eğrilerinin eğilim çizgileri oluşturularak eğimlerinden iç dirençler hesaplanmıştır.



### 3. Bulgular ve Tartışma

İki bölmeli MYH sisteminde anot bölgesinde ham ve ön işlem görmüş atık oksidasyonu ile oluşan elektrotlar, katot bölgesine transfer olduktan sonra oksijen ile birleşerek suyu oluşturmaktadır. İki bölme arasındaki elektron transferi sırasında ölçülen voltaj değerleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Ön arıtmı ve ham nişasta atıkları ile işletilen MYH’lerde 100 Ω dirence karşı elde edilen voltaj grafikleri (ABT (135 °C, pH 2.15, 2 atm, 60 dk), AT (pH 2.5, 180 dk kaynatma))

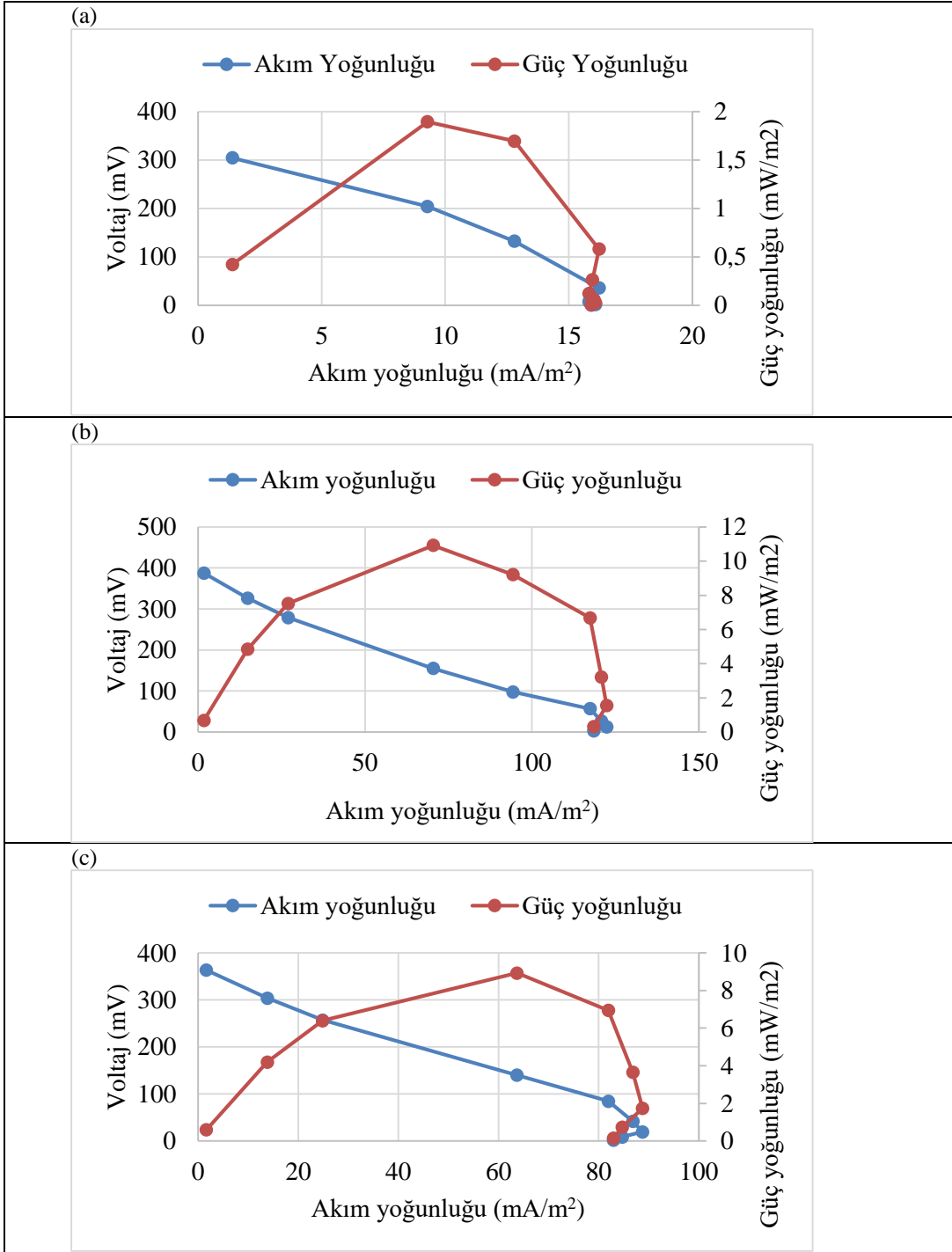
Şekil 2’de görüldüğü üzere ham atık karışımında kolay parçalanabilen organik maddelerin varlığından dolayı ilk 100. dakikada artan parçalanma hızları voltaj değerini maksimum 29 mV’a artırmıştır. Ancak daha zor parçalanabilen organiklerin ortamda kalması sonucu parçalanma hızı azalmış bunun sonucu olarak da voltaj değerlerinde azalma eğilimi gözlemlenmiştir. AT ve ABT ile beslenen MYH’lerde kolay parçalanabilen organik maddelerin oranı arttığından dolayı kısa bir adaptasyon süresinde sonra voltaj değerlerinde artış belirlenmiştir. 300. dakikada AT ve ABT ile beslenen MYH’lerde maksimum 37 ve 33 mV değerleri belirlenmiştir. Karışıma ön işlemin uygulanması voltaj değerinde belirgin bir artışa sebep olmuştur.

Gerçekleştirilen MYH işletimlerinde anot bölgesinde KOİ giderimleri ham, AT ve ABT için sırasıyla %16.84, %44.44 ve %56.80 olarak elde edilmiştir. Ön arıtım yapılmamış dirençli selülozik nişasta biyokütlesinde parçalanabilir organik maddenin azlığı nedeni ile düşük giderim gözlemlenmiştir. Ön işlemlerin varlığı KOİ gideriminde ve elektrik üretiminde belirgin artışa neden olmuştur.

Elektrik üretim potansiyeli, elektron vericisinin, elektron alıcısının, elektrot malzemesinin ve katolitin özelliklerine göre değişir (Xiao vd., 2014). MYH’ler dahil olmak üzere yakıt hücrelerinin elektriksel verimliliğini karakterize etmek için polarizasyon eğrilerinin kullanılması yaygın olarak kabul edilmiştir (Koók vd., 2021). Polarizasyon eğrileri, her deney için stabil voltaj elde edildiğinde oluşturulmuştur. Eğriler şekil 3’de gösterildiği gibi, 10 Ω ila 100000 Ω dış direnç arasında elde edilen voltaj değerleri ile oluşturulmuştur. Polarizasyon eğrisi ile elde edilen maksimum güç yoğunlukları ham, AT ve ABT ile gerçekleştirilen deneylerde sırasıyla 1.894 mW/m<sup>2</sup>, 10.919 mW/m<sup>2</sup> ve 8.926 mW/m<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Polarizasyon eğrileri, aktivasyon polarizasyonu ve kütle aktarımı ile ilişkili genel kayıplar hakkında bilgi almak için yararlıdır. Polarizasyon eğrisi sırasında çıkarılabilir gücü sınırlayan güç aşımı olgusu ortaya çıkabilir (Koók vd., 2021). Bu durum güç yoğunluğu eğrisinin (en yüksek güçten sonra) daha yüksek akım yoğunlukları beklenirken daha düşük akım yoğunluklarına geriye katlanması olarak tanımlanır. Güç aşımının arkasındaki ana neden çoğunlukla anot yüzeyindeki yetersiz biyofilm gelişimidir, ancak elektrotun düşük kapasitansı, düşük hammadde iletkenliği, optimal olmayan organik yükleme, toksik bileşikler yada polarizasyon taraması örnekleme oranının yanlış ayarlanması gibi diğer faktörler de katkıda bulunabilir (Koók vd., 2021). Çalışmada gerçekleştirilen üç polarizasyon eğrisinde yüksek akım yoğunluklarında bu durum gözlemlenmiştir. Bu güç aşımının yetersiz elektron



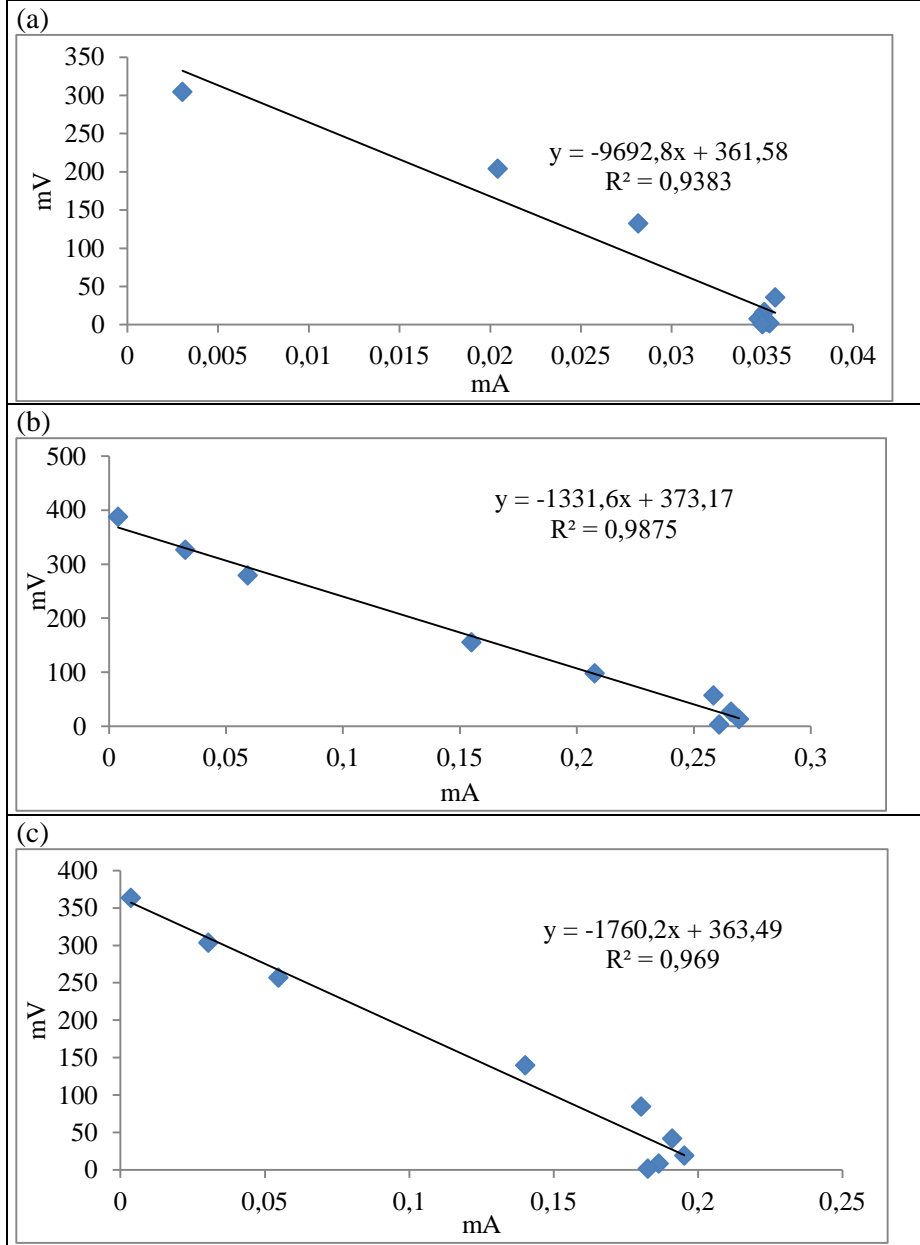
transfer mekanizmalarından kaynaklı olan anodik biyofilmin yetersiz elektroaktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yetersiz elektron transfer mekanizmaları düşük biyokütle, mikrobiyal topluluklardaki farklılıklar veya anotta farklı elektron transfer yollarının kullanılması nedeniyle oluşabilir (Zhu et al., 2012).



Şekil 3. Ham (a), AT (b) ve ABT (c) deneylerin polarizasyon eğrileri

Değişen dış dirençlerle oluşturulan ve akımın bir fonksiyonu olarak çizilen voltaj eğrilerinin eğimleri MYH'lerin iç dirençlerini temsil eder. İç dirençlerdeki değişim elektron kayıpları ile ilgilidir ve iç direncin düşük olması istenir. İç dirençteki azalma anot üzerindeki biyofilmin zenginleşmesi ve olgunlaşmasından kaynaklanan artan mikrobiyal aktivitenin bir sonucu olabilir. İç dirençteki artış ise katot üzerindeki katalizörünün azalması, proton geçirgen membrandan proton geçişi kaybı ve benzeri gibi etmenler ile MYH'nin performans düşüşünün bir sonucu olabilir (Lu et al., 2009). Aşağıdaki şekillerde MYH sistemlerinin iç direnç hesabı için oluşturulan akım/voltaj eğrileri, eğrilerin denklemleri ve regresyon katsayıları gösterilmiştir. Eğrilerin eğimleri

MYH sistemlerinin iç dirençlerini ifade etmektedir. Şekil 4'te iç eğrilerin hesaplanabilmesi için çizilen voltaj/akım grafikleri gösterilmektedir. Ham, AT ve ABT biyokütleleri ile gerçekleştirilen deneylerde iç dirençler sırasıyla 9692  $\Omega$ , 1363  $\Omega$  ve 1760  $\Omega$  olarak belirlenmiştir. Yaqoob vd. (2022) patates atık suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında maksimum 36.84 mA/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu elde ederken sistemin iç direncini 1557  $\Omega$  olarak belirlemişlerdir (Ali vd., 2022).



Şekil 4. MYH işletmelerinin voltaj/akım grafikleri ve iç dirençleri gösteren eğimleri (Ham (a), AT (b) ve ABT (c))

Uno vd. (2017) nişasta ve laktik asit ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında nişastayı ve laktik asiti kullanabilen özel mikroorganizmaları MYH sisteminde paralel ve ardışık şekilde çalışmışlardır. 100 mL hacimli tek odacıklı MYH sistemlerinde katotta Pt katalizörlü elektrot ile çalışmışlardır. İki farklı işletme modelleri ile maksimum güç yoğunluğu olarak 49.9 mW/m<sup>2</sup> ve 12.1 mW/m<sup>2</sup> elde etmişlerdir (Uno vd., 2017). Jenol vd. (2019) hidrolize ettikleri % 58 nişasta içeriğine sahip atık ve *Clostridium beijerinckii* saf kültürü ile MYH sistemi işletmişlerdir. Katotta Pt katalizörlü karbon kullandıkları çift odacıklı MYH ile maksimum 73.8 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ve %10.7 kolombik verim elde etmişlerdir (Jenol vd., 2019). Mevcut çalışma ile elde edilen güç yoğunlukları ve kolombik verimlerin literatür ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür. Görece daha düşük verimlerin elde edilmesinin, çalışmada karışık kültür ile aşılama gerçekleştirilmesi ve kullanılan anot hacmi (450

mL) ile elektrot alanlarının (22 cm<sup>2</sup>) daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek hacimler ve büyük elektrot alanları MYH çalışmalarının ticarileştirilmesi için gerekli olmakta birlikte güç kayıplarının artmasına neden olmaktadır.

### 3.1. Kolombik Verimin Değerlendirilmesi

Kolombik verim hesaplanırken Faraday sabiti olarak 96485, Van anot hacmi olarak 0.4 L alınmıştır. Her bir set için voltaj eğrilerinin altında kalan alanlar  $A \times sn$  biriminden ham, AT ve ABT işletimleri için sırasıyla 20.130, 62.212 ve 41.620 olarak hesaplanmıştır. 2600 dk sonrası ham AT ve ABT işletimleri için KOİ giderim verimleri sırasıyla 40.27, 44.44 ve 52.46 olarak bulunurken, kolombik verimler sırasıyla 1.79, 5.03 ve 1.93 olarak belirlenmiştir. Elde edilen kolombik verimlilikler organik maddeden salınan elektronların büyük bölümlerinin akım oluşumu için kullanılmadığını göstermektedir. Olası alternatif elektron kayıpları arasında metanojeniz, biyokütle oluşumu, enstrümental kayıplar ve diğer elektron alıcılarının kullanımı yer alır (Shimoyama vd., 2008). Lu vd. (2009), nişasta proses atık suyunu kullandıkları çalışmalarında kolombik verimi %8 olarak elde etmişlerdir. Düşük Kolombik verim gerçek atık su ile çalışılan MYH'lerde genel bir sorundur. Bu durumun ana nedeninin anot odasında diğer muhtemel elektron alıcılarının (sülfat ve nitrat gibi) elektronları tüketmesi olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda katottan anot odasına oksijen difüzyonunun etkisi substratın aerobik bozunmasına yol açarak kolombik verimin düşmesine neden olur (Lu vd., 2009). Hirose vd. (2021) *Escherichia coli* suşu ile gerçekleştirdikleri çalışmada MYH hücresinde nişasta atığının potansiyelini incelemişlerdir. Nişasta atığına 20 dk boyunca 121 °C ön işlem uygulamışlardır. Tek odacıklı olarak işlettikleri MYH hücresi ile % 3-3.5 aralığından kolombik verim elde etmişlerdir (Hirose vd., 2021). Mevcut çalışmada AT ön işlemi ile % 5.03 kolombik verim elde edilmiştir.

## 4. Sonuçlar

Bu çalışmada patates cips üretiminden oluşan nişasta atığının MYH sisteminde elektrik üretim potansiyeli değerlendirilmiştir. Atığa termokimyasal ön işlemlerin uygulanmasının elektrik üretimini ne yönde etkilediği ortaya konulmuştur. Elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir:

-MYH sisteminde maksimum güç yoğunlukları ham, AT ve ABT atığı için sırasıyla 1.894 mW/m<sup>2</sup>, 10.919 mW/m<sup>2</sup> ve 8.926 mW/m<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. İç dirençler ise sırasıyla 9692 Ω, 1363 Ω ve 1760 Ω olarak belirlenmiştir.

- MYH sistemlerinde yüksek elektrik üretiminin sağlanması yanı sıra atığın biyolojik iyileştirilmesi de hedeflenmektedir. Gerçekleştirilen MYH işletimlerinde anot bölgesinde KOİ giderimi ham, AT ve ABT için sırasıyla %16.84, %44.44 ve %56.80 olarak elde edilmiştir. Ön işlem uygulanması organik madde giderimini büyük oranda artırmıştır.

- Ham AT ve ABT işletimleri için KOİ giderim verimleri sırasıyla 40.27, 44.44 ve 52.46 olarak bulunurken, kolombik verimler sırasıyla 1.79, 5.03 ve 1.93 olarak belirlenmiştir. Özellikle AT ön işleminin dirençli organik maddeyi parçalayarak substratın elektron verici olarak kullanımı kolaylaştırarak kolombik verimi arttırdığı söylenebilir.

-Bu çalışma biyolojik parçalanabilirliği yüksek olan endüstriyel atıkların biyolojik iyileştirilmesinde ve atıktan enerji eldesinde MYH'lerin bir alternatif olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Parçalanabilirliği düşük olan nişasta atıklarının MYH sistemlerinde uygun ön işlemlere tabi tutularak güç üretiminde, KOİ gideriminde ve kolombik verimde artış sağlayabileceği görülmüştür.

### Yazar Katkıları

Elif Durna Pişkin: Veri toplamış ve analizini yapmıştır. Verilerin makale formatına getirilmesini sağlamıştır.

Nevim Genç: Makalenin genel prosedürünü planlamış ve tasarlamıştır. Verilerin makale formatına getirilmesini sağlamıştır.

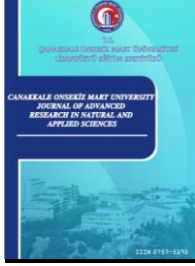
### Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

**Kaynaklar**

- Ali Yaqoob, A., Al-Zaqri, N., Suriaty Yaakop, A., & Umar, K. (2022). Potato waste as an effective source of electron generation and bioremediation of pollutant through benthic microbial fuel cell. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 53. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2022.102560>
- Bozkurt, B., Günkaya, Z., Özkan, A., Günkaya Göktuğ, & Banar, M. (2022). Endüstriyel Atık Çamurlardan Elde Edilen Vitrikiye Ürünlerle İlgili Bir Değerlendirme. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 34(1), 27–37. <https://doi.org/10.7240/IEPS.918430>
- Elif Gulsen Akbay, H., Deniz, F., Ali Mazmanci, M., Deepanraj, B., & Dizge, N. (2022). Investigation of anaerobic degradability and biogas production of the starch and industrial sewage mixtures. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 52, 102054. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2022.102054>
- Gupte, A. P., Basaglia, M., Casella, S., & Favaro, L. (2022). Rice waste streams as a promising source of biofuels: feedstocks, biotechnologies and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112673. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2022.112673>
- Hirose, N., Kazama, I., Sato, R., Tanaka, T., Aso, Y., & Ohara, H. (2021). Microbial fuel cells using  $\alpha$ -amylase-displaying *Escherichia coli* with starch as fuel. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 132(5), 519–523. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOESC.2021.07.008>
- Hoang, A. T., Nižetić, S., Ng, K. H., Papadopoulos, A. M., Le, A. T., Kumar, S., Hadiyanto, H., & Pham, V. V. (2022). Microbial fuel cells for bioelectricity production from waste as sustainable prospect of future energy sector. *Chemosphere*, 287, 132285. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132285>
- Jenol, M. A., Ibrahim, M. F., Bahrin, E. K., Kim, S. W., & Abd-Aziz, S. (2019). Direct Bioelectricity Generation from Sago Hampas by *Clostridium beijerinckii* SR1 Using Microbial Fuel Cell. *Molecules*, 24(13). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24132397>
- Jia, Y. H., Tran, H. T., Kim, D. H., Oh, S. J., Park, D. H., Zhang, R. H., & Ahn, D. H. (2008). Simultaneous organics removal and bio-electrochemical denitrification in microbial fuel cells. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 31(4), 315–321. <https://doi.org/10.1007/S00449-007-0164-6/FIGURES/8>
- Kim, I. S., Chae, K.-J., Choi, M.-J., & Verstraete, W. (2008). Microbial Fuel Cells: Recent Advances, Bacterial Communities and Application Beyond Electricity Generation. *Environ. Eng. Res*, 13(2), 51–65.
- Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2021). The influential role of external electrical load in microbial fuel cells and related improvement strategies: A review. *Bioelectrochemistry*, 140, 107749. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107749>
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40(17), 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>
- Lu, N., Zhou, S. gui, Zhuang, L., Zhang, J. tao, & Ni, J. ren. (2009). Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical Engineering Journal*, 43(3), 246–251. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2008.10.005>
- Shimoyama, T., Komukai, S., Yamazawa, A., Ueno, Y., Logan, B. E., & Watanabe, K. (2008). Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(2), 325–330. <https://doi.org/10.1007/S00253-008-1516-0/TABLES/3>
- Uno, M., Phansroy, N., Aso, Y., & Ohara, H. (2017). Starch-fueled microbial fuel cells by two-step and parallel fermentation using *Shewanella oneidensis* MR-1 and *Streptococcus bovis* 148. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 124(2), 189–194. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOESC.2017.03.016>
- Wilberforce, T., Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Olabi, A. G., & Sayed, E. T. (2022). Role of carbon-based nanomaterials in improving the performance of microbial fuel cells. *Energy*, 240, 122478. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.122478>
- Xiao, B., Han, Y., Liu, X., & Liu, J. (2014). Relationship of methane and electricity production in two-chamber microbial fuel cell using sewage sludge as substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(29), 16419–16425. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.08.024>
- Yasri, N., Roberts, E. P. L., & Gunasekaran, S. (2019). The electrochemical perspective of bioelectrocatalytic activities in microbial electrolysis and microbial fuel cells. *Energy Reports*, 5, 1116–1136. <https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2019.08.007>
- Ye, F., Xiao, L., Liang, Y., Zhou, Y., & Zhao, G. (2019). Spontaneous fermentation tunes the physicochemical properties of sweet potato starch by modifying the structure of starch molecules. *Carbohydrate Polymers*, 213, 79–88. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.02.077>

- Zafar, H., Peleato, N., & Roberts, D. (2022). A review of the role of pre-treatment on the treatment of food waste using microbial fuel cells. *Environmental Technology Reviews*, 11(1), 72–90. <https://doi.org/10.1080/21622515.2022.2058426>
- Zhang, H., Chao, B., Gao, X., Cao, X., & Li, X. (2022). Effect of starch-derived organic acids on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in an aquaculture-sediment microbial fuel cell. *Journal of Environmental Management*, 311, 114783. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114783>
- Zhu, X., Tokash, J. C., Hong, Y., & Logan, B. E. (2012). Controlling the occurrence of power overshoot by adapting microbial fuel cells to high anode potentials. *Bioelectrochemistry*, 90. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2012.10.004>



# Determination of Calliphoridae (Insecta: Diptera) Succession on Pig Carcasses in Central Anatolia, Turkey

Ferhat Altunsoy<sup>1,\*</sup>, Cenk Önsoy<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Department of Biology, Faculty of Science, Eskişehir Technical University, Eskişehir, Türkiye

## Article History

Received: 04.09.2022

Accepted: 15.12.2022

Published: 30.06.2023

## Research Article


**Abstract** – Insects function as a biological clock in determining the time elapsed after death which is also called minimum postmortem interval (PMImin). Particularly, Calliphoridae family members are the first colonizers. Although the succession behaviors of calliphorids are a potentially useful and accurate tool for determining the time of death, the accuracy of this method has been severely affected by geographical and regional differences in the succession patterns. Therefore, the present study purposes to determine the seasonal activity and succession patterns of Calliphoridae on pig carcasses in Central Anatolia of Turkey and providing the reference data for accurate PMImin determination in forensic cases. The study was conducted in Eskişehir, Sulu Karaağaç Village located in Central Anatolia, Turkey. The study was carried out by collecting samples from twelve pig carcasses left on the field for each month of the year 2011-2012. During the study, *Calliphora vicina*, *Calliphora vomitoria*, *Chrysomya albiceps*, *Lucilia illustris*, *Lucilia sericata*, *Pollenia labialis*, and *Pollenia rudis* which belonging to the Calliphoridae family, were collected. Additionally, their activity on the pig carcasses was observed. *Pollenia rudis* is firstly recorded from Turkey with this study. This study provides to determine certain PMImin in Turkey and also reference data are provided to solve crimes occurring in different seasons.

**Keywords** – Calliphoridae, forensic entomology, postmortem interval, seasonal activity, succession

## 1. Introduction

Forensic entomology is an extensive discipline that uses a combination of entomology and judiciary (Hall R. D., 2001). Investigating the insects and other arthropods on a corpse provides significant evidence to solve cases as estimating the time of death. Forensic entomology also represents medico-criminal entomology, has been used entomological information for the determination of minimum post-mortem intervals (PMImin) (Hall, 2001; Byrd & Castner, 2001).

PMImin is the detection of the time passing after death by using body temperature, livor and rigor mortis analyses, liveliness, and paleness of nails and skin (Byrd & Castner, 2001; Smith, 1986; Catts & Goff, 1992; Nelson, 2000). There is evidence that entomological data plays a crucial role in determining the PMImin from the early to advanced decay stage (Smith, 1986; Nuorteva, 1977; Goff et al., 1986; Greenberg, 1991). The entomological method reliability which is used during the determination of the PMImin, were evaluated by using comparative analyses about the autopsy report, entomological and second-degree evidence on 16 death cases (Kashyap & Pillay, 1989). According to these analyses, the entomological method is more decisive than pathological methods as livor mortis, rigor mortis, algor mortis, and decomposition, which are based on changes in 72 hours after death (Byrd & Castner, 2001).

<sup>1</sup>  tabanidae@msn.com

<sup>2</sup>  cenkonsoy@gmail.com

\*Corresponding Author

Almost 400 insect species could be found at different decomposition stages of corpses (Payne, 1965). Identification of the fly's succession in different areas, the definition of different phases of decomposition and the insect species (eggs, larval stages, pupae, and adults) on carrion, and the information about their development at different environmental conditions can provide proof for the determination of PMImin, the season of death, whether the carcass moved from crime scene to another place, trauma location on the body, sexual molestation, and effects of drugs (Smith, 1986; Greenberg, 1991; Introna, Suman, & Smialek, 1991; Haskell et al., 1997).

Many necrophagous insects can be found on the corpse but Calliphoridae (blowflies) family members are primary colonizers which provide an investigation of PMImin. Calliphoridae is very large group and members of this family can be found worldwide. They have antennae that can detect putrefaction and gases released during the decaying of the corpses (Ashworth & Wall, 1994). Calliphoridae can be used in forensic cases to determine the accurate PMImin, the cause of death, the geographical environment in which the death occurred, the season, the time of dismemberment if the body was dismembered, the location of the corpse, the presence of toxic substances or pharmaceutical drugs, cases of abuse, sexual abuse, the time of trauma on the corpse, and whether the corpse was transported (Catts & Goff, 1992; Benecke & Lessig, 2001; Campobasso & Introna, 2001). Development data of blowflies provide the most precise estimations of PMImin. Besides, succession analyses of arthropods on the carrion are the second method to estimate the PMImin. However, the succession patterns of flies on forensic cases are not typical and insect colonization is affected by several factors, including carcass size, habitat, seasonality, climate, temperature, altitude, humidity, chemicals and drugs and geographic region (Hall & Brandt, 2006; Wells & LaMotte, 2010; Mullany et al., 2014). Evaluating the effect of these factors is important for correctly assessing legal cases. In Turkey, few studies were conducted for determining the succession parameters of forensically important species especially Calliphoridae. (Özdemir & Sert, 2009); surveyed an investigation to determine Coleoptera fauna on Carcasses in Ankara province. Şabanoglu & Sert, 2010; determined the seasonal distribution of Calliphoridae in Ankara province. Seasonality of insect succession on decomposing dog carcasses in Samsun province was evaluated by (Kökdeniz & Polat, 2014). Differences in succession of Coleoptera species attracted to pig carcasses in rural and urban habitats in Eskişehir was investigated (Altunsoy, Turan, Fırat, & Sert, 2017). This study seeks to obtain data which will help to address these factors. Recently, a considerable literature has grown up around the theme of determining faunal density and succession patterns of insects on the corpses. Succession parameters of insects associated with the corpses in a particular geographic area is essential tool to determine of PMImin. However, the forensically important species vary according to geographical regions and these studies provide reference data to solve crimes. The specific aim of this study was to determine the seasonal activity and succession patterns of the Calliphoridae species during five decomposing stages of the pig carcasses, in Eskişehir province, Turkey. The present research explores *Pollenia rudis* Fabricius, 1794 (Diptera: Calliphoridae) as a forensically important fly that colonizes on the corpses in Turkey.

## 2. Materials and Methods

The study was conducted in Eskişehir, Sulu Karağaç Village (39°55'27''N 30°29'18''E, 1233 m) located in Central Anatolia, Turkey between 2011 and 2012. The study area is surrounded by a forest composed of *Quercus* spp. Linnaeus (Fagales: Fagaceae) and *Pinus* spp. Linnaeus (Pinales: Pinaceae). Four female and eight male pig carcasses were used and placed inside separate metal cages to isolate them from wild animals. Each cage placed the study area as one pig per month. They were partitioned into four groups as spring, summer, autumn, and winter to facilitate working on pig carcasses (Table 1).

Table 1

The placing dates and duration of the decomposition stages of pig carcasses in each experimental period. (\*: The pig carcasses never completed this stages)

Season	Pig Number	Date	Fresh	Bloated	Active	Postdecay	Skeletal
Spring	5	4 March	8 days	8-9 days	9-11 days	*	*
	6	2 April	5-6 days	3-4 days	15-20 days	*	*
	7	1.May	3 days	5-6 days	14-15 days	5-6 days	*
Summer	8	1 June	1-2 days	4 days	10 days	15-16 days	*
	9	3 July	1 day	4-5 days	5-6 days	6-7 days	10 days
	10	1 August	1 day	3-4 days	8 days	7-8 days	10-11 days
Autumn	11	6 September	1 day	8 days	10-11 days	8-9 days	3-4 days
	12	5 October	1-2 days	8-9 days	13-14 days	3-4 days	*
Winter	1	4 November	1-4 days	18-20 days	4-6 days	*	*
	2	4 December	5-7 days	20-23 days	*	*	*
	3	3 January	8-9 days	22-24 days	*	*	*
	4	5 February	25-26 days	4-5 days	*	*	*

The pigs were supplied from Başkent University Generation and Research Center and Çukurova University Medical Science Experimental Research and Application Center. Ethical approval for the study was provided by Anadolu University Experimental Animals Local Ethics Committee (Date and no. 2012/01). Pigs were sacrificed by intravenous injection of 300 mg pentobarbital sodium under veterinary control. During the study, a total of twelve pigs were sacrificed as one pig per month.

A "Forensic Entomology Daily Data Sheet" (F.E.D.D.S.) was prepared for the environmental variables such as relative humidity, ambient temperature, and climatic conditions, Calliphoridae species and their density, physical changes, and decaying stages of the carcasses were recorded during each sampling on the F.E.D.D.S. Pig carcasses were assessed three times daily; in the morning, afternoon, and sunset. Due to the fly activity was more enhanced, specimens were collected in the morning. Min and Max temperature parameters were recorded during the study (Table 2). Besides, corresponding photographs were taken. Adult specimens were collected with a sweep net and the forceps were used for larvae and pupae. Adult specimens were killed with ethyl acetate jars and preserved in 70% ethanol. Calliphoridae specimens were identified using identification keys as described (Greenberg & Kunich, 2002; Szpila, 2010; Whitworth, 2006; Rognes, 1987). All specimens were preserved in the Zoological Museum of Technical University.



Table 2

Monthly moisture, min and max temperature, and monthly average temperature parameters.

Months	Monthly Moisture Average (%)	Monthly Max.Air Temp. Average (°C)	Monthly Min.Air Temp. Average (°C)	Average Temp. (°C)
March	73	8,7	-2,7	5,4
April	58,6	20,5	5	10,7
May	68,8	21,7	9	15,5
June	52,2	29,3	12,3	19,2
July	50,1	32,3	16,1	21,9
August	50	29,5	12,9	21,8
September	53	28,3	10	17,8
October	67,2	22,4	7,7	12,4
November	70,5	9,2	-4,4	7
December	80,6	6,6	-1,9	2,3
January	91,1	0	-6,1	0,1
February	88,6	-0,9	-7,8	1,8

### 3. Results and Discussion

Five stages of decomposition were identified during present research: fresh, bloated, decay, postdecay, and skeletal according to the description of decomposition stages as provided by Goff, 1993. (Figure 1) and totally seven species belong to the Calliphoridae family were identified: *Calliphora vicina*, Robineau-Desvoidy, 1830 (Diptera: Calliphoridae), *Calliphora vomitoria* Linnaeus, 1758 (Diptera: Calliphoridae), *Chrysomya albiceps* Wiedemann, 1819 (Diptera: Calliphoridae), *Lucilia illustris* Meigen, 1826 (Diptera: Calliphoridae), *Lucilia sericata* Meigen, 1826 (Diptera: Calliphoridae), *Pollenia labialis* Robineau-Desvoidy, 1863 (Diptera: Calliphoridae), and *Pollenia rudis* Fabricius, 1794 (Diptera: Calliphoridae) and seasonal succession of these species were briefly discussed.



Figure 1. Decomposition stages of pig carcasses. a) fresh stage b) bloated stage c) active stage d) postdecay stage e) skeletal stage

There were seven species of Calliphoridae collected from the carcasses. Adults in the families Calliphoridae were the primary colonizers of the carcasses, arriving shortly after exposure of the carcasses and colonised in 2-3 minutes. Min and Max temperature parameters when the species seen first and last time, were recorded (Table 3). It was determined that the breeding activity of Calliphoridae decreases and time for laying increases on carcasses in a day when the temperature was lower than 20°C. In addition, hatching delays more than normal. The breeding behavior of the Calliphoridae species affected by cloudiness and rain. If the weather was rainy, Calliphoridae species do not lay on carcasses but their activity proceeded around the carcass.

The presenting of evidence from carcasses which examined four different periods. The autumn study was conducted from Sep. 6th to Dec. 4th (Table 1). Seven species were collected from carcasses in this period; *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. illustris*, *L. sericata*, *P. labialis*, and *P. rudis*. The winter study was completed from Dec. 4th to Mar. 4th (Table 1). Only *C. vicina* was collected from the carcasses. The spring study was conducted from March. 4th to June 1st (Table 1). Six species were collected; *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. illustris*, *L. sericata*, and *P. rudis*. The summer study was conducted from June 1st to Sep. 6th (Table 1). Five species were collected; *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. illustris*, and *L. sericata*. *C. vicina* was the most common species on the carcasses at Eskişehir during the year. *C. vicina* showed major activity until 13 January and its activity was not observed from 13 January to 10 March. Interestingly, *C. vicina* has observed the rest of the months on the carcasses, and oviposition density is weaker than *C. vomitoria* and *L. sericata* (Figure 2 and Figure 3).

The activity of *L. sericata* was observed from Apr. 5th to Oct. 17th on the carcasses. This species was the most common in April than other species and maintain density until 18 May. The activity of *L. sericata* decreases during the high density of laying. When the larval activity of *Chr. albiceps* (known as predators of *L. sericata*)

increases on the carcasses, the adult activity of *L. sericata* decreases (from last week of May to June) (Figure 2 and Figure 3).

Species	November				December				January				February				March				April				May				June				July				August				September				October							
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4				
<i>Calliphora vicina</i>	█	█			█	█	█	█	█	█											█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█					█	█	█	█								
<i>Calliphra vomitoria</i>	█	█	█																		█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█					█	█	█	█	█	█	█	█				
<i>Chyrisomya albiceps</i>																									█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█				
<i>Lucilia illustris</i>																									█								█	█	█	█	█	█	█	█												
<i>Lulilia sericata</i>																					█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█					█	█	█	█								
<i>Pollenia labialis</i>																																																				
<i>Pollenia rudis</i>																	█	█	█	█																																

Figure 2. Insect succession patterns on the pig carcasses from November to October. (White color indicates absence of species and each color represents different species)

*Chr. albiceps* was the most common species during the summer period. The activity of *Chr. albiceps* began in May and the activity increased on carcasses when the average temperature was 29.5°C in June. Effect of relative humidity reduced the time of the maturation of larvae for almost two days. Because of this, the activity of the *L. sericata* larvae decreased and none of the pupae were observed on the carcass or around the carcass (Figure 2 and Figure 3). Although *P. rudis* was the most common species in autumn, *Chr. albiceps* was still on the carcass during autumn.

The activity of the *C. vomitoria* was observed every study period except winter. Besides, the activity is minimized in the summer because this species prefers cool weather and cannot see on the carcass in fully sunny days. So, the activity of this species was observed until last week of June, and rarely in July and August, on days that are not completely sunny (Figure 2 and Figure 3).

*L. illustris* was observed on the carcasses in May and the activity of the *L. illustris* from May to September was lower than other species. Also, *P. rudis* and *P. labialis* was observed on the pig carcasses at the same time and these species have not been reported in the previous studies. The activity of the *P. rudis* has been observed in every examination period except the winter (Figure 2 and Figure 3).

Pig	Species	November	December	January	February	March	April	May	June	July	August	September	October
1	<i>C. vicina</i>	■	■										
	<i>C. vomitoria</i>	■	■										
2	<i>C. vicina</i>		■	■	■								
	<i>C. vicina</i>			■	■								
4	None												
5	<i>C. vicina</i>					■	■						
	<i>P. rudis</i>						■						
6	<i>C. vicina</i>						■	■	■				
	<i>C. vomitoria</i>						■	■	■				
	<i>L. sericata</i>						■	■	■				
	<i>P. labialis</i>						■	■	■				
7	<i>P. rudis</i>						■	■	■				
	<i>C. vicina</i>							■	■	■			
	<i>C. vomitoria</i>							■	■	■			
	<i>Chr. albiceps</i>							■	■	■			
8	<i>L. illustris</i>							■	■	■			
	<i>L. sericata</i>							■	■	■			
	<i>C. vicina</i>								■	■	■		
	<i>C. vomitoria</i>								■	■	■		
9	<i>Chr. albiceps</i>									■	■	■	
	<i>L. illustris</i>									■	■	■	
	<i>L. sericata</i>									■	■	■	
	<i>C. vicina</i>										■	■	
10	<i>C. vomitoria</i>										■	■	
	<i>Chr. albiceps</i>										■	■	
	<i>L. illustris</i>										■	■	
	<i>L. sericata</i>										■	■	
11	<i>C. vicina</i>											■	■
	<i>C. vomitoria</i>											■	■
	<i>Chr. albiceps</i>											■	■
	<i>L. illustris</i>											■	■
12	<i>L. sericata</i>												■
	<i>P. labialis</i>												■
	<i>P. rudis</i>												■
	<i>C. vicina</i>												■

Figure 3. Monthly distribution of the species on each carrion during the study period. (White color indicates absence of species and each color represents different species)

It was determined that the presence of the *Vespula germanica* Fabricius, 1793 (Hymenoptera: Vespidae) activity around the carcasses prevents the laying of Calliphoridae during the egg-laying period, from May to August. The population of the Calliphoridae decreased about 30% attacking and killing by *V. germanica*. Also, there was significant predation by the Staphylinidae and Histeridae species feeding on the larvae of the Calliphoridae, especially summer period. Together these results provide important insights for evaluating entomological data, found on the corpses to determine the PMImin.

The present study was designed to determine the succession patterns of Calliphoridae on pig carcasses in Central Anatolia. Because of a certain PMImin estimation process is the most fundamental criteria in forensic entomology, a precise analyzes and assessment of entomological data should be done carefully and intensively. For this purpose; seven Calliphoridae species, *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. illustris*, *L. sericata*, *P. labialis*, and *P. rudis* which are evidence for PMImin estimation in criminal cases, were identified in the present study. All of these seven species were observed together in the autumn period of the study which was placed in September and October. It was determined that adults and larvae of *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. sericata*, and *L. illustris* can be used for solving any case from spring to autumn. Another forensically important species was *L. Sericata*, which was seen for the first time in March, and keep its existence until

December in this study. It is also reliable to use this species in possible death cases that occur in spring, summer, and autumn. Besides, the seasonal activity and succession of *P. rudis* on carcasses were observed for the first time in Turkey. Although (Šulákova & Barták, 2013), stated that *Pollenia* Robineau-Desvoidy, 1830 is not included in forensically important blowflies, they found the *P. rudis* on the pig carcasses in their study. In the present study, *P. rudis* provides useful evidence to estimate PMI in during spring, summer, and autumn while (Taleb, Tail, & Açıkgöz, 2021) found particularly in Spring and also stated *Pollenia* species should be consisted of in carrion entomofauna. Tabor (2004) determined the *P. rudis* existed on the corpse only bloated stage, other carrion studies confirmed that *Pollenia* is attracted to the dead bodies (Prado E Castro et al., 2012); Benbow et al., 2013).

Literature shows that the tendency to the carrion and distribution of species is different under dissimilar conditions. In our study, the most attracted species to the carrion during autumn were *C. vicina*, *C. vomitoria*, *Chr. albiceps*, *L. illustris*, *L. sericata*, *P. labialis*, and *P. rudis* whereas *Chr. albiceps* and *Hydrotaea ignava* Harris, 1780 (Diptera: Muscidae) were the most in Portugal (Prado E Castro et al., 2012). However, similarly, winter periods represented with *C. vicina* and *C. vomitoria*.

Şabanoğlu & Sert (2010) reported that *C. vomitoria*, *C. vicina*, *L. sericata*, and *Chr. albiceps* in Central Anatolia and explained the succession and the seasonality of these four species. Based on their reports, *L. sericata* was the most common species during the study period while in our study *C. vicina* has the longest duration in Eskişehir. On the other hand, *C. vomitoria* was observed as cool weather species in both studies. *C. vicina* was seen in the subtropical zone in winter, temperate zone in autumn and spring as reported by Greenberg & Povolny (1971). For the present study, *C. vicina* showed major activity until 13 January and its activity was not observed from 13 January to 10 March. *Chr. albiceps* was the most abundant species during summer in Eskişehir. The activity of *Chr. albiceps* began in May and increased when the average temperature was 29.5°C in June. Similarly, Şabanoğlu & Sert (2010) stated that *Chr. albiceps* is the most frequently seen species during summer on the carcasses. Another study surveyed in Brasil, *Chr. albiceps* was determined as the most abundant species for all experimental periods (Carvalho & Linhares, 2001).

#### 4. Conclusion

The most obvious finding from this study is that adult Calliphoridae were the first colonizers on the carcasses. However, the duration time of each decomposition stage depended on the area's particular environmental conditions and also the effect on the activity of the insects associated with the bodies. These findings have significant implications for the understanding of how ecological conditions effect on the forensically important species, especially Calliphoridae, at different zones and different microclimates. The insights gained from this study may be of assistance bio-model for investigations on human cases in this area of Eskişehir, Turkey. Further studies are needed to determine the geographic spreads and succession of different microclimates of forensically important Calliphoridae species in different regions of Turkey.

#### Author Contributions

Ferhat Altunsoy: Designed the study; identified the insect samples and designed the manuscript.

Cenk Önsoy: Conducted the field studies; collected the insect samples and designed the manuscript.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

#### References

- Altunsoy, F., Turan, Y., Firat, S., & Sert, O. (2017). Differences in succession of Coleoptera species attracted to pig carcasses in rural and urban habitats in Eskişehir Province, Turkey. *Türk. Entomol., Derg.*, 41(2), 177-195.
- Ashworth, J. R., & Wall, R. (1994). Responses of the sheep blowflies *Lucilia sericata* and *L. Cuprina* to odour and the development of semiochemical baits. *Med. Vet. Entomology*(8), 303-309.

- Benbow, M. E., Lewis, A. J., Tomberlin, J. K., & Pechal, J. (2013). Seasonal necrophagous insect community assembly during vertebrate carrion decomposition. *Journal of Medical Entomology*, 50(2), 440–450. doi:10.1603/me12194
- Benecke, M., & Lessig, R. (2001). Child neglect and forensic entomology. *Forensic Science International*(120), 155-159.
- Byrd, J. H., & Castner, J. L. (2001). Insects of Forensic Importance. In J. H. Byrd, & J. L. Castner, *The Utility of Arthropods in Legal Investigations* (pp. 43-79). Boca Raton: CRC Press.
- Campobasso, C. P., & Introna, F. (2001). The forensic entomologist in the context of the forensic pathologist's role. *Forensic Science International*(120), 132-139.
- Carvalho, L. L., & Linhares, X. L. (2001). Seasonality of insect succession and pig carcass decomposition in a natural forest area in southeastern Brazil. *Journal of Forensic Science*(46), 604–608. doi:10.1520/JFS15011J
- Catts, E. P., & Goff, M. L. (1992). Forensic entomology in criminal investigations. *Annual Review of Entomology*, 253-72. doi:10.1146/annurev.en.37.010192.001345
- Goff, M. L. (1993). Estimation of postmortem interval using arthropods development and successional patterns. *Forensic Science Review*(5), 81-94.
- Goff, M. L., Early, M., Odom, C. B., & Tulis, K. (1986). A preliminary checklist of arthropods associated with exposed carrion in the Hawaiian Islands, Proceed. *Hawaiian Entomological Society*(26), 53-57.
- Greenberg, B., & Povolny, D. (1971). Bionomics of Flies. In B. Greenberg, *Flies and Disease* (pp. 56-84). Princeton University Press.
- Greenberg, B. (1991). Flies as forensic indicators. *Journal of Medical Entomology*, 28(5), 565-77. doi:10.1093/jmedent/28.5.565
- Greenberg, B., & Kunich, J. C. (2002). *Entomology and the Law: Flies as Forensic Indicators*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Hall, M., & Brandt, A. (2006). Forensic entomology. *Science in School*(2), 49-53.
- Hall, R. D. (2001). Introduction: Perceptions and Status of Forensic Entomology. In J. H. Byrd, & J. L. Castner, *The Utility of Arthropods in Legal Investigations* (pp. 1-15). Boca Raton: CRC Press.
- Haskell, N. H., Hall, R. D., Cervenka, V. J., & Clark, M. A. (1997). On the body: Insect's Life Stage Presence and Their Postmortem Artifacts. In M. H. Sorg, & W. D. Haglund, *Forensic Taphonomy: The Postmortem Fate of Human Remains* (pp. 415-448). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Introna, F., Suman, T. W., & Smialek, J. E. (1991). Sarcosaprophagous fly activity in Maryland (USA). *Journal of Forensic Sciences*, 36(1), 238-43.
- Kashyap, V. K., & Pillay, V. V. (1989). Efficacy of entomological method in estimation of postmortem interval: A comparative analysis. *Forensic Science International*, 40(3), 245-50. doi:10.1016/0379-0738(89)90182-5
- Kökdenir, M., & Polat, E. (2014). Insect succession on dog (*Canis lupus familiaris* L.) Carcasses in Samsun province, Turkey. *Munis Entomology Zoology Journal*, 9(2), 858- 869.
- Mullany, C., Keller, P. A., Nugraha, A. S., & Wallman, J. F. (2014). Effects of methamphetamine and its primary human metabolite, phedroxymethamphetamine, on the development of the Australian blowfly *Calliphora stygia*. *Forensic Science International*(241), 102-11. doi:10.1016/j.forsciint.2014.05.003
- Nelson, E. L. (2000). Estimation of short-term postmortem interval utilizing core body temperature: a new algorithm. *Forensic Science International*, 13(109), 31-8. doi:10.1016/s0379-0738(99)00216-9
- Nuorteva, P. (1977). Sarcosaprophagous Insects as Forensic Indicators. In C. G. Tedeschi, L. G. Tedeschi, & W. G. Eckert, *Forensic Medicine: a Study in Trauma and Environmental Hazards, Vol2* (pp. 1072-1095). Philadelphia: Saunders.
- Özdemir, S., & Sert, O. (2009). Determination of Coleoptera fauna on Carcasses in Ankara province, Turkey. *Forensic Science International*(183), 24-32.
- Payne, J. A. (1965). A summer carrion study of the baby pig *Sus scrofa* Linnaeus. *Ecology*, 46(5), 592-602. doi:10.2307/1934999
- Prado E Castro, C., Serrano, C., Dasilva, P. M., & Garcia, M. D. (2012). Carrion flies of forensic interest: a study of seasonal community composition and succession in Lisbon, Portugal. *Medical and Veterinary Entomology*, 26(4), 417-31. doi:10.1111/j.1365-2915.2012.01031.x
- Rognes, K. (1987). The taxonomy of the *Pollenia rudis* species-group in the Holarctic region (Diptera: Calliphoridae). *Systematic Entomology*, (12), 475-502. doi:10.1111/j.1365-3113.1987.tb00219.x

- Smith, K. V. (1986). *A Manual of Forensic Entomology*. London: Trustees of the British Museum (Natural History).
- Šuláková, H., & Barták, M. (2013). Forensically important Calliphoridae (Diptera) associated with animal and human decomposition in the Czech Republic: preliminary results. *Acta Musei Silesiae, Scientiae Naturales*, 62(3), 255-266. doi:10.2478/czma-2013-0024
- Szpila, K. (2010). Key for the identification of third instars of European blowflies (Diptera: Calliphoridae) of Forensic Importance. In J. Amendt, C. P. Campobasso, M. L. Goff, & M. Grassberger, *Current Concepts in Forensic Entomology* (pp. 43-56). Dordrecht-London-New York: Springer.
- Şabanoğlu, B., & Sert, O. (2010). Determination of Calliphoridae (Diptera) fauna and seasonal distribution on carrion in Ankara Province. *Journal of Forensic Sciences*, 55(4), 1003-7. doi:10.1111/j.1556-4029.2010.01366.x
- Tabor, K. L. (2004). *Succession and Development Studies on Carrion Insects of Forensic Importance, Ph. D. thesis*. Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Taleb, M., Tail, G., & Açıkgöz, H. N. (2021). Molecular identification of the potentially forensically relevant cluster flies *Pollenia rudis* (Fabricius) and *Pollenia vagabunda* (Meigen) (Diptera: Polleniidae) — non-recorded species in Algeria. *Forensic Sciences Research*, 1-13. doi:10.1080/20961790.2020.1857937
- Wells, J. D., & LaMotte, L. R. (2010). Estimating the Postmortem Interval. In J. H. Byrd, & J. L. Castner, *Forensic Entomology: The Utility of Arthropods in Legal Investigations, second edition* (pp. 367-388). Boca Raton: CRC Press.
- Whitworth, T. (2006). Keys to the genera and species of blow flies (Diptera: Calliphoridae) of America north of Mexico. *Proceedings of the Entomological Society of Washington*(108), 689-725. doi:10.11646/zootaxa.2663.1.1





## Mathematical Analyses of the Upper and Lower Possibilistic Mean – Variance Models and Their Extensions to Multiple Scenarios

Furkan Göktaş<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Business Administration, Faculty of Management, Karabuk University, Karabuk, Türkiye

### Article History

Received: 08.12.2022

Accepted: 07.02.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article


**Abstract** – Possibility theory is the one of the most important and widely used uncertainty theories because it is closely related to the imprecise probability and expert knowledge. The possibilistic mean - variance (MV) model is the counterpart of the Markowitz's MV model in the possibility theory. There are variants of the possibilistic MV model, which are called as the upper and lower possibilistic MV models. However, to the best of our knowledge, analytical solutions and exact efficient frontiers of these variants are not presented in the literature when the possibility distributions are given with trapezoidal fuzzy numbers. In this study, under this assumption, we make mathematical analyses of the upper and lower possibilistic MV models and derive their analytical solutions and exact efficient frontiers. Based on the max-min optimization framework, we also propose their extensions where there are multiple upper (lower) possibilistic mean scenarios. We show that the proposed extensions have the ease of use as the upper and lower possibilistic MV models. We also illustrate and compare the upper and lower possibilistic mean - variance models and their proposed extensions with an explanatory example. As we expect, we see that these extensions can be effectively used in portfolio selection by conservative investors.

**Keywords** – Max-min optimization, portfolio selection, possibility theory, scenario analysis, trapezoidal fuzzy numbers.

### 1. Introduction

The studies in which the possibility theory are used for the first time in portfolio selection are Tanaka & Guo (1999) and Tanaka, Guo & Türksen (2000). In these studies, the exponential possibility distributions are used for asset returns. The possibilistic counterpart of the Markowitz's MV model is proposed in Carlsson, Fuller & Majlender (2002) where the possibility distributions are given with trapezoidal fuzzy numbers. The Sequential Minimal Optimization (SMO) algorithm is given in Zhang, Zhang & Xiao (2009) for its solution. When the possibility distributions are given with triangular fuzzy numbers, it is shown in Taş, Kahraman & Güran (2016) that the possibilistic MV model reduces to a linear optimization problem. When the possibility distributions are given with triangular fuzzy numbers, mathematical analysis of the possibilistic MV model is studied in Göktaş & Duran (2020).

The variants of the possibilistic MV model, which are called as the upper and lower possibilistic MV models are proposed in Zhang, Wang, Chen & Nie (2007). When the possibility distributions are given with trapezoidal fuzzy numbers and asset weights are bounded, these variants are studied in Zhang (2007). There are also lots of studies about the possibilistic portfolio selection as reviewed in Zhang, Li & Guo (2018) and Fuller & Harnati (2018). On the other hand, the analytical solutions and exact efficient frontiers of these variants are not presented in the literature. Thus, in this study, we make mathematical analyses of these variants. In this regard, we derive their analytical solutions and exact efficient frontiers when the possibility distributions are given with trapezoidal fuzzy numbers. We also propose their extensions to multiple upper (lower) possibilistic mean scenarios by using the max-min optimization framework. Furthermore, we show that the max-min

<sup>1</sup>  furkangoktas@karabuk.edu.tr

\* Corresponding Author



optimization problems in the proposed extensions reduce to the linear optimization problems as in the upper and lower possibilistic MV models. That is, the proposed extensions can be solved with the known algorithms in the literature.

The rest of paper is organized as follows. In Section 2.1, we make mathematical analyses of the upper and lower possibilistic MV models when the possibility distributions are given with trapezoidal fuzzy numbers. In Section 2.2, under the same assumption, we propose their extensions where there are multiple upper (lower) possibilistic mean scenarios. In Section 3, we illustrate and compare the upper and lower possibilistic MV models and their proposed extensions with an explanatory example. Then, we conclude the paper with Section 4.

## 2. Methods

### 2.1. The Upper and Lower Possibilistic Mean – Variance Models

The upper (lower) possibilistic MV model does not capture the negative dependence (Corazzo & Nardelli, 2019). Thus, in this study, we assume that short positioning is not allowed in the portfolio selection problem as the risk-free asset. Then, feasible set (S) in the portfolio selection problem is given as below where  $w$  is the weight vector of assets and the weight of the  $i^{th}$  asset is equal to  $w_i$  and  $n$  is the number of the assets.

$$S = \left\{ w : \sum_{i=1}^n w_i = 1 \text{ and } w_i \geq 0, \forall i \right\} \tag{2.1}$$

The membership function of trapezoidal fuzzy number  $(a,b,\alpha,\beta)$  is given as below. See Klir & Yuan (1995), Zimmermann (2001) and Kosinski (2006) for detailed information about the fuzzy numbers and the possibility theory.

$$A(t) = \begin{cases} 1 - \frac{a-t}{\alpha}, & a - \alpha \leq t \leq a \\ 1, & a \leq t \leq b \\ 1 - \frac{t-b}{\beta}, & b \leq t \leq b + \beta \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \tag{2.2}$$

Graphical representation of (2.2) is given in Figure 1.

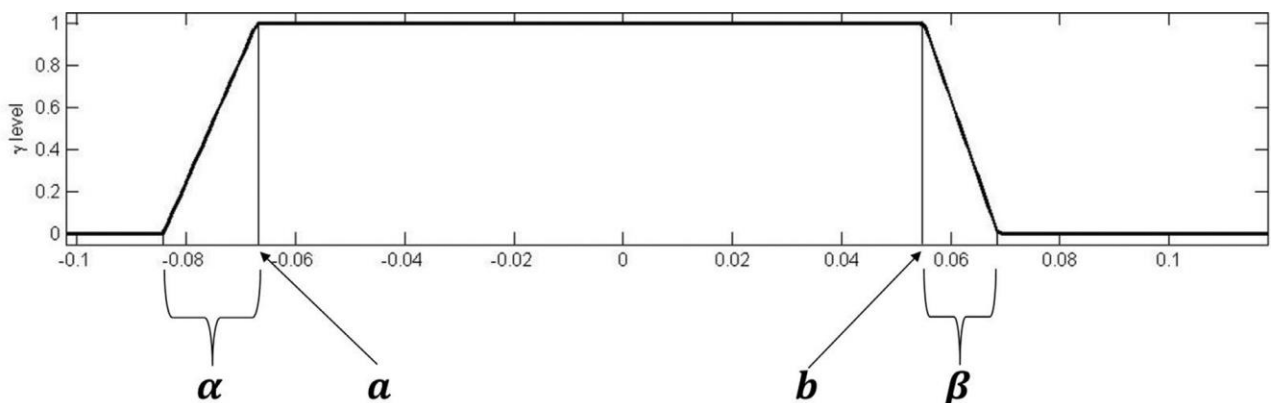


Figure 1. The membership function of trapezoidal fuzzy number (Corazzo & Nardelli, 2019).

Upper and lower possibilistic means are calculated as below for  $(a,b,\alpha,\beta)$  respectively (Zhang, 2007). Here,  $b + (1 - \gamma)\beta$  is the upper bound of  $\gamma$  cut whereas  $a - (1 - \gamma)\alpha$  is the lower bound of the  $\gamma$  cut.

$$\begin{aligned}
 M^*(A) &= 2 \int_0^1 (b + (1 - \gamma)\beta) \gamma d\gamma = b + \frac{\beta}{3} \\
 M_*(A) &= 2 \int_0^1 (a - (1 - \gamma)\alpha) \gamma d\gamma = a - \frac{\alpha}{3}
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Upper and lower possibilistic variances are calculated as below for  $(a,b,\alpha,\beta)$  respectively (Zhang, 2007).

$$\begin{aligned}
 Var^*(A) &= 2 \int_0^1 [M^*(A) - (b + (1 - \gamma)\beta)]^2 \gamma d\gamma = \frac{\beta^2}{18} \\
 Var_*(A) &= 2 \int_0^1 [M_*(A) - (a - (1 - \gamma)\alpha)]^2 \gamma d\gamma = \frac{\alpha^2}{18}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

Upper (lower) possibilistic mean of portfolio is the weighted average of upper (lower) possibilistic means of the assets. This information is also valid for upper (lower) possibilistic standard deviation. That is, upper (lower) possibilistic correlation between any two asset is equal to 1 (Zhang, 2007; Corazzo & Nardelli, 2019). Based on this information, the upper possibilistic MV model can be given with the following bi-objective linear maximization problem where  $(a_i, b_i, \alpha_i, \beta_i)$  is the possibility distribution of  $i^{th}$  asset's return ( $r_i$ ) for all  $i$ . Here, the first (second) objective is to maximize (minimize) upper possibilistic mean (standard deviation) of portfolio.

$$\max_{w \in S} \left\{ \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} \right), \\ & - \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \right\}
 \tag{2.5a}$$

The lower possibilistic MV model can be given with the following bi-objective linear maximization problem where the first (second) objective is to maximize (minimize) the lower possibilistic mean (standard deviation) of portfolio.

$$\max_{w \in S} \left\{ \begin{aligned} & \sum_{i=1}^n w_i \left( a_i - \frac{\alpha_i}{3} \right), \\ & - \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\alpha_i}{3\sqrt{2}} \right) \end{aligned} \right\}
 \tag{2.5b}$$

Based on the weighted sum method, the efficient frontier of (2.5a) is equal to the efficient frontier of the following linear maximization problem where the weight ( $c$ ) of the first objective varies on  $[0,1]$ . The optimal solution of (2.6a) is defined as the upper possibilistic efficient portfolio (UEP) for given  $c$  in  $(0,1)$ . If the

optimal solution of (2.6a) for  $c \in \{0,1\}$  is also a Pareto optimal solution of (2.5a), then it is also called as the upper possibilistic efficient portfolio.

$$\begin{aligned} & \max c \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} \right) + (1-c) \left( - \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) \right) \\ & s.t. \sum_{i=1}^n w_i = 1 \\ & w_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \tag{2.6a}$$

Based on the weighted sum method, the efficient frontier of (2.5b) is equal to the efficient frontier of the following linear maximization problem where the weight ( $c$ ) of the first objective varies on  $[0,1]$ . The optimal solution of (2.6b) is defined as the lower possibilistic efficient portfolio (LEP) for given  $c$  in  $(0,1)$ . If the optimal solution of (2.6b) for  $c \in \{0,1\}$  is also a Pareto optimal solution of (2.5b), then it is also called as the lower possibilistic efficient portfolio.

$$\begin{aligned} & \max c \sum_{i=1}^n w_i \left( a_i - \frac{\alpha_i}{3} \right) + (1-c) \left( - \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\alpha_i}{3\sqrt{2}} \right) \right) \\ & s.t. \sum_{i=1}^n w_i = 1 \\ & w_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \tag{2.6b}$$

**Remark:** When  $c=1$  in (2.6a), the portfolio (MaxUPM) that maximizes upper possibilistic mean is found. When  $c=0$  in (2.6a), the portfolio (MinUPS) that minimizes upper possibilistic standard deviation is found. When  $c=1$  in (2.6b), the portfolio (MaxLPM) that maximizes lower possibilistic mean is found. When  $c=0$  in (2.6b), the portfolio (MinLPS) that minimizes lower possibilistic standard deviation is found.

Based on the Fundamental Theorem of Linear Programming, we have the following cases. Similar results are also valid for the lower possibilistic efficient portfolio.

- i. The upper possibilistic efficient portfolio consists of only one asset, which is a Pareto optimal solution of (2.5a) and the unique solution of (2.6a). We call this asset as a non-dominated asset.
- ii. The upper possibilistic efficient portfolio consists of any convex combination of two or more assets, which are Pareto optimal solutions of (2.5a) and alternative optimal solutions of (2.6a).

For given upper possibilistic standard deviation  $e$ , the upper possibilistic efficient portfolio is found with the following linear maximization problem.

$$\begin{aligned} & \max \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} \right) \\ & s.t. \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) = e \\ & \sum_{i=1}^n w_i = 1 \\ & w_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \tag{2.7}$$

Based on the Simplex algorithm, we have the following results. Similar results are also valid for the lower possibilistic efficient portfolio.

- i. If the optimal solution of (2.7) is a degenerate solution, the upper possibilistic efficient portfolio consists of only one asset, which is a Pareto optimal solution of (2.5a).
- ii. If the optimal solution of (2.7) is a nondegenerate solution and there are not alternative optimal solutions, the upper possibilistic efficient portfolio is equal to any convex combination of two assets, which are Pareto optimal solutions of (2.5a).
- iii. If there are alternative optimal solutions of (2.7), the upper possibilistic efficient portfolio is equal to any convex combination of three or more assets, which are Pareto optimal solutions of (2.5a).
- iv. The upper possibilistic efficient frontier is exactly constructed by connecting the non-dominated assets with line segments since upper possibilistic mean and standard deviation are the linear functions of  $w$ .

Upper possibilistic performance can be defined as upper possibilistic mean over upper possibilistic standard deviation. Then, the portfolio (MaxUP) that maximizes it found as below under the assumption that at least one asset’s upper possibilistic performance is positive. By definition, MaxUP is an upper possibilistic efficient portfolio.

$$\max \left( \begin{array}{l} UP(w) := \frac{\sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} \right)}{\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right)} \end{array} \right) \tag{2.8}$$

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1$$

$$w_i \geq 0, \forall i$$

(2.8) is a linear fractional problem and its optimal solution(s) are either a corner point or an edge of the feasible set (Biswas, Verma & Ojha, 2017). That is, we have the following cases. Similar results are also valid for the portfolio (MaxLP) that maximizes the lower possibilistic performance.

- i. MaxUP consists of only one asset, which uniquely maximizes upper possibilistic performance.
- ii. MaxUP consists of any convex combination of two or more assets, which maximize upper possibilistic performance.

**2.2. The Proposed Extensions of Upper and Lower Possibilistic Mean – Variance Models**

In this study, we assume that the possibility distributions are determined based on the past data in the upper and lower possibilistic MV models similar to Taş et al. (2016). In our proposed extensions, we call this case as a base scenario. In each additional scenario, we assume that these distributions are shifted by  $\theta_{i,j}$ , which are determined by the  $k$  experts based on their future perspectives. Clearly,  $\theta_{i,j}$  is positive when the  $j^{th}$  expert is more optimistic about the future return of the  $i^{th}$  asset than its past return.

$$r_i = (a_i + \theta_{i,j}, b_i + \theta_{i,j}, \alpha_i, \beta_i), \forall i \tag{2.9}$$

In each additional scenario, upper (lower) possibilistic variances remain the same whereas upper (lower) possibilistic means change by  $\theta_{i,j}$ . Then, based on (2.5a), we propose the extension of upper possibilistic MV model to multiple upper possibilistic mean scenarios as below.

$$\max_{w \in S} \min_j \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right), \\ -\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) \end{array} \right\} \tag{2.10a}$$

Based on (2.5b), we propose the extension of lower possibilistic MV model to multiple lower possibilistic mean scenarios as below. The max-min strategy guarantees the robustness (Rüstem, Becker & Marty, 2000). Thus, we call (2.10b) as the robust lower possibilistic MV model whereas we call (2.10a) as the robust upper possibilistic MV model.

$$\max_{w \in S} \min_j \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n w_i \left( a_i - \frac{\alpha_i}{3} + \theta_{i,j} \right), \\ -\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\alpha_i}{3\sqrt{2}} \right) \end{array} \right\} \tag{2.10b}$$

Based on the weighted sum method and definition of minimum function, the following linear maximization problem gives the same efficient frontier with (2.10a). We call the optimal solution of (2.11a) as the robust upper possibilistic efficient portfolio (RUEP) for given  $c$  in  $(0,1)$ . If the optimal solution of (2.11a) for  $c$  in  $\{0,1\}$  is also a Pareto optimal solution of (2.10a), then we also call it as the robust upper possibilistic efficient portfolio.

$$\begin{aligned} &\max c\eta + (1-c) \left( -\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) \right) \\ &s.t. \eta \leq \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\ &\sum_{i=1}^n w_i = 1 \\ &w_i \geq 0, \forall i \end{aligned} \tag{2.11a}$$

Based on the weighted sum method and definition of minimum function, the following linear maximization problem gives the same efficient frontier with (2.10b). We call the optimal solution of (2.11b) as the robust lower possibilistic efficient portfolio (RLEP) for given  $c$  in  $(0,1)$ . If the optimal solution of (2.11b) for  $c$  in  $\{0,1\}$  is also a Pareto optimal solution of (2.10b), then we also call it as the robust lower possibilistic efficient portfolio.

$$\begin{aligned}
 & \max c\eta + (1-c) \left( -\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\alpha_i}{3\sqrt{2}} \right) \right) \\
 & \text{s.t. } \eta \leq \sum_{i=1}^n w_i \left( a_i - \frac{\alpha_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\
 & \sum_{i=1}^n w_i = 1 \\
 & w_i \geq 0, \forall i
 \end{aligned} \tag{2.11b}$$

**Remark:** When  $c=1$  in (2.11a), the portfolio (MaxWUPM) that maximizes the worst-case upper possibilistic mean is found. When  $c=1$  in (2.11b), the portfolio (MaxWLPM) that maximizes the worst-case lower possibilistic mean is found. When  $c=0$  in (2.11a), MinUPS is found. When  $c=0$  in (2.11b), MinLPS is found. MinUPS and MinLPS are defined in Section 2.1.

We define the portfolio (MaxWUP) that maximizes the worst-case upper possibilistic performance with the following max-min problem based on (2.8) where we assume that at least one portfolio’s worst-case upper possibilistic performance (mean) is positive.

$$\max_{w \in S} \min_j \left( UP(w, \theta_j) := \frac{\sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right)}{\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right)} \right) \tag{2.12a}$$

Due to the definition of minimum function, (2.12a) is equivalent to the following maximization problem.

$$\begin{aligned}
 & \max \frac{\eta}{\sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right)} \\
 & \text{s.t. } \eta \leq \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\
 & \sum_{i=1}^n w_i = 1 \\
 & w_i \geq 0, \forall i
 \end{aligned} \tag{2.12b}$$

(2.12b) is equivalent to the following maximization problem where  $\pi$  is a positive variable.

$$\begin{aligned}
 & \max \pi\eta \\
 & s.t. \pi\eta \leq \pi \sum_{i=1}^n w_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\
 & \pi \sum_{i=1}^n w_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) = 1 \\
 & \pi \sum_{i=1}^n w_i = \pi \\
 & \pi \geq 0 \text{ and } w_i \geq 0, \forall i
 \end{aligned} \tag{2.12c}$$

After some arrangements, we see that (2.12c) is equivalent to the following linear maximization problem. Thus, we derive MaxWUP by standardizing the optimal solution of (2.12d).

$$\begin{aligned}
 & \max z \\
 & s.t. z \leq \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i \left( b_i + \frac{\beta_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\
 & \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i \left( \frac{\beta_i}{3\sqrt{2}} \right) = 1 \\
 & \tilde{w}_i \geq 0, \forall i
 \end{aligned} \tag{2.12d}$$

Similarly, we derive the portfolio (MaxWLP) that maximizes the worst-case lower possibilistic performance by standardizing the optimal solution of (2.13).

$$\begin{aligned}
 & \max z \\
 & s.t. z \leq \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i \left( a_i - \frac{\alpha_i}{3} + \theta_{i,j} \right) \text{ for all } j \\
 & \sum_{i=1}^n \tilde{w}_i \left( \frac{\alpha_i}{3\sqrt{2}} \right) = 1 \\
 & \tilde{w}_i \geq 0, \forall i
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

### 3. Results and Discussion

In this section, we illustrate and compare the upper and lower possibilistic MV models and their proposed extensions where the possibility distributions of five risky assets (R1, R2, R3, R4 and R5) in the base scenario are as in Zhang (2007) and (3.1). Since  $a_i=b_i$  for all  $i$ , these are specifically triangular fuzzy numbers. In this section, we take  $c=0.5$  in finding UEP, LEP, RUEP and RLEP. That is, the two objectives in the portfolio selection problem are equally-weighted.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= (0.073, 0.073, 0.054, 0.087) \\
 r_2 &= (0.105, 0.105, 0.075, 0.102) \\
 r_3 &= (0.138, 0.138, 0.096, 0.123) \\
 r_4 &= (0.168, 0.168, 0.126, 0.162) \\
 r_5 &= (0.208, 0.208, 0.168, 0.213)
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Based on (3.1), we calculate the important metrics for the upper possibilistic MV model as in Table 1. We show the best values in bold. We see that the all risky assets are non-dominated assets in this model.

Table 1  
The important metrics for the upper possibilistic MV model.

Risky Assets	Upper P. Mean	Upper P. Std.	Upper Perf.	(2.6a) for c=0.5
R1	0.102	<b>0.0205</b>	4.9741	0.0407
R2	0.139	0.0240	5.7816	0.0575
R3	0.179	0.0290	<b>6.1742</b>	0.0750
R4	0.222	0.0382	5.8140	0.0919
R5	<b>0.279</b>	0.0502	5.5573	<b>0.1144</b>

Based on (3.1), we calculate the important metrics for the lower possibilistic MV model as in Table 2. We show the best values in bold. We see that the all risky assets are non-dominated assets in this model.

Table 2  
The important metrics for the lower possibilistic MV model.

Risky Assets	Lower P. Mean	Lower P. Std.	Lower Perf.	(2.6b) for c=0.5
R1	0.055	<b>0.0127</b>	4.3212	0.0211
R2	0.08	0.0177	4.5255	0.0312
R3	0.106	0.0226	<b>4.6846</b>	0.0417
R4	0.126	0.0297	4.2426	0.0482
R5	<b>0.152</b>	0.0396	3.8386	<b>0.0562</b>

By using the best values in Table 1 (Table 2) with the order of its columns, we derive the following results. We see that the upper and lower possibilistic MV models give the same optimal portfolios, which are not diversified.

- i. MaxUPM (MaxLPM) consists of only R5.
- ii. MinUPS (MinLPS) consists of only R1.
- iii. MaxUP (MaxLP) consists of only R3.
- iv. UEP (LEP) consists of only R5.

We assume that the shifting parameters  $(\Theta_{i,j})$ , which are determined based on the expert knowledge are as in Table 3. Clearly, the first expert predicts that the all possibility distributions are as in (3.1) whereas the first, second and third experts predict that the possibility distribution of R3 is as in (3.1).



Table 3  
The shifting parameters.

Risky Assets	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3	Scenario 4
R1	0	0.1	0.05	-0.05
R2	0	0.05	-0.05	0.1
R3	0	0	0	-0.05
R4	0	-0.05	0.05	-0.1
R5	0	-0.1	-0.05	0.05

We uniquely find the some optimal portfolios in the robust upper possibilistic MV model as in Table 4. We see that RUEP is equal to MaxWUPM in our example. We also see that its proposed extension gives more diversified portfolios than the upper possibilistic MV model.

Table 4  
Some optimal portfolios in the robust upper possibilistic MV model.

Risky Assets	MaxWUP	MaxWUPM	RUEP
R1	0	0.5	0.5
R2	0.5	0	0
R3	0	0	0
R4	0.5	0	0
R5	0	0.5	0.5

We uniquely find the some optimal portfolios in the robust lower possibilistic MV model as in Table 5. We see that its proposed extension gives more diversified portfolios than the lower possibilistic MV model. We also see that MaxWLP (RLEP) is different from MaxWUP (RUEP).

Table 5  
Some optimal portfolios in the robust lower possibilistic MV model.

Risky Assets	MaxWLP	MaxWLPM	RLEP
R1	0.3333	0.5	0
R2	0.3333	0	0.5
R3	0.3333	0	0
R4	0	0	0.5
R5	0	0.5	0

In Figure 2, we give the exact efficient frontier of the upper possibilistic MV model and the approximated efficient frontier of its proposed extension respectively where UP is equal to MaxUP. Since the all risky assets are non-dominated in the upper possibilistic MV model, its efficient frontier is constructed by connecting them with line segments. We see that the robust upper possibilistic efficient portfolios are close to the efficient frontier of the upper possibilistic MV model whereas the upper possibilistic efficient portfolios are not close to the its proposed extension’s efficient frontier. That is, the robust upper possibilistic efficient portfolios give satisfactory results in the base scenario and are robust to worst-case scenario unlike the upper possibilistic efficient portfolios.

In Figure 3, we give the exact efficient frontier of the lower possibilistic MV model and the approximated efficient frontier of its proposed extension respectively where WLPM is equal to MaxWLPM. Since the all risky assets are non-dominated in the lower possibilistic MV model, its efficient frontier is constructed by connecting them with line segments. We see that the robust lower possibilistic efficient portfolios are close to the efficient frontier of the lower possibilistic MV model whereas the lower possibilistic efficient portfolios are not close to the its proposed extension’s efficient frontier. Furthermore, MaxWLP is the efficient portfolio in the lower possibilistic MV model. That is, the robust lower possibilistic efficient portfolios give satisfactory

results in the base scenario and are robust to worst-case scenario unlike the lower possibilistic efficient portfolios.

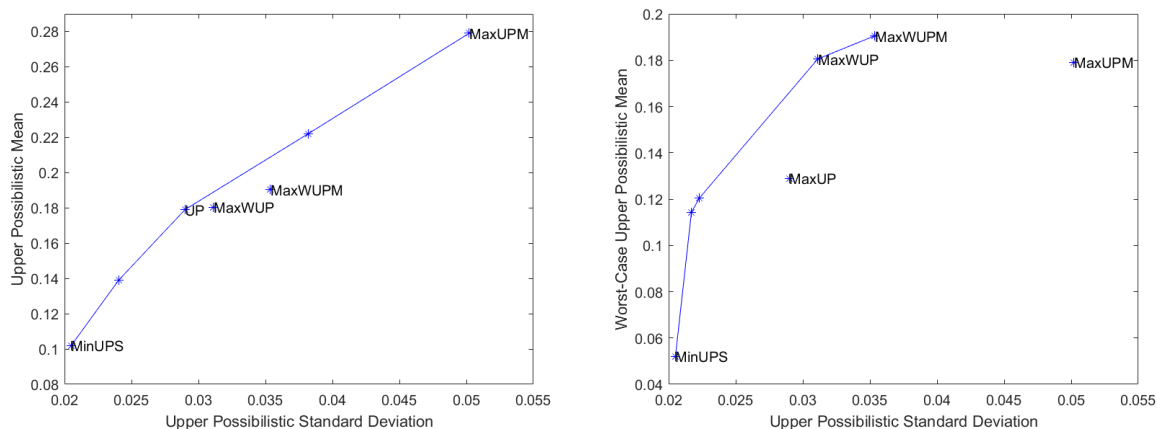


Figure 2. The efficient frontiers of the upper possibilistic MV model and its proposed extension.

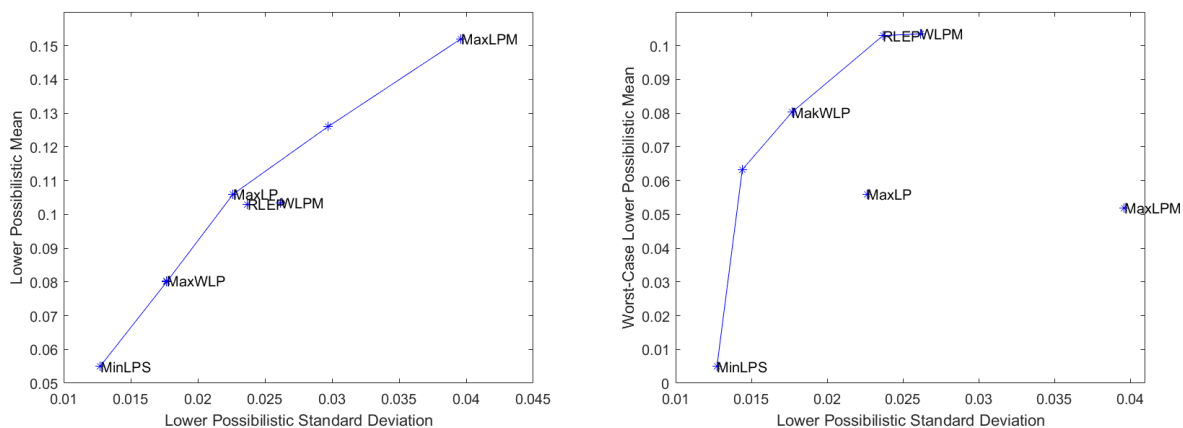


Figure 3. The efficient frontiers of the lower possibilistic MV model and its proposed extension.

**4. Conclusion**

In this study, we derive the analytical solutions and exact efficient frontiers of the upper (lower) possibilistic MV model under certain assumptions. We also propose its extension to multiple upper (lower) possibilistic mean scenarios based on the max-min optimization framework. Since the max-min optimization strategy guarantees the robustness, we call its proposed extension as the robust upper (lower) possibilistic MV model. We show that its proposed extension can be solved by using the linear optimization algorithms. Furthermore, we derive more diversified and conservative optimal portfolios with its proposed extension than the upper (lower) possibilistic MV model in our illustrative example. Thus, its proposed extension is more suitable for conservative investors than the upper (lower) possibilistic MV model in portfolio selection. On the other hand, it may not be preferable for non-conservative investors due to the worst-case orientation.

**Conflicts of Interest**

The author declares no conflict of interest.

**References**

Biswas, A., Verma, S., & Ojha, D. B. (2017). Optimality and convexity theorems for linear fractional programming problem. *International Journal of Computational and Applied Mathematics*, 12(3), 911-916. Retrieved from: [https://www.ripublication.com/ijcam17/ijcamv12n3\\_27.pdf](https://www.ripublication.com/ijcam17/ijcamv12n3_27.pdf)  
 Carlsson, C., Fullér, R., & Majlender, P. (2002). A possibilistic approach to selecting portfolios with

- highest utility score. *Fuzzy Sets and Systems*, 131(1), 13-21. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(01\)00251-2](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(01)00251-2)
- Corazza, M., & Nardelli, C. (2019). Possibilistic mean–variance portfolios versus probabilistic ones: the winner is... *Decisions in Economics and Finance*, 42(1), 51-75. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10203-019-00234-1>
- Fullér, R., & Harmati, I. Á. (2018). On Possibilistic Dependencies: A Short Survey of Recent Developments. *Soft Computing Based Optimization and Decision Models*, 261-273. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-64286-4\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-64286-4_16)
- Göktaş, F., & Duran, A. (2020). Olabilirlik ortalama–varyans modelinin matematiksel analizi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(1), 80-91. DOI: <https://doi.org/10.25092/baunfbed.677022>
- Klir, G. and Yuan, B. (1995). *Fuzzy Sets and Fuzzy Logic*. Prentice Hall.
- Kosinski, W. (2006). On fuzzy number calculus. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*, 16(1), 51-57. Retrieved from: <http://matwbn.icm.edu.pl/ksiazki/amc/amc16/amc1614.pdf>
- Rustem, B., Becker, R. G., & Marty, W. (2000). Robust min–max portfolio strategies for rival forecast and risk scenarios. *Journal of Economic Dynamics and Control*, 24(11-12), 1591-1621. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-1889\(99\)00088-3](https://doi.org/10.1016/S0165-1889(99)00088-3)
- Tanaka, H., & Guo, P. (1999). Portfolio selection based on upper and lower exponential possibility distributions. *European Journal of Operational Research*, 114(1), 115-126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(98\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(98)00033-2)
- Tanaka, H., Guo, P., & Türksen, I. B. (2000). Portfolio selection based on fuzzy probabilities and possibility distributions. *Fuzzy Sets and Systems*, 111(3), 387-397. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(98\)00041-4](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(98)00041-4)
- Taş, O., Kahraman, C., & Güran, C. B. (2016). A scenario based linear fuzzy approach in portfolio selection problem: application in the Istanbul Stock Exchange. *Journal of Multiple-Valued Logic & Soft Computing*, 26(3-5), 269-294. Retrieved from: <http://www.oldcitypublishing.com/pdf/7431>
- Zhang, W. G. (2007). Possibilistic mean–standard deviation models to portfolio selection for bounded assets. *Applied Mathematics and Computation*, 189(2), 1614-1623. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.amc.2006.12.080>
- Zhang, W. G., Wang, Y. L., Chen, Z. P., & Nie, Z. K. (2007). Possibilistic mean-variance models and efficient frontiers for portfolio selection problem. *Information Sciences*, 177(13), 2787–2801. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ins.2007.01.030>
- Zhang, W. G., Zhang, X. L., & Xiao, W. L. (2009). Portfolio selection under possibilistic mean–variance utility and a SMO algorithm. *European Journal of Operational Research*, 197(2), 693-700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2008.07.011>
- Zhang, Y., Li, X., & Guo, S. (2018). Portfolio selection problems with Markowitz’s mean–variance framework: a review of literature. *Fuzzy Optimization and Decision Making*, 17(2), 125-158. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10700-017-9266-z>
- Zimmermann, H. J. (2001). *Fuzzy Set Theory and Its Applications*. Springer.



# Production of B<sub>4</sub>C Reinforced Composite Materials and Investigation of Their Bending Strength

Halit Doğan<sup>1,\*</sup>, Yılmaz Mutlu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Manisa Celal Bayar University, Manisa, Türkiye

<sup>2</sup> Department of Mechanical Engineering, Institute of Science, Manisa Celal Bayar University Manisa, Türkiye

## Article History

Received: 11.05.2022

Accepted: 17.01.2023

Published: 30.06.2023

## Research Article

**Abstract-** In this study, AA2024 aluminum alloy was selected as the matrix material, while B<sub>4</sub>C was selected as the reinforcement material, and particle-reinforced Al-matrix composite materials were produced using the powder metallurgy method. Examinations were made to determine the effects of different reinforcement particle ratios and sintering temperatures on the mechanical properties of the AA2024 matrix composite materials that were produced. The powders were compressed in a metal mold at room temperature and a pressure of 525 MPa under a uniaxial press. The raw specimens that were obtained were sintered for 45 minutes at different temperatures. The produced composite materials were subjected to three-point bending tests and hardness measurements. Optical microscopy analysis was carried out for characterization. The results allowed us to draw a conclusion on how the reinforcement material in the produced specimens affected Al-matrix composite properties. It was determined that the B<sub>4</sub>C reinforcement added to the matrix increased the hardness values of the composites at all sintering temperatures, the highest bending strength was obtained in the composite with 10% B<sub>4</sub>C particle reinforcement, and in general, the B<sub>4</sub>C reinforcement was homogeneously dispersed in the matrix. Increased B<sub>4</sub>C reinforcement ratios resulted in higher hardness values in the composite materials.

**Keywords-** Aluminum alloys, composite materials, powder metallurgy, reinforcement particle ratio, sintering.

## 1. Introduction

Light material applications utilize high abrasion resistance (Rahmani, Majzoubi, Zadeh & Kashfi, 2021) The properties of metal-matrix composite materials (MMCs), made these materials preferable due to their high mechanical values. (Karakoc, Ovalı, Dündar & Itak, 2019). The inadequacy of metals and alloys in providing both strength and hardness to a material has led to the development of MMCs (Topcu, Güllüoğlu, Bilici & Gülsoy, 2020). In MMCs, matrix materials such as Ti, Al, and Mg are used (Karakoc et. al., 2019). Aluminum, which is in the class of light metal materials, is used in several fields of the industry with the advancements in technology and its technical properties (Güven & Delikanlı, 2012). Aluminum alloys are the most commonly used metal engineering materials after steel in the industry today (Gökçe, Fındık & Kurt, 2017). High strength aluminum alloys are commonly used in aerospace because of their good machinability (Altıparmak, Yardley, Shi & Lin, 2021). Aluminum-based composite materials, which are produced by combining an aluminum alloy matrix and various reinforcement materials on a macro scale, have much more advantageous properties than unreinforced aluminum alloys. Although it is light, its high strength and high specific strength, low thermal expansion coefficient and high wear resistance can be counted as its main advantages (Karabulut, Karacif & Türkmen, 2021). Aluminum MMCs are scientifically engineered components with greater potential to increase strength in the defense, aerospace, and automotive industries (Radhika, Sasikumar, Sylesh & Kishore, 2020).

<sup>1</sup> [halit.dogan@cbu.edu.tr](mailto:halit.dogan@cbu.edu.tr)

<sup>2</sup> [ymutlu82@hotmail.com.tr](mailto:ymutlu82@hotmail.com.tr)

\*Corresponding Author

Aluminum composites have become important materials for cylinders, pistons, piston rods, piston rings, and many other automotive applications (Aherwar, Patnaik & Pruncu, 2020). Aluminum alloy is used in aero-space industries (Merisalu et. al., 2021). Aluminum AA2024, which is strengthened by precipitation, is highly prevalently used in the structural components of aircraft thanks to its good mechanical, fatigue properties and high corrosion resistance (Mohammadi, Vanhove, Bael & Duflou, 2012). While some ceramic-based reinforcements like  $Al_2O_3$  and SiC are used frequently in aluminum MMCs, there is a limited number of studies conducted on aluminum MMCs reinforced with  $B_4C$ , which is a hard ceramic (Radhika et. al, 2020). It is known that combining  $B_4C$  with a metal can alleviate problems associated with brittleness. The most popular metal that is used for this purpose in combination with  $B_4C$  is aluminum (Çolak & Turhan, 2019).  $B_4C$  is a carbide-based reinforcement material that has a high level of hardening capacity at high temperatures, high hardness, low density, and excellent chemical and thermal stability (Radhika et. al, 2020).  $B_4C$  is a superhard material. The hardness of  $B_4C$  is second only to diamonds and cubic boron nitride in nature (Wang et. al., 2020).  $B_4C$  is an important engineering material because of its high abrasion resistance ( $\sim 2 \times 10^{-14} m^2 N^{-1}$ ) (Lyu et. al., 2020). In composite material production, particle size and the distribution of particles inside the matrix structure are determining parameters on the properties of mechanical of the composite material that is produced (Arik, Kırmızı & Özçatalbaş et al, 2017). The fabrication of MMCs is achieved by both hot and cold fabrication methods such as powder metallurgy, die casting, vacuum and pressure infiltration, and hot extrusion. Among these methods, powder metallurgy has gained great momentum in recent years. The powder metallurgy method is a fabrication method that is carried out by shaping metal powders that are mixed by compacting in a mold with a suitable shape and dimensions for the part to be produced at room temperature or high temperatures, followed by sintering them at a certain temperature (Pul & Baydaroğlu, 2020). The most important reason for the preference of the powder metallurgy method is the homogeneous distribution of particles. In this method, the desired part can be successfully produced by compacting in a mold based on the desired part shapes and dimensions (Okay & Islak, 2021).

In this study,  $B_4C$  particle-reinforced metal composites of Al2024-matrix were produced at reinforcement ratios of 7%  $B_4C$ , 10%  $B_4C$ , 15%  $B_4C$ , and 20%  $B_4C$  by the powder metallurgy, and the effects of the reinforcement materials on the mechanical and microstructural analyzes of composites were investigated. In the production of the composites, the parameters included a compacting pressure of 525 MPa, a sintering time of 45 minutes, and sintering temperatures of 550 °C, 575 °C, and 595 °C. Three-point bending and hardness tests were conducted on the samples, and the values that were obtained were analyzed along with microstructure scenes.

## 2. Material and Methods

In this experimental study, Al2024 with particle sizes of 100-150  $\mu m$  was used as the matrix material, while the reinforcement material was selected as  $B_4C$  powder with a particle size of 10  $\mu m$ . According to methods reported in previous studies in the literature, 5 different reinforcement ratios were determined and Table 1 presents.

Table 1  
Mix ratios of composite specimens

Sample code	Mixing ratios by weight	
	AA2024	$B_4C$
N1	100	-
N2	93	7
N3	90	10
N4	85	15
N5	80	20

Powder mixtures were obtained by weighing the powders that were used in the study using a RADWAG PS 1000/C/2 precision scale with a readability value of 0.001 g. Since the powders could not be well compacted during compression, polyethylene glycol (1% by weight) was added to the powder mixtures as a binder in order to increase the compressibility of the powders. The powders that were prepared by weighing at the

desired ratios and mixed were compressed in a 10x10x55 mm mold using a Hidrokar Hidrolik (100-ton) brand uniaxial press and fabricated. During fabrication, the surface where the inside of the mold contacted the part and the punch surface contacting the mold were wiped with a lubricant (stearic acid+ethanol) solution after each compaction process. This way, the parts and the punch were prevented from getting stuck in the mold. While removing the specimens from the mold, a force that corresponded to approximately 10% of the compacting pressure was applied. During the compaction and removal of the specimens, care was taken to avoid the application of impact forces.

The AA2024-matrix and B<sub>4</sub>C-reinforced composite materials that were produced were cut at the dimensions of 10x10x10 mm to conduct the hardness tests and metallurgical examinations, and they were hot-mounted using a Struers Citopress-1 hot mounting press. The hot-mounted specimens were polished by using 180, 320-, 600-, 800-, 1000-, and 1200-grid round sandpapers with a Metkon Forcipol 1v brand polishing machine. After the sanding and polishing steps of the specimens were completed, fine polishing steps were carried out by putting a diamond paste suspension at a particle size of 3 µm on a round polishing pad placed on the disc. To obtain information on the microstructures of the sanded, polished, and then acid-etched(Keller's reagent) specimens and characterize the composites, a NIKON ECLIPSE ME600D brand optical microscope was used. The hardness measurements of the composite materials were made using a Brinell hardness device (Load: 15.625 kg., Indenter Diameter: 2.5 mm, Time: 10 s). Each hardness value was taken as the average of the hardness values obtained from 5 different zones of the tested specimen. Three point bending tests of the samples were made using Autograph (AG-1/100Kn 346-52111-11) brand device and were calculated with the equation given below in ASTM B 528-16 (ASTM B 528-16. 2008) standard.

$$\zeta KD = \frac{3.P.L}{2.t^2.W} \text{ (Mpa)} \quad (2.1)$$

P: The load at the time the test specimen is broken(N), L: Length between supports(46 ±0,3mm), t: Thickness of the test sample(10±0,13mm) , W: Width of test sample(10±0,13mm), ζKD: Cross fracture strength(MPa)

### 3. Results and Discussion

The effects of the 10-µm B<sub>4</sub>C added to the AA2024 matrix on hardness are shown in Figure 1. As seen in Figure 1, at all temperatures, as the ratio of the added reinforcement increased, the hardness values of the specimens also increased. The main reason for this was the fact that the hardness of the reinforcement phase B<sub>4</sub>C added to the matrix was higher than the hardness of the matrix.

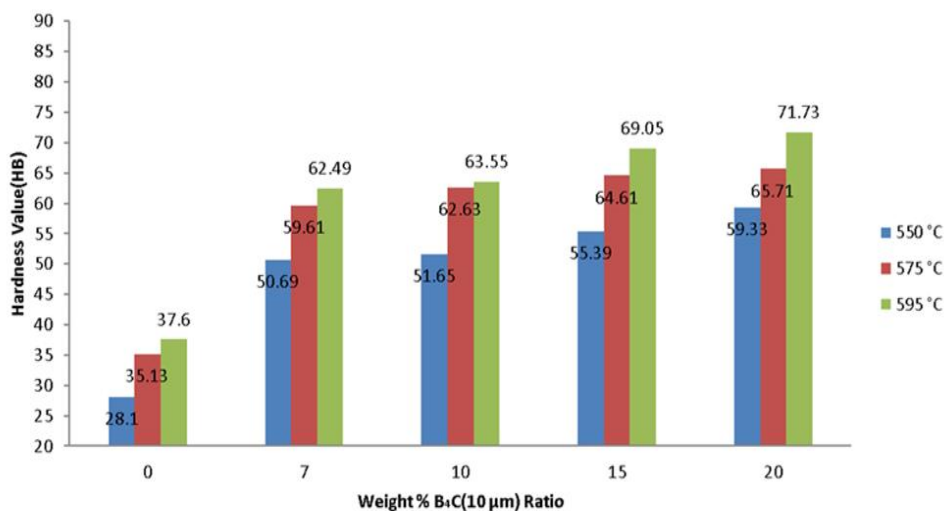


Figure 1. Changes in the hardness values of the AA2024 + 10 µm B<sub>4</sub>C specimens based on temperature and reinforcement ratio changes

Similarly, in the study conducted by Şenel M. C. (Şenel, 2020), composites of Al-B<sub>4</sub>C and Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were produced by the powder metallurgy by adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or B<sub>4</sub>C at different ratios (0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 30% by

weight) to pure aluminum, the effects of reinforcement ratio of composites on hardness, compressive strength and microstructure were investigated. Compressive strength and the highest hardness values were found in the Al-30% B<sub>4</sub>C specimen (hardness: 75 HV, compressive strength: 178 MPa), the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen of Al-30% (hardness: 52 HV, compressive strength: 162 MPa). In comparison to the pure aluminum specimen, the hardness of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Al-30% composite increased by 73.3%, its compressive strength increased by 80%, whereas the hardness of the Al-30% B<sub>4</sub>C composite increased by 150%, and its compressive strength increased by 98%. Consequently, the author reported that the ceramic reinforcement materials added to the aluminum matrix resulted in increased mechanical properties such as hardness and compressive strength. Likewise, Çolak and Turhan (Çolak & Turhan, 2016) produced an Al-Si/B<sub>4</sub>C MMC material using powder metallurgy. Into an Al-7% Si powder mixture, they added B<sub>4</sub>C at ratios of 5, 10, 15, and 20% by weight, subjected the resulting powder mixtures to cold compaction under 450 MPa pressure, sintered them by keeping them under an argon atmosphere at 590 °C for 60 minutes. Then, the mechanical properties of the composite samples were determined by making hardness measurements. The highest hardness value depending on the ratio of B<sub>4</sub>C added to the aluminum matrix was found as 71.3 HV in the N5 specimen containing 20% B<sub>4</sub>C. They measured the lowest hardness value as 38.4 HV in the N1 specimen that was hot compacted without adding particle reinforcement and reported that the hardness values increased in general based on increased reinforcement ratios. Hasırcı and Gül (Hasırcı & Gül, 2010) produced B<sub>4</sub>C particle-reinforced Al-matrix composite materials using powder metallurgy and prepared 4 different specimens, pure Al, Al with 5% B<sub>4</sub>C, Al with 10% B<sub>4</sub>C, and Al with 20% B<sub>4</sub>C. They reported that in all hardness measurements, as the reinforcement ratio and the hardness values continuously increased. Çelik et al. (Çelik, Kılıçkap & Yenigün et al, 2018) investigated the hardness and microstructure values of B<sub>4</sub>C-reinforced Al-matrix composites produced with the powder metallurgy method depending on different compaction pressure values and reinforcement ratios. As a result of their experiments, the researchers determined higher hardness values as the compaction pressure and reinforcement ratio values increased. Şahin and Öksüz (Şahin & Öksüz, 2016) also produced copper-matrix with 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>C composite materials containing by volume using the powder metallurgy and examined the mechanical properties of the composites. As a result of their experiments, they found that the composites mechanical properties were developed by the reinforcement phases added to the matrix, the hardness and wear resistance values of the B<sub>4</sub>C particle-reinforced composites were significantly superior to those of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle-reinforced composites.

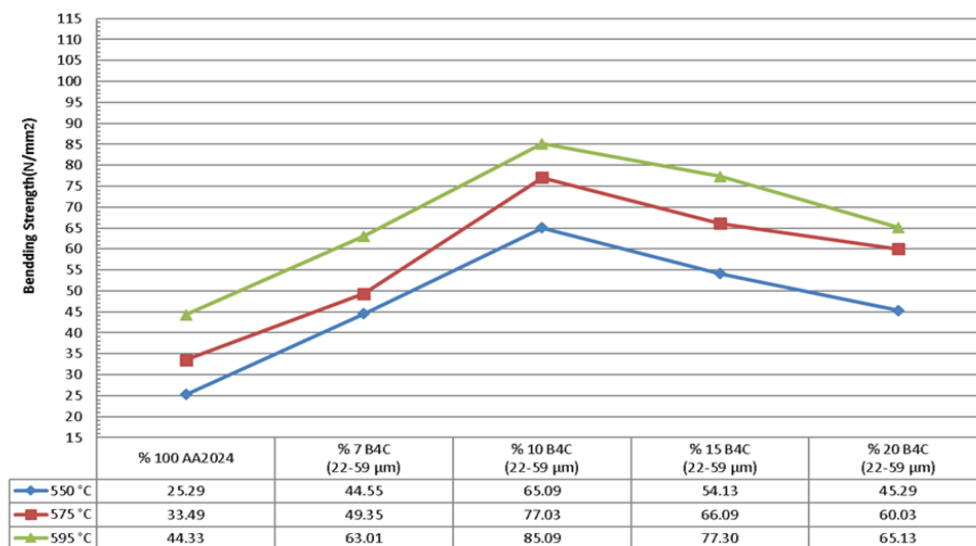


Figure 2. Changes in the strength of three-point bending of the AA2024 + 10 µm B<sub>4</sub>C specimens based on temperature and reinforcement ratio changes

While the strength of three-point bending of the AA2024 + 10 µm B<sub>4</sub>C specimens increased up to the addition of B<sub>4</sub>C at 10% by weight, it decreased at higher reinforcement ratios. The main reason for this was that due to the increased reinforcement particle ratio inside the matrix, the compactness of the composite decreased, and its porosity increased. Against the force that was applied, the matrix lost its ability to absorb these pores inside



it, and accordingly, the strength of three-point bending of the composite dropped as the ratio of the added reinforcement increased. This situation is demonstrated in Figure 2.

In the study conducted by Arık et al. (Arık, Kırmızı & Özçatalbaş, 2017),  $B_4C$ -reinforced MMCs with an Alumix-13 matrix were produced hot compaction, and their mechanical properties were examined. The powder mixtures containing 5, 10, and 15%  $B_4C$  by weight were compacted under a pressure of 50 MPa at 610 °C for an hour, solution-annealed at 530 °C for 3 hours, and artificially aged at 160 °C for 13 hours. They conducted hardness measurements and three-point bending strength tests on the aged and non-aged composite materials. The authors observed that an increase in the ratio of the reinforcement material and the thermal aging procedure increased the hardness and three-point bending strength values of the composites. Among the powder-metallurgical parts they obtained, while the hardness value of the neat Alumix-13 was 63.97 HB, the composite containing 15%  $B_4C$  had a hardness value of 99.59 HB, which was 55.6% higher than that of the neat Alumix-13. Considering the values, the researchers obtained as a result of their three-point bending tests, the  $B_4C$  reinforcement material provided a significant increase in the three-point bending strength of the powder-metallurgical composite materials, but there was a decrease in the three-point bending strength of the composites containing 10%  $B_4C$ . As a reason for this result, they suggested that the increased tendency of fracture formation with the increased  $B_4C$  ratio restricted the deformation during the three-point bending test and probably showed a tendency towards a cleavage fracture, which may have led to the lower three-point bending strength values at increased reinforcement ratios. Moreover, Arık H. (Arık, 2019) produced SiC-reinforced composite materials using the powder metallurgy method and investigated the hardness and fracture strength of these materials that were compacted under a pressure of 500 MPa and sintered for 2 hours at 650 °C. Compared to the neat matrix structure, the composite structure was more resistant to three-point bending, and while the flexural deformation in the neat specimen was 2.37 mm, this value was 1.83 mm for the composite material, and the author reported that the 10% SiC reinforcement added to the matrix provided a substantial improvement in the mechanical properties of the composite material. In other studies, in the literature, as in our study, it has been concluded that ceramic reinforcement materials added to the metal matrix improve the mechanical properties of the matrix.

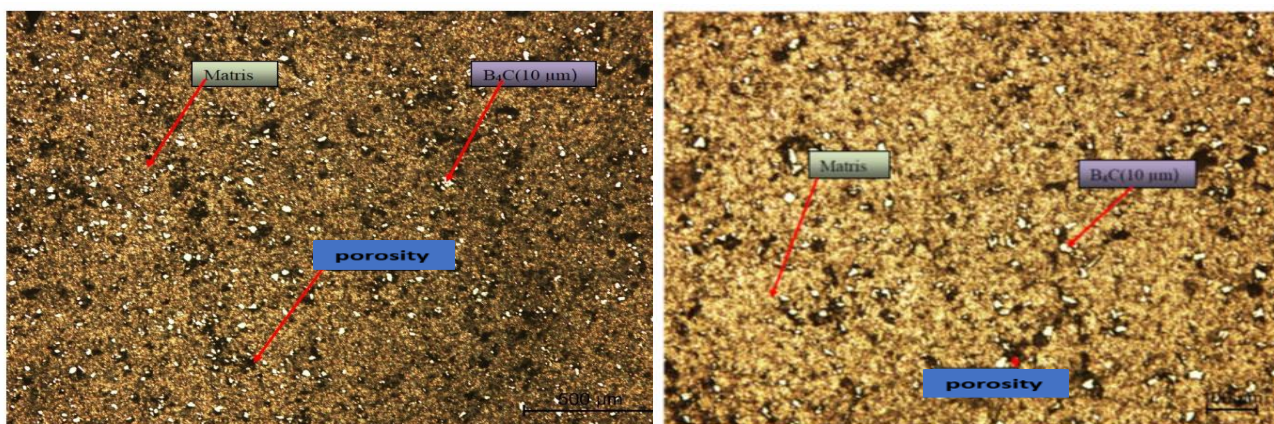


Figure 3 Optical microscopic image of 90% AA2024+10%  $B_4C$  (10  $\mu m$ ) sintered at 575 °C

To examine the particle distributions of the obtained specimens, microstructure photographs were taken using an optical microscope. Figure 3 shows the microstructure images of the 90% AA2024+10%  $B_4C$  (10  $\mu m$ ) composite material that was sintered at 575 °C. The images of the composite specimens revealed that a homogeneous  $B_4C$  (10  $\mu m$ ) particle distribution occurred in the matrix. In these images, it was also seen that there were pores around some  $B_4C$  particles. It is believed that these pores were caused by the inadequacy of the compaction pressure that was applied. As the grain size decreased, the ceramic particles were observed to gather usually at grain boundaries. Furthermore, it was seen that the grain sizes of the  $B_4C$  particles were not uniform, and they included both large and more ground particles. While this may have been caused by the pressure that was applied, it may also be a consequence of contact among the particles.



#### 4. Conclusion

In this study, upon the examination of AA2024-based MMCs that contained 7% B<sub>4</sub>C, 10% B<sub>4</sub>C, 15% B<sub>4</sub>C, and 20% B<sub>4</sub>C reinforcement materials by volume, it was observed that the hardness and three-point bending strength values of the composites varied based on their reinforcement particle ratios and sintering temperatures. The optical microscopy examinations revealed that the B<sub>4</sub>C particles were homogeneously distributed in the matrix. According to the comparisons of the unreinforced AA2024 material and the B<sub>4</sub>C particle-reinforced composite, the hardness of the composite was significantly higher, and the reason for this was that a sufficient interface connection was achieved between the reinforcement particles and the matrix as a result of the addition of B<sub>4</sub>C powder particles which had much smaller particle sizes compared to the matrix. Moreover, the three-point bending strength of the matrix was also increased by the addition of B<sub>4</sub>C, but there was a decrease in the three-point bending strength of the composite when B<sub>4</sub>C was added to the matrix at higher ratios than 10%. The main reason for this was that the density of the composite decreased, and its porosity increased with the increase in the ratio of the reinforcement particles in the matrix. In turn, the pores inside the matrix lost their absorbance capacity against the load that was applied, and the three-point bending strength of the composite decreased along with increasing reinforcement ratios.

#### Acknowledgement

This study was supported by the Manisa Celal Bayar University Scientific Research Projects Coordination Unit with the project number 2013/070. For this reason, we offer our thanks to the administrators of the Manisa Celal Bayar University Scientific Research Projects Coordination Unit.

#### Author Contributions

Halit Doğan: He planned, designed and performed the analysis.

Yılmaz Mutlu: He designed the study, made the statistical analyzes and wrote the article.

#### Conflict of Interest

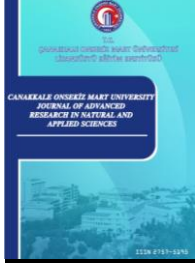
The authors do not have any conflict of interest to declare.

#### References

- Aherwar, A., Patnaik, A.&Pruncu, C.I.(2020), Effect of B<sub>4</sub>C and waste porcelain ceramic particulate reinforcements on mechanical and tribological characteristics of high strength AA7075 based hybrid composite, *jmaterrestechol*;9(5):9882–9894.doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.003
- Altıparmak, S.C., Yardley, V.A., Shi, Z. & Lin, J.(2021), Challenges in additive manufacturing of high-strength aluminium alloys and current developments in hybrid additive manufacturing, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*4,246e261. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.12.004
- Arık, H.(2019), Toz Metalurjisi Metoduyla Al-SiC Kompozit Malzeme Üretimi ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması, *GU J Sci, Part C*, 7(3): 741-754 (2019). doi:10.29109/gujsc.587637
- Arık, H., Kırmızı, G.& Özçatalbaş, Y.(2017), TM Yöntemiyle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C MMK Malzeme Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, *The Journal of International Manufacturing and Production Technologies*, doi:https://www.researchgate.net/publication/324835520
- Arık, H., Semerci, P.& Kırmızı, G.(2017), Sıcak Presleme ile Alüminyum Matrisli ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Takviyeli Toz Metal Kompozit Malzeme Üretimi ve Aşınma Davranışının Araştırılması, *GU J Sci, Part C*, 5(4): 87-97. doi:10.29109/http-gujsc-gazi-edu-tr.343115

- Çelik, Y. H., Kılıçkap, E. & Yenigün, B. (2018), TM Yöntemi ile Üretilmiş Al Matrisli Kompozitlerde Presleme Basıncının ve B<sub>4</sub>C Oranının Sertlik ve Aşınma Davranışı Üzerine Etkisi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 30: 33-40. doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/fumbd/issue/35837/400055>
- Çolak, N. Y. & Turhan, H. (2016), Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilen Al-Si/B<sub>4</sub>C Kompozit Malzemenin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 28: 259-266. doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/fumbd/issue/29391/314624>
- Çolak, N.Y. & Turhan, H. (2019), Al-7Si%10B<sub>4</sub>C kompozit malzeme üretiminde farklı sinterleme sıcaklıklarının mikroyapı ve sertlik üzerine etkisi, *BORON 4* (1), 60-65, 2019. doi: 10.30728/boron.401290. doi:<https://doi.org/10.30728/boron.401290>  
doi: <https://doi.org/10.3139/120.110868>
- Gökçe, A., Fındık, F. & Kurt, A. O. (2017), Alüminyum ve Alaşımlarının Toz Metalurjisi İşlemleri, *Mühendis ve Makina*, 58(686), 21-47. doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/muhendismakina/issue/48827/622004>
- Güven, Ş. & Delikanlı, Y. (2012), AA2024 Alüminyum Alaşımında Çökeltme Sertleşmesinin Mekanik Özelliklere Etkisi, *Teknik Bilimler Dergisi*, 2(2), 13-20. Retrieved from doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/tbed/issue/20930/225034>
- Hasırcı, H. & Gül, F. (2010), B<sub>4</sub>C/Al Kompozitlerin Takviye Hacim Oranına Bağlı Olarak Abrasif Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, *Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi* 2: 15-21. doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/utbd/issue/25991/273754>
- Karabulut, H., Karacif, K. & Türkmen, M. (2021), Sıcak Presleme Yöntemi ile Üretilen AA2024 ve AA7075 Esaslı %5 SiC Takviyeli Kompozit Malzemelerin Mikroyapı, Sertlik ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi, *UMAGD*, 13(1), 104-112. doi:10.29137/umagd.733755
- Karakoc, H., Ovalı, I., Dündar, S. & Itak, R.C. (2019), Wear and mechanical properties of Al6061/SiC/B<sub>4</sub>C hybrid composites produced with powder metallurgy, *materrestechol*; 8(6): 5348-5361. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.002>
- Lyu, X., Zhao, Z., Sun, H., Jiang, X., Hu, C., Song, T. & Luo, Z. (2020), Influence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents on sintering and mechanical properties of B<sub>4</sub>C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiphase ceramic composites, *jmaterrestechol*; 9(5): 11687-11701. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.072>
- Merisalu, M., Arik, L., Kozlova, J., Mandar, H., Tarre A. & Sammelselg, V. (2021), Effective corrosion protection of aluminum alloy AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating, *Surface & Coatings Technology* 411. 126993. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126993>
- Mohammadi, A., Vanhove, H., Bael, A. V. & Duflou, J. R. (2012), Bending properties of locally laser heat treated AA2024-T3 aluminium alloy, *Physics Procedia* 39, 257-264. doi:10.1016/j.phpro.2012.10.037
- Okay, F. & Islak, S. (2021), Alüminyum Matrisli Bor Karbür Takviyeli Kompozit Malzemeye Uygulanan Delik Delme İşleminde Kesme Parametrelerinin Etkileri, *İmalat Teknolojileri ve Uygulamaları*, 2(1), 14-22. doi:<https://dergipark.org.tr/tr/pub/mateca/issue/62181/893211>
- Pul, M. & Baydaroglu, V. (2020), B<sub>4</sub>C/SiC katkılı alüminyum esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerin incelenmesi ve balistik performanslarının modellenmesi, *Politeknik Dergisi*, 23(2): 383-392. doi:10.2339/politeknik.525011
- Radhika, N., Sasikumar, J., Sylesh, J.L. & Kishore, R. (2020), Dry reciprocating wear and frictional behaviour of B<sub>4</sub>C reinforced functionally graded and homogenous aluminium matrix composites, *jmaterrestechol*; 9(2): 1578-1592. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.084>
- Rahmani, K., Majzoobi, G. H., Zadeh, G.E. & Kashfi, M. (2021), Comprehensive study on quasi-static and dynamic mechanical properties and wear behavior of Mg-B<sub>4</sub>C composite compacted at several loading rates through powder metallurgy, *science direct, Trans. Nonferrous Met. Soc., China* 31, 371-381. doi:10.1016/S1003-6326(21)65502-4
- Şahin, Y., & Öksüz, K. E. (2016), Tribological behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>C particle-reinforced copper matrix investigated by the Taguchi method. *Materials Testing*, 58(5), 453-461.
- Şenel, M. C. (2020), Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Saf Al ve Al-B<sub>4</sub>C, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kompozitlerin Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerinin Karşılaştırılması, *GÜFBED/GUSTIJ* 10(3): 783-795. doi: 10.17714/gumusfenbil.689359

- Topcu, İ., Güllüoğlu, A.N., Bilici, M.K. & Gülsoy, H. Ö.(2020), Investigation of wear behavior of Ti-6Al-4V/CNT composites reinforced with carbon nanotubes, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, doi:<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.460542>
- Wang, S., Li, L., Yan, S., Deng, Y., Gao, S. & Xing, P.(2020), Preparing B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub> composites via reactive pressureless sintering with B<sub>4</sub>C and TiSi<sub>2</sub> as raw materials, *jmaterrestrchnol*;9(4):8685–8696. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.124>



## Cybersecurity Technology Foresight: 2040 Scenarios for Turkey

Hasan Çifci<sup>1,\*</sup>, Serhat Çakır<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Software Engineering, Faculty of Engineering, Aydın University, Istanbul, Türkiye

<sup>2</sup> Technology and Knowledge Management, Faculty of Economics and Administrative Sciences, Başkent University, Ankara, Türkiye

### Article History

Received: 28.10.2022  
Accepted: 20.01.2023  
Published: 30.06.2023

### Research Article


**Abstract** – Foresight is a methodical and comprehensive approach that prioritizes investment and research in order to shape the future and implement future strategies. Cybersecurity, one of the most important elements of Industry 4.0, is to protect information and communication systems against cyber attacks and to ensure the availability, confidentiality and integrity of these systems and the data therein. This study aims to make a theoretical and practical contribution to foresight and cybersecurity studies by summarizing the updated version of the methods and outputs used in the doctoral thesis titled “Technology Foresight and Modeling: Turkish Cybersecurity Foresight 2040”, conducted at Middle East Technical University (METU) in 2019. As a result of the study, Turkey’s national cybersecurity technology foresight was given with different scenarios; Turkey’s strengths, weaknesses, opportunities and threats in terms of cybersecurity were determined; a cybersecurity technology taxonomy which is officially accepted by the Presidency of Defense Industries was created; the cybersecurity status of the universities and companies in Turkey has been determined; and concrete policy recommendations based on foresight outputs have been put forward. The study is the most comprehensive cybersecurity foresight in Turkey in terms of topics covered and participants, which comprises nearly 150 experts from government, military, academia, and the private sector. Overall, the study provides important insights into the current state of cybersecurity in Turkey and makes recommendations for the future. Its wide range of stakeholders and comprehensive analysis make it a valuable resource for understanding the complex landscape of cybersecurity in the country.


**Keywords** – Cybersecurity, cybersecurity in Turkey, cybersecurity technology taxonomy, Foresight Periscope Model, technology foresight

## 1. Introduction

Technology has now permeated practically every aspect of our daily lives. The growing use of information and communication technologies (ICT) and the internet has led to the establishment of a new environment characterized by the interconnection of numerous devices, ranging from mobile phones to smart home appliances. Cyberspace is the environment comprising computer systems, ICT infrastructures, telecommunications networks and embedded integrated circuits (NIST, 2022).

Dependence on cyberspace introduces new dangers and challenges to individual, national, and international security. In the World Economic Forum's 2021 Global Risks Report, cybersecurity vulnerability is ranked among the top 10 most serious global threats (World Economic Forum, 2021). As cyberspace grows more pervasive, cybersecurity, which is defined as the process of detecting, preventing and responding to cyber threats (NIST, 2018), and maintaining the confidentiality, availability and integrity of information systems and data in cyberspace will become increasingly crucial (European Commission, 2013).

<sup>1</sup>  hasancifci@aydin.edu.tr

<sup>2</sup>  serhatc@baskent.edu.tr

\*Corresponding Author

Cyber threats and vulnerabilities are becoming more numerous, severe, and complicated (Çifci, 2017). In order to manage risks, withstand cyber attacks, safeguard individuals and organizations in cyberspace and commercial operations, maintain connectivity with the world, and exist in the digital realm, it is important to build an adequate level of cybersecurity (ENISA, 2012). It is vital to build cybersecurity policies, plans and strategies to preserve the capacity to exploit cyberspace.

Global spending on cybersecurity products and services reveals that, in addition to establishing security, the economic impacts of cybersecurity are important (Rodrigues et al., 2019). It was estimated that a total of 1.75 trillion dollars will be spent globally for the five-year period from 2021 to 2025 (Braue, 2021).

Because technology foresight is a process to identify technologies crucial to an industry's performance to design the desired future (Chen et al., 2012), it can be used as a tool to develop strategy, goals, and roadmaps for cybersecurity, too. Technology foresight is a structured approach (Keenan et al., 2003) and a systematic procedure (Conway, 2014) for identifying key research fields and emerging technologies by looking at the long-term future of science, technology, economy, and society (Martin, 1995). Foresight, as defined by Yüksel and Çifci (2017), is a multidisciplinary process that employs relevant methodology components to select research areas or propose long-term plans.

In the literature, there are various methods, models and frameworks to be followed in foresight activities. Foresight has been widely used since the 1990s as it helps to identify important areas of science and technology and integrate research and development efforts with social and economic needs (Martin & Johnston, 1999). In this study, the roadmap and action plans were determined using a novel technological foresight technique called the Foresight Periscope Model (FPM) developed by Yüksel and Çifci (2017).

At the start of the research, "Cybersecurity Roadmap of Turkey" working group was formally formed under the technological panels under the auspices of the Undersecretariat for Defense Industries (SSM) in January 2018. Then, members were recruited, and the researcher was assigned as the chairman of the group. While the research proceeded, the working group lost official support as a result of the temporary suspension of the technology panel's activities after the reorganization of the SSM into the Presidency of Defense Industries (Defense Industry Agency-DIA); but even so, the activities were completed within the academic framework.

To conduct the study, around 25 specialists from the Turkish Armed Forces (TAF), government organizations like TÜBİTAK (The Scientific and Technological Research Institution of Turkey), universities, and cybersecurity corporations participated in a total of three focus group sessions. In addition, for the online Delphi survey, which was conducted within the scope of determining the technology roadmap, approximately 1,900 experts were contacted via e-mail and the opinions of 150 experts were obtained. Most of the participants were from academia, and of those participants, 36% had more than 5 years' experience in cybersecurity. Additionally, 75% of all the participants held a Master of Science or doctoral degree.

## 2. Materials and Methods

Before the thesis work, the Foresight Periscope Model (FPM) and a framework of generic foresight named FORESIGHT, which was used with FPM, were introduced to the literature by Yüksel and Çifci (2017) and presented at the International Conference on Engineering, Technology and Innovation (ICE/ITMC) conference in 2017. The model has been developed to select and perform the most appropriate methods in foresight activities by integrating the factors and resources that affect the selection of foresight methodologies into the process.

The FPM model and the FORESIGHT framework were used in the research. The methods selected and applied in the study are shown in Table 1.

### 2.1. The Technology Foresight Model Used in the Research

To streamline and standardize the foresight processes, Yüksel and Çifci (2017) developed the Foresight Periscope Model (FPM), which has three components: resources, methodology and future strategies. Like the periscope used on submarines, FPM uses available resources and methods to clearly define future strategies.

The model was updated in the light of the experiences gained from the thesis studies by Yüksel (2018) and Çifci (2019).

Table 1  
Methods Used in the Study in the Order of the FORESIGHT Phases

Functions	Methods
Framing	Literature Review, Visioning
Obtaining	Brainstorming, Literature Review, Survey, Workshop, Focus Group
Reviewing	Trend Analysis, SWOT (Strengths and Weaknesses, Opportunities and Threats), STEEPLE (Social, Technological, Economic, Environmental, Political, Legal, Ethical), Focus Group
Establishing	Expert Panel, Delphi Survey
Synthesizing	Visioning, Critical Technologies, Scenario Building
Illustrating	Roadmapping
Guiding	Critical Technologies, Policy Recommendations, Strategy Development
Handling	Strategy Formulation, Policy Recommendations, Action Plans
Tracking	<i>(This phase is not included in the scope of the study)</i>

The FORESIGHT is a general functional foresight framework that consists of nine phases (Framing, Obtaining, Reviewing, Establishing, Synthesizing, Illustrating, Guiding, Handling, Tracking) and can be used with FPM. Functions and phases in the FORESIGHT framework cover the actions of widespread foresight models in the literature and divide foresight activities into sub-modules. The FORESIGHT method selection framework is integrated into the FPM as seen in Figure 1. The methods in the first four phases (FORE) correspond to the methodology, while the remaining five phases (SIGHT) are used to identify and implement future strategies.

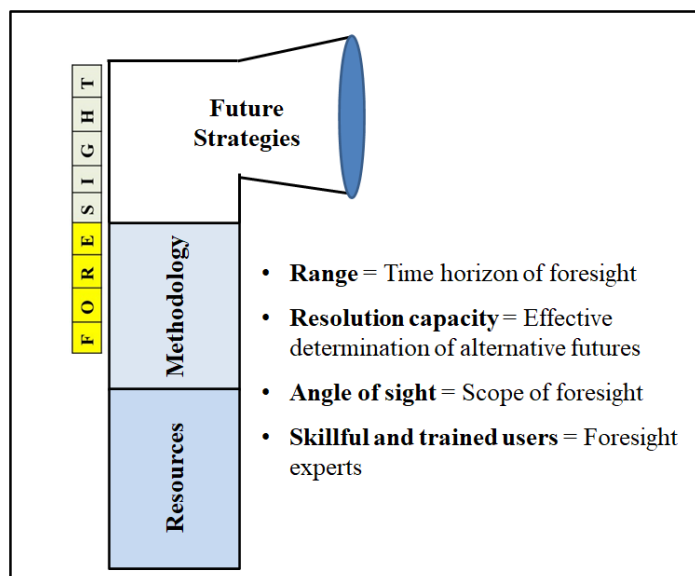


Figure 1. Foresight Periscope Model-FPM

Based on the underlying resources and processes, FPM attempts to establish its future strategies as clearly as possible. The periscope's field of vision symbolizes the “foresight scope”, the range represents the “timeframe” covered by the foresight, the resolution codes the “effective assessment of possible futures”, and educated and skilled periscope users represent the “foresight specialists”. The elements that influence the approaches to be employed in FPM include diverse resources as well as their reflections at the organizational, sectoral, national, and international levels.

Available resources and the type of foresight study are the determinants of the tools, techniques and methods of the foresight activities to be done (Miles, 2002; Popper, 2008; Porter, 2010). "Methodology" is chosen based on the resources, aims, and scope of the foresight research, and "future strategies" are established based on the outcomes of the activities conducted with the methods chosen. Future strategies are determined based on the

desired and possible futures. To examine and assess action plans, FPM does not require the use of a specific instrument or approach. Appropriate approaches from the FORESIGHT phases can be utilized to define, apply, and monitor strategic directions.

### **3. Aim and Significance of the Study**

The primary goal of this research is to develop a cybersecurity technology foresight for Turkey for the next 20 years, till 2040. In this context, the goal is to reveal Turkey's cybersecurity strengths and weaknesses, as well as opportunities and threats in this field, to identify the cybersecurity technologies that should be invested in, to identify the various scenarios in terms of investments to be made in the country and global security and stability, to identify the most appropriate course of action, and to make concrete policy recommendations.

Cyberspace has evolved as a new warfighting domain, in addition to land, sea, air and space (Brandes, 2013). As technology progresses at a breakneck pace, it is vital to take measures against dangers, weaknesses, and risks in order to make safe use of these advancements. Cybersecurity is a primary priority that must be met in order to attain protection and attack capabilities and supply the required infrastructure.

Many areas of economy, scientific studies, commerce, communication and social life are interconnected in today's digital world through an infrastructure called "cyberspace" (The White House, 2015). The threat of devastating cyber attacks is increasing on this infrastructure targeted by malicious actors. One of the main security issues in state-level national security strategies is cybersecurity. It is widely accepted that long-term and strategic approaches to cybersecurity are necessary (Cyber Security Council, 2016).

According to the results of the literature review, technology foresight is not used as a common method in the creation of country-level cybersecurity strategies (Çifci, 2019; Bahuguna et al., 2020). As in the examples of the Vision 2003 study conducted in Turkey (TÜBİTAK, 2004) and Japan's 10th Foresight Study (Ogasawara, 2015), cybersecurity is not considered as the main theme of technology foresight studies but as a sub-title under information and communication technologies. In addition, studies such as the European Cybersecurity Foresight show that the cybersecurity foresight activities focus on only a few issues related to the Internet of Things (IoT) (Cyber Security Council, 2016).

In this study, which was carried out within the scope of the doctoral thesis, cybersecurity is considered as the main theme of foresight methods. In this context, with the participation of specialists from various institutions and organizations throughout the country, this study can be considered to make a significant contribution to the technology foresight and cybersecurity literature. At the end of the study, the cybersecurity vision, Turkey's strengths and weaknesses, opportunities and threats in the field of cybersecurity, the status of universities and private companies in the country, and the cybersecurity technology taxonomy officially accepted by the Turkish government, in addition to the 20-year cybersecurity roadmap, were attained.

The study provides technology foresight researchers with ways, methods and tools and facilitates technology foresight studies, especially in the field of cybersecurity, by offering concrete guidance on an exemplary process through the case of Turkey.

### **4. Basic Steps of Conducted Foresight Study**

The main activities in the study were carried out in the following order:

- Literature review by the researcher,
- Creating a website where information, documents and announcements are shared,
- First focus group meeting: Vision study, selection of criteria for the weight of cybersecurity technologies, STEEPLE analysis,
- The researcher's survey on cybersecurity-related technologies,
- Prioritizing cybersecurity technologies by experts,
- Creation of desired cybersecurity capabilities by the researcher in the form of Delphi statements,

- Second focus group meeting: Reviewing the cybersecurity technology list, reviewing Delphi statements by experts and creating new statements, conducting a survey on cybersecurity regarding Turkey with the experts participating in the meeting,
  - Prioritizing the cybersecurity capabilities list by experts,
  - Two-round Delphi survey: Conducting an online Delphi survey (1,900 experts were reached and answers were received from 150 experts),
  - The researcher's analysis of Turkey's cybersecurity sector and the current situation of universities,
  - Workshop: Creation of scenarios, determination of roadmap and concrete policy actions.

## 5. Results and Discussion

Information about the main outputs revealed in the study is given in the following sub-headings. In this context, the following outputs were obtained:

- Cybersecurity Technology Taxonomy
- Turkey's Strengths and Weaknesses, Opportunities and Threats Analysis
- Capabilities to be Acquired
- Status of Universities in Turkey in terms of Cybersecurity
- Cybersecurity Companies in Turkey
- Scenarios and Roadmaps
- Cybersecurity Action Items (Action Plan)

### 5.1. Cybersecurity Technology Taxonomy

Participants created a list of 169 underpinning technologies, which were organized into 15 system-based technologies, and 6 systems/products. This list was designed to cover the correct categories that can satisfy commercial and academic needs (Table 2). The most comprehensive list of literature has been created with the help of experts from diverse backgrounds and organizations. Cybersecurity technologies and classification prepared in this study have been adopted by the DIA as a formal technology taxonomy<sup>2</sup> of the Turkish defense industry.

Table 2  
Technology Taxonomy Created in the Study

Technology Group	No	Technology/System/Product
Group A Underpinning Technologies	1-169	Samples: Network Security Policy Management, Network Access Control, Software-Defined Security, Network Monitoring.
Group B System Related Technologies	1-15	Network Security, Endpoint Detection and Protection, Identity and Access Management (IAM), Messaging and Communication Security, Data Security, Cloud Computing Security, Application Security, Internet Security, Mobile Devices Security, Industrial Control (SCADA) Systems Security, Internet of Things (IoT) Security, Operating Systems and Container Security, Cybersecurity for Autonomous and Smart Platforms, Hardware Security, Firmware Security
Group C Systems/Products	1-6	Cybersecurity Analytics, Cyber Intelligence, Cybersecurity Operations, Cybersecurity Event Management, Cyber Forensics, Cybersecurity Risk and Compliance Management

<sup>2</sup> It is possible to access the Defense Industry Technology Taxonomy at <https://www.sasad.org.tr/uploaded/SSB-Savunma-Sanayi-Teknoloji-Taksonomisi.pdf> in both Turkish and English.



In this study, the technology list with 169 cybersecurity technologies was e-mailed to experts for assessment and prioritization. The technologies were weighted by the experts according to their contribution to national security needs, science and innovation capability and global competitiveness.

## 5.2. Turkey's Strengths and Weaknesses, Opportunities and Threats Analysis

The first meeting of the study was held at the facilities of the DIA with the participation of 17 cybersecurity specialists. The vision was determined at the meeting. A SWOT analysis, a STEEPLE analysis and cybersecurity trend survey were also conducted.

The researcher prepared Turkey's SWOT factors before the meeting, and experts were requested to provide their perspectives with additional factors. All the elicited factors were ranked by the researcher according to the priorities given by the participants in the meeting. When the results are examined, among 119 factors, Turkey's weaknesses (31 weaknesses) in cybersecurity are more than its strengths (17 strengths), and opportunities (56 opportunities) are much more than threats (15 threats). The top 10 factors among all factors are given in Table 3 and Table 4.

Table 3  
Cybersecurity Strengths and Weaknesses of Turkey (Top 10)

No	Strengths	Weaknesses
1	Young and entrepreneurial workforce	Lack of trained human resources
2	A science and technology community integrated into the international community	Disruptions in education and training
3	The existence of government institutions that can realize the cybersecurity strategies	Dependence on abroad in high-tech areas
4	Economic power of Turkey	Organizations are unaware of their true cybersecurity requirements
5	Presence of state support for cybersecurity	Lack of domestic products and technology in the field of cybersecurity and information systems
6	Industry opened to the international arena	Inadequate collaboration between the general public, industry, and academia
7	Presence of legal and regulatory framework that safeguards personal information, ideas, and works	Absence of a collaborative culture
8	Young and technology-adoptive manpower	Insufficient corporate competencies in the field of cybersecurity
9	Strong political support for cybersecurity	Businesses specialize in a small range of niche cybersecurity services and products
10	Embracing the sense of nationality	Limited amount of data for research

The researcher prepared the STEEPLE factors based on the extensive survey and analysis. In the workshop, specialists were requested to add new factors to the existing list. A total of 85 factors which have an impact on Turkey's capabilities were determined in the meeting. Then the factors were prioritized by the participants based on their effects. According to the results of the study, technological factors that need to be addressed by Turkey have the highest rate, while ethical factors have the lowest. This demonstrates that the challenges that have to be resolved with regard to technology are prevalent in Turkey.

According to the results of the trend survey conducted face-to-face with experts at the first focus group meeting, it was evaluated that Turkey would be among the top five countries in the world in terms of being the target of cyber attacks in the next five years. It is also predicted that information leakage, cyber espionage, data breaches, ransomware, malware, phishing, zombie computers, web-based attacks, identity theft and web application attacks will be among the most common types of attacks.

### 5.3. Capabilities to be Acquired

After the first meeting with the experts, the researcher prepared the capabilities to be acquired (Delphi statements) based on the participants' cybersecurity technology weightages. Delphi statements are capabilities that include cybersecurity technologies and are considered necessary to be achieved. The statements were written to include the highest rated technologies.

Table 4  
Opportunities and Threats for Turkey in Cybersecurity (Top 10)

No	Opportunities	Threats
1	Increasing need for cybersecurity as cyber threats increase and become more complex	Under-investment in R&D
2	Integration of cybersecurity as a component of national security in many countries worldwide	Lack of confidence in domestic products
3	Cybersecurity needs arising from social, technological, economic, environmental and political factors	Failure to attach sufficient importance to the national development of systems due to urgent supply demands
4	Due to the nature of cybersecurity, the need for domestic products	Evaluation of cost before quality as required by public procurement legislation
5	The penetration of technology into all areas of life and the increase in its use	Markets mostly dominated by foreign products
6	Willingness and will of the public and private sector to invest in cybersecurity	The questioning of defense expenditures, especially in the Western world
7	The rapid evolution of cyber threats	Export restrictions on the selling of cutting-edge cybersecurity technologies
8	The breadth of the domestic and foreign market	The widespread adoption of cloud computing and the dominance of foreign companies
9	Digital services' invasion into every facet of life via the internet (shopping, health, information sharing, etc.)	Establishment of a culture eager to make easy money
10	Deficiencies in the institutional establishment of cybersecurity systems	International competition

The second meeting was held at DIA facilities with the participation of 14 experts. This meeting focused on Delphi activities. Delphi study is a technique designed to bring the opinions of experts and non-experts closer to each other. Participants examined 37 capabilities previously written by the researcher and voiced suggestions for necessary changes. The participants were given a list of technologies that had previously been listed according to their importance, and they were asked to write down additional capabilities among them. During the meeting, 54 additional capabilities were proposed by the participants. In this way, a total of 91 cybersecurity capabilities were listed and prioritized by the experts.

Following the prioritization of the capabilities list by the experts in the working group, top 25 capabilities were selected for realization. Then, two-round Delphi survey was handled over the internet and in such a way as to reach the widest scale of experts in Turkey. In order to achieve maximum participation in the survey, the researcher obtained the e-mail addresses of faculty members in computer engineering departments at Turkish universities by accessing the official websites of the schools. To further expand the participation, the researcher gathered business cards from cybersecurity experts at events and conferences in Turkey. These experts, along with others who learned about the study, also provided the researcher with the contact information for additional participants. In total, 1,900 people were identified and contacted.

For the Delphi survey, forms containing 25 cybersecurity capabilities were prepared in Google Forms, and the survey link was sent to the participants across Turkey via e-mail. A total of 150 experts answered the first

round, and 91 of them answered the second round of the survey. The contribution of capabilities to the economy and contribution to security was scored between 1 and 5, and the time and methods of realization were also voted.

According to the results, a consensus was reached among the Delphi rounds; that is, the answers given in the first round and the answers given in the second round were close to each other. While the contribution of the determined cybersecurity capabilities to security varies between 4.3 and 4.9 points, their contribution to the economy varies between 3.9 and 4.6 points. As a result of this study, the prioritization of 25 capabilities, their scoring for their contribution to security and economy, and the time and methods of realization were obtained (Table 5). The highest rated cybersecurity capabilities are given below in the order of their priorities:

Table 5

Contribution Scores of Cybersecurity Capabilities per Delphi Round

<b>Contribution</b>	<b>First Round</b>	<b>Second Round</b>
Contribution to Security	4.3	4.9
Contribution to Economy	3.9	4.6

Capability-1: Protecting embedded systems from cyber attacks and running security tests on a wide range of integrated circuits.

Capability-2: Quantum-safe crypto hardware, software and algorithms together with supercomputers and quantum computers.

Capability-3: Cybersecurity technology and products addressing the cybersecurity of cyber-physical systems and ranking among the top 5 countries for global sales of such products.

Capability-4: Lightweight cryptography that is used in small smart devices and elements of the Internet of Things (IoT) and is penetrating the international markets.

Capability-5: Cybersecurity technologies for protecting aerial vehicles and ground systems, including air traffic control systems (flight control systems, air traffic networks, navigation systems, etc.).

Capability-6: Strong cyber offense and defense capabilities capable of competing with top-tier countries such as the United States, Russia, and China.

Capability-7: Dominating global markets with cybersecurity technologies addressing wireless devices and next-generation wireless communication technologies.

Capability-8: Authentication and authorization technologies depend on blockchain and a new generation of methods and techniques.

Capability-9: Being an international education and training center with extensive and cutting-edge cybersecurity testing, training and exercise systems.

Capability-10: International market dominance of cybersecurity products for cloud-based systems and virtual operating systems.

Capability-11: Extensive cyber threat intelligence collection capabilities with hardware, software and widespread infrastructure covering all around the world.

Capability-12: Cybersecurity tools, techniques and technologies for big data, data analytics systems and other database systems.

Capability-13: New generation of automated security testing and vulnerability management tools, techniques, and methods.

Capability-14: Techniques and products combined with artificial intelligence and emerging information technologies perform penetration testing.

Capability-15: Penetration into the international market with at least 5% market share with software-defined cybersecurity systems.

Capability-16: Tools and products for automated response to cyber incidents.

Capability-17: Tools and products for defending against Advanced Persistent Threats (APTs).

Capability-18: Systems, tools and techniques for defending against Distributed Denial of Service (DDoS) attacks.

Capability-19: Anomaly-based and behavior-based cybersecurity systems to protect systems from malicious software.

Capability-20: Intelligent cyber attack systems with automatic attack and hiding capabilities to prevent attribution.

Capability-21: Security systems for network protection (firewalls, guards, intrusion detection and prevention systems etc.) that can take automatic measures against cyber attacks and having products among the top 10 preferred brands globally.

Capability-22: Tools and techniques for Data Loss Prevention (DLP) and being among the top 10 in international markets.

Capability-23: Tools and techniques for cloud computing security.

Capability-24: Aerial systems (aircraft, helicopters, unmanned aerial vehicles, etc.) with cyber attack capabilities.

Capability-25: Smart intelligence devices and systems, including robots, with resiliency against cyber attacks and rapid recovery capability.

#### **5.4. Status of Universities in Turkey in terms of Cybersecurity**

A study was conducted to identify courses and programs related to cybersecurity in Turkish universities to reveal the status and situation of the universities. The study reflects the data for the fall semester of 2022.

In Turkey, 167 universities have departments of computer engineering, computer science, information engineering, software engineering, or artificial intelligence engineering. At the undergraduate level, there is a forensic information engineering department in a university and an information security technology department in a university specifically for cybersecurity. There are cybersecurity graduate programs in 26 universities and doctorate programs in three universities (Table 6).

Information security, cybersecurity, cryptography, network security, information systems security and data security courses are commonly offered in undergraduate and graduate programs of universities in Turkey.

#### **5.5. Cybersecurity Companies in Turkey**

The Turkish Cybersecurity Cluster platform was established in 2017 under the leadership of the DIA in order to create a cybersecurity ecosystem in Turkey and thus create synergy by supporting companies that can produce technology and products on a global scale (Turkish Cybersecurity Cluster, 2022). A protocol was signed between the DIA and the Presidential Digital Transformation Office in 2021, and it was decided to carry out the platform activities together (Presidential Digital Transformation Office, 2022).

Companies in Turkey have been analyzed in terms of producing cybersecurity products and providing cybersecurity services. In order to elicit the data, the web pages of approximately 3,000 companies were visited by the researcher.

As a result of the research, it has been determined that approximately half of the 169 technologies in the cybersecurity taxonomy applied by companies in Turkey do not have a relevant cybersecurity product. 220 companies that are members of the Cybersecurity Cluster offer products in 47 different categories and services and training in 31 categories. Most of the cybersecurity products produced are related to cybersecurity event management, network security, identity and access management, endpoint security, application security, data

security, web security, secure communication and cloud security. No product has been found that directly addresses technology groups for operating systems and container security, autonomous systems and smart platform security.

Common cybersecurity services include consultancy, network security, security audit and hardening, penetration testing and vulnerability analysis, system security, cyber incident response, and application security.

As of October 2022, there are a total of 94 technology development zones in Turkey (TGB, 2022). Cybersecurity companies exist in almost half of the 79 active zones.

Table 6

Cybersecurity Master (MS) and Doctorate (PhD) Programs in Turkey

No	University	Program	Degree
1	Adana Science and Tech. University	Cybersecurity	MS
2	Ahmet Yesevi University	Cybersecurity	MS
3	Antalya Bilim University	Cybersecurity	MS
4	Bahçeşehir University	Cybersecurity	MS
5	Bandırma University	Cybersecurity	MS
6	Düzce University	Cybersecurity	MS
7	Ege University	Information Technologies and Internet Security	MS
8	Fırat University	Forensics Engineering	MS/PhD
9	Gazi University	Information Security Engineering	MS/PhD
10	Gebze Technical University	Cybersecurity	MS
11	Hacettepe University	Information Security	MS
12	Işık University	Cybersecurity	MS
13	Istanbul Aydın University	Information Security	MS
14	Istanbul Commerce University	Cybersecurity	MS
15	Istanbul Technical University	Info. Security Engineering and Cryptography	MS
16	Kadir Has University	Cybersecurity	MS
17	Koç University	Cybersecurity	MS
18	KTO Karatay University	Forensics	MS
19	Marmara University	Cybersecurity	MS
20	National Defense University	Cybersecurity	MS
21	Middle East Technical University	Cybersecurity	MS
22	Sabancı University	Cybersecurity	MS/PhD
23	Sakarya University	Cybersecurity	MS
24	TOBB ETU	Cybersecurity	MS
25	Üsküdar University	Cybersecurity	MS
26	Yıldız Teknik University	Cybersecurity and Cryptography	MS

## 5.6. Scenarios and Roadmaps

Based on the analyses carried out, the action items to be taken were put forward together with the scenarios and road maps by the experts.

A total of four scenarios have been created on the two axes of "Turkey's Commitment and Situation" and "Global Security and Stability" (Figure 2). While "Turkey's Commitment and Situation" includes all the processes related to Turkey's desire to achieve its cybersecurity vision and the steps it has taken, the "Global Security and Stability" axis covers the difficulties and risks that Turkey will have to take while achieving its

cybersecurity goals. The scenarios are titled Locked in the Blue Ocean, Rising Cybersecurity Star, Hellish and Rise in the Mud.

A total of 91 cybersecurity capabilities (Delfi statements) were shared with the relevant scenarios according to the political and economic power and situation required to fulfill the capabilities covered in the statements, and a road map was set for each scenario. The roadmap that was developed for Scenario-1, which is the most desirable situation, is given in Figure 3.

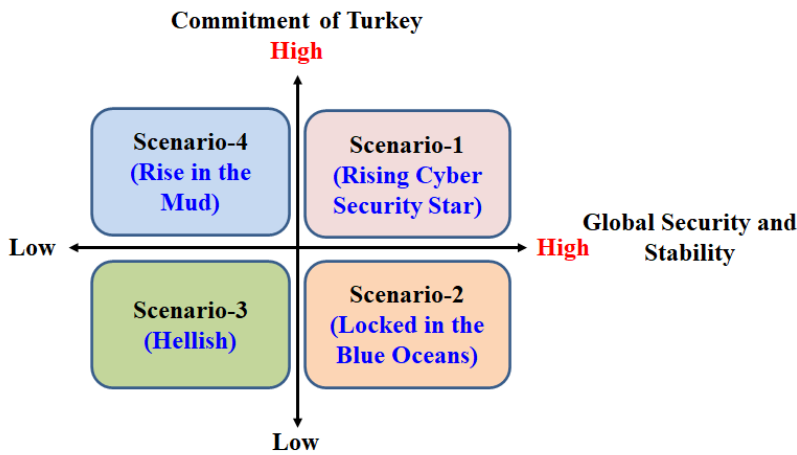


Figure 2. Possible Scenarios for Cybersecurity

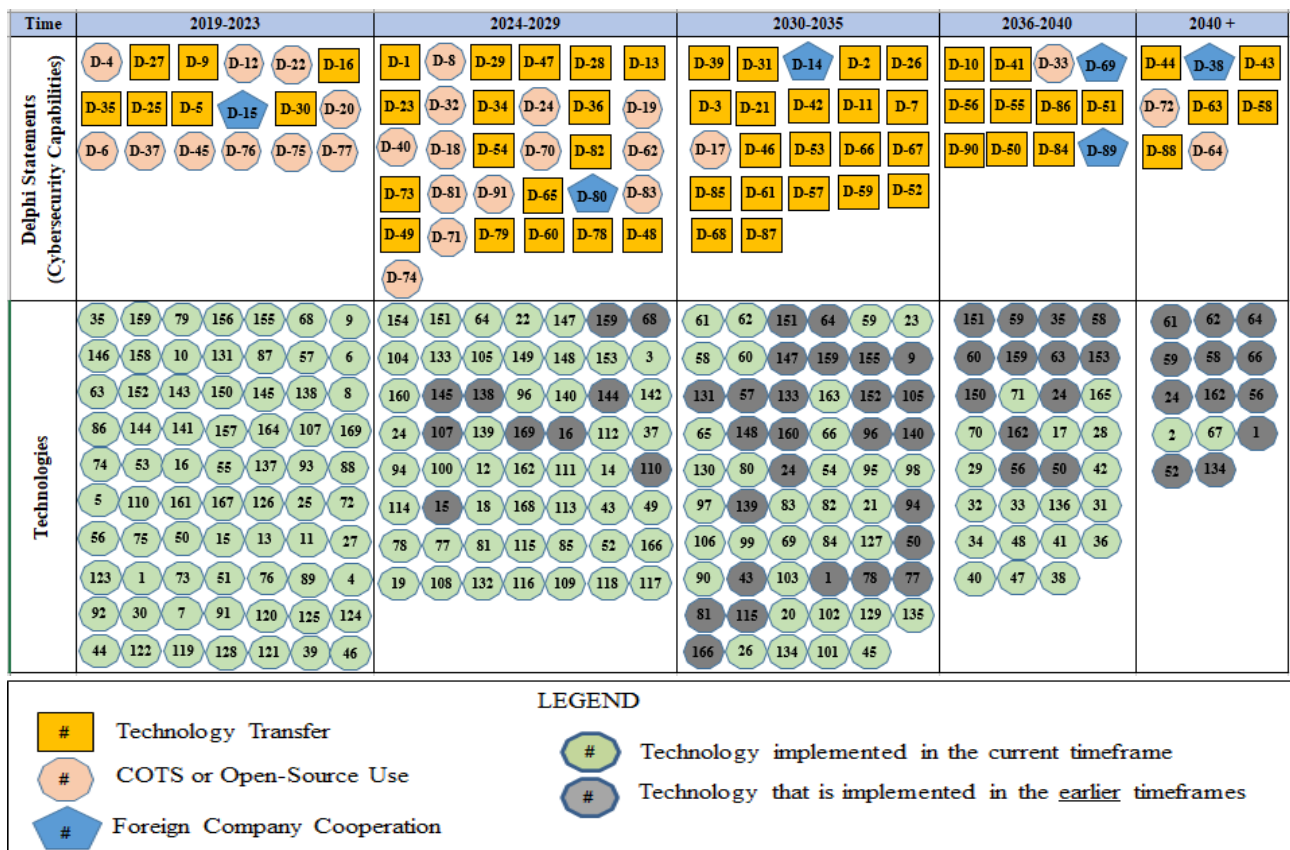


Figure 3. Roadmap for Scenario-1

The roadmap shows the cybersecurity capabilities with their implementation methods and underlying technologies. In the roadmap, which capabilities will be acquired between which years, and which technologies should

be invested in order to acquire these capabilities, are listed in order of priority (the expression and technologies at the top left).

### **5.7. Cybersecurity Action Items (Action Plan)**

In addition to scenarios involving cybersecurity capabilities, action items for the development of cybersecurity in Turkey have been defined. A total of 50 action items have been put forward in order to overcome the weaknesses and threats in the field of cybersecurity and to benefit from the strengths and opportunities in cybersecurity. The first 20 action items are listed as follows:

Action-1: The turnover of cybersecurity companies should be increased by at least 20% within two years.

Action-2: The DIA and TÜBTAK should receive \$10 million in annual funding for cybersecurity R&D initiatives.

Action-3: Companies producing cybersecurity products should be provided with incentives (funds, tax reduction, etc.) and credit opportunities as export support.

Action-4: Every year, five nations should be chosen in order to expand cybersecurity exports, and targeted research should be done to open up to those nations.

Action-5: Each year, cybersecurity firms should advertise their products at least one international trade show. Manufacturers should get \$10,000 in financial support from the government budget for this reason.

Action-6: Financial support should be given based on the kind of patent in order to boost the number of patents in the cybersecurity industry.

Action-7: At least 10% more employees should be hired each year to work in the field of cybersecurity (at least about 500 people per year).

Action-8: Companies should be granted technological business funds to do research in areas where there are no manufacturers in order to extend the cybersecurity product catalog.

Action-9: All businesses engaged in the cybersecurity industry should participate in promotion and incentive programs to join the Turkish Cybersecurity Cluster.

Action-10: The IT departments of public institutions should hire at least two cybersecurity specialists.

Action-11: It is important to provide the political, social, legal, and economic conditions necessary to maintain a skilled workforce in the nation.

Action-12: The cybersecurity task allocation of the country's highest level organizations (Ministry of the Interior, Armed Forces, National Intelligence Organization, USOM, BTK, and so on) should be restructured.

Action-13: In the next five years, the proportion of R&D investments to GDP should be consistently raised to a minimum of 2%.

Action-14: Annually, five firms should be assisted in establishing an overseas unit in respected technology centers or other international business hubs.

Action-15: The state should fund the cybersecurity certification exam expenses for people working in cybersecurity and information processing in public institutions (those who successfully pass the exam).

Action-16: Cybersecurity personnel job descriptions and a workforce catalog should be developed, as should definitions of tasks to be completed and credentials to be gained.

Action-17: Every year, technology awards should be presented to organizations that are successful in cybersecurity technologies (based on criteria such as product exports, patents granted, etc.).

Action-18: Incentives and strategic plans should be put in place to found at least 10 cybersecurity companies in each technology park in order to triple the number of cybersecurity enterprises in the next five years.

Action-19: Certain facilities and systems should be required to employ approved national cybersecurity products.

Action-20: In 10 major cities, a cybersecurity technical high school should be established.

## 6. Conclusion

Foresight is a method used to shape the future rather than predict it. In this study, information about Turkey's cybersecurity foresight, which was prepared as a doctoral thesis at METU in 2019, is given with the updated version of the model used, and the outputs of the thesis are presented as a summary. According to the study's findings, Turkey needs to invest more in cybersecurity products, services, technologies, education and training, and research and experimental development to keep up with developed countries.

Turkish cybersecurity sector should invest in the development of tailored cybersecurity products and technologies that address the specific needs of the Turkish market. This could involve collaborating with local companies and research institutions to identify key areas of focus for innovative solutions. The sector could also consider collaborating with other countries with advanced cybersecurity capabilities to gain access to expertise and facilitate the exchange of knowledge and ideas.

To achieve a leading position in cybersecurity, it is essential to take determined action and make investments as outlined in the roadmaps. It is necessary to repeat the foresight studies according to the developing and changing political, social, economic and technological environment and to make adaptations and updates in the necessary areas. In this context, it is vital to regularly renew the cybersecurity technology foresight in this study, which was carried out with the widest participation in Turkey, and to evaluate the results of the implementations and make the necessary corrections and developments.

## Author Contributions

Hasan Çifci: Graduated PhD student. Collected the data, performed the study and wrote the article.

Serhat Çakır: Thesis supervisor. Conceived the study and reviewed the article.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## References

- Bahuguna, A., Bisht, R. K., & Pande, J. (2020). Country-level cybersecurity posture assessment: Study and analysis of practices. *Information Security Journal*, 29(5), 250–266. <https://doi.org/10.1080/19393555.2020.1767239>
- Brandes, S. (2013). The Newest Warfighting Domain: Cyberspace. *Synesis*, 90–95. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:55688987>
- Braue, D. (2021). *Global Cybersecurity Spending To Exceed \$1.75 Trillion From 2021-2025*. <https://cybersecurityventures.com/cybersecurity-spending-2021-2025>
- Chen, H., Wakeland, W., & Yu, J. (2012). A two-stage technology foresight model with system dynamics simulation and its application in the Chinese ICT industry. *Technological Forecasting and Social Change*, 79(7), 1254–1267. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2012.02.007>
- Çifci, H. (2017). *Her Yönüyle Siber Savaş* (2nd ed.). TÜBİTAK.
- Çifci, H. (2019). *Technology Foresight and Modeling: Turkish Cybersecurity Foresight 2040* [Middle East Technical University]. <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12623200/index.pdf>
- Conway, M. (2014). *Foresight: an Introduction*. Thinking Futures. <http://choo.ischool.utoronto.ca/fis/courses/inf1005/foresight.intro.conway.pdf>
- Cyber Security Council. (2016). *European Foresight Cyber Security Meeting*. <https://www.ospi.es/export/sites/ospi/documents/European-Foresight-Cyber-Security-2016.pdf>
- ENISA. (2012). *National Cyber Security Strategies - Practical Guide on Development and Execution* (Issue December). <https://www.enisa.europa.eu/publications/national-cyber-security-strategies-an-implementation-guide>
- European Commission. (2013). *Cybersecurity Strategy of the European Union: An Open, Safe and Secure Cyberspace*. In *European Commission*. <https://edps.europa.eu/data-protection/our->



- work/publications/opinions/cyber-security-strategy-european-union-open-safe-and\_en
- Keenan, M., Miles, I., & Koi-Ova, J. (2003). *Handbook of Knowledge Society Foresight*. European Foundation for the Improvement of Living and Working Conditions. <https://www.eurofound.europa.eu/publications/2003/handbook-of-knowledge-society-foresight>
- Martin, B. R. (1995). Foresight in science and technology. *Technology Analysis and Strategic Management*, 7(2), 139–168. <https://doi.org/10.1080/09537329508524202>
- Martin, B. R., & Johnston, R. (1999). Technology Foresight for Wiring Up the National Innovation System- Experiences in Britain, Australia, and New Zealand. *Technological Forecasting and Social Change*, 60(1), 37–54. [https://doi.org/10.1016/S0040-1625\(98\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1625(98)00022-5)
- Miles, I. (2002). Appraisal of Alternative Methods and Procedures for Producing Regional Foresight. In *Mobilising the regional foresight potential for an enlarged EU* (Issue May). [https://www.researchgate.net/publication/235407634\\_Appraisal\\_of\\_Alternative\\_Methods\\_and\\_Procedures\\_for\\_Producing\\_Regional\\_Foresight](https://www.researchgate.net/publication/235407634_Appraisal_of_Alternative_Methods_and_Procedures_for_Producing_Regional_Foresight)
- NIST. (2018). *Framework for Improving Critical Infrastructure Cybersecurity*. <https://doi.org/10.6028/NIST.CSWP.04162018>
- NIST. (2022). *Glossary: cyberspace*. <https://csrc.nist.gov/glossary/term/cyberspace>
- Ogasawara, A. (2015). *1st Preliminary Report on The 10th Science and Technology Foresight Survey*. 1–40. [http://www.nistep.go.jp/wp/wp-content/uploads/2-1\\_Ogasawara.pdf](http://www.nistep.go.jp/wp/wp-content/uploads/2-1_Ogasawara.pdf)
- Popper, R. (2008). How are foresight methods selected? *Foresight*, 10(6), 62–89. <https://doi.org/10.1108/14636680810918586>
- Porter, A. L. (2010). Technology foresight: types and methods. *International Journal of Foresight and Innovation Policy*, 6(1), 36–45. <https://doi.org/10.1504/IJFIP.2010.032664>
- Presidential Digital Transformation Office. (2022). *Siber Kümelenme Projesi*. <https://cbddo.gov.tr/projeler/siber-kumelenme/>
- Rodrigues, B., Franco, M., Parangi, G., & Stiller, B. (2019). *SEconomy: A Framework for the Economic Assessment of Cybersecurity BT - Economics of Grids, Clouds, Systems, and Services* (K. Djemame, J. Altmann, J. Á. Bañares, O. Agmon Ben-Yehuda, & M. Naldi (eds.); pp. 154–166). Springer International Publishing. <https://files.ifi.uzh.ch/CSG/staff/rodrigues/extern/publications/GECON-SEconomy.pdf>
- TGB. (2022). *Duyurular: Teknopark sayımız 94'e ulaştı*. <https://teknopark.sanayi.gov.tr>
- The White House. (2015). *National Security Strategy*. 32. [https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/docs/2015\\_national\\_security\\_strategy\\_2.pdf](https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/docs/2015_national_security_strategy_2.pdf)
- TÜBİTAK. (2004). Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları - 2003-2023 Strateji Belgesi. In *Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi*. [https://www.tubitak.gov.tr/tubitak\\_content\\_files/vizyon2023/Vizyon2023\\_Strateji\\_Belgesi.pdf](https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/Vizyon2023_Strateji_Belgesi.pdf)
- Turkish Cybersecurity Cluster. (2022). *About Us*. <https://siberkume.org.tr/About>
- World Economic Forum. (2021). *The Global Risks Report 2021*. [https://www3.weforum.org/docs/WEF\\_The\\_Global\\_Risks\\_Report\\_2021.pdf](https://www3.weforum.org/docs/WEF_The_Global_Risks_Report_2021.pdf)
- Yüksel, N. (2018). *A New Technology Foresight Model and Its Application in Turkish Defense Industry for Aerospace Communication Technologies of 2040* [Middle East Technical University]. <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12622819/index.pdf>
- Yüksel, N., & Çifci, H. (2017). A New Model for Technology Foresight : Foresight Periscope Model (FPM). *2017 International Conference on Engineering, Technology and Innovation (ICE/ITMC)*, 807–817. <https://doi.org/10.1109/ICE.2017.8279967>



## Effect of Different Parameter Values for Pre-processing of Using Mammography Images

Hanife Avcı<sup>1</sup>, Jale Karakaya<sup>2,\*</sup>

<sup>1,2</sup>Department of Biostatistics, School of Medicine, Hacettepe University, Ankara, Türkiye

### Article History

Received: 04.11.2022

Accepted: 26.12.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – Breast cancer is one of the most common types of cancer in women. To make a fast diagnosis, mammography images should have high contrast. Computer-assisted diagnosis (CAD) models are computer systems that help diagnose lesioned areas on medical images. The aim of this study is to examine the contribution of the changes in parameter values of various pre-processing methods used to increase the visibility of mammography images and reduce the noise in the images, to the classification performance. In this study, the mini-MIAS database were used. Gaussian filter, Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization and Fast local Laplacian filtering methods were applied as pre-processing method. In this study, two different parameter values were applied for two different image processing methods (I. Parameter values are Gauss filter  $\sigma = 3$ , Laplacian filter  $\sigma=0.6$  and  $\alpha=0.6$ ; II. Parameter values are Gauss filter  $\sigma = 1$ , Laplacian filter  $\sigma=2$  and  $\alpha=2$ ). In the normal-abnormal tissue classification, higher accuracy and area under the curve were obtained in the 2nd parameter values in all classification methods. As a result, it has been acquired that different parameter values of the pre-processing methods used to improve mammography images can change the success of the classification methods.

**Keywords** – Classification, computer-assisted, image enhancement, image processing, machine learning

### 1. Introduction

In health care, determining the presence of a disease and developing various treatments involves the collection of complex multidimensional data for various purposes such as reducing the cost of drugs. Various biomedical imaging techniques such as magnetic resonance imaging (MRI), ultrasonography (US), computed tomography (CT), mammography, X-ray (X-ray) have been developed to increase the possibility of early and accurate diagnosis of diseases. In recent years, machine learning and deep learning algorithms are also frequently used as one of the areas of medical imaging, because it is one of the most important areas of radiology in the course of an investigation of the process of emergence of the disease in lighting and disease. Therefore, radiological images can be processed with machine learning and deep learning algorithms to assist health-care providers in making a diagnosis. Image processing is also used for a wide variety of scientific, artistic and commercial applications. In recent years, the image processing method has been used frequently, especially in the field of health. The use of various image processing methods for the processing of large-volume medical images in diagnosis, treatment planning and follow-up processes has increased especially in the last two decades (Scholl, Aach, Deserno, & Torsten, 2010). The purpose of medical image processing is to provide medical images used in diagnosis and treatment processes more understandable and informative. Cancer is one of the most common causes of death in the world. Breast cancer is one of the most common

<sup>1</sup> hanife.avci@hacettepe.edu.tr

<sup>2</sup> jalekarakaya@gmail.com

\*Corresponding Author

types of cancer in women. Early diagnosis of cancer is very important because when cancer is diagnosed at an early stage, a more positive response to treatment methods can be obtained. Early and accurate diagnosis of the imaging as well as improving the statistical methods and various image processing algorithms can contribute importantly. Therefore, the use of mathematical and statistical methods in digital radiological images through Computer-Assisted Diagnosis (CAD) systems may be useful for radiologists to distinguish between benign and malignant masses (Mehdy, Ng, Shair, Saleh, & Gomes, 2017). Various algorithms have been proposed to increase the visibility of microcalcifications, one of the earliest signs of breast cancer, in mammography images (Besl & Jain, 1988). Among these algorithms, various methods such as mean filter, median filter, Gaussian filter, contrast-limited adaptive histogram equalization (CLAHE), un-sharp masking, Laplacian sharpening methods are used in the pre-processing step. In the literature, the success of various pre-processing methods on different images has been investigated in several studies (Ganvir & Yadav, 2019; Swathi, Anoop, Dhas, & Sanker, 2017; Al-Najdawi, Biltawi, & Tedmori, 2015). However, when we review at the literature, no study has been found in which the effect of the changes in the parameter values of the filtering methods used in the pre-processing step on the classification results. Due to the increasing amount of data, image processing and visualization algorithms need to be updated again.

In this study, different parameter values of Gaussian filtering, which is an image smoothing filter and Laplacian filtering methods used as sharpening filters, are discussed. The main motivation to examine the contribution of the changes in parameter values of various pre-processing methods used to increase the visibility of mammography images and reduce the noise in the images, to the classification performance. The plan of this study as follows. In Chapter 2, materials and methods were given. In Chapter 3, provides the experimental results and analysis. Finally, Chapter 4 discussion and concludes this work with future work.

## 2. Materials and Methods

In this study to show, the effect of the variability of parameter values of image pre-processing methods on classification performance, image processing algorithms was applied on mammography images. The image processing methods used in this study consist of 4 stages. The stages that are applied to images are image pre-processing, segmentation, feature selection after feature extraction and classification, respectively. The general flow diagram of the study is given in Figure 1.

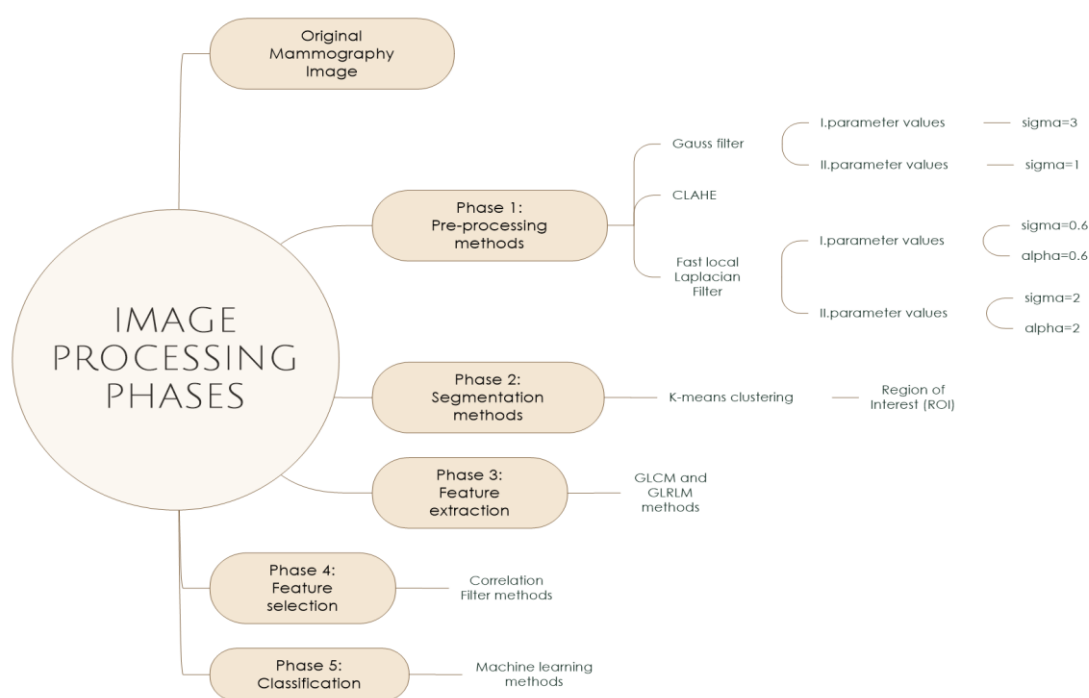


Figure 1. Flowchart of comparison of different parameter values of pre-processing methods for normal-abnormal lesion classification

## 2.1. Data collection

The open-access mini-MIAS database was used in the study (Suckling, 1994). It is an open-source database that is widely used in mammography image processing studies (Ganvir & Yadav, 2019; Bandyopadhyay, 2010; Ramani, Vanitha, & Valarmathy, 2013). This dataset consists of 322 digitized mammography images, including right and left breast images of 161 patients. Images are in "PGM" format. In the database all available mediolateral oblique (MLO) views of the left and right breast are included). The upper outer quadrant and axillary tail, which are the most common cancer locations in the breast, are better visualized with MLO imaging compared to other positions. All images in the database are 1024 x 1024 pixels in size, 200 microns in pixel thickness, and 8-bit (256 grey levels).

Ethics committee approval is not required because open access data was used in this study. Since it is public data, informed consent from patients is not required. This data set was collected from a single center and was preferred, because it provided us with the opportunity to compare with our own results according to image processing topic due to the application of standard measurement techniques and widespread use in the literature. In this study, 120 mammography images were randomly selected. Of these 120 images, 40 belong to individuals with normal, 40 benign and 40 malignant masses.

In this study, Fiji-ImageJ (Schindelin et al., 2012), MedPic (Demirci, 2020), MATLAB (The MathWorks, 2017) version R2017b for image processing methods and R Studio (RStudio Team, 2021) software were used to examine the performance of classification methods. We draw the plots in Figure 2A, B by using "ggplot2" package (Wickham, 2016) in RStudio.

## 2.2. Scenarios

For this study, the scenarios to be applied are given below.

- i. Three different pre-processing methods were applied to mammography images (Gauss filter, CLAHE, Un-sharp masking).
- ii. Two different parameter values were determined for Gaussian filter and Un-sharp masking filtering methods.
- iii. I. Parameter values are Gauss filter  $\sigma = 3$ , Laplacian filter  $\sigma=0.6$  and  $\alpha=0.6$ .  
II. Parameter values are Gauss filter  $\sigma = 1$ , Laplacian filter  $\sigma=2$  and  $\alpha=2$ .

## 2.3. Pre-processing

Pre-processing is an important step in medical image processing because some images contain unwanted information such as noise. Salt and pepper noise and Gaussian noise are the main types of noise in image processing (Swathi et al., 2017). Pre-processing methods remove noise in the analysed image and improve some image properties such as contrast. Pre-processing algorithms are usually done to prepare the data set to be used in the classification phase. The main purpose of pre-processing is to improve the image quality by removing irrelevant parts in the background of the images and make the images ready for segmentation. There are many pre-processing methods used in image processing (Bandyopadhyay, 2010).

Some mammography images in the mini-MIAS database contain label information. Since these labels originating from the mammography device have a high-density value, they may cause false results from the images. Therefore, thresholding and dilation morphological processes were applied to clear labels from mammography images. With processes, it is aimed to clean the labels, artificial lines and noisy areas in the images. Later, pre-processing methods were used in mammography images to improve image quality and improve segmentation results. In this study, mainly Gauss filter, CLAHE and Fast local Laplacian filtering methods were applied to mammography images.

The widely used smoothing filter in the image pre-processing stage is the Gaussian blur filter. This filter uses the Gaussian distribution function. Therefore, the effect of removing noise from the image depends on the standard deviation of the Gaussian distribution. The larger the standard deviation value in the Gaussian distribution, the larger the size of the Gaussian blur filter. The  $\sigma$  (sigma) parameter of the Gaussian filtering method varies in the range of  $-3 < \sigma < 3$  (Dasgupta & Wahed, 2014).

Fast local Laplacian filtering is an image sharpening filtering method that measures the rate at which the first derivatives of images change. For the Laplacian filtering method,  $\sigma$  (sigma) and  $\alpha$  (alpha) parameter values are determined. The  $\sigma$  value for binary images should be in the range of  $[0, 1]$  and for images with different intervals, the  $\sigma$  value should be in the range of  $[a, b]$ . The  $\alpha$  value is in the range of  $[0.01, 10]$  (Paris, Hasinoff, & Kautz, 2011).

The CLAHE algorithm, on the other hand, balances the distribution of the grey values used, thus making the hidden areas of the image more visible.

In this study, two different parameter values were applied for two different image processing methods. First, the  $\sigma$  parameter value of the Gaussian filtering method was determined as 3 and the  $\sigma$  and  $\alpha$  parameter values of the Laplacian filtering method were determined as 0.6. Then, the  $\sigma$  parameter value of the Gaussian filtering method was determined as 1, the  $\sigma$  and  $\alpha$  parameter values of the Laplacian filtering method were determined as 2 and the performance results for classification according to the differences in parameter values were examined (Avcı & Karakaya, 2021). In other words, the performance of the classification methods was examined as the size of the Gaussian blur filter decreased and the size of the Fast local Laplacian filter increased.

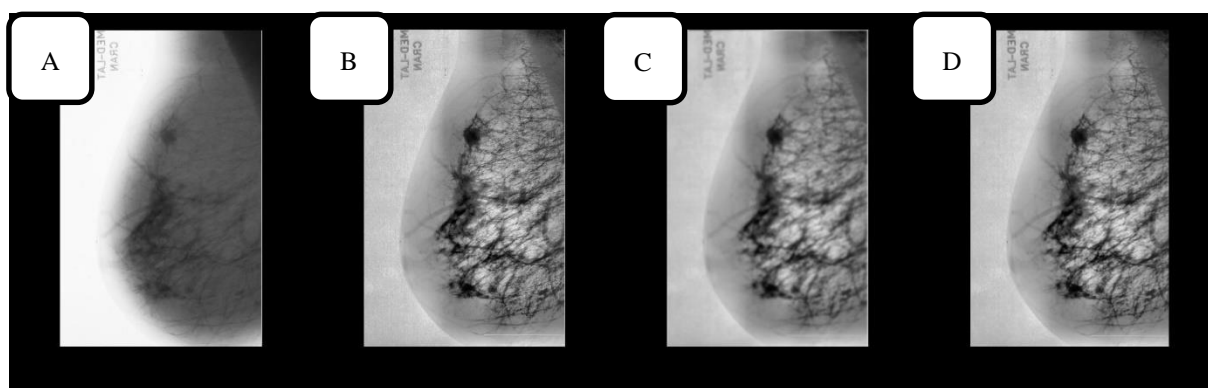


Figure 2. mdb023 malignant original left MLO mammography image in mini-MIAS database (A). Contrast-enhanced image with CLAHE algorithm (B). Image with Gaussian filter sigma=3 (C). Image with Gaussian filter sigma=1 (D).

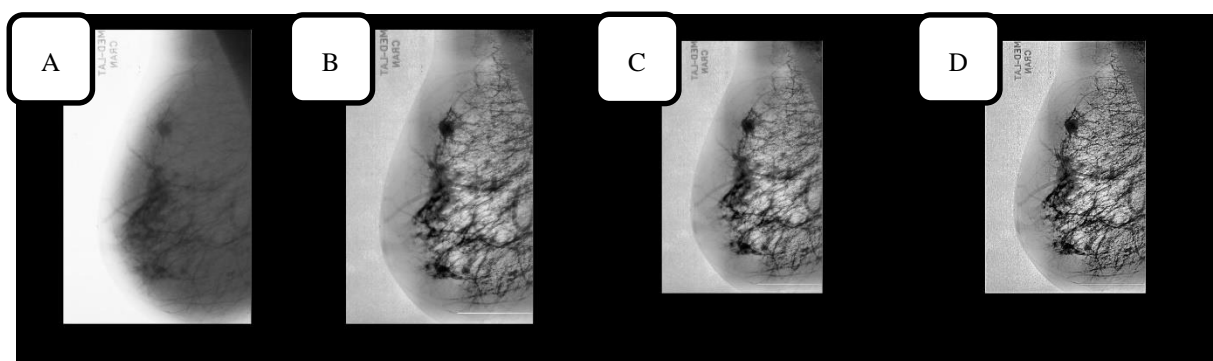


Figure 3. mdb023 malignant original left MLO mammography image in mini-MIAS database (A). Contrast-enhanced image with CLAHE algorithm (B). Image with Fast local Laplacian filter sigma=0.6, alpha=0.6 (C). Image with Fast local Laplacian filter sigma=2, alpha=2 (D).

## 2.4. Segmentation and ROI

It can be said that image segmentation is the most difficult step in image processing because the success of the segmentation process has a great effect on feature extraction and classification performance. Image segmentation is dividing an image into regions and objects with different features in each region. In other words, image segmentation is the process of dividing an image into meaningful parts. The pixels in the regions obtained at the end of the segmentation process have common features. In image processing, the region of interest (ROI) must be determined by the appropriate segmentation method before feature extraction.

The next important step for mammography images that are cleared of labels and artifacts by pre-processing methods is to extract ROIs by clearing pectoral muscle, etc., from images with the appropriate segmentation method. In this study, the k-means clustering algorithm was chosen as the segmentation method. This method has been preferred because it does not require any prior knowledge and is better than other region enlargement techniques. After the images obtained after the segmentation process are applied as a mask on the original images, ground truth images are obtained.

## 2.5. Feature Extraction and Selection

Another important step in image processing is to extract features from images. In the field of image processing, feature extraction methods are algorithms that calculate various features of ROIs in the image. In other words, feature extraction is a method of capturing the visual content of images. Correct classification of images depends on the selection of the most suitable features because these attributes characterize a particular region, they are used as input variables in the classification phase.

After the image pre-processing and segmentation processes were applied to the mammography images, feature extraction was performed. In this study, Grey-Level Co-Occurrence Matrix (GLCM) and Grey Level Run Length Matrix (GLRLM) methods were used as feature extraction techniques. 22 features were extracted with the GLCM method and 11 features were extracted with the GLRLM method. These features were extracted from ROI samples by GLCM and GLRLM methods in four different directions:  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  and  $135^\circ$ . The feature matrix was obtained by taking the average of these extracted features. Thus, with the help of this feature matrix, mammography images were converted into numerical data. The texture feature is used to identify the cancer area in the mammography image. Texture is a combination of patterns that are repeated with a regular frequency.

For feature selection, first of all, the correlation matrix was examined. Among the 33 features obtained, a selection was made by selecting only one of the features with a correlation of more than 0.90.

## 2.6. Classification

These numerical data obtained as a result of image processing were used as input variables in classification methods. Thus, in the application realized, the calculated features and ROI samples were classified as normal-abnormal tissue with 6 different classification methods according to different parameter values of the pre-processing methods. Methods used for classification:

- (1) Support Vector Machine (SVM)
- (2) Random Forest (RF)
- (3) Artificial Neural Network (ANN)
- (4) k-Nearest Neighbors (k-NN)
- (5) Naive Bayes (NB)
- (6) Decision Tree (DT)

The classification performances of each selected feature in detecting the presence of a lesion alone were examined with the area under the curve (AUC) values obtained as a result of the ROC Analysis. In this study, comments were made on the AUC values, as they combined the sensitivity and specificity values. The performances of these 6 models established for classification methods were evaluated according to accuracy,

sensitivity, specificity, AUC and F1 evaluation criteria. 95% confidence intervals (CI) for the accuracy and AUC values were also calculated. The accuracy of the triple classification was calculated with the help of confusion matrix. Accuracy values were calculated by the ratio of the correctly classified cells in the confusion matrix to the total sample number. The radiologist's evaluations in the mini-MIAS database were used as the gold standard for calculating sensitivity and specificity values. Details about the performance measures can be accessed from relevant source (Karakaya, 2021).

### 3. Results and Discussion

In this part, the results of the test performances of the scenarios of two different parameter values are given in this section. The results are presented below.

After applying Gaussian filter, CLAHE, Fast local Laplacian filtering and k-means clustering algorithms on the mammography images obtained from the mini-MIAS dataset, the classification success of the features obtained by GLCM and GLRLM methods was examined with the AUC. The AUC values of the selected features alone vary between 0.541-0.721 for the first parameter values and 0.550-0.826 for the second parameter values. In Table 1, the AUC values and confidence intervals of the 10 selected features are given according to the parameter values. It has been observed that most of the features obtained with the second parameter values have higher classification performances than the first parameter values.

Table 1

AUC values and confidence intervals for normal-abnormal classification of 10 features selected using the correlation coefficient

<b>Feature name</b>	<b>1. According to Parameter Values (95% CI)</b>	<b>2. According to Parameter Values (95% CI)</b>
Autocorrelation	0.721 (0.630-0.812)	0.732 (0.642-0.822)
Contrast	0.586 (0.480-0.692)	0.565 (0.458-0.672)
Correlation	0.541 (0.432-0.650)	0.623 (0.520-0.726)
Cluster prominence	0.552 (0.444-0.660)	0.550 (0.442-0.658)
Energy	0.661(0.562-0.760)	0.683 (0.586-0.780)
Short run emphasis	0.615 (0.511-0.719)	0.819 (0.745-0.893)
Long run emphasis	0.608 (0.504-0.712)	0.826 (0.754-0.898)
Low grey level run emphasis	0.619 (0.516-0.722)	0.678 (0.581-0.775)
Short run low grey-level emphasis	0.640 (0.539-0.741)	0.595 (0.490-0.700)
Long run low grey-level emphasis	0.614 (0.510-0.718)	0.694 (0.599-0.789)

1.Parameter values: Gauss filter  $\sigma = 3$ , Laplacian filter  $\sigma=0.6$  and  $\alpha=0.6$

2. Parameter values: Gauss filter  $\sigma = 1$ , Laplacian filter  $\sigma=2$  and  $\alpha=2$

CI: Confidence intervals

The accuracy values and its confidence intervals (95% CI) of classification methods as a three class (normal-benign-malignant tissue) according to the different parameter values of the mammography images in the MIAS database, where the 10 selected features are evaluated together, are given in Table 2. According to these results, as the parameter value of the Gaussian blur filter gets smaller and the Fast local Laplacian filtering parameter values get larger, higher accuracy values are obtained. According to the accuracy, in 2nd parameter values, SVM and Naive Bayes methods are more successful than other methods.

Table 2

Accuracy values and confidence intervals of classification methods according to different parameter values in normal, benign and malignant classification

Machine learning methods	1. According to Parameter Values (95% CI)	2. According to Parameter Values (95% CI)
SVM	0.556 (0.467-0.645)	0.833 (0.766-0.900)
RF	0.500 (0.411-0.589)	0.750 (0.673-0.827)
ANN	0.528 (0.439-0.617)	0.722 (0.642-0.802)
k-NN	0.417 (0.329-0.505)	0.444 (0.355-0.533)
NB	0.528 (0.439-0.617)	0.833 (0.766-0.900)
DT	0.389 (0.302-0.476)	0.722 (0.642- 0.802)

1.Parameter values: Gauss filter  $\sigma = 3$ , Laplacian filter  $\sigma=0.6$  and  $\alpha=0.6$

2. Parameter values: Gauss filter  $\sigma = 1$ , Laplacian filter  $\sigma=2$  and  $\alpha=2$

CI: Confidence intervals

According to these results, as the parameter value of the Gaussian blur filter gets smaller and the Fast local Laplacian filtering parameter values get larger, higher accuracy values are obtained. According to the accuracy, in 2nd parameter values, SVM and NB methods are more successful than other methods.

Then, to examine the classification performance of images with and without lesions as a two class, normal images were classified as normal-abnormal, considering normal images as a group and benign and malignant images as a group. The accuracy values of the classification methods according to the 1st and 2nd parameter values regarding the three (normal-benign-malignant) and two (normal-abnormal) classification results are given in Figure 4 and Figure 5.

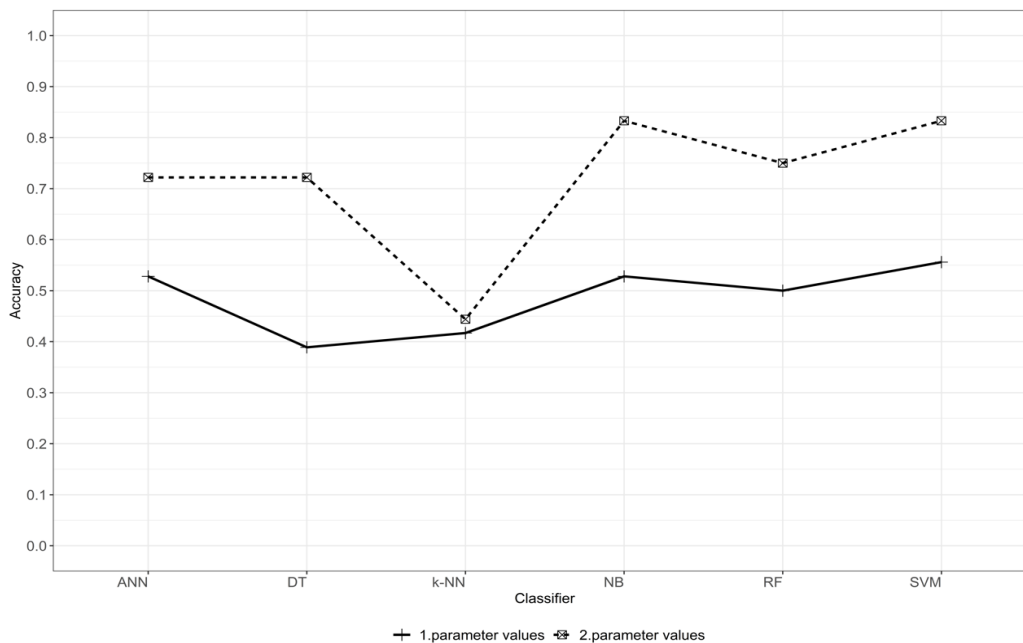


Figure 4. Comparison of accuracy values of classification methods according to different parameter values: 3 class (normal-benign-malignant classification).



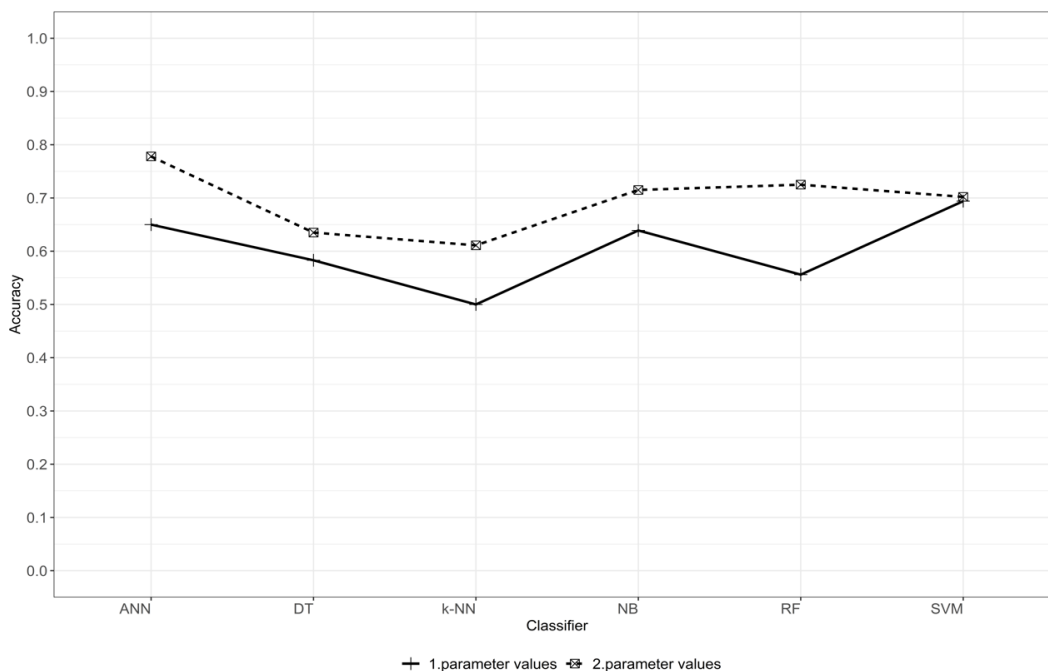


Figure 5. Comparison of accuracy values of classification methods according to different parameter values: 2 class (normal-abnormal classification).

The results of the normal-abnormal classification of the characteristics of the examined data set are given in Table 3. According to Table 3, the 2nd parameter values showed higher performance than the 1st parameter values in terms of both accuracy and AUC. When we look at measures such as Accuracy and AUC, according to the 2nd parameter values, the performances of the SVM, RF, ANN and NB classification methods are more successful than the k-NN and DT methods.

Table 3

Performance of classification methods according to different parameter values of pre-processing algorithms for normal-abnormal classification

Machine learning methods	1. According to Parameter Values					2. According to Parameter Values				
	CA	Sensitivity	Specificity	AUC	F1	CA	Sensitivity	Specificity	AUC	F1
SVM	0.694	0.683	0.214	0.566	0.800	0.702	0.823	0.571	0.795	0.711
RF	0.556	0.727	0.285	0.578	0.667	0.725	0.718	0.571	0.823	0.727
ANN	0.650	0.694	0.780	0.750	0.617	0.778	0.860	0.850	0.854	0.787
k-NN	0.500	0.530	0.480	0.500	0.555	0.611	0.583	0.455	0.550	0.601
NB	0.639	0.500	0.620	0.565	0.628	0.715	0.730	0.540	0.680	0.775
DT	0.583	0.525	0.513	0.520	0.634	0.635	0.615	0.475	0.550	0.640

CA: Classification accuracy  
 AUC: Area under the curve

It is emphasized that the pre-processing step is very important in the segmentation and feature extraction stages in determining the suspicious regions in mammography images by computer-assisted systems. In the literature, pre-processing algorithms have been used in single or double form in most of the studies (Al-Najdawi et al.,

2015; Ramani et al., 2013). However, there is no study for examining the effect of parameter values on performance measures of classification methods, as in this study on filtering methods used as a pre-processing method.

Therefore, this study was planned to see the effects of the use of different parameter values for the blur and sharpen filtering dimensions on the performance of the classification methods.

The effects of mean, median, adaptive median, Wiener and Gaussian filtering methods on different noise types in mammography images were evaluated with measures such as Peak Signal-to-Noise Ratio (PSNR) and Signal-to-Noise Ratio (SNR) (George & Sankar, 2017). After using Transformer oil images mean, median, Wiener and non-local means (NLM) filtering methods as a pre-processing method, an evaluation was made according to image quality evaluation measures such as mean square error (MSE) and PSNR (Maheshan & Kumar, 2019). In our study, the effects of smoothing and sharpening filtering methods on the performance of classification methods according to different parameter values were investigated. It has been investigated that the applied filtering methods can change the performance of the classification methods when their size is changed.

Considering the results obtained in both three and binary classification, high classification results were obtained with SVM, RF, ANN and NB methods and low classification results were obtained with k-NN and DT methods. In this study, classical machine learning methods were used as a classification method.

We used  $\sigma=3$  and  $\sigma=1$  for Gaussian blur filtering method,  $\sigma=0.6$   $\alpha=0.6$  and  $\sigma=2$   $\alpha=2$  for Laplacian filter. However, instead of 2 different parameter values for filtering methods, an optimal value will be determined after trying all possible combinations after trying many parameter values. In future studies, an optimal value can be found by examining different parameter values of different filtering methods and the performance of deep learning methods can be examined.

#### **4. Conclusion**

In conclusion, it was seen that the changes in the parameters of the filtering methods used as the pre-processing method affected the performance results of the classification methods. In this study, two different filtering methods were analysed according to the parameter values. In other words, the performance of the classification methods increased as the parameter value of the Gaussian blur filter decreased and the Fast local Laplacian filtering parameter values increased.

#### **Acknowledgement**

Author would like to thank Prof. Dr. Recep DEMIRCI for the image processing software named MedPic used for the segmentation step in this study.

#### **Author's Contributions**

Hanife Avcı: Performed the data analysis, wrote the paper.

Jale Karakaya: Conceptualization, designing and coordinated the study, wrote the paper.

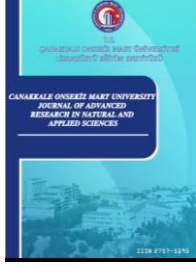
#### **Conflicts of Interest**

There is no conflict of interest declared by the authors.

#### **References**

- Al-Najdawi, N., Biltawi, M., & Tedmori, S. (2015). Mammogram image visual enhancement, mass segmentation and classification. *Applied Soft Computing*, 35, 175-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2015.06.029>
- Avcı, H., & Karakaya, J. (2021). Mamografi Görüntülerinde Ön İşlemede Kullanılan Filtreleme Yöntemleri İçin Belirlenen Farklı Parametre Değerlerinin Sınıflama Başarısına Etkisi. 22.Ulusal ve 5. Uluslararası Biyoistatistik Online Kongresi.
- Bandyopadhyay, S. (2010). Pre-processing of Mammograms Images. *International Journal of Engineering*

- Science and Technology, 2(11), 6753-6758.
- Besl, P.J., & Jain, R.C. (1988). Segmentation through variable-order surface fitting. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 10(2), 167-192. DOI: <https://doi.org/10.1109/34.3881>
- Dasgupta, A., & Wahed, A. (2014). *Clinical Chemistry, Immunology and Laboratory Quality Control*. Chapter 4-Laboratory Statistics and Quality Control, 47-66.
- Demirci R. MedPic interface software 2020.
- Ganvir, N.N., & Yadav, D. M. (2019). Filtering Method for Pre-processing Mammogram Images for Breast Cancer Detection. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 9(1), (2019), 4222-4229. DOI: <https://doi.org/10.35940/ijeat.A1623.109119>
- George, M.J., & Sankar, S.P. (2017). Efficient pre-processing filters and mass segmentation techniques for mammogram images. *IEEE International Conference on Circuits and Systems*, (2017). DOI: <https://doi.org/10.1109/ICCS1.2017.8326032>
- Karakaya, J. (2021). Evaluation of binary diagnostic tests accuracy for medical researches. *Turk J Biochem*, 46(2), 103-113. DOI: <https://doi.org/10.1515/tjb-2020-0337>
- MATLAB and Image Processing Toolbox Release 2017b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States. Retrieved from <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>.
- Maheshan, C. M., & Kumar, H. P. (2019). Performance of image pre-processing filters for noise removal in transformer oil images at different temperatures. *SN Applied Sciences*, 2(1), 67-73. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1800-x>
- Mehdy, M. M., Ng, P. Y., Shair, E. F., Saleh, N. I. Md., & C. Gomes. (2017). Artificial Neural Networks in Image Processing for Early Detection of Breast Cancer. *Open Access Hindawi Computational and Mathematical Methods in Medicine*, 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/2610628>
- Paris, S., Hasinoff, S. W., & Kautz, J. (2011). Local Laplacian Filters: Edge-aware Image Processing with a Laplacian Pyramid. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 30(4), 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1145/2723694>
- Ramani, R., Vanitha, S., & Valarmathy, S. (2013). The Pre-Processing Techniques for Breast Cancer Detection in Mammography Images. *International Journal of Image, Graphics and Signal Processing*, 5(5), 47-54. DOI: <https://doi.org/10.5815/ijigsp.2013.05.06>
- RStudio Team (2021). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA. Retrieved from <http://www.rstudio.com>.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., & Cardona, A. (2012). Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 676-682. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
- Scholl, I., Aach, T., Deserno, T. M., & Torsten, K. (2010). Challenges of medical image processing. *Comput Sci Res Dev*, 26(1), 5-13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00450-010-0146-9>
- Suckling, J. (1994). The Mammographic Image Analysis Society Digital Mammogram Database. In *Exerpta Medica*. International Congress Series 1069, York, England, 1069:375-378
- Swathi, C., Anoop, B. K., Dhas, D.A.S., & Sanker, S. P. (2017). Comparison of different image preprocessing methods used for retinal fundus images. *Conference on Emerging Devices and Smart Systems (ICEDSS, 2017)*. DOI: <https://doi.org/10.1109/ICEDSS.2017.8073677>
- Turgut, A.T., Hasırcıoğlu, F., Koşar, U. (2000). Meme Hastalıklarının Tanısında Mamografi. *Sted Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 9 (12)
- Wickham, H., (2016). *ggplot2. Elegant Graphics for Data Analysis*. New York, NY: Springer-Verlag New York.



## Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi İkinci Arıtma Çıkış Suyundan Nanofiltrasyon Prosesi İle Su Geri Kazanımı

Esra Can Doğan<sup>1,\*</sup>, Ali Oğuzhan Narcı<sup>2</sup>, Aynur Yaşar<sup>3</sup>, Eylem Topkaya<sup>4</sup>, Ayla Arslan<sup>5</sup>, Sevil Veli<sup>6</sup>

<sup>1,2,4,5,6</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

<sup>3</sup>Kocaeli Üniversitesi Umutepe Yerleşkesi, Yapı İşleri Daire Başkanlığı, Kocaeli, Türkiye

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 03.09.2022

Kabul: 25.12.2022

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Son yıllarda suyun kıt olduğu ve dolayısıyla suyun ekonomik değer taşıdığı yörelerde arıtılmış atıksulardan su geri kazanımına ve suyun yeniden kullanımına ilgi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, kentsel ikincil arıtma çıkış sularına laboratuvar ölçeğinde NF (Nanofiltrasyon) prosesi uygulanarak, çıkış suyunun çeşitli amaçlar için geri kazanımında yüksek oranda organik/inorganik madde gideriminin yanısıra mikrobiyal kirliliğin de giderimi ile etkili bir su yönetimi yaklaşımı ortaya konması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar “Taguchi Deneysel Tasarım” uygulaması ile planlanmıştır. Çalışmada transmembran basıncı (5; 7.5; 10 bar), VRF (hacim azaltma faktörü: 2; 3; 4) ve membran tipi (NP030; NF270; NF90) değişkenleri ve değişken seviyelerinin NF prosesi için “Yanıt Yüzey Yöntemi” ile optimizasyonu gerçekleştirilmiş olup en iyi performans 5 bar ve 2 VRF işletme şartları ile NF90 membran olarak belirlenmiştir. Doğrulama deneyi sonuçlarına göre çıkış suyunda toplam koliform değeri  $6.8 \times 10^6$  kob/100 mL’den tespit edilemez düzeye kadar düşürülmüş, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) 14 mg/L ve Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) 86 mg/L olarak tespit edilmiştir. Deney sonrası elde edilen NF süzüntü suyunun yeniden kullanılabilirliği, ulusal ve uluslararası mevzuatlara göre değerlendirilmiş, pH 6.5, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) 9.6 mg/L olarak bulunmuş ve süzüntü suyunda fekal koliform ile Askıda Katı Madde (AKM)’ye rastlanmamıştır. Buradan elde edilen süzüntü suyunun sulama amaçlı kullanıma uygun olduğu, ayrıca endüstriyel soğutma suyu ve yeraltı suyuna deşarj gibi farklı amaçlar için de kullanılabilirliği görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler** – Kentsel atıksu, mikrobiyal kirlilik, nanofiltrasyon, su geri kazanım, taguchi deney tasarımı

## Water Recovery From The Secondary Treatment Effluent Of Urban Wastewater Treatment Plant Using Nanofiltration Process

<sup>1,2,4,5,6</sup>Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kocaeli University, Kocaeli, Türkiye

<sup>3</sup>Kocaeli University Department of Construction and Technical Works, Kocaeli, Türkiye

### Article History

Received: 03.09.2022

Accepted: 25.12.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – In recent years, interest in water recovery from treated wastewater and water reuse has been increasing in the regions having water shortage and hence economic value of water. The study aims to recover effluent for urban secondary treatment effluent with the laboratory scale NF (Nanofiltration) process with the removal of a high rate of organic/inorganic matter as well as microbial pollution, thus be able to introduce effective water management approach for this effluent water Taguchi Design was applied to plan experimental procedure, The transmembrane pressure (5; 7.5; 10 bar), volume reduction factor: (VRF) (2; 3; 4) and membrane type (NP030; NF270; NF90) were optimized with the "Response Surface Method" for the NF process. As a result NF90 with 5 bar and 2 VRF operating conditions were selected as the best performing membrane for water recovery. Based on the validation experiment results, the total coliform of the effluent reduced from  $6.8 \times 10^6$  cfu/100 mL to below to detectable level. Further, Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Dissolved Solids (TDS) decreased to 14 mg/L and 86 mg/L, respectively. Based on the assessment of the national and international regulations on the reusability of NF permeate water from experiment; pH, Biological Oxygen Demand (BOD<sub>5</sub>) were 6.5, and 9.6 mg/L, as well as fecal coliform and total suspended solids (TSS) were not detected in the permeate. To come to the conclusion, the permeate water acquired from the proces is suitable for irrigation purposes and can also be used for the purposes such as industrial cooling water and discharge to groundwater.

**Keywords** – Urban wastewater, microbial pollution, nanofiltration, water recovery, taguchi experimental design

<sup>1</sup> esracan@kocaeli.edu.tr

<sup>2</sup> alioguzhannarci@kocaeli.edu.tr

<sup>3</sup> aynurfis@kocaeli.edu.tr,

<sup>4</sup> eylemtopkaya@kocaeli.edu.tr

<sup>5</sup> ataberk@kocaeli.edu.tr

<sup>6</sup> sevilv@kocaeli.edu.tr

\*Corresponding Author

## 1. Giriş

Su kıtlığı sadece kurak ve yarı kurak bölgelerde bir sorun oluşturmakla kalmayıp; nüfus artışı, yaşam standartlarının yükselmesi, iklim değişikliği, endüstrileşme, tarım ve insan faaliyetlerindeki artışlar da dünya genelinde su kıtlığını giderek arttırmaktadır (Chon, Kim, Moon ve Cho, 2012; Bhattacharya, Ghosh ve Mukhopadhyay, 2013). Dünya Bankası'nın 2020 yılı raporuna göre, 2050 yılına kadar dünya nüfusunun yarısından fazlasının su kıtlığı riski altında olacağı belirtilmektedir (Kharraz vd., 2022). Artan su kıtlığı ile birlikte su ihtiyacının temiz su kaynaklarından karşılanmasındaki zorluklar da, alternatif su kaynaklarına yönelme gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde arıtılan atıksuların geri kazanılarak yeniden temiz su kaynağı olarak kullanılması bunun için önemli bir fırsat haline gelmiştir (Hacıfazlıoğlu vd., 2018; Hube vd., 2020).

Atıksuların yeniden kullanımı ile ilgili Avrupa ve Akdeniz Bölgeleri gibi yetersiz su dengesine sahip alanlarda artan uygulamalar mevcuttur (Bakopoulou, Emmanouil ve Kungolos, 2011; Rygaard, Binning ve Albrechtsen, 2011; Agrafioti ve Diamadopoulou, 2012). Amerika Birleşik Devletleri, Katar, Suudi Arabistan, Kuveyt ve İsrail, kişi başına atıksuyun yeniden kullanımı açısından en üst sınıf ülkeler arasındadır. Avustralya'da tahmini 2 milyar m<sup>3</sup> atıksu her yıl 580 belediyenin arıtma tesisinde arıtılarak, sulama ve diğer amaçlar için kullanılmaktadır (Shahid, Kashif, Pathak, Choi ve Rout, 2022). Orta Doğu ve Afrika'da ise birçok kurak ve yarı kurak alan, sınırlı su kaynakları nedeniyle ciddi su stresi ile karşı karşıyadır (Chen vd., 2021). Ancak, tüm dünyada yaklaşık 14.2 milyar m<sup>3</sup>/yıl olan yeniden kullanılabilir su hacmi, toplam evsel atıksu hacminin %4'ünden daha azını temsil etmektedir (Yang vd., 2021). Su kıtlığı yaşayacak ülkeler arasında olan Türkiye'de (Aküzüm, Çakmak ve Gökalp, 2010) ise atıksuyun yeniden kullanımı ve bununla ilgili uygulamalar büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde bu alandaki çalışmalar daha çok kentsel atıksuların geri kazanımı üzerinden ilerlemektedir. Çünkü arıtılmış kentsel atıksular yüksek hacim, uygulanabilirlik ve iyi bilinen kalite özelliklerinden dolayı sürdürülebilir su yönetimi için en iyi yeniden kullanım kaynakları arasında gösterilmektedir (Acero, Benitez, Leal, Real ve Teva, 2010; Zanetti, De Luca ve Sacchetti, 2010; Can-Doğan, Yaşar, Şen ve Aydın, 2016).

Kentsel atıksuların arıtımında genellikle konvansiyonel sistemler kullanılmaktadır. Ancak atıksu ortamında bulunan bazı kimyasal maddeler ve mikrobiyal kirleticiler, insan ve çevre sağlığı üzerinde kısa ve uzun vadede negatif etkilere yol açmaktadır (Pedrero, Kalavrouziotis, Alarcon, Koukoulakis ve Asano, 2010; Zanetti vd., 2010; Jin, Jin, Wag ve Shi, 2013; Mizyed, 2013; Can-Doğan vd., 2016). Bu nedenle insanların temas halinde olduğu alanlarda kentsel atıksuların geri kazanımı için yüksek verimlerde arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır (Acero vd., 2010; Maryam ve Büyükgüngör, 2019). 25 Mayıs 2020 tarihinde yayınlanan Avrupa Parlamentosu ve Konseyi (AB) 2020/741 Yönetmeliği, suyun yeniden kullanımı için minimum gereksinimleri içermektedir. AB tarafından oluşturulan yeni Döngüsel Ekonomi Eylem Planı'na göre, atıksu arıtma sürecinin bir parçası olarak gerçekleştirilen faaliyetlerin çoğu, atıksuyu; su ve besin kaynağı olarak kullanabilen yeni teknolojilerin keşfedilmesiyle ilgili olmalıdır (Czuba vd., 2021). Bu nedenle arıtılmış kentsel atıksulardaki olumsuz etkileri ortadan kaldıracak ileri arıtma stratejilerinin geliştirilmesine ve alternatif yöntemler sunulmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Geri kazanılmış atıksuda mikrobiyal açıdan sağlık riskini kontrol altında tutmak için ileri arıtma yöntemi olarak genellikle dezenfeksiyon prosesi uygulanmakta olup, bu işlem yan ürünler oluşturması, dezenfektanların nakliyesi ve depolanması gibi problemler oluşturmaktadır. Arıtılmış atıksuların sulama amaçlı yeniden kullanımı ve geri kazanımı için, kentsel atıksulara uygulanan alternatif ileri arıtma teknikleri arasında en ön sırada membran prosesler gösterilmektedir (Wu, 2019; Rizzo vd., 2020; Suwaileh, Johnson ve Hilal, 2020; Czuba vd., 2021; Shahid vd., 2022). Teknolojinin hızlı gelişimiyle membran fiyatları, ilk yatırım ve işletme maliyetlerindeki düşüş nedeniyle de membran proseslerin bu alandaki kullanımları giderek yaygınlaşmaktadır (Guo, Ngo ve Li, 2012; Hube vd., 2020).

Membran prosesler, çeşitli monovalent ve iki değerli iyonları çözümlerden uzaklaştıran ve sudaki tuzluluğu azaltan (Hacıfazlıoğlu vd., 2018), özellikle inorganik ve organik mikrokirleticilerin giderimi için iyi performans gösteren teknolojilerdir. Ultrafiltrasyon (UF) ile içme suyu elde edilmesi için yapılan bir çalışmada kaynak olarak yüzey suyu kullanıldığında hollow fiber UF membran ile filtrasyon sonrasında süzüntü suyunda E. koliform gözlenmiş olup etkin bir mikrobiyal giderim için ilave kimyasal dezenfeksiyon gerekliliği vurgulanmıştır (Zhang ve diğ., 2019). Bununla birlikte, Wintgens vd., (2005) ve Warsinger vd., (2018), pratikteki deneyimlerde ve membran işletme şartlarında elde edilen pozitif koliform sonuçlarına göre yeniden kullanım tesislerinde kullanılan tipik UF membranlarının, her zaman bakteriyel kontaminasyona karşı tam bir engel oluşturmadığını ifade etmektedirler. Geri kazanılmış atıksular endüstriyel proseslerde soğutma, içilebilir ve/veya içilemez kentsel kullanım, yeraltısu ıslahı gibi amaçlarla yeniden kullanılabilir (Czuba vd., 2021). Rekreatif kullanım gibi insan vücudu ile temas edebilecek amaçlar için geri kazanılmış atıksular kullanıldığında suyun arıtımı için insan sağlığı riskini en aza indirecek nanofiltrasyon (NF) prosesi gibi gelişmiş su arıtma seçenekleri kullanılmalıdır (Ngo vd., 2021). Bu nedenle hem mikrobiyal açıdan sağlık risklerini ortadan kaldırmak hem de yüksek organik kirletici giderim verimlerini yakalamak amacıyla, son yıllarda NF membran prosesi uygulamaları artmaktadır. Literatürde atıksuların geri kazanımı için NF uygulanması konusunda çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Czuba vd., (2021) yaptıkları çalışmada UF sonrası nanofiltrasyon (NF) ile elde ettikleri süzüntünün Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) bakımından soğutma suyu ve içilebilir su amaçlı, Toplam Çözünmüş Katı (TÇK) bakımından ise sadece soğutma amaçlı kullanılabilirliğini tespit etmişlerdir. NF prosesi ile maliyetteki düşüşlerle birlikte, sudaki monovalent tuzların, divalent iyonların, organik maddelerin giderimi ve bakteri eliminasyonunda etkin bir verim sağlandığı diğer çalışmalarda görülmektedir (Parlar, Hacıfazlıoğlu, Kabay, Pek ve Yüksel, 2019; Wang vd., 2020; Shahid vd., 2022). Hacıfazlıoğlu vd., (2018) yaptıkları çalışmada atıksuyun yeniden kullanımı için kullandıkları NF270 membranı ile 20 bar basınçta elde ettikleri NF süzüntüsünün orta toleranslı bitkiler için kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir. Evsel atıksuların arıtımında kimyasal, mikrobiyolojik ve ekotoksikolojik olarak NF ve ters ozmos (TO) membranların değerlendirildiği çalışmada ise kimyasal parametreler için NF90 ve TO membranların etkinliğinin yüksek olduğu, membran prosesler ile süzüntü suyu eldesinde mikrobiyolojik parametrelerde bazı sınırlamaların ortaya çıktığı, ekotoksikolojik olarak değerlendirildiğinde ise uzun vadede NF90 ve SW30 gibi NF ve TO membranların daha etkili sonuçlar verdiği görülmektedir (Palma vd., 2016).

Bu çalışmada, biyolojik olarak arıtılmış kentsel atıksuların ikincil çıkış suyuna NF membran prosesi uygulanarak, organik ve inorganik madde ile mikrobiyal kirletici giderim performansları ve süzüntü suyunun çeşitli amaçlar için geri kazanılabilirliği incelenmiştir. Laboratuvar ölçekli çapraz akış membran ünitesinde gerçekleştirilen NF deneylerinde, membran tipi, işletme basıncı ve hacim azaltma faktörü (VRF) değişkenleri ve değişken seviyeleri esas alınarak Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY, response surface methodology) ile optimum işletme şartları giderim verimi, toplam koliform sayısı ve süzüntü akışı üzerinden belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kullanılan Atıksuların Karakterizasyonu ve Analitik Yöntemler

2019 yılı itibari ile yaklaşık 40.000 kişilik nüfusa sahip Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Yerleşkesi'nde hastane, fakülteler, laboratuvarlar, kafeteryalar, yurtlar ve lojmanlar gibi kaynaklardan oluşan atıksular, yerleşke alanında bulunan kentsel atıksuların arıtma tesisine iletilmektedir. Yerleşke, 2019 yılı verilerine göre 1896,3 m<sup>3</sup>/gün su tüketimine sahiptir (bkz. Tablo 1).

Su tüketimi ve buna bağlı olarak atıksular miktarı öğrenci nüfusunun yoğun olduğu aylarda artış göstermektedir. 44.2 ha yeşil alana sahip olan üniversitede yaklaşık 700 m<sup>3</sup>/gün' lük sulama suyu ihtiyacı çoğunlukla şebeke suyundan karşılanmaktadır. Bu nedenle yaz aylarında da öğrenci olmamasına karşılık su tüketimi aynı seviyelerde gözlenmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan atıksu Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Yerleşkesi Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi ikincil arıtma çıkış suyudur. Tesis 3000 m<sup>3</sup>/gün kapasite ile uzun havalandırmalı aktif çamur sistemine uygun olarak çalıştırılmaktadır. Tablo 2’de ikincil arıtma çıkış suyu ortalama karakterizasyon değerleri ile uygulanan analitik yöntemler verilmiştir. Deneysel çalışma sonuçları KOİ, TÇK, toplam koliform gibi su kalite parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir.

Tablo 1  
Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Yerleşke’sinde su tüketimleri, 2019

Aylar	1. Öğrenci Yurdu (m <sup>3</sup> )	Araştırma ve Uygulama Hastanesi (m <sup>3</sup> )	2. Öğrenci Yurdu (m <sup>3</sup> )	Diğer Birimler (m <sup>3</sup> )
Ocak	14162	12350	776	31053
Şubat	12553	12119	666	28127
Mart	17756	11884	984	29914
Nisan	17724	11111	986	36903
Mayıs	21011	12037	1310	31078
Haziran	11166	8017	695	23162
Temmuz	8043	11613	310	34488
Ağustos	7204	8999	232	27986
Eylül	12474	10569	649	29171
Ekim	19790	11502	1156	32615
Kasım	17835	10509	1057	27925
Aralık	22070	12614	1432	34368
Günlük Ortalama (m <sup>3</sup> /gün)	498.1	365.3	28.1	1004.9
<b>Yerleşkedeki Genel Su Tüketimi Ortalama (m<sup>3</sup>/gün)</b>			<b>1896.3</b>	

Tablo 2  
İkincil arıtma çıkış suyu karakterizasyonu ve kullanılan analitik yöntemler

Parametre	Birim	Yöntem	Konsantrasyon
pH	-	Hach HQ440d Cihazı: Multiparametre Yöntemi	6.5 – 7.8
İletkenlik	µs/cm	Hach HQ440d Cihazı: Multiparametre Yöntemi	309 – 1399
TÇK	mg/L	Hach HQ440d Cihazı: Multiparametre Yöntemi	100 – 793
AKM	mg/L	TS EN 872: Süzme Yöntemi	5 – 42
BOİ	mg/L	TS 4957-1 EN 1899-1: Aşılama Yöntemi	7-38
KOİ	mg/L	5220 D: Kapalı Reflux Kalorimetrik Yöntemi	27-88
Bakiye Klor	mg/L	TS 6229 EN 7393-2: Kalorimetrik Yöntem	0.05 – 0.534
Toplam koliform	kob/100 ml	TS EN 9308-1: Membranla Süzme Yöntemi	8x10 <sup>1</sup> – 6.8x10 <sup>6</sup>
Fekal koliform	kob/100 ml	TS EN 9308-1: Membranla Süzme Yöntemi	5x10 <sup>1</sup> – 4x10 <sup>6</sup>

## 2.2. Kullanılan Membranlar

Deneysel çalışmada NF270, NP030 ve NF90 membranları kullanılmıştır. Membran tipleri moleküler ağırlık kesme sınırları ve saf su akıları göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Bu membranların genel özellikleri Tablo 3’ te verilmiştir.

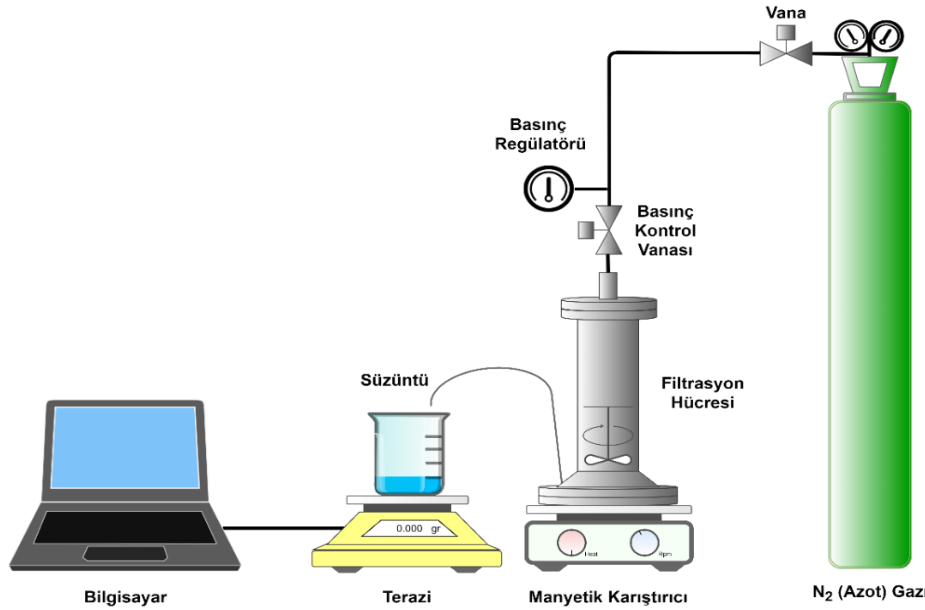
Tablo 3  
Kullanılan NF membranların genel özellikleri

Membran Türü	Üretici Firma	Materyal	MWCO (Da)	pH	MgSO <sub>4</sub> (%)	NaCl (%)	Geçirgenlik (L/m <sup>2</sup> sa.bar) (20-25 °C°)	Maksimum Basınç (Bar)
NF270	Filmtech (DOW)	PAP TFC	300	2-11	<97	35	22.3 ±0.8	41
NP030	Microdyn ®Nadir	PES	400	0-14	-	30	>1	40
NF90	Filmtech (DOW)	PAP	200	4-11	-	-	2.44	41

PES: Polietersülfon; PAP: semi-aromatik piperazine-kaynaklı poliamid; TFC: İnce film kompozit

### 2.3. Membran Filtrasyon Sistemi ve Deneysel Prosedür

Çalışmada, kesikli deneylerde HP4750 karıştırma hücreli tezgâh üstü Sterlitech filtrasyon sistemi kullanılmıştır (bkz. Şekil 1). Sistem 14.6 cm<sup>2</sup> lik etkili bir membran alanına sahip olup, paslanmaz çelik, dikey yerleşimli ve çapraz akış membran ünitesinden oluşmaktadır. Hücre içi 300 mL' lik bir kapasiteye sahip olup, 300 rpm'lik çapraz akış hızı şartlarında deneyler yürütülmüştür. Filtrasyon prosesi konsantrasyon modunda işletilmiş ve membran geçiş basıncı, modüle doğrudan beslenen azot gazı ile sağlanmıştır.



Şekil 1. Sterlitech NF deney düzeneği

### 2.4. Teknik Performans

Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen kesikli deneysel çalışmalarda, NF deneyleri için “süzüntü akıları” Eşitlik (2.1)’ e göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikte; J-süzüntü akısı (L/m<sup>2</sup> sa); A-etkili membran alanı (m<sup>2</sup>); V-toplam süzüntü hacmi (m<sup>3</sup>) ve t-filtrasyon süresini belirtmektedir.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$



Kesikli deneylerde “kirletici madde giderme performansları”, membran süzüntü akımından alınan kompozit numunelerde yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Proseslerde membranların kirletici ayırma veya giderme verimleri, her bir parametre için Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, R-kirletici madde giderim performansını (%);  $C_s$ -konsantre modunda deney sonunda süzüntüdeki kirletici madde konsantrasyonunu (mg/L);  $C_k$ -deney sonunda konsantredeki kirletici madde konsantrasyonunu (mg/L) vermektedir.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_s}{C_k}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan “*hacim azaltma faktörü*” Eşitlik (2.3) e göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, VRF-hacim azaltma faktörünü,  $V_b$  -başlangıçtaki besleme hacmini (L) ve  $V_k$ -filtrasyon sırasındaki konsantre hacmi (L) ni ifade etmektedir.

$$VRF = \frac{V_b}{V_k} \quad (2.3)$$

## 2.5. Deneysel Tasarım Yöntemi

Kentsel atıksu arıtma tesisi biyolojik çıkış suyunun NF membranlar ile arıtımına ilişkin deneysel çalışmalar, elde edilen sonuçların istatistiki yöntemlerle değerlendirilebilmesi için deneysel tasarım çerçevesinde planlanmış ve yürütülmüştür. Bu amaçla, endüstride süreç tasarım parametrelerinin optimizasyonu, çevre mühendisliği uygulamalarında ise özellikle sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasını incelemek için yaygın olarak kullanılan Yanıt Yüzey Yöntemi uygulanmıştır (Bilen, Ateş ve Bayraktar, 2018; Özmetin, 2019). YYY çoklu parametrelerin sistem üzerindeki etkisini ortaya koymaya yarayan pratik bir yöntemdir. YYY’de deney tasarımı, regresyon modelleme ve optimizasyon teknikleri iç içe kullanılmaktadır. En çok kullanılan YYY tasarımları; “CCD-Merkezi bileşik tasarımı” ve “Box-Behnken tasarımı”dır (Öney ve Samanlı, 2016).

Çalışmada uygulanan NF membran prosesi için proses parametrelerinin optimizasyonuna yönelik 3 seviyeli Box-Behnken deney tasarımı uygulanmıştır. YYY, “*Design Expert 10.0*” yazılımı kullanılarak yerine getirilmiştir. NF membran prosesinin deneysel tasarımında dikkate alınmış bağımsız değişkenler ve değişken seviyelerine ilişkin bilgiler Tablo 4’te verilmiştir. Çalışmada VRF, Basınç ve NF membran türü bağımsız değişkenler; KOİ (%), TÇK (%), Akı (J) ve toplam koliform (kob/100 ml) bağımsız yanıt değişkenleri olarak belirlenmiştir. Bu 3 değişken ve 3 seviye esas alındığında elde edilen deneysel tasarım tablosu Tablo 5’teki gibidir.

Tablo 4  
NF prosesi için bağımsız proses değişkenleri ve seviyeleri

Bağımsız Değişken	Seviye		
	-1	0	1
VRF	2	3	4
Basınç (bar)	5	7.5	10
Membran Türü	NP030	NF270	NF90

Sonuçlar korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), varyans analizi (ANOVA), istatistiksel ve cevap grafikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test

edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır.

ANOVA analizinde herhangi bir değişken için hesaplanan F değeri, o değişkenin yanıtlar üzerindeki etkisinin önemli ya da önemsiz olduğunun belirlenmesinde kullanılır. En büyük F değerine sahip değişkenin, yanıtlar üzerindeki etkisi de en büyüktür (Ross, 1996). Değişkenler ile bunlara karşılık yanıtlar arasında bulunan ilişki Eşitlik (2.4)'te gösterildiği gibi üç parametre için, ikinci dereceden polinomiyal bir model ile ifade edilmiştir (Sahoo ve Gupta, 2012; Yıldız ve Sağlam, 2012).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.4)$$

Burada  $Y$  yanıt değişkenlerini,  $x_i$  ve  $x_j$  bağımsız değişkenleri,  $\beta_0$  regresyon katsayısı,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$  sırasıyla modelin lineer, ikinci dereceden ve ikili etkileşim katsayılarını,  $k$  bağımsız değişken sayısını,  $\varepsilon$  ise hatayı ifade etmektedir (Ebrahimzadeh, Behbahani, Yamini, Adlnasab ve Asgharinezhad, 2013; Öney ve Samanlı, 2016; Demirhan, 2017).

Tablo 5

“Design Expert 10.0” ile elde edilen deneysel tasarım tablosu

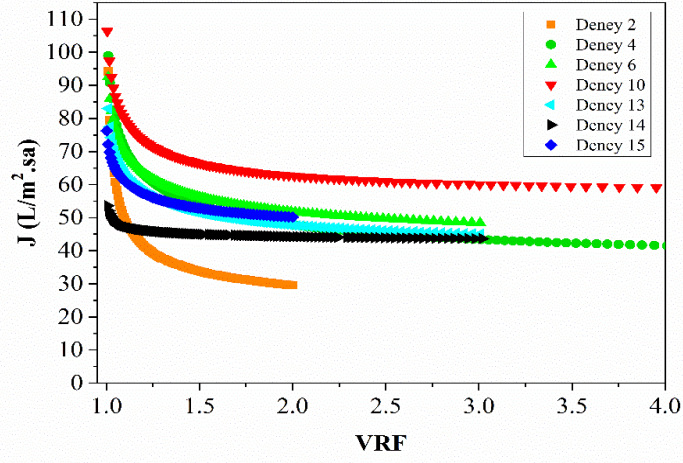
Deney No	Membran Türü	VRF	Basınç (bar)
1	NP030	4	7.5
2	NF270	2	10
3	NF90	2	7.5
4	NF270	4	5
5	NP030	3	10
6	NF270	3	7.5
7	NF90	4	7.5
8	NF90	3	10
9	NF90	3	5
10	NF270	4	10
11	NP030	2	7.5
12	NP030	3	5
13	NF270	3	7.5
14	NF270	3	7.5
15	NF270	2	5

### 3. Bulgular ve Tartışma

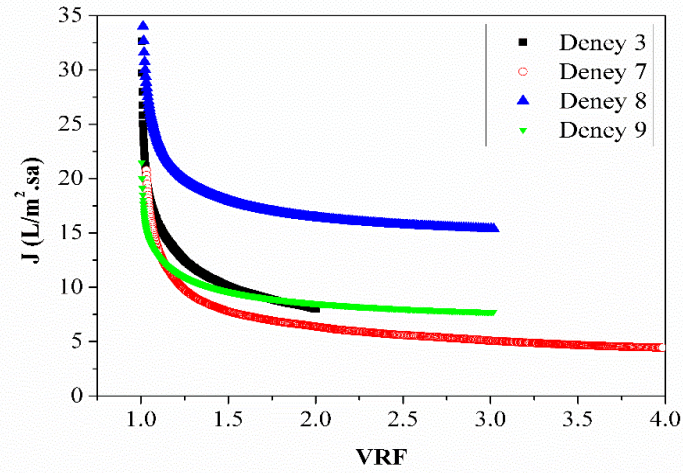
#### 3.1. NF Deneyleri Akı Performansları

Şekil 2’de sırasıyla NP030, NF270 ve NF90 membranlar için VRF’ ye karşı elde edilen süzüntü akı değerleri verilmiştir. Yapılan bir çalışmada evsel atıksuların doğrudan bir NF membranı ile arıtılması sonucunda (15 dakikada 20.0 L/m<sup>2</sup>sa’ e kadar bir süzüntü akışında) iyi kalitede su eldesi sağlandığı görülmüştür (Sayed, Tarek, Dijkstra ve Moerman, 2007) fakat düşük basınçta ikincil atıksuların doğrudan NF ile ihmal edilebilir membran kirlenmesinde 3.0 L/m<sup>2</sup>sa’ lik çok düşük süzüntü akışı ile de arıtımının sağlandığı

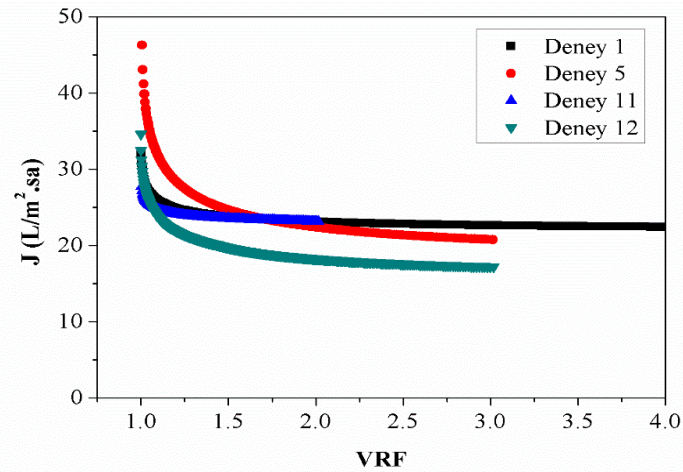
belirtilmiştir. NF membran prosesin direkt uygulandığı bu çalışmada, membran kirlenmesini minimize etmek için düşük geçirgen akı uygulaması ile de yüksek kaliteli su elde edilebileceği belirtilmektedir (Ngo vd., 2021).



(a) NF270



(b) NF90



(c) NP030

Şekil 2. Membran türlerinin VRF'ye karşı değişen akı grafikleri a) NF270 b) NF90 c) NP030

Bu çalışmada, NP030 membranlar ile yapılan deneyler arasında süzüntü akısı en yüksek olan deney seti 23.1 L/m<sup>2</sup> sa ile 11 nolu deney iken, NF270 membran ile yürütülen deneylerde en yüksek akı değeri 59.0 L/m<sup>2</sup> sa ile 10 nolu deney şartlarında elde edilmiştir. NF90 deneylerinin tamamında, beklendiği gibi, süzüntü akı değerleri çok düşük olmakla beraber 15.4 L/m<sup>2</sup> sa ile 8 nolu deney şartları ile diğerlerine göre daha yüksek akı değeri sağlanmıştır.

### 3.2. Yüzey Yanıt Yöntemi Çözümleri ve Doğrulama Deneyleri

Yüzey yanıt yöntemi ile belirlenen ve deney tasarım tablosunda verilen şartlarda yürütülen deneyler neticesinde, elde edilen yanıt değerleri Tablo 6’ da verilmiştir. Her yanıt değeri için ANOVA analizleri gerçekleştirilmiş ve bağımsız değişkenlerin yanıtlar üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar üzerinden elde edilen model ile, optimum işletme şartları ve tahmini yanıt değerleri belirlenmiş, sonrasında doğrulama deneyi gerçekleştirilerek nihai sonuçlar elde edilmiştir.

Yapılan deneylerde sınır koşulları kodlanmış değerler olarak -1, 0 ve +1 için sırasıyla başlangıç VRF değerleri 2; 3; 4, basınç 5; 7.5; 10 Bar, membran türü ise NP030; NF270; NP90 olarak seçilmiştir.

Tablo 6  
Farklı değişken seviyeleri için deneysel yanıtlar

Deney No	Değişkenler			Yanıtlar			
	VRF	Basınç	Membran Türü	KOİ (%)	TÇK (%)	Akı (L/m <sup>2</sup> .sa)	Toplam koliform (kob/100 ml)
1	4	7.5	NP030	38.0	29.8	22.4	<i>t.e.</i>
2	2	10	NF270	27.5	26.9	29.5	<i>t.e.</i>
3	2	7.5	NF90	66.3	81.3	8.0	<i>t.e.</i>
4	4	5	NF270	66.7	26.1	41.5	2
5	3	10	NP030	19.6	15.4	20.8	<i>t.e.</i>
6	3	7.5	NF270	42.0	21.7	48.4	100
7	4	7.5	NF90	63.4	86.4	4.4	1
8	3	10	NF90	49.0	86.6	15.4	8
9	3	5	NF90	85.0	90.3	7.7	4
10	4	10	NF270	64.0	35.9	59.0	<i>t.e.</i>
11	2	7.5	NP030	8.0	16.2	23.1	<i>t.e.</i>
12	3	5	NP030	11.0	18.6	17.2	3
13	3	7.5	NF270	67.2	28.3	45.1	116
14	3	7.5	NF270	59.0	24.6	43.7	84
15	2	5	NF270	40.0	19.6	50.2	<i>t.e.</i>

*t.e.*: Tespit edilmemiştir.

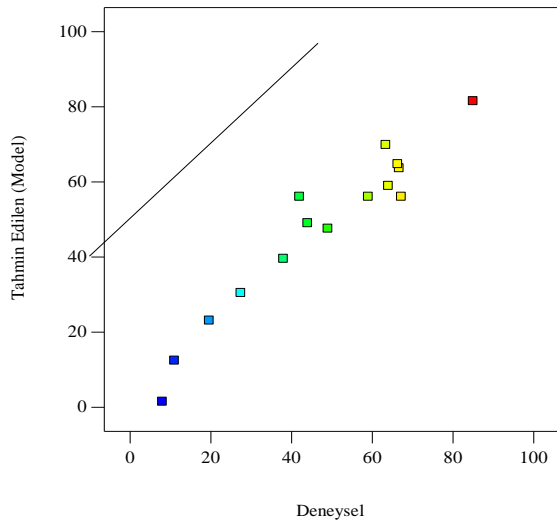
#### 3.2.1. KOİ Giderimi

KOİ (%) parametresi için gerçekleştirilen varyans analizinin sonuçları Tablo 7’ de verilmiştir. Modelin F değeri 7.38; p-değeri < 0.05 olarak bulunmuştur. p-değerinin < 0.05 olması, model terimlerinin yanıtlar üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca modelden elde edilen yüksek R<sup>2</sup> (0.93) ve ayarlanmış R<sup>2</sup> (0.80) değerleri model ve deneysel sonuçların uyumlu olduğunu göstermektedir. ANOVA tablosunda (bkz. Tablo 7) görüldüğü gibi, KOİ gideriminde VRF ve membran türü bağımsız değişkenlerinin anlamlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir. VRF değişkenine kıyasla membran türünün KOİ giderim parametresi üzerinde daha yüksek etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

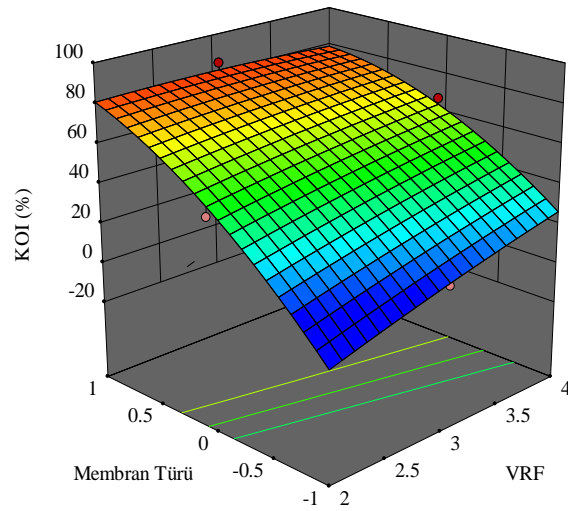
Tablo 7  
KOİ (%) parametresi için varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	6862.97	9	762.55	7.38	0.0202
A-VRF	930.53	1	930.53	9.00	0.0301
B-Basınç (bar)	271.14	1	271.14	2.62	0.1662
C-Membran Türü	4375.50	1	4375.50	42.33	0.0013
AB	48.18	1	48.18	0.47	0.5251
AC	271.19	1	271.19	2.62	0.1662
BC	497.35	1	497.35	4.81	0.0797
A <sup>2</sup>	7.15	1	7.15	0.07	0.8030
B <sup>2</sup>	63.76	1	63.76	0.62	0.4678
C <sup>2</sup>	427.55	1	427.55	4.14	0.0976

KOİ yanıt değişkeninin deneysel sonuçları ile model kullanılarak tahmin edilen sonuçlar arasındaki korelasyon grafiği Şekil 3(a)'da verilmiştir. Bağımsız değişkenlerin KOİ giderim parametresi üzerindeki etkilerini daha iyi anlamak için yazılımdan elde edilen 3D pilot grafiği Şekil 3(b)'deki gibidir. VRF, KOİ gideriminde etkili bir değişkendir ve VRF arttıkça KOİ giderim verimi de artış eğilimi göstermiştir fakat özellikle membran türünün KOİ giderim verimi üzerine etkisinin çok daha dikkat çekici olduğu görülmektedir. NF90 membranlarda KOİ giderimi %70' ler seviyesinde iken bu değer NF270 ve NP030 membranlar ile yapılan deneylerde çok düşük bulunmuştur.



(a)



(b)

Şekil 3. (a); Deneysel ve tahmin edilen KOİ giderim verimi grafiği, (b); Membran Türü ve VRF'ye bağlı olarak KOİ (%) değişimi

Elde edilmiş olan modelin KOİ giderimi için yapılan varyans analizi sonucu kodlanmış değerlerle ifade edilen model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$KOİ (\%) = 22.49684 + (8.72424 \times A) + (3.47961 \times B) + (81.54019 \times C) + (1.38824 \times A \times B) - (8.23388 \times A \times C) - (4.46025 \times B \times C) - (1.39183 \times A^2) - (0.66487 \times B^2) - (10.76082 \times C^2)$$

### 3.2.2. TÇK Giderimi

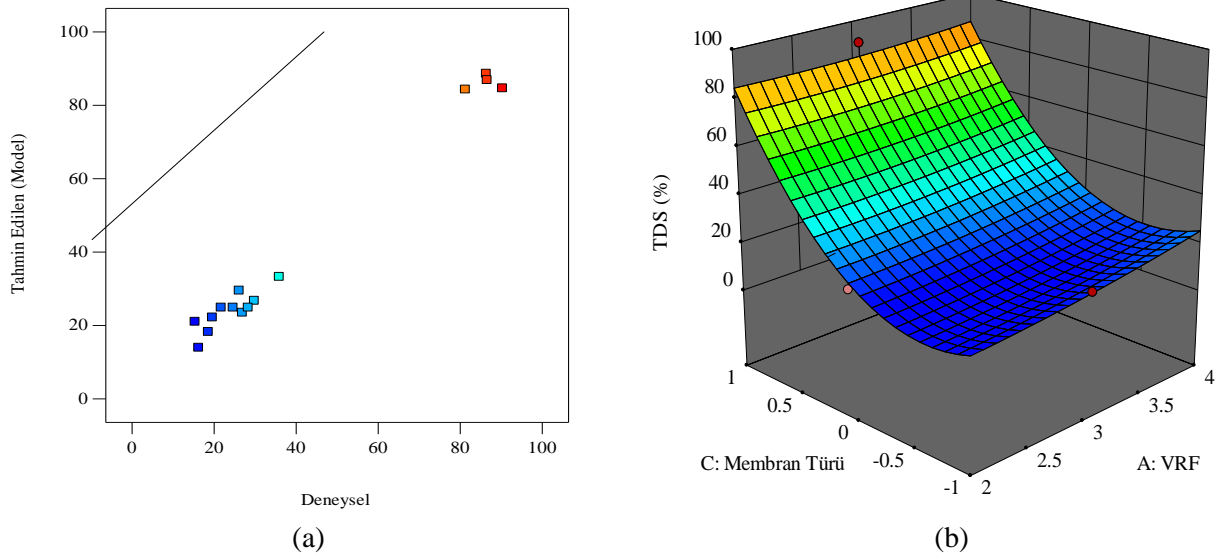
Sulama suyu kimyasal kalite kriterleri, bitkilerin tuzluluğa olan hassaslıkları ve bitkilerin yapraklarına zarar veren klorür konsantrasyonları gibi yönetmeliklerde de yer alan, TÇK ve klorür gibi önemli su kalite parametreleri de su geri kazanımı ve yeniden kullanımında oldukça önemlidir (Fesliyen 2017). Bu nedenle çalışmada diğer bir yanıt parametresi olarak, TÇK (%) parametresi seçilmiştir.

Modelin anlamlılık derecesi ve giderim verimi üzerine etki eden parametrelerin etkinlik derecesinin belirlenmesinde ANOVA tablosundan yararlanıldığı daha önce belirtilmiştir. TÇK parametresi için önerilen modelin varyans analizi (ANOVA) tablosu Tablo 8’ de gösterilmiştir. İnorganik parametre olarak değerlendirilen TÇK giderimi için 0.0003 p-değeri ile modelin önemli olduğu belirlenmiştir. Modelin verdiği yüksek R<sup>2</sup> (0.9871) ve ayarlanmış R<sup>2</sup> (0.9638) değerleri arasındaki düşük fark modelin yanıt için yeterliliğini göstermektedir. TÇK (%) parametresi için en etkili bağımsız değişkenin membran türü olduğu belirlenmiştir.

Tablo 8  
TÇK (%) parametresi için varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	11634.16	9	1292.68	42.37	0.0003
A-VRF	146.46	1	146.46	4.80	0.0800
B-Basinç (bar)	12.68	1	12.68	0,42	0.5476
C-Membran Türü	8745.03	1	8745.03	286.61	<0.0001
AB	1.50	1	1.50	0.05	0.8333
AC	17.89	1	17.89	0.59	0.4784
BC	0.07	1	0.07	0.00	0.9643
A <sup>2</sup>	7.97	1	7.97	0,26	0.6310
B <sup>2</sup>	2.16	1	2.16	0.07	0.8009
C <sup>2</sup>	2703.09	1	2703.09	88.59	0.0002

Deneysel ve tahmin edilen değerlerin korelasyon grafiği bkz. (Şekil 4(a)) ve Membran Türü-VRF bağımsız değişkenlerine bağlı olarak TÇK yanıt değişimi 3D yanıt yüzey grafiği Şekil 4(b)’ de verilmiştir. Şekil 4(b)’den görüldüğü üzere TÇK giderim verimi, membran türüne bağlı olarak önemli oranda değişmekte iken, VRF ile TÇK gideriminin anlamlı bir etkileşiminin olmadığı görülmektedir. KOİ gideriminde olduğu gibi TÇK gideriminde de NF90 membran ile yapılan deneyler için %80’ in üzerinde verimler elde edilmiş olup membran türünün etkisinin TÇK gideriminde çok yüksek olduğu ve NF90 hariç diğer iki membranda verimin çok düşük değerler aldığı söylenebilir.



Şekil 4. (a) Deneysel ve tahmin edilen TÇK (%) giderim verimi grafiği, (b) Membran türü ve VRF'ye bağlı olarak TÇK (%) değişimi

### 3.2.3. Akı

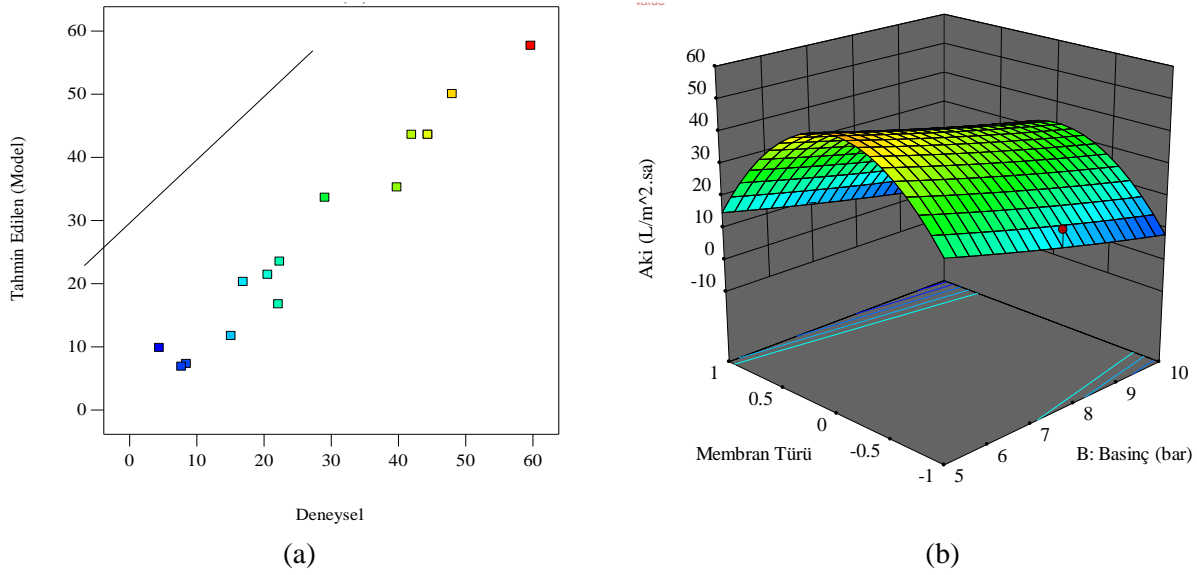
Membran maliyetlerinin değerlendirilmesinde önemli bir etkiye sahip olan membran akısı da bu çalışmada performans değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Akı parametresi için ANOVA sonuçları Tablo 9'da verilmiştir. Membran proseslerde önemli bir performans göstergesi olan akı parametresi için model önemli olarak bulunmuştur. Yüksek  $R^2$  (0.9656) değeri ve bu değerlerin ayarlanmış  $R^2$  (0.9038) ile arasındaki düşük fark modelin akı parametresi için uyumlu ve yeterli olduğunu bir kez daha göstermektedir.

Tablo 9

Akı (J) parametresi için varyans analizi (ANOVA)

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	3895.79	9	432.87	15.61	0.0037
A-VRF	43.06	1	43.06	1.55	0.2679
B-Basınç (bar)	18.03	1	18.03	0.65	0.4567
C-Membran Türü	267.02	1	267.02	9.63	0.0267
AB	376.98	1	376.98	13.60	0.0142
AC	4.45	1	4.45	0.16	0.7052
BC	3.48	1	3.48	0.13	0.7377
A <sup>2</sup>	0.03	1	0.03	0.00	0.9761
B <sup>2</sup>	1.55	1	1.55	0.06	0.8225
C <sup>2</sup>	3137.56	1	3137.56	113.17	0.0001

ANOVA sonuçlarına göre akı parametresi üzerinde membran türü ve basınç parametrelerinin ikili etkileşimi ve membran türünün ikinci dereceden (kuadratik) etkisinin önemli olduğu bulunmuştur. Akı parametresi için deneysel ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırma grafiği ile önemli etkiye sahip membran türü ve basınç parametrelerine karşı akı grafikleri sırasıyla Şekil 5(a) ve 5(b)'de verilmiştir. Süzüntü akı değerlerine baktığımızda hem NF90 hem de NP030 membranlarda akı değerleri keskin bir şekilde düşmüştür. Elde edilen parabolik eğriden de görüldüğü gibi membranın por yapısına bağlı olarak NF270 membranlarda akı değerleri 40.0 L/m<sup>2</sup> sa mertebelerinde olup yüksek değerler almıştır. Bağımsız değişkenlerden basınç arttıkça akıda çok az da olsa bir düşüş gözlenmektedir.



Şekil 5. (a) Deneysel ve tahmin edilen akı grafiği, (b) Membran türü ve basınç değişkenlerine bağlı olarak Akı değişimi

Deneysel sonuçlarının varyans analizi sonucu elde edilen model denklemini aşağıdaki gibidir:

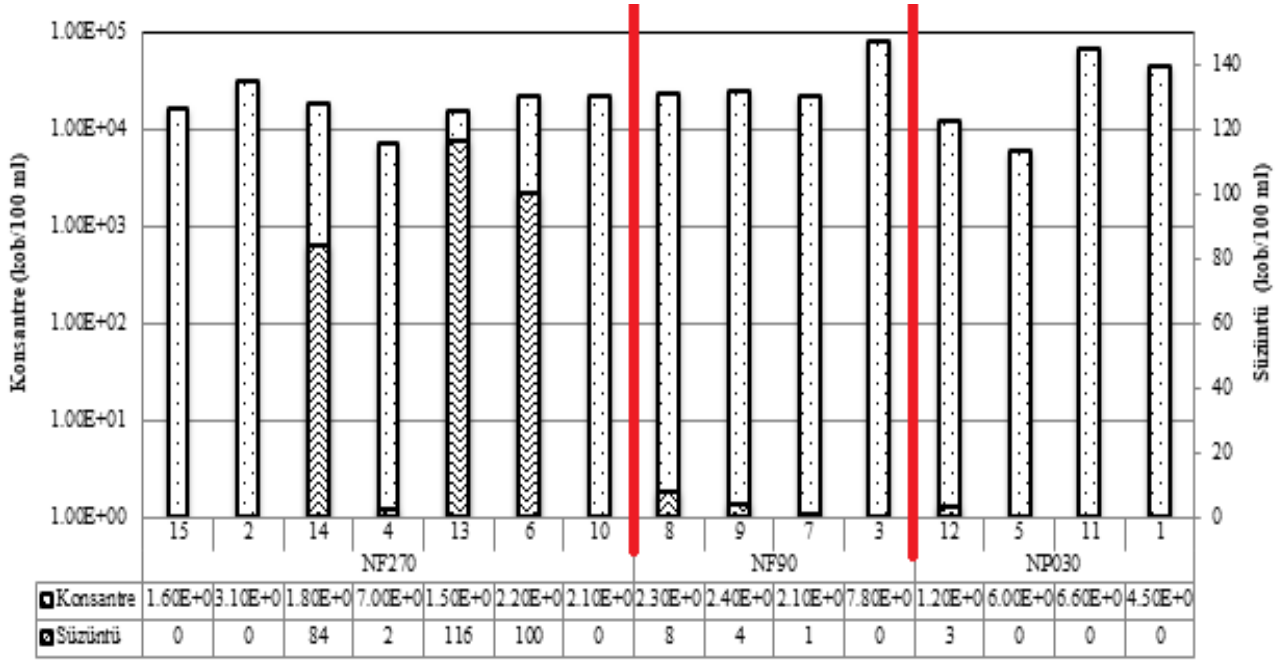
$$AKI (J) = 124.5461 - (26.28606 \times A) - (12.60355 \times B) - (5.40923 \times C) + (3.88321 \times A \times B) - (1.05482 \times A \times C) + (0.37285 \times B \times C) - (0.086318 \times A^2) + (0.10362 \times B^2) - (29.15058 \times C^2)$$

### 3.2.4. Koliform Giderimi

Bir kentsel atıksuyun geri kazanımında su kalitesi açısından geri kazanılan suyun insan sağlığını tehdit etmeyecek seviyelerde olması gerekmekte olup, bu açıdan en önemli parametre olarak patojen mikroorganizmalardan indikatör koliform bakterileri gösterilebilir (Ngo vd., 2021). Deneysel çalışmalarda kullanılan kentsel ikincil arıtma çıkış suyunda yaklaşık toplam koliform değeri  $8 \times 10^1 - 6.8 \times 10^6$  kob/100 mL arasında değişmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tüm şartlarda yüksek oranda toplam koliform giderimi sağlandığı görülmüştür. Farklı değişken seviyeleri için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlardan; NF270 süzütüsünde  $1 \times 10^2 - 1.5 \times 10^2$  kob/100 mL, NP030 membran süzütüsünde  $< 1 \times 10^1$  kob/100 mL toplam koliform değerleri tespit edilmiştir. NF90 membran süzütüsünde ise toplam koliform tespit edilmemiştir.

Bu çalışmada giderim performansının deney setindeki tüm deneylerde çok yüksek olması sonucu yazılım tarafından uyumlu bir model oluşturulamamıştır. Deneysel çalışmalarda NF süzütüleri ve konsantrlerinde tespit edilen toplam koliform değerleri Şekil 6'da verilmiş olup özellikle NF270 membranı ile yapılan deneysel çalışmalarda 6, 13 ve 14 numaralı deney setlerinde süzütü akımında ihmal edilemeyecek seviyelerde mikrobiyal kirliliğe rastlanmıştır. Hamoda, Al-Harbi ve Al-Ajmi, (2015) tarafından yapılan çalışmada giriş toplam koliform değerleri  $0.2 \times 10^6 - 10 \times 10^6$  kob/100 mL olan atıksuların UF filtrasyonu sonucunda toplam koliform değerleri ancak  $0.05 \times 10^6 - 0.47 \times 10^6$  kob/100 mL seviyelerine indirilebilmiştir. Buradan gözenekli yapıya sahip NF veya UF membranlarda mikrobiyal kirliliğin bazı işletme şartlarında istenilen seviyelere düşürülemeyeceği görülmektedir.





Şekil 6. NF süzüntüleri ve konsantrlerinde tespit edilen toplam koliform değerleri

### 3.3. Optimizasyon ve Doğrulama Deneysel Sonuçları

Toplam koliform'un maksimum düzeyde gideriminin amaçlandığı bu çalışmada, NF prosesinin yüksek koliform giderim performansı ile birlikte organik madde (KOİ) ve inorganik madde (TÇK) gideriminin yanı sıra süzüntü akısının maksimizasyonu için değişkenlerin optimum seviyeleri belirlenmiş ve elde edilen bu değişken verileri ile doğrulama deneyi yapılmıştır. Yazılımdan elde edilen optimum işletme seviyeleri ile model tahmin değerleri ve doğrulama deney sonuçları Tablo 10'da verilmiştir. Model tahmin sonuçları ile doğrulama deneyi sonuçları oldukça benzerlik göstermektedir. İlave olarak, doğrulama deneyi sonrasında; çıkış suyunda pH, fekal koliform, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>) ve askıda katı madde (AKM) değerlerine de bakılarak, elde edilen süzüntü suyunun Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği (AATTUT) (2010)'ne ve U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA) (2004) yönergesine göre yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmiştir (Tablo 11). Doğrulama deneyi sonrasında NF90 membran ile yürütülen deneyde 12.0 L/m<sup>2</sup>sa süzüntü akısında KOİ değeri 14 mg/L, TÇK değeri 86 mg/L olup toplam koliforma süzüntü suyunda rastlanmamıştır. İkincil arıtma suyuna UF sonrası NF uygulanan benzer bir çalışmada DK membran ile 1.19±0.06 mg/L KOİ, 333.4±33.4 mg/L TÇK, >100 kob/100 mL koliform değerleri elde edilmiştir (Czuba vd., 2021).

Tablo 10  
Yanıt değişkenleri optimum ve doğrulama değerleri

Optimum Seviyeler	Model Tahmin			Deneysel Doğrulama				
	KOİ (%)	TÇK (%)	Akı (L/m <sup>2</sup> sa)	Toplam koliform kob/100 ml	KOİ (%)	TÇK (%)	Akı (L/m <sup>2</sup> sa)	Toplam koliform kob/100 ml
VRF: 2								
Basınç: 5 bar	81.0	84.6	15.2	-	79.2	85.7	12.0	t.e.
Membran Türü: NF90								

t.e.: Tespit edilmemiştir.

Tablo 11

Ulusal ve uluslararası mevzuata göre doğrulama deney sonuçlarının yeniden kullanım için kıyaslanması

Parametre	Doğrulama Deneyi Sonucu	AATTUT (2010)			US-EPA (2004)
		1.Sınıf	2.Sınıf	3.Sınıf	
<b>TÇK</b>	86	<500 mg/L <sup>(1)</sup>	500-2000 mg/L <sup>(1)</sup>	>2000 mg/L <sup>(1)</sup>	500-2000 mg/L <sup>(5)</sup>
<b>KOI</b>	14		75 mg/L <sup>(2)</sup>		< 20-90 mg/L <sup>(6)</sup> 2.2/100 mL (7 günlük ort.) <sup>(7)</sup> 240/100 mL (Herhangi bir örnek için max.) <sup>(7)</sup>
<b>Toplam Koliform</b>	<i>t.e.</i>		-		Tespit Edilemez Düzeyde Toplam Koliform/100 mL <sup>(8)</sup>  <1-200 kob/100mL <sup>(6)</sup>  ≤200 ad/100 mL <sup>(3)</sup>
<b>Fekal Koliform</b>	<i>t.e.</i>		0 ad/100 mL (Sınıf A için) <sup>(4)</sup>  <200 ad/100 mL (Sınıf B için) <sup>(4)</sup>		<1-10 <sup>3</sup> kob/100mL <sup>(6)</sup>
<b>pH</b>	6.5		5-8.3 <sup>(3)</sup>  6-9 (Sınıf A ve B için) <sup>(4)</sup>		6 <sup>(5)</sup>
<b>BOİ<sub>5</sub></b>	9.6	<20 mg/L (Sınıf A için) <sup>(4)</sup>	<30 mg/L (Sınıf B için) <sup>(4)</sup>		< 10-45 mg/L <sup>(6)</sup>
<b>AKM</b>	0		<30 mg/L (Sınıf B için) <sup>(4)</sup>		< 5-30 mg/L <sup>(6)</sup>

(1) Tablo E7.2. Sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için geliştirilmiş tablo (AATTUT, 2010)

(2) Tablo E7.21. Soğutma kulelerinde kullanılması tavsiye edilen su özellikleri (AATTUT, 2010)

(3) Tablo E7.22. Arıtılmış atıksuların soğutma kulelerinde yeniden kullanımında genel kalite kriterleri, izleme periyotları ve arıtma tipleri (AATTUT, 2010)

(4) Tablo E7.1. Sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuların sınıflandırılması (AATTUT, 2010)

(5) Tablo 2.7. Sulama için arıtılmış sudaki bileşenler için önerilen limitler (US-EPA, 2004)

(6) Tablo 8-3. Suyun yeniden kullanımıyla ilgili su kalitesi parametreleri özeti (US-EPA, 2004)

(7) Tablo A-1. Kısıtlamasız kentsel yeniden kullanım, Tablo A-8. Endüstriyel yeniden kullanım (US-EPA, 2004)

(8) Tablo 4-13. Suyun yeniden kullanımı için önerilen yönergeler (US-EPA, 2004)

*t.e.*: Tespit edilmemiştir.

AATTUT (2010), Ek-7 “Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri” nde “Tablo E7.2”ye göre TÇK değeri 1. Sınıf sulama suyunda <500 mg/L olmalıdır. US-EPA (2004) yönergesi “Tablo 2.7”de ise TÇK’nın 500 mg/L’nin altında olması durumunda “hiçbir zararlı etkisi genellikle fark edilmez” olarak ifade edilmiştir. Bu doğrultuda NF90 membran süzütüsü, optimum işletme şartlarında elde edilen 86 mg/L TÇK değeri ile 1. Sınıf sulama suyu olarak nitelendirilebilir ve hiçbir zararlı etkisi fark edilemez. 25 Ekim 2022 tarihinde yapılan değişiklikle, AATTUT (2010)’ ne ilave edilen “Tablo E7.21” de sanayi tesislerinde soğutma kulelerinde kullanılan tatlı suda olması gereken TÇK miktarı tek geçişli sistem için 1000

mg/L ve resirkülasyonlu sistem için 500 mg/L'dir. Optimum işletme şartlarında NF90 süzütüsünde elde edilen 14 mg/L KOİ değeri, AATTUT (2010) "Tablo E7.21" de verilen soğutma suyu kriterlerini ve US-EPA (2004) "Tablo 8.3" e göre suyun yeniden kullanımı için verilen KOİ sınır değerlerini sağlamaktadır. Buna göre elde edilen süzütünün, TÇK ve KOİ parametreleri bakımından sulama ve endüstride soğutma amacıyla kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

Düşük konsantrasyonlarda mikroorganizma barındırdığından arıtılmış atıksuların endüstride soğutma kulelerinde kullanımı biyolojik büyümeye sebep olabilir (AATTUT, 2010). Bu tebliğde toplam koliform ile ilgili bir standart bulunmamaktadır. Bu parametre Kaliforniya eyaleti gerekliliklerine göre, US-EPA (2004)' de verilen "Tablo 8.3", "Tablo A-1", "Tablo A-8" ve "Tablo 4-13" e göre değerlendirilmiştir US-EPA (2004) "Tablo 8-3" e göre olması gereken toplam koliform miktarı <1-200 kob/100 mL olarak belirtilmiştir. "Tablo A-1" ve "Tablo A-8" e göre de herhangi bir örnek için maksimum toplam koliform miktarı 240/100 mL, 7 günlük ortalama koliform miktarı ise 2.2/100 mL olmalıdır. Aynı yönergedeki "Tablo 4.13" e göre ise direkt olmayan içilebilir yeniden kullanım amacıyla ve içilebilir akiferlere enjeksiyon yoluyla yeraltısuyu şarjı için "tespit edilemez düzeyde toplam koliform/100 mL" kriteri sağlanmalıdır. Buna göre elde edilen NF90 süzütüsünün toplam koliform parametresi bakımından; sulama amaçlı kısıtlamasız kentsel yeniden kullanım, soğutma amaçlı endüstriyel yeniden kullanım ve yeraltı suyuna deşarj için uygun kalitede olduğu görülmektedir.

Çalışmada optimizasyon deneylerinde en iyi şartların belirlenmesi için KOİ, TÇK ve toplam koliform parametreleri esas alınırken, su geri kazanımı için NF süzütü suyunun değerlendirilmesinde ilave olarak AATTUT (2010) "Tablo E7.22" ve "Tablo E7.1" de verilen fekal koliform, pH, BOİ<sub>5</sub> ve AKM parametreleri de ayrıca analiz edilmiştir. NF90 ile doğrulama deney şartlarında toplam koliform gibi fekal koliform da "tespit edilemez düzeyde" belirlenmiştir. Fekal koliform esas alındığında süzütü suyu AATTUT (2010) "Tablo E.7.22" ye göre endüstride soğutma amacıyla kullanılabilir nitelikte olup ATTUT (2010) "Tablo E7.1" e göre NF90 süzütü suyu, hem A hem de B sınıfında kentsel ve tarımsal sulamaya elverişlidir. pH 6.5, BOİ<sub>5</sub> 9.6 mg/L değerlerinde olup süzütü suyunda AKM' ye rastlanmamıştır. Elde edilen değerler "Tablo E7.22" ve "Tablo E7.1" verilen sınır değerlerin oldukça altındadır. Ayrıca, süzütü suyundaki fekal koliform US-EPA (2004) "Tablo 8.3" e göre değerlendirildiğinde, suyun yeniden kullanım limitlerini karşılamaktadır. pH, BOİ<sub>5</sub> ve AKM parametreleri de suyun yeniden kullanımı için US-EPA (2004) kriterleri ile uyumludur. Tablo 11 göstermektedir ki; ikincil arıtma çıkış sularının yeniden kullanımında NF90 membran uygulaması iyi kalitede su geri kazanımı sağlayabilmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Geri kazanılmış atıksuların kentsel sulama, soğutma amaçlı endüstriyel kullanım ve yeraltı suyuna deşarj gibi çeşitli amaçlar için yeniden kullanımı, artan su kıtlığı nedeniyle sürdürülebilir su yönetimi çerçevesinde umut verici bir yaklaşım olarak görülmektedir. Bu çalışmada kentsel atıksu arıtma tesisi ikincil arıtma çıkış suyuna NF prosesi uygulanarak, suyun geri kazanılabilirliği değerlendirilmiştir. Taguchi deney tasarımı ve doğrulama deneyi sonrasında, transmembran basıncı, VRF ve membran türü değişkenleri arasında TÇK, KOİ ve toplam koliform gideriminde verimi etkileyen en önemli değişkenin membran türü olduğu tespit edilmiştir. VRF, KOİ gideriminde etkili bir değişkendir ve VRF arttıkça KOİ giderim verimi artış eğilimi göstermektedir fakat özellikle membran türünün KOİ giderim verimi üzerine etkisinin çok daha dikkat çekici olduğu söylenebilir. TÇK gideriminde, membran türünün önemli etkisi olduğu görülürken, VRF ile TÇK gideriminin anlamlı bir etkileşiminin olmadığı görülmektedir. Süzütü akı değerlerine bakıldığında, hem NF90 hem de NP030 membranlarda tıkanmalardan dolayı akıda hızlı düşüşler gözlenmiştir. Bağımsız değişkenlerden basınç arttıkça akıda az da olsa bir düşüş gözlenmekte olup bu çalışmada basınç etkisinin çok anlamlı olmadığı görülmüştür. Toplam koliform giderim performansının tüm deneylerde çok yüksek olması sonucu yazılım tarafından uyumlu bir model oluşturulamamışken, en iyi membran olarak belirlenen NF90 membran ile yürütülen deneyler sonucunda süzütü akımında toplam koliformun yanısıra AKM ve fekal koliforma da rastlanmamıştır. KOİ, TÇK, toplam koliform, fekal koliform, pH, BOİ<sub>5</sub> ve AKM parametreleri üzerinden

yapılan değerlendirmelerde, NF prosesinin artırılmış atıksuyun üçüncül arıtımı için güvenli bir şekilde kullanılabilir olduğu söylenebilir. Ayrıca NF prosesi ile farklı sınıflarda, ulusal ve uluslararası mevzuatlara uygun nitelikte kentsel ve tarımsal sulama suyu elde edilirken, artırılmış atıksulardan endüstriyel soğutma amaçlı kullanım ve yeraltı suyuna deşarj olmak üzere farklı amaçlar için su geri kazanımı da mümkündür.

### Teşekkür

Bu çalışma Su ve Atıksu Laboratuvarı, 2019 AR-GE Projesi kapsamında Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

### Yazar Katkıları

Esra Can Doğan: Metodoloji, Biçimsel Analiz, Taslak Oluşturma, Yazma-İnceleme ve Düzenleme  
Ali Oğuzhan Narcı: Deneyler, Veri Oluşturma, Biçimsel Analiz, İnceleme, Görselleştirme, Kaynaklar  
Aynur Yaşar: Kaynaklar, İnceleme, Taslak Oluşturma, Yazma-Düzenleme  
Eylem Topkaya: Deneyler, Veri Oluşturma, Kaynaklar  
Ayla Arslan: Yazma-İnceleme ve Düzenleme  
Sevil Veli: Yazma-İnceleme ve Düzenleme

### Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

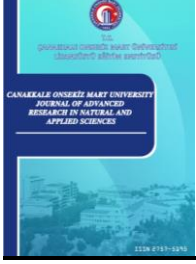
### Kaynaklar

- Acero J. L., Benitez F. J., Leal A. I., Real F. J., Teva F., (2010). Membrane Filtration Technologies Applied to Municipal Secondary Effluents for Potential Reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 390-398. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.045>
- Agrafioti E. and Diamadopoulou E., (2012). A Strategic Plan for Reuse of Treated Municipal Wastewater for Crop Irrigation on the Island of Crete. *Agricultural Water Management*, 105, 57-64. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2012.01.002>
- Aküzüm T., Çakmak B., Gökalp Z., (2010). Evaluation of Water Resources Management in Turkey. *Journal of Agricultural Science*, 3, 1, 67-74. Doi: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20123405617>
- APHA, AWWA. *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewaters*, 21th ed. Washington, USA, American Public Health Association Publication, 2005.
- Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği (AATTUT) (2010) Ek-7, Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri Resmi Gazete Tarih ve No: 20.03.2010-27527, Ankara, Türkiye, Doi: [https://mevsu-api.csb.gov.tr/api/mevzuat/DosyaGetir?path=r\\_20131227190805477\\_99852022-df09-457a-b596-a7f5ba4f14a0.pdf](https://mevsu-api.csb.gov.tr/api/mevzuat/DosyaGetir?path=r_20131227190805477_99852022-df09-457a-b596-a7f5ba4f14a0.pdf)
- Bakopoulou S., Emmanouil C., Kungolos A. (2011)., Assessment of Wastewater Effluent Quality in Thessaly Region, Greece, for Determining its Irrigation Reuse Potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 188-194. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.06.022>
- Bhattacharya P., Ghosh S., Mukhopadhyay A., (2013). Efficiency of Combined Ceramic Microfiltration and Biosorbent Based Treatment of High Organic Composite Wastewater: An Approach for Agricultural Reuse. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 38-49. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.03.002>
- Bilen M., Ateş Ç., Bayraktar B., (2018). Yanıt Yüzey Yöntemi ile Bir Bor Fabrikası Atıksuyu Kimyasal Arıtma Sürecinde Optimum Koşulların Belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(1), 267-278. Doi: <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.406798>
- Can Doğan E., Yaşar A., şen Ü., Aydın C., (2016). Water Recovery from Treated Urban Wastewater by

- Ultrafiltration and Reverse Osmosis for Landscape Irrigation. *Urban Water Journal*, 13(6), 553-568. Doi: <https://doi.org/10.1080/1573062X.2014.992917>
- Chen C.Y., Wang S.W., Kim H., Pan S.Y., Fan C., Lin Y.J., (2021). Non-conventional Water Reuse in Agriculture: A Circular Water Economy. *Water Research*, 199, 117193. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117193>
- Chon, K., Kim, S. J., Moon, J., Cho, J., (2012). Combined Coagulation-Disk Filtration Process as a Pretreatment of Ultrafiltration and Reverse Osmosis Membrane for Wastewater Reclamation: An Autopsy Study of a Pilot Plant. *Water Research*, 46, 1803-1816. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.062>
- Czuba K., Bastrzyk A., Rogowska A., Janiak K., Pacyna K., Kosińska N., Kita M., Chrobot P., Podstawczyk D., (2021). Towards the Circular Economy-A Pilot-Scale Membrane Technology for the Recovery of Water and Nutrients from Secondary Effluent. *Science of The Total Environment*, 791, 148266. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148266>
- Demirhan E., (2017). Removal of Reactive Blue 19 From Aqueous Solution by Peanut Shell: Optimization By Response Surface Methodology. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (3), 312-321. Doi: <http://sujest.selcuk.edu.tr/sumbtd/article/view/427/556>
- Ebrahimzadeh H., Behbahani M., Yamini Y., Adlnasab L., Asgharinezhad A.A., (2013). Optimization Of Cu(II)-Ion Imprinted Nanoparticles For Trace Monitoring Of Copper In Water And Fish Samples Using A Box-Behnken Design. *Reactive & Functional Polymers*, 73, 23-29. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
- Fesliyen K., (2017). *Evsel Atıksuların Sulama Amaçlı Yeniden Kullanılması*. (Yüksek Lisans Tezi), Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Doi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Guo W., Ngo H-H., Li J., (2012). A Mini Review on Membrane Fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27-34. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>
- Hacıfazlıoğlu M.C., Tomasini H.R., Kabay, N., Bertin L., Pek, E.Ö., Kitiş, M., Yiğit, N., Yüksel M., (2018). Effect of Pressure on Desalination of MBR Effluents with High Salinity by using NF and RO Processes for Reuse in Irrigation. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 22-27. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.001>
- Hamoda, M. F., Al-Harbi, M., Al-Ajmi, H., (2015). Efficiency and reliability of membrane processes in a water reclamation plant. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5 (2), 166-176. Doi: <https://doi.org/10.2166/wrd.2015.077>
- Hube S., Eskafi M., Hrafnkelsdóttir K.F., Bjarnadóttir B., Bjarnadóttir M.A., Axelsdóttir S., Wu B., (2020). Direct Membrane Filtration for Wastewater Treatment and Resource Recovery: A Review. *Science of Total Environment*, 710, 136375. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136375>
- Jin P., Jin X., Wang X. C., Shi X., (2013). An Analysis of the Chemical Safety of Secondary Effluent for Reuse Purposes and the Requirement for Advanced Treatment. *Chemosphere*, 91, 558-562. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.004>
- Kharraz J.A., Khazada N.K., Farid M.U., Kim J., Jeong S., An A.K., (2022). Membrane Distillation Bioreactor (MDBR) for Wastewater Treatment, Water Reuse, and Resource Recovery: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102687. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102687>
- Maryam, B., Büyükgüngör H., (2019). Wastewater Reclamation and Reuse Trends in Turkey: Opportunities and Challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 30, 100501. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102687>
- Mizyed N.R., (2013). Challenges to Treated Wastewater Reuse in Arid and Semi-Arid Areas. *Environmental Science Policy*, 25, 186-195. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2012.10.016>
- Ngo M.T.T., Ueyama T., Makabe R., Bui X.T., Nghiem L.D., Nga T.T.V., Fujioka T., (2021). Fouling Behavior and Performance of a Submerged Flat-Sheet Nanofiltration Membrane System for Direct

- Treatment of Secondary Wastewater Effluent. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 101991. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101991>
- Öney Ö., Samanlı S., (2016). Zonguldak İnce Kömürlerinin Kaba Flotasyon Parametrelerinin Cevap Yüzeyi Metodu İle Optimizasyonu. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 55 (4), 3-13. Doi: <http://www.mining.org.tr/en/download/article-file/374446>
- Özmetin E., (2019). Süt Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtımının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (4), 1968-1976. Doi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jist/issue/50142/554079>
- Parlar I., Hacifazlıoğlu M., Kabay N., Pek T.Ö., Yüksel M., (2019). Performance Comparison of Reverse Osmosis (RO) with Integrated Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis Process for Desalination of MBR Effluent. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100640. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.002>
- Parma P., Fialho S., Alvarenga P., Santos C., Palma G., Cavaco C., Gomes R., Neves L.A. (2016). Membranes technology used in water treatment: Chemical, microbiological and ecotoxicological analysis, *Science of the Total Environment* 568 (2016) 998–1009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.208>
- Pedrero F., Kalavrouziotis I., Alarcon J. J., Koukoulakis P., Asano T., (2010). Use of Treated Municipal Wastewater in Irrigated Agriculture-Review of Some Practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management*, 97, 1233-1241. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2010.03.003>
- Rizzo L., Gernjak W., Krezeminski P., Malato S., McArdell C., Antonio J., Perez S., Schaar H., Fatta-Kassinos D., (2020). Best Available Technologies and Treatment Trains to Address Current Challenges in Urban Wastewater Reuse for Irrigation of Crops in EU countries. *Science of the Total Environment*, 710, 136312. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136312>
- Ross P. J. (1996). *Taguchi Techniques for Quality Engineering*. Second Edition, McGraw-Hill, New York, Doi: <https://doi.org/10.1080/00224065.1996.11979713>
- Rygaard M., Binning P.J., Albrechtsen H.J., (2011). Increasing Urbanwater Self-Sufficiency: Newera, New Challenges. *Journal of Environmental Management*, 92, 185-194. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.009>
- Sahoo C., Gupta A.K., (2012). Optimization of Photocatalytic Degradation of Methyl Blue Using Silver Ion Doped Titanium Dioxide by Combination of Experimental Design and Response Surface Approach. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 302-310. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.072>
- Sayed, S., Tarek, S., Dijkstra, I., Moerman, C., (2007). Optimum Operation Conditions of Direct Capillary Nanofiltration for Wastewater Treatment. *Desalination*, 214, 215-226. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.07.014>
- Shahid M.K., Kashif A., Pathak P., Choi Y., Rout P.R., (2022). Chapter 3 - Water Reclamation, Recycle, and Reuse, *Clean Energy and Resource Recovery, Wastewater Treatment Plants as Biorefineries*, 2, 39-50. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90178-9.00028-7>
- Suwaileh W., Johnson D., Hilal N., (2020). Membrane Desalination and Water Reuse for Agriculture: State of The Art and Future Outlook. *Desalination*, 491, 114559. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114559>
- TS EN 872, Su kalitesi- Askıdaki katı maddelerin tayini-Cam elyaf süzgeçler kullanılarak süzme yöntemi
- TS 4957-1 EN 1899-1, Su kalitesi-N günden sonra biyokimyasal oksijen ihtiyacının tayini (boin) -Bölüm 1: Seyreltme ve allitiyoüre ilavesi ile aşılama metodu
- TS 6229 EN ISO 7393-2, Su kalitesi-Serbest klor ve toplam klor tayini- Bölüm 2: Rutin kontroller için- N, n-Dieti- 1,4- Fenilendiamin kullanılan kolorimetrik metot
- TS EN ISO 9308-1, Su kalitesi-Escherichia coli ve koliform bakterilerin tespiti ve sayımı - Bölüm 1: Membranla süzme yöntemi
- U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA) (2004). *Guidelines for water reuse*, EPA/625/R-04/108,

- US-EPA, Washington, DC, USA, Doi: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-08/documents/2004-guidelines-water-reuse.pdf>
- Wang J., Tang X., Xu Y., Cheng X., Li G., Liang H., (2020). Hybrid UF/NF Process Treating Secondary Effluent of Wastewater Treatment Plants for Potable Water Reuse: Adsorption vs. Coagulation for Removal Improvements and Membrane Fouling Alleviation. *Environmental Research*, 188, 109833. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109833>
- Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow W.E., Plumlee H.M., Bellona C., Loutatidou S., Karimi K., Mikelonis, M.A., Achilli, A., Ghassemi, A., Padhye, P.L., Snyder, A.S., Curcio, C., Vecitis, D.C., Arafat, A.H., Lienhard V.H.J. (2018). A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse. *Progress in Polymer Science*, 81, 209-237. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>
- Wintgens, T., Melin T., Schiller A., Khan, S., Muston, M., Bixio, D., Thoeye, C., (2005). The Role of Membrane Processes in Municipal Wastewater Reclamation and Reuse. *Desalination*, 178, 1-11. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.014>
- Wu B., (2019). Membrane-Based Technology in Greywater Reclamation: A Review. *Science Total Environment*, 656, 184-200. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.347>
- Yang J., Monnot M., Eljaddi T., Ercolei L., Simonian L., Moulin P., (2021). Ultrafiltration as Tertiary Treatment for Municipal Wastewater Reuse. *Separation and Purification Technology*, 272, 118921. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118921>
- Zanetti F., De Luca G., Sacchetti R., (2010). Performance of a Full-Scale Membrane Bioreactor System in Treating Municipal Wastewater for Reuse Purposes. *Bioresource Technology*, 101, 3768-3771. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.091>
- Zhang X., He Y., Zhang B., Qin L., Yang Q., Huang H., (2019). Factors Affecting Microbiological Quality of Household Drinking Water Supplied by Small-scale Ultrafiltration Systems: A Field Study. *Science of The Total Environment*, 689, 725-733. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.327>



## İki Elektronlu Atomik Sistemler için Baş kuantum Sayısı Kesir Değerli Bessel Tipli Orbitaller

Meral Coşkun<sup>1\*</sup>, Murat Ertürk<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 17.08.2022

Kabul: 14.11.2022

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Bu çalışmanın amacı, baş kuantum sayısı tamsayı olmayan Bessel tipli orbitallerin Hartree-Fock-Roothaan yöntemi ile atomik sistemlere uygulanabilirliğini ve literatürdeki diğer üstel tipli orbitallerden üstünlüklerini incelemektir. Birleşik Hartree-Fock-Roothaan yönteminde yeni önerilen Bessel tipli orbitaller kullanılarak, iki elektronlu atomik sistemlerin orbital ve temel durum enerji değerleri hesaplanmıştır. Minimal baz çerçevesinde oluşturulan yeni baz fonksiyonları ile elde edilen değerler tablolarda karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde kullanılan benzer üstel tipli baz fonksiyonlarına göre daha iyi değerler vermekte ve sayısal Hartree-Fock değerleri ile çok iyi uyum sağlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler** – Baz fonksiyonları, bessel fonksiyonu, hartree-fock-roothaan yöntemi, izoelektronik seriler, kesir değerli baş kuantum sayısı

## Noninteger Bessel Type Orbitals for Two Electron Atomic Systems

<sup>1,2</sup>Department of Physics, Faculty of Sciences, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

### Article History

Received: 17.08.2022

Accepted: 14.11.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** –The aim of this study is to examine the applicability of Bessel type orbitals with non-integer principal quantum numbers to the atomic systems with the Hartree-Fock-Roothaan method and their superiority over other exponential orbitals used in the literature. By the use of combined Hartree-Fock-Roothaan method, the orbital and ground state energy values of two-electron atomic systems have been calculated using the newly proposed Bessel type orbitals. The results obtained with the new basis functions within the minimal basis sets framework are given comparatively in the tables. The results obtained give better values than the similar exponential type basis functions used in the literature and are in good agreement with numerical Hartree-Fock values.

**Keywords** –Basis functions, bessel functions, hartree-fock-roothaan method, isoelectronic series, nonintegral principal quantum number

<sup>1</sup> meralcoskun0@gmail.com

<sup>2</sup> merturk@comu.edu.tr

\*Sorumlu Yazar



## 1. Giriş

Atom ve moleküllerin elektronik yapıları ve tayflarının elde edilmesi, deneysel ve teorik çalışmalar ile yoğun şekilde yapılmaktadır. Deneysel verilere yakın sonuçlar bulunabilmesi için yeni yöntem geliştirmek günümüzde güncelliğini koruyan bir alan olmaktadır. Elektronik yapı hesaplamalarında en sık kullanılan yöntem Hartree-Fock-Roothaan (HFR) (Roothaan 1951, 1960) yöntemidir. Bu yöntem ile atomik ve moleküler orbitaller, literatürden bilinen üstel tipli baz fonksiyonların doğrusal kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Sistemin fiziksel özelliklerinin doğru şekilde ve hassas olarak elde edilebilmesi için HFR yönteminde baz fonksiyonu seçimi temel önem taşır. Seçilen baz fonksiyonu hem elektronun davranışını iyi bir şekilde temsil etmeli hem de hesaplama kolaylığı sağlamalıdır; çekirdeğe yaklaştıkça ( $r \rightarrow 0$ ) zirve koşulunu (Kato, 1957) ve çekirdekten uzaklaştıkça ( $r \rightarrow \infty$ ) üstel azalmayı (Agmon, 1982) fiziksel olarak anlamlı bir şekilde tanımlamalıdır. Bu durum tek elektronlu sistem olan Hidrojen atomunun çözümünden elde edilmiştir. Bu sebeple elektronik yapı hesaplamalarında, üstel tipli orbitaller (ÜTO) tek elektronun davranışını fiziksel olarak tanımlamak için kullanılır. Literatürde, sıklıkla kullanılan baz fonksiyonları Gaussian Tipli Orbitaller (GTO) (Boys, 1950), Slater Tipli Orbitaller (STO) (Slater, 1930) ve Bessel Tipli Orbitaller (BTO) (Ema vd., 1999; Steinborn vd., 1999; Steinborn vd., 2000) başta olmak üzere farklı tipleri bulunmaktadır.

Elektron davranışının, çok elektronlu sistemler ile yapılan çalışmalarda temel önemi olmasından dolayı, seçilen yöntem ile tek elektron davranışının temsil edilebilmesi hesaplama açısından da oldukça etkili olmaktadır. Literatürdeki çalışmalar sonucu, GTO'nun tek elektron davranışını fiziksel olarak yeterince iyi betimleyememesi ve STO ile yapılan hesaplamaların uzun zaman alması gibi problemler yeni baz fonksiyonları arayışını doğurmuştur. Farklı nedenlerle, literatürde baz fonksiyonları oldukça geniş bir alan olarak çalışılmaya devam edilmektedir.

Alternatif olarak, BTO'nun birçok avantajının olması literatürde kullanımının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Fourier dönüşümünün kolaylığı (Weniger ve Steinborn, 1983) ve hesaplama süresinde avantaj sağlaması, özellikle içerdiği ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonlarının  $K_\nu(z)$  tek elektron davranışını iyi bir şekilde temsil etmesi (Filter ve Steinborn, 1978) BTO'ların baz fonksiyonu olarak kullanımını arttırmıştır.

Baz fonksiyonlarının etkinliğini daha da arttırmak için literatürde önerilmiş farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Bunlardan en önemli yaklaşım olanı baş kuantum sayısı üzerindeki tam sayı olma kısıtlamasının kaldırılıp baş kuantum sayısının tam sayı olmayan değerleri (Allouche, 1974; Bishop ve Leclerc, 1972; Çopuroğlu, 2017; Mehmetoğlu ve Çopuroğlu, 2011; Mehmetoğlu ve Çopuroğlu, 2012; Parr ve Joy, 1957; Snyder, 1960) alacak şekilde kullanılmasıdır. Böylece ek optimize edilecek bir parametre ile varyasyonel olarak hesaplanacak toplam ve orbital enerji gibi özelliklerin daha hassas elde edilebilmesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada iki elektronlu sistem için tek elektronlu radyal dalga fonksiyonu, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan yani kesirli değeri olan BTO kullanılarak (KBTO) oluşturulmuştur. Yeni radyal dalga fonksiyonu ile HFR yönteminde atomik matris elemanlarının sayısal hesaplamaları yapılarak  $He$  atomunun ( $Z=2$ ) ve izoelektronik serisine ait katyonların temel durum toplam enerji değerleri, perdelenme sabitleri ve baş kuantum sayıları optimize edilerek hesaplanmıştır. Koopman teoremi kullanılarak da atomik sistemlerin iyonizasyon potansiyelleri elde edilmiştir.

## 2. Genel Tanımlar

BTO'lar literatürde aşağıda gösterildiği şekilde tanımlanır (Filter ve Steinborn, 1978):

$$B_{q,l}^m(\zeta; \vec{r}) = N_{q,l,\zeta} r^l \hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) S_l^m(\theta, \phi). \quad (2.1)$$

Bu tanımlamada  $N_{q,l,\zeta}$  normalizasyon sabiti, indirgenmiş (reduced) Bessel fonksiyonu (RBF) ve  $S_l^m(\theta, \phi)$  gerçek ya da küresel harmoniklerdir. Perdelenme sabiti  $\zeta > 0$  koşulunu sağlar. RBF'lerin ifadesi ise  $q=n+l$  ve  $n$  baş kuantum sayısı olmak üzere (Filter ve Steinborn, 1978),

$$\hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) = e^{-\zeta r} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{(q-1+i)! (\zeta r)^{q-i-1}}{(q-1-i)! i! 2^i} \quad (2.2)$$

olarak verilir.

Standart BTO ile yapılan hesaplamalarda (Coşkun ve Ertürk, 2022; Ema vd., 1999; Ertürk ve Öztürk, 2018; Ertürk ve Şahin, 2020) baş kuantum sayısı  $n$  pozitif tam sayı değerleri alır. Baş kuantum sayısındaki bu kısıtlama kaldırılarak, tam sayı olmayan baş kuantum sayısı olan yeni bir  $\nu$  parametresi kullanılabilir. Böylece, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan KBTO'ya ait radyal dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır (Weniger, 2021),

$$B_{\nu,l}^m(\zeta; r) = N_{\nu,l} r^l \hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r) \quad (2.3)$$

(3) eşitliği ile gösterilen KBTO için  $\nu$  varyasyonsal parametre,  $N_{\nu,l}$  normalizasyon sabiti ve  $\hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r)$  ise RBF olarak tanımlanır. RBF fonksiyonları  $K_\nu(\zeta r)$  ile gösterilen ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu ile ifade edilebilir:

$$\hat{k}_{\nu-1/2}(\zeta r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (\zeta r)^{\nu-1/2} K_{\nu-1/2}(\zeta r). \quad (2.4)$$

Bu çalışmada,  $K_{\nu-1/2}(\zeta r)$  için, literatürde yer alan ve hipergeometrik fonksiyon içeren matematiksel ifadesi kullanılarak, KBTO'lar için baz fonksiyonları elde edilmiştir. İkinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $K_{\nu-1/2}(\zeta r)$  daha açık olarak Tricomi birleşik (confluent) hipergeometrik  $U(\nu, 2\nu, 2\zeta r)$  (Tricomi, 1947) fonksiyonu ile aşağıdaki gibi verilir:

$$K_{\nu-1/2}(\zeta r) = \sqrt{\pi} (2\zeta r) e^{-\zeta r} U(\nu, 2\nu, 2\zeta r). \quad (2.5)$$

Böylece yeni oluşturulan baz fonksiyonu olan KBTO'lar, (4) ve (5) denklemlerinin (3) denkleminde yerlerine yerleştirilmesiyle elde edilebilir:

$$B_{\nu,l}^m(\zeta; r) = N_{\nu,l} r^l 2\sqrt{2}(\zeta r)^{\nu+1/2} e^{-\zeta r} U(\nu, 2\nu, 2\zeta r). \quad (2.6)$$

(6) denklemi ile verilen radyal dalga fonksiyonuna ait  $N_{\nu,l}$  normalizasyon katsayısı,

$$N_{\nu,l} = \frac{\Gamma(\nu+l+1)}{\zeta^{2\nu+l-1} 2^{-l}} x \frac{\pi^{1/4} \sqrt{\Gamma(3/2+\nu+l)}}{\sqrt{2^{-1-2\nu}} \sqrt{\zeta^{1-2\nu-2(\nu+l+1)}} \sqrt{\Gamma(l+3/2)} \sqrt{\Gamma(\nu+l+1)} \sqrt{\Gamma(2\nu+l+1/2)}} \quad (2.7)$$

olarak hesaplanır.

### 3. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada Birleşik HFR (BHFR) yöntemi kullanılmıştır (Guseinov, 2007). BHFR yönteminde atomik matris elemanlarının analitik ifadelerinin elde edilebilmesi için bazı yardımcı integrallerden yararlanır. KBTO'ya ait tek elektron ve iki elektron integrallerinin analitik ifadelerinin elde edilmesi için sırasıyla Koga ve Kanayama'nın (1997) çalışmasındaki 6. ve 7. eşitlikler ile ifade edilen yardımcı integraller kullanılmıştır.

Bu çalışmadaki tüm BHFR hesaplamaları, Mathematica 11.0 programında, araştırmacılar tarafından yazılmış olan kendi kendine uyumlu alan hesabı yapabilen program ile yapılmıştır (Guseinov vd., 2007). Yazılan program, baş kuantum sayısı tam sayı olacak şekilde standart BTO için elde edilmiş parametreler (Ema vd., 1999) kullanılarak kontrol edilmiştir. Nötral atomlar için yapılan kontrollerde, temel durum enerji değerlerinin literatürle tamamen uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Kullanılan programda atomik matris elemanlarının hesaplanması ve sayısal değerlerin hafızaya yazdırılması için elektron bulunan atomik orbital sayısı, atom çekirdeği yükü  $Z$  ve atomik orbitallerin parametre (seçilen orbital için en uygun perdelenme katsayıları  $\zeta$  ve baş kuantum sayısı  $\nu$ ) değerleri girilmelidir. Program kullanılarak öncelikle tek elektronlu integraller hesaplanır ve tek elektronlu Hamiltoniyen ilk olarak köşegenleştirilerek ilk iterasyon sonucu doğrusal kombinasyon kat-

sayıları elde edilir. Bu katsayılar Fock matrisinin oluşturulması ve köşegenleştirilmesi için kullanılarak iterasyona devam edilir. İstenilen hassasiyet olan değere kadar iterasyon devam ettirilmelidir. Bu çalışmada iterasyon hassasiyeti virial oranı ile belirlenmiştir.

KBTO'daki lineer olmayan parametreler ( $\zeta$ ,  $\nu$ ) BHFR toplam enerji değerleri minimize edilerek optimize edilmiştir. Optimizasyon sürecine, standart BTO için elde edilmiş parametreler (Ema vd., 1999) başlangıç değerleri olarak alınarak başlanmıştır. Yerel minimumlardan kaçınmak ve elde edilen parametrelerin güvenilirliğinin belirlenmesi için Mathematica programında bulunan Newton, quasi-Newton, conjugate gradient ve principal axis yöntemleri kullanılarak tam optimizasyon yapılmaya ve global minimum değerleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Atomik orbitallerin kalitesini belirlemek için virial oranları hesaplanmış, elde edilen virial oranlarının, kesin değer olan -2' den  $1 \times 10^{-7}$  hassasiyetinden fazla miktarda saptadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, optimizasyon parametrelerinin yeterince doğru olduğunu göstermektedir.

He atomunun ( $Z=2$ ) ve izoelektronik serisine ait katyonların ( $3 \leq Z \leq 20$ ) iyonizasyon potansiyelleri, Koopman teoremi kullanılarak elde edilmiştir.

#### 4. Sayısal Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada BHFR toplam enerji hesaplamaları, minimal baz çerçevesinde oluşturulan KBTO baz fonksiyonları ile He atomunun ( $Z=2$ ) temel durumu ve izoelektronik serisi ( $3 \leq Z \leq 20$ ) için tam optimizasyon ile yapılmıştır.

Tablo 1'de, He atomunun izoelektronik serisindeki atomlara ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerleri, optimize edilmiş tam sayı olmayan baş kuantum sayısı  $\nu$  ve perdelenme sabiti  $\zeta$  değerleri listelenmiştir. Atom numarası  $Z$  arttıkça,  $\nu$  ve  $\zeta$  değerlerinin arttığı ve ayrıca  $\nu$  değerlerinin standart kullanım değeri olan 1'e yaklaştığı görülmüştür.

Tablo 1

He atomunun  $^1S$  temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerleri ve lineer olmayan  $\nu$ ,  $\zeta$  parametreleri değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	$Z$	$-E_{top}$	$\nu$	$\zeta$
He	2	2.858512695	0.857684175	1.506789960
Li <sup>+</sup>	3	7.233651344	0.904606359	2.512686253
Be <sup>+2</sup>	4	13.60871185	0.928308065	3.508256737
B <sup>+3</sup>	5	21.98374558	0.942587621	4.505651323
C <sup>+4</sup>	6	32.35876704	0.952127910	5.503937220
N <sup>+5</sup>	7	44.73378190	0.958951114	6.502723993
O <sup>+6</sup>	8	59.10879278	0.964072389	7.501818192
F <sup>+7</sup>	9	75.48380109	0.968058290	8.501119240
Ne <sup>+8</sup>	10	93.85880765	0.971248081	9.500560326
Na <sup>+9</sup>	11	114.2338130	0.973858799	10.50010462
Mg <sup>+10</sup>	12	136.6088173	0.976035012	11.49972700
Al <sup>+11</sup>	13	160.9838210	0.977877013	12.49940937
Si <sup>+12</sup>	14	187.3588241	0.979455828	13.49913510
P <sup>+13</sup>	15	215.7338268	0.980824317	14.49889767
S <sup>+14</sup>	16	246.1088292	0.982022107	15.49869265
Cl <sup>+15</sup>	17	278.4838312	0.983078893	16.49850962
Ar <sup>+16</sup>	18	312.8588331	0.984018333	17.49834713
K <sup>+17</sup>	19	349.2338347	0.984859228	18.49820591
Ca <sup>+18</sup>	20	387.6088362	0.985615672	19.49807289

Yeni oluşturulan KBTO ile elde edilen sonuçlar ile geliştirilmiş BTO (GBTO) (Ertürk ve Şahin, 2020), baş kuantum sayısı kesir değerli Slater ve çift (Double) hiperbolik kosinüs fonksiyonları (KSTO-DHC) (Coşkun ve Ertürk, 2022) ve sayısal Hartree-Fock (SHF) (Koga vd., 1995) değerleri arasındaki temel durum enerji farkları Tablo 2’de gösterilmiştir. KBTO ile elde edilen değerlerin GBTO ile elde edilen değerlerden daha iyi olduğu ve en yüksek enerji farkının  $He$  ( $Z=2$ ) için bulunan 2.5607 miliHartree olduğu görülmüştür. KSTO-DHC ile elde edilen değerlerin ise KBTO ile elde edilen değerlerden daha minimum değerler aldığı, enerji farklarının ise en fazla  $He$  ( $Z=2$ ) için hesaplanan 3.1670 miliHartree olarak hesaplanmıştır. SHF değerlerine 2.2209 miliHartree düzeyinde yaklaşıldığı ve en büyük farkın 3.1673 miliHartree ile ( $He$  için  $Z=2$ ) olduğu görülmüştür. Tablo 2’den atom numarası arttıkça baz fonksiyonu olan KBTO’nun performansının daha iyileştiği görülmektedir. Bu durum çekirdeğe daha yakın olan elektron için baş kuantum sayısının kesir değerli olarak daha iyi temsil edilmesi sonucunu çıkarmaktadır.

Tablo 2

$He$  atomunun  $1S$  temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış toplam enerji değerlerinin karşılaştırılması:  $\Delta E_{GBTO-KBTO}$ ,  $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$  ve  $\Delta E_{SHF-KBTO}$  enerji farkları (Hartree atomik birimlerinde)

Atom	Z	$\Delta E_{GBTO-KBTO}$	$\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$	$\Delta E_{KBTO-SHF}$
$He$	2	0.0025607	0.0031670	0.0031673
$Li^+$	3	0.0022882	0.0027633	0.0027639
$Be^{+2}$	4	0.0021629	0.0025868	0.0025876
$B^{+3}$	5	0.0020911	0.0024878	0.0024889
$C^{+4}$	6	0.0020446	0.0024246	0.0024258
$N^{+5}$	7	0.0020120	0.0023807	0.0023821
$O^{+6}$	8	0.0019880	0.0023485	0.0023499
$F^{+7}$	9	0.0019695	0.0023238	0.0023253
$Ne^{+8}$	10	0.0019548	0.0023043	0.0023059
$Na^{+9}$	11	0.0019428	0.0022885	0.0022901
$Mg^{+10}$	12		0.0022755	0.0022771
$Al^{+11}$	13		0.0022645	0.0022662
$Si^{+12}$	14		0.0022552	0.0022569
$P^{+13}$	15		0.0022471	0.0022488
$S^{+14}$	16		0.0022401	0.0022418
$Cl^{+15}$	17		0.0022339	0.0022357
$Ar^{+16}$	18		0.0022284	0.0022302
$K^{+17}$	19		0.0022235	0.0022253
$Ca^{+18}$	20		0.0022191	0.0022209

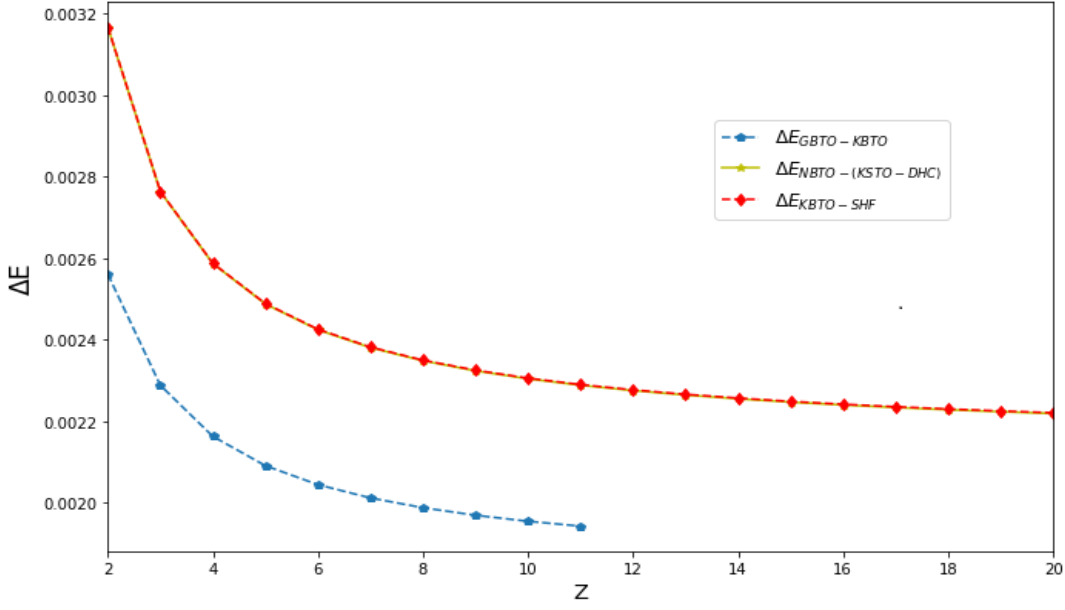
Koopman Teoremi kullanılarak hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri Tablo 3’te verilmiştir. Elde edilen değerler KSTO-DHC (Coşkun ve Ertürk, 2022), üçlü optimize edilmiş (triple-optimized) Gaussian Baz setleri (TOGBS) verileri (Canal, Jorge ve De Castro, 2002) ve deneysel sonuçlar (Moore, 1970) ile karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda KBTO ile elde edilen değerlerin deneysel verilere en yakın sonuçları verdiği görülmüştür. Ayrıca  $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$  iyonizasyon potansiyeli farklarının  $P^{+13}$  kationundan sonra 0.0095 Hartree değerinde sabit kaldığı görülmüştür.

Tablo 3

*He* atomunun  $^1S$  temel durumunun izoelektronik serisine ait KBTO ile hesaplanmış iyonizasyon potansiyeli değerleri  $-\varepsilon$ ,  $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$ ,  $\Delta E_{KBTO-TOGBS}$  enerji farkları ve deneysel değerleri  $-\varepsilon_{dnysl}$  (MJ/mol birimlerinde)

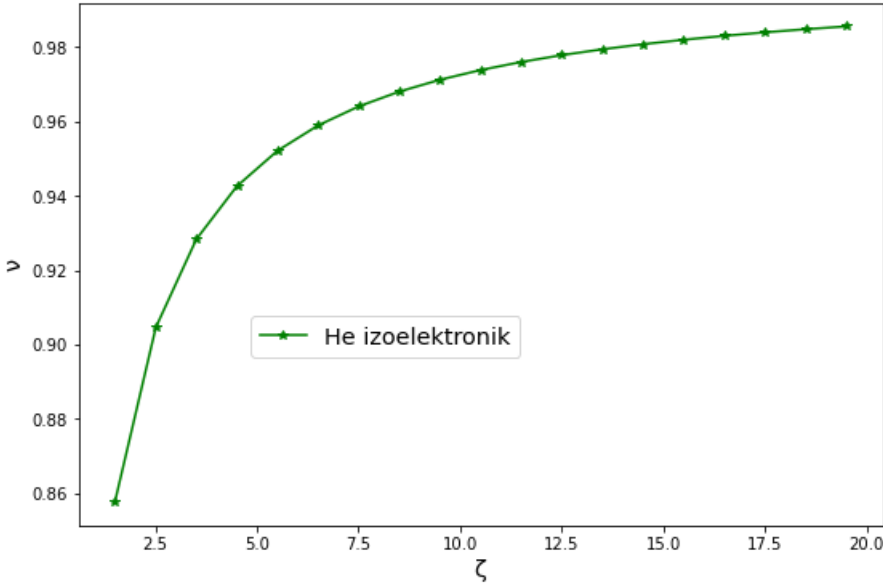
<i>İyonizasyon Potansiyeli</i>					
Atom	Z	$-\varepsilon$	$\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$	$\Delta E_{KBTO-TOGBS}$	$-\varepsilon_{dnysl}$
<i>He</i>	2	2.4090	0.0011	0.0011	2.3723
<i>Li</i> <sup>+</sup>	3	7.3195	0.0119	0.0118	7.2981
<i>Be</i> <sup>+2</sup>	4	14.8682	0.0108	0.0107	14.8487
<i>B</i> <sup>+3</sup>	5	25.0422	0.0103	0.0101	25.0257
<i>C</i> <sup>+4</sup>	6	37.8416	0.0099	0.0097	37.8304
<i>N</i> <sup>+5</sup>	7	53.2664	0.0098	0.0095	53.2664
<i>O</i> <sup>+6</sup>	8	71.3170	0.0094	0.0090	71.3345
<i>F</i> <sup>+7</sup>	9	91.9928	0.0093	0.0088	92.0378
<i>Ne</i> <sup>+8</sup>	10	115.2941	0.0093	0.0086	115.3791
<i>Na</i> <sup>+9</sup>	11	141.2209	0.0092	0.0084	141.3626
<i>Mg</i> <sup>+10</sup>	12	169.7732	0.0092	0.0081	169.9914
<i>Al</i> <sup>+11</sup>	13	200.9511	0.0091	0.0078	201.2707
<i>Si</i> <sup>+12</sup>	14	234.7544	0.0091	0.0076	235.2046
<i>P</i> <sup>+13</sup>	15	271.1827	0.0095	0.0078	271.7990
<i>S</i> <sup>+14</sup>	16	310.2370	0.0095	0.0076	311.0590
<i>Cl</i> <sup>+15</sup>	17	351.9168	0.0095	0.0074	352.9913
<i>Ar</i> <sup>+16</sup>	18	396.2221	0.0095	0.0070	397.6024
<i>K</i> <sup>+17</sup>	19	443.1529	0.0095	0.0068	444.8982
<i>Ca</i> <sup>+18</sup>	20	492.7092	0.0095	0.0065	494.8873

Şekil 1’de atom numarası (Z) ile toplam enerji değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Atom numarası arttıkça toplam enerji değerinin de düzgün bir şekilde arttığı, KBTO’nun etkinliğinin GBTO’dan daha iyi olduğu görülmüştür. Atom numarası arttıkça KSTO-DHC ile elde edilen değerlerin ise KBTO’dan daha iyi sonuçlar verdiği ve SHF değerleri ile genel olarak  $1 \times 10^{-5}$  mertebesinde aynı olduğu görülmüştür. Baş kuantum sayısının kesir değerli olmasının, baz fonksiyonunun performansını arttırdığı gözlemlenmiştir.

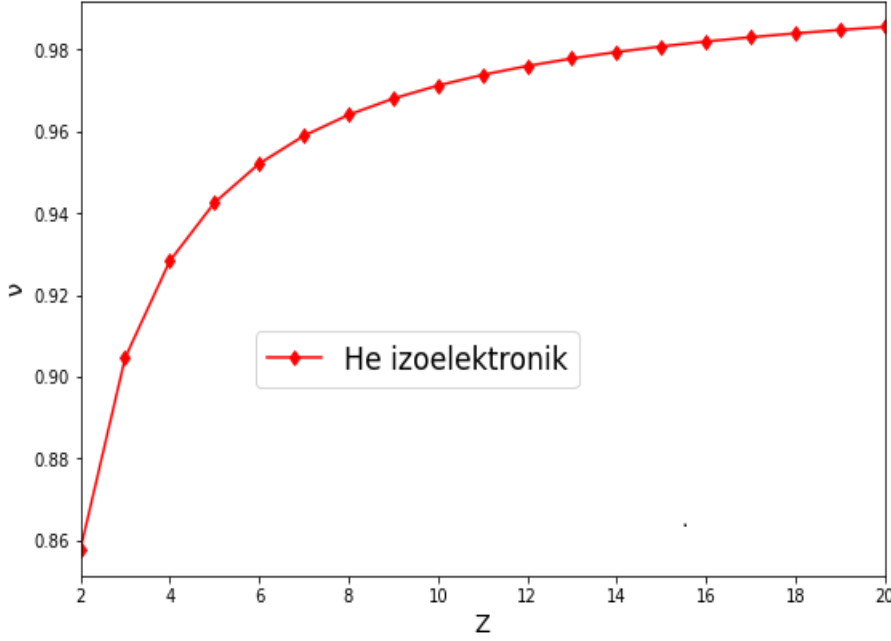


Şekil 1. Atom numarası  $Z$ 'ye göre  $\Delta E_{GBTO-KBTO}$ ,  $\Delta E_{KBTO-(KSTO-DHC)}$ ,  $\Delta E_{KBTO-SHF}$  enerji farkları

Kesir değerli baş kuantum sayısı  $\nu$  ile perdelenme sabiti  $\zeta$  arasındaki ilişki Şekil 2'de gösterilmiştir. Atom numarası  $Z=2$ 'den  $Z=10$ 'a kadar  $\nu$  değerleri hızlı bir şekilde artarken,  $Ne^{+8}$  ( $Z=10$ ) katyonundan sonra  $\nu$  değerlerinin düzgün bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2. Kesir değerli baş kuantum sayısı  $\nu$  değerlerinin, perdelenme sabiti  $\zeta$ 'nin fonksiyonu olarak değişimi Şekil 3'te gösterilen  $Z$  ile  $\nu$  arasındaki ilişki incelendiğinde Şekil 2'dekine benzer bir grafik elde edildiği ve  $Ne^{+8}$  ( $Z=10$ ) katyonuna kadar  $\nu$  değerlerindeki artışın hızlı olduğu, sonraki katyonlarda bu artışın daha düzgün olduğu görülmektedir. Genel olarak kesir değerli baş kuantum sayısı, atom numarası arttıkça standart kullanım değeri olan 1'e yaklaşmaktadır.



Şekil 3. Kesir değerli baş kuantum sayısı  $\nu$  değerlerinin atom numarası  $Z$ 'nin fonksiyonu olarak değişimi

## 5. Sonuç

Bu çalışmada, baş kuantum sayısı tam sayı olan standart BTO üzerindeki kısıtlama kaldırılıp minimal baz çerçevesinde KBTO oluşturulmuştur. *He* ( $Z=2$ ) atomunun temel durumunun izoelektronik serisine ait katyonların ( $Z=20$ 'ye kadar) toplam enerji değerleri tam optimizasyon yapılarak KBTO ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sayısal olarak yapılmış olup yeni oluşturulan baz fonksiyonunun etkinliği literatürdeki benzer baz fonksiyonları olan GBTO, KSTO-DHC ve SHF değerleri ile karşılaştırılmıştır. Atomik yapı hesaplamalarında kullanılan baz fonksiyonlarının etkinliği arttırmak için, baş kuantum sayısı üzerindeki kısıtlamanın kaldırılarak kullanılması yaygın bir yaklaşımdır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki KBTO ile elde edilen sonuçlar GBTO'dan daha düşük enerji değerleri vermiş ve SHF değerlerine yaklaşılmasını sağlamıştır; ancak STO'nun baş kuantum sayısı tam sayı olmayacak şekilde ikili hiperbolik kosinüs KSTO-DHC ile kullanılması KBTO'dan daha iyi sonuçlar vermiş ve SHF değerlerine daha fazla yaklaşmıştır. Buradaki dezavantaj, sayısal hesaplama ile tam optimizasyon yapılmasının fazla zaman alması ve literatürde daha düşük enerji değerleri veren baz fonksiyonları bulunmasıdır. KBTO ile hesaplanan iyonizasyon potansiyeli değerlerinin, KSTO-DHC ve TOGBS değerlerine göre deneysel verilere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

## Teşekkür

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2019-2851 nolu proje ile desteklenmiştir.

## Yazar Katkıları

Meral Coşkun: Literatür taraması, hesaplama yapılması için integrallerin çıkarılması ve programın yapılması, makalenin yazımı.

Murat Ertürk: Makale konusunun ve yönteminin belirlenmesi, yapılan programın sayısal hesaplama için kullanılacak yapıya dönüştürülmesi, hesaplamaların ve makalenin kontrolü.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması belirtmemişlerdir.

## Kaynaklar

Agmon, S. (1982). Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second Order Elliptic Equations: Bound on Eigen functions of N-Body Schrödinger Operators. *Princeton University Press, Princeton*. Erişim adresi: <https://press.princeton.edu/books/hardcover/9780691641423/lectures-on-exponential-decay-of->

solutions-of-second-order-elliptic

- Allouche, A. (1974). Les orbitales de Slater à nombre quantique  $\ll n \gg$  non-entier. *Theor. Chim. Acta* 34(1), 79-83. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00553235>
- Bishop, D. M. ve Leclerc, J. C. (1972). Unconventional basis sets in quantum mechanical calculations. *Mol. Phys.*, 24(5), 979-992. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268977200102091>
- Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. Roy. Soc. London A.*, 200(1063), 542-554. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>
- Canal Neto, A., Jorge, F. E. ve De Castro, M. (2002). Improved generator coordinate Hartree-Fock method applied to generate Gaussian basis sets for the isoelectronic series of the atoms He to Ne. *Int. J. Quantum Chem.*, 88(2), 252-262. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.10145>
- Coşkun, M. ve Ertürk, M. (2022). Comparative performance of different hyperbolic cosine functions and generalized B functions basis sets for atomic systems. *Phys. Scripta*, 97(7), 1-11. DOI: 10.1088/1402-4896/ac7588
- Coşkun, M. ve Ertürk, M. (2022). Double hyperbolic cosine basis sets for LCAO calculations. *Mol. Phys.*, 120(17), 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2109527>
- Çopuroğlu, E. (2017). Evaluation of Self-Friction Three-Center Nuclear Attraction Integrals with Integer and Noninteger Principal Quantum Numbers over Slater Type Orbitals. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/1598951>
- Ema, I., Garcia de la Vega, J. M. , Miguel, B., Dotterweich, J., Meißner, H. ve Steinborn, E. O. (1999). Exponential-Type Basis Functions: Single-and Double-Zeta B Function Basis Sets for the Ground States of Neutral Atoms from  $Z = 2$  to  $Z = 36$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 72(1), 57-99. DOI: <https://doi.org/10.1006/adnd.1999.0809>
- Ertürk, M. ve Öztürk, E. (2018). Modified B function basis sets with generalized hyperbolic cosine functions. *Comput. Theor. Chem.*, 1127, 37-43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.003>
- Ertürk, M. ve Şahin, E. (2020). Generalized B functions applied to atomic calculations. *Chem. Phys.*, 529, 110549. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110549>
- Filter, E. ve Steinborn, E. O. (1978). Extremely compact formulas for molecular two-center one-center integrals and Coulomb integrals over Slater-type atomic orbitals. *Phys. Rev. A*, 18(1), 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.18.1>
- Guseinov, I. I. (2007). Combined Open Shell Hartree-Fock Theory of Atomic-Molecular and Nuclear Systems. *J. Math. Chem.*, 42(2), 177-189. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10910-006-9090-0>
- Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., Ertürk, M., Aksu, H. ve Sahin, E. (2007). Application of combined Hartree-Fock-Roothaan theory to atoms with an arbitrary number of closed and open shells of any symmetry. *Few-Body Syst.*, 41(3-4), 211-220. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00601-007-0179-1>
- Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Commun. Pure Appl. Math.*, 10(2), 151-177. DOI: <https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>
- Koga, T., Watanabe, S., Kanayama, K., Yasuda, R. ve Thakkar, A. J. (1995). Improved Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms and ions with  $N \leq 54$ . *J. Chem. Phys.*, 103(8), 3000-3005. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.470488>
- Koga, T. ve Kanayama, K. (1997). Generalized exponential functions applied to atomic calculations. *Z. Phys. D*, 41(2), 111-115. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004600050297>
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011). Use of Guseinov's One-Center Expansion Formulae and Löwdin  $\alpha$  Radial Function in Calculation of Two-Center Overlap Integrals over Slater Type Orbitals with Noninteger Principal Quantum Numbers. *Acta Physica Polonica A*, 119(3), 332-335. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.119.332>
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2012). Calculation of two-center nuclear attraction integrals of Slater type orbitals with noninteger principal quantum numbers using Guseinov's one-center expansion formulae and Löwdin- $\alpha$  radial function. *Applied Mathematics and Computation*, 218(15), 7893-7897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.amc.2012.01.069>
- Moore, C. E. (1970). Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra; NSRDSNBS 34; *National Bureau of Standards: Washington, DC*. Erişim adresi: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds34.pdf>
- Parr, R. G. ve Joy, H. W. (1957). Why Not Use Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number? *The Journal of Chemical Physics*, 26(2), 424-424. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1743314>
- Roothaan, C. C. J. (1951). New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2), 69-89.



- DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
- Roothaan, C. C. J. (1960). Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2), 179-185. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.32.179>
- Slater, j. C. (1930). Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.*, 36(1), 57-64. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
- Snyder, L. C. (1960). Helium Atom Wave Functions from Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number. *The Journal of Chem. Phys.*, 33(6), 1711-1712. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1731489>
- Steinborn, E. O., Homeier, H. H. H., Fernandez Rico, J., Ema, I., Lopez, R., Ramirez, G. (1999). An improved program for molecular calculations with B functions. *J. Mol. Struct. Theochem.*, 490(1-3), 201-217. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00099-8)
- Steinborn, E. O., Homeier, H. H. H., Ema, I., Lopez, R. ve Ramirez, G. (2000). Molecular Calculations with B functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76(2), 244-251. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(2000\)76:2<244::AID-QUA13>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(2000)76:2<244::AID-QUA13>3.0.CO;2-T)
- Tricomi, F. (1947). Sulle funzioni ipergeometriche confluenti. *Annali di Matematica Pura ed Applicata*, 26(1), 141-175. DOI: <http://doi.org/10.1007/BF02415375>
- Weniger, E. J. ve Steinborn, E. O. (1983). Numerical properties of the convolution theorems of B functions. *Phys. Rev.A*, 28(4), 2026-2041. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.2026>
- Weniger, E. J. (2021). Chapter Ten - Are B functions with nonintegral orders a computationally useful basis set? *Adv. Quantum Chem.*, 83, 209-237. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2021.06.002>



# Quantitative Determination of Surface Morphology of Red Blood Cell

Özlem Kocahan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Türkiye

## Article History

Received: 18.11.2022

Accepted: 12.12.2022

Published: 30.06.2023


## Research Article

**Abstract** – In this study, the determination of the surface morphology of red blood cell (RBC) from interferogram image obtained by quantitative phase imaging (QPI) method is presented. QPI, is an optical measurement method frequently used in recent years, allows to obtain quantitative data for different samples (cell, thin film surface, etc.). Many measurement setups at the micrometer level and with nanometer precision have been designed for quantitative surface determination. Among these, white light diffraction phase microscopy (WDPM) is a design that combines the advantages of off-axis holography-specific speed and phase sensitivity associated with common path interferometry. Interferogram image of RBCs have been formed by the WDPM setup. Analysis of this image has been carried out by Fourier transform. As a result of this analysis, three-dimensional (3D), dynamic (observable from all angles) and height-known profiles of RBCs have been created. From the height profiles, the parameters related to the morphology of RBCs as the projected surface area (PSA), diameter (D), mean corpuscular volume (MCV) and total surface area occupied by the cell (SA), have been determined quantitatively. In addition, two-dimensional images, obtained by examining blood samples with light microscopy and scanning electron microscopy (SEM), have been compared with the data achieved by WDPM. The advantages and disadvantages of WDPM and light microscopy and SEM, which are commonly used in biomedical measurements, are discussed through the results. In this way, it was possible to see the difference between QPI and traditional methods used to imaging the cell surface.

**Keywords** – Fourier transform, interferogram, light microscope, quantitative phase imaging, SEM

## 1. Introduction

Quantitative studies have come to the forefront in recent years in sciences such as biology and physics. The development of optical measurement techniques used in laboratories supports the design of more competent and cheaper measurement systems in the diagnosis and treatment phase to ensure non-invasively healthy results. Increasing the sensitivity of profilometric optical measurement systems, which are used in many fields of industry and research, is necessary for more accurate and reliable measurement (Cacace et al., 2020; Edwards et al., 2014). In the fringe projection technique used for quantitative phase imaging (QPI) in profile determination studies, the fringe pattern is projected onto the object whose height is to be measured with the help of projection and its image is recorded. From this image, the phase value for each pixel is calculated and when added together, the surface profile of the object is obtained in gradient units. This phase distribution is converted into height information using the geometry of the experimental setup (Takeda & Mutoh, 1983). When the object under investigation becomes relatively smaller, the experimental setup should also change. In 2001, Quan and colleagues used the LCD fringe projection method to obtain three-dimensional images of writing on coins (Quan et al., 2001). In the following years, interferometry was proposed for micrometer-scale measurements (Endo et al., 2005; Leonhardt, 2005; Reolon et al., 2006) and cell imaging with white light diffraction phase microscopy (WDFM) (Majeed et al., 2017; Mir et al., 2010; Popescu et al., 2008). Studies on the red blood cell (RBC) morphology with different QPI setups have increased considerably in recent years and are published in high-impact journals (Ahmadzadeh et al., 2017; Jaferzadeh & Moon, 2016; Moon et al., 2013; Singh et al., 2020).

<sup>1</sup>  okocahan@nku.edu.tr

\*Corresponding Author

RBC size, count and other morphological measurements are frequently used in the diagnosis and follow-up of many diseases by various methods (Curl et al., 2005; Lee et al., 2013; Popescu, 2011). There are several articles which have investigated RBC morphology using conventional methods (Buys et al., 2013; Mukherjee et al., 2015; Oprisan et al., 2017). In these studies, cell surface was usually imaged by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). These commonly used imaging techniques require a preliminary preparation of the blood sample. Although higher resolutions can be achieved with SEM and AFM imaging, the sample is damaged during measurement. QPI can provide quantitatively precise knowledge of cell structure at the cellular level (Ahmadzadeh et al., 2017). Structural parameters such as cell diameter (D), projected surface area (PSA), total surface area (SA) and mean corpuscular volume (MCV) can be calculated from the three-dimensional (3D) profile obtained by QPI (Jaferzadeh & Moon, 2016). WDPM, an interferometric technique, provides quantitative measurement of RBCs (Bhaduri et al., 2012; Pham et al., 2013; Ünal et al., 2020). A common path interferometer is an interferometer in which the sample and the reference beam propagate along the same path. In off-axis holography, it is possible to obtain the phase of an interferogram by taking only one image with a camera. There is an interferometric setup with a non-zero angle between the sample and reference beam and requires filtering spatial frequencies. WDPM is a QPI method that integrates the benefits of both the speed characteristic of off-axis holography and the phase precision related to common path interferometry (Majeed et al., 2018).

WDPM allows the determination of the RBC morphological parameters without sample preparation and non-invasive way. With this method, a sample image and a reference image are needed to calculate the 3D profile of the sample. The WDPM, which consists of an interferometer, light microscope and camera, ensures low speckle noise with white light and single-shut measurement (Bhaduri et al., 2012; Edwards et al., 2014). Phase values are calculated from an interferogram of the sample surface using various phase calculation techniques. The most widely used phase calculation method for this purpose is the Fourier transform. The height information in the interferogram is retrieved from the phase term (Takeda & Mutoh, 1983). Once the phase of each point (pixel by pixel) on the surface of the sample and the reference is determined, they are combined to obtain a 3D profile of the sample dynamically and quantitatively without damaging the sample.

In this study, three-dimensional dynamic surface profiles of RBCs have been achieved with the WDPM measurement system and the Fourier transform analysis. In the first section, the experimental setup in which interferogram image has been acquired is described in detail. In the next section, Fourier transform phase calculation method is explained and the quantitative surface profiles have been given. In addition, the light microscopy and SEM imaging procedures applied for the same blood sample are detailed and the obtained images have been compared with quantitative surface profiles. In this way, it has been possible to see the difference between the most commonly used methods and QPI, for imaging the cell surface and generating quantitative data about the morphology of RBC.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. WDPM Method

#### 2.1.1. Imaging with WDPM

WDPM is a system consisting of an interferometer, camera and microscope. In this technique, micrometer-scale measurements can be made by interferometry without contact with the object. In order to achieve the surface profile of RBC in a dynamic three-dimensional structure, it is first necessary to obtain interferogram images for the sample and reference.

The WDPM measurement system was equipped with a Zeiss Axio Observer A1 inverted microscope with halogen light and a Hamamatsu ORCA Flash 4.0 CMOS camera. The CMOS image sensor in this camera realizes both low noise (1.0 electrons (median) 1.6 electrons (r.m.s)) and high-speed readout (100 frames/s with 2048 pixels x 2048 pixels) at the same time, with an exposure time of 1 ms. This camera has an effective area of 13,312 mm x 13,312 mm and a pixel size of 6.5  $\mu\text{m}$ . This setup was mounted on an optical table to minimize mechanical vibrations and minor disturbances in the interferometer. Figure 1 (a) shows the WDPM setup.

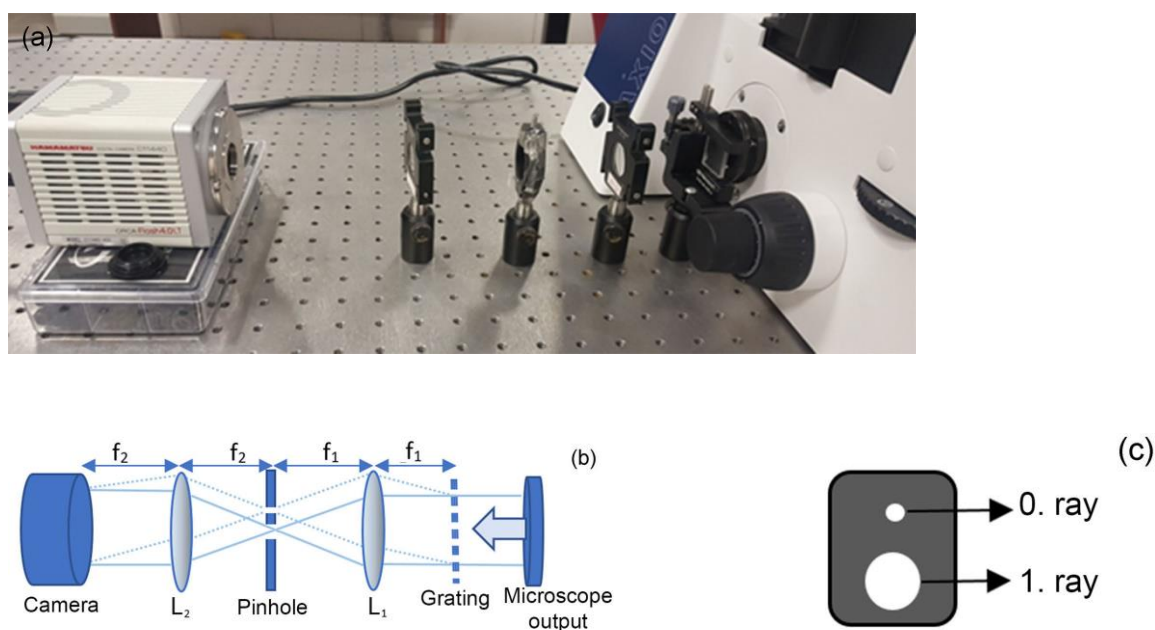


Figure 1. (a) WDPM experimental setup; (b) schematic representation of the interferometer ( $L_1$ , 60 mm focal length lens; the pinhole has two apertures with diameters of  $210\mu\text{m}$  and 5 mm;  $L_2$ , 150 mm focal length lens; the camera; (c) pinhole.

First, the blood sample is spread on a slide without any preliminary preparation and covered with another slide. The sample is placed in an inverted microscope, focused and a clear image is obtained. This image is projected onto the diffraction grating from the image output at the bottom of the microscope. Different wavelengths are diffracted at different angles through the grating (110 grooves/mm). As shown in Figure 1(b), after passing through the diffraction grating, the rays from the microscope image plane encounter the first lens with a focal length of 60 mm. The image components incident on the Fourier plane behind the lens are filtered by a pinhole (Figure 1 (c)) having two apertures of  $210\mu\text{m}$  and 5 mm diameter. The  $0^{\text{th}}$  and  $1^{\text{st}}$  components are passed through the pinhole and encounter the second lens with a focal length of 150 mm, while the initial image is observed upside down. Component 1 passing through the 5 mm aperture and component 0 passing through the  $210\mu\text{m}$  aperture are superposed on the resulting image plane through the second lens, forming an interferometric pattern. The  $+1^{\text{st}}$  beam is not along the optical axis and has a small angle with the  $0^{\text{th}}$  beam. Therefore, it generates a lateral shift. However, the amount of this shift is small enough and does not affect the generated profile. With the camera in the result image plane, a reference image without blood sample is first recorded. This reference image is used to remove impurities in the system. And then, the interferogram is generated and recorded for the blood sample. The interferometer magnifies the sample and reference image  $M=f_2/f_1=2.5$  times. When taking into account with the magnification of the objective used, WDPM gives a total magnification of 157.5 for the image with a 63X objective. The RBC interferogram generated in the WDPM setup is shown in Figure 2. From this interferogram, the Fourier transform was used to calculate the surface profile showing the height at each point.

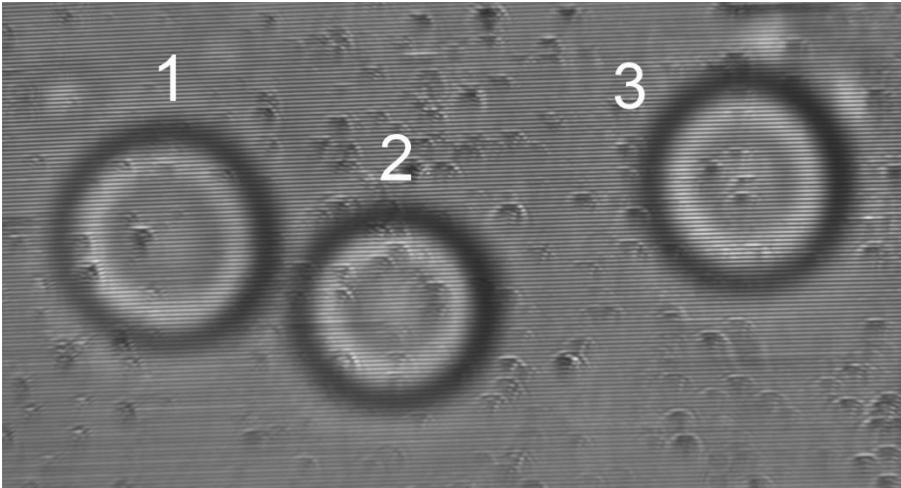


Figure 2. RBC interferogram obtained from the WDPM measurement system.

**2.1.2. Phase Calculation Method with Fourier Transform**

The phase term in the Fourier transform carries the height information in the images obtained from the WDPM setup. The deformed fringe pattern can be written with carrier frequency  $f_0$ , phase  $\varphi(x,y)$  and amplitude  $r(x,y)$  as in equation (2.1):

$$g(x, y) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q_n(x, y) \exp(i2\pi n f_0 x) \tag{2.1}$$

Here  $q_n(x, y) = A_n r(x, y) \exp[in\varphi(x, y)]$ ,  $f_0 = 1/p_0$  is the fundamental frequency of the monitored fringe pattern and  $p_0$  is the fringe width. Since there is only one carrier frequency in the x-axis direction, the fringe pattern in the image is parallel to the y-axis. The 1D Fourier transform of equation (2.1) can be written as equation (2.2)

$$G(f, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} r(x, y) \left[ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \exp(-i2\pi x(f - n f_0) + in\varphi(x, y)) \right] dx. \tag{2.2}$$

This equation can be expressed as  $G(f, y) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} Q_n(f - n f_0, y)$ .  $G(f, y)$  and  $Q_n(f, y)$  are the 1D Fourier transforms of  $g(x, y)$  and  $q_n(x, y)$  respectively. The spectrum of  $Q_n(f - n f_0, y)$  should be separated by the carrier frequency; the first frequency component  $Q_1(f - f_0, y)$  is chosen and the inverse Fourier transform is calculated as equation (2.3)

$$\hat{g}(x, y) = A_1 r(x, y) \exp\{i[2\pi f_0 x + \varphi(x, y)]\} \tag{2.3}$$

Repeat for the case where the height is zero;

$$\hat{g}_0(x, y) = A_1 \exp\{i[2\pi f_0 x + \varphi_0(x)]\} \tag{2.4}$$

equation (2.4) is obtained. Equation (2.3) is multiplied by the complex conjugate of equation (2.4);

$$\hat{g}(x, y) \hat{g}_0^*(x, y) = |A_1|^2 r(x, y) \exp\{i[\Delta\varphi(x, y)]\} \tag{2.5}$$

In equation (2.5),  $\Delta\varphi(x, y) = \varphi(x, y) - \varphi_0(x)$  is the phase difference due to the change in height of the object at each point and  $\Delta\varphi(x, y) = \tan^{-1} \left[ \frac{Im(\hat{g}(x,y)\hat{g}_0^*(x,y))}{Re(\hat{g}(x,y)\hat{g}_0^*(x,y))} \right]$ . Thus, the height (phase difference) of each point

(pixel) on the surface from the reference plane is determined in radians and when added together, the profile of the object is achieved (Dursun et al., 2004; Takeda & Mutoh, 1983). If the same process is repeated for the reference image and the phase of the reference image is subtracted from the phase values of the image containing the RBC, the impurities and background brightness in the system are minimized.

### 2.1.3. Determination of RBC Morphology

By applying the Fourier transform, the phase distribution was calculated from the interferogram obtained with the WDPM experimental setup (figure (2)) and the RBC profiles were obtained in terms of phase. This phase information was converted to height in  $\mu\text{m}$  using the equation (2.6) (Popescu et al., 2006).

$$Z(x, y) = \frac{\lambda \Delta \varphi(x, y)}{[2\pi |n_c - n_p|]} \quad (2.6)$$

Here, the center wavelength of the halogen lamp of the microscope is 550 nm,  $n_c=1.41$  is the refractive index of the cell and  $n_p=1.34$  is the refractive index of the plasma surrounding the cell. Considering the total magnification (157.5 times) provided by the camera, 63X objective and the interferometer, the size of a pixel of the raw image is  $0.04 \times 0.04 \mu\text{m}$ . Based on these calculations, the height profiles of RBCs are shown in Figure 3 at different angles.

From these height profiles, the morphological parameters of the RBCs such as the projected surface area (PSA), diameter (D), mean corpuscular volume (MCV) and the entire surface area (SA) were calculated. The first morphological parameter is the PSA, which is the area of the cell in the x-y plane (Jaferzadeh et al., 2019; Jaferzadeh & Moon, 2016). It is calculated from the equation  $PSA = Np^2$ , where N is the total number of pixels occupied by the cell in the x-y plane and p is the size of a pixel ( $0.04 \times 0.04 \mu\text{m}$ ). The diameter of the cell can be calculated by the equation  $D = 2\sqrt{PSA/\pi}$  (Jaferzadeh et al., 2019; Jaferzadeh & Moon, 2016). In addition, MCV is calculated from the height profile as  $MCV = p^2 \sum z(x, y)$  (Ahmadzadeh et al., 2017; Jaferzadeh & Moon, 2016). The SA of the RBC is determined from the height profile as the sum of all surface areas divided into small triangular pieces (Park et al., 2016).

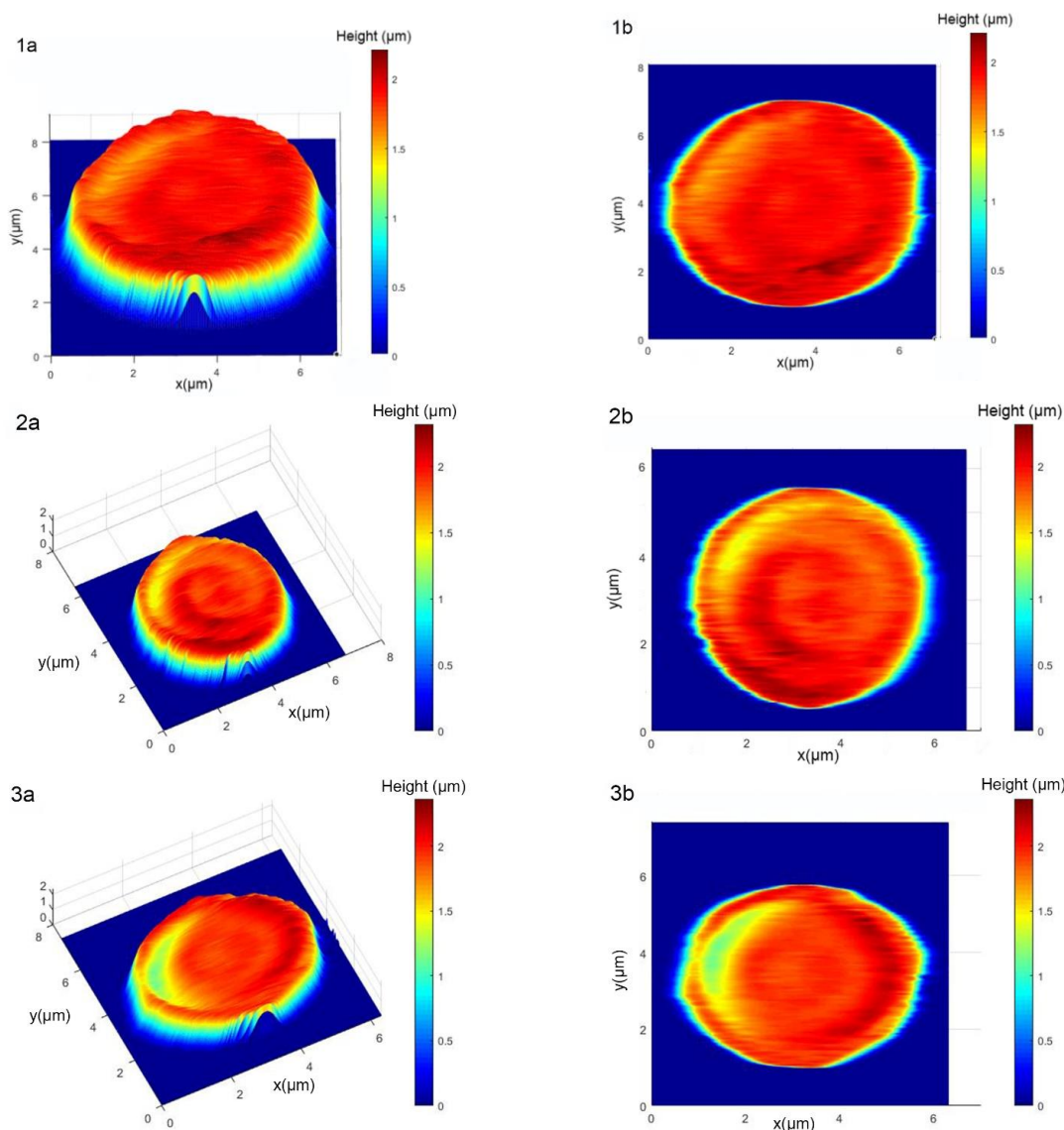


Figure 3. (a) from different angles; (b) full front view of the 3 profiles obtained by Fourier transform method from the interferogram in Figure 2 created by WDPM.

## 2.2. SEM Method

### 2.2.1 Preparation of RBCs for SEM Imaging

In order to image the blood sample with SEM, a sample preparation phase is required. This process was carried out by following these steps (Ünal et al., 2020):

- a. Blood samples are collected in EDTA tubes and stored at +4 °C for one day.
- b. Samples are first spread on a glass slide and washed with phosphate buffered saline (PBS).
- c. The washed samples are then fixed in 2.5% glutaraldehyde with sodium cacodylate trihydrate for 120 minutes.
- d. The samples are then stored in sodium cacodylate trihydrate at 4 °C.
- e. After dried for examination, they are ready for SEM imaging.



2.2.2. Imaging with SEM

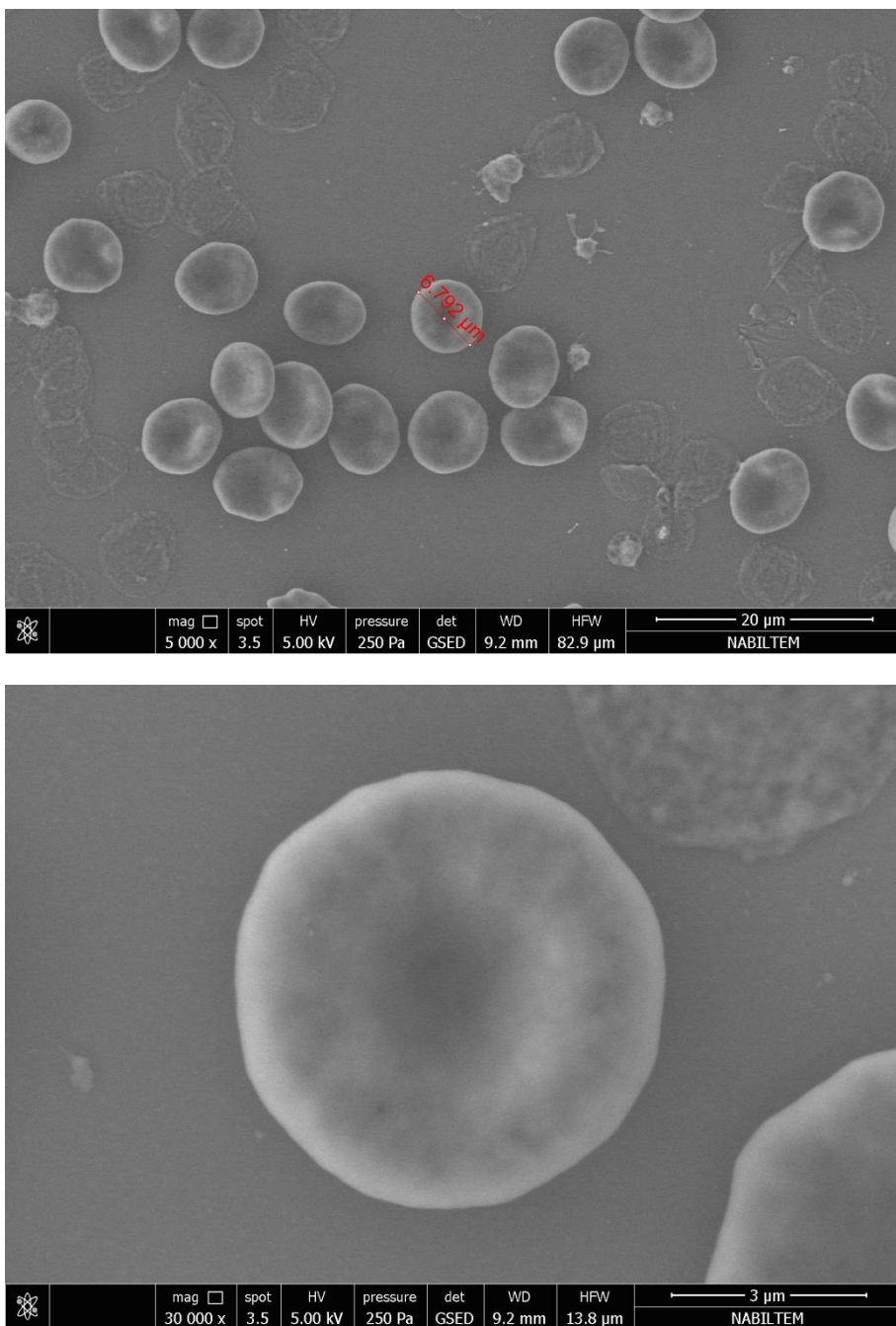


Figure 4. Images of RBCs retrieved by SEM imaging

Basically, an electron microscope functions as follows; an electron source emits electrons that interact with the sample to be examined, which are then processed by the detector to produce an image. The electron source is an electron gun containing a tungsten or tungsten filament wire. A high voltage is applied to the filament, which heats the wire to a temperature of about 2700 K and releases electrons. In order for the oscillation to occur, the current must be increased as well as the voltage applied to the wire, and it is determined that the thickness of the filament to be used should be 0.125 mm on average. The oscillating electrons are guided by the anode plate, passing through lenses with electromagnetic properties and falling on the sample. Thus, the accelerated electron beam interacts with the sample and the electrons, which change their direction as a result of elastic collision with the sample atoms, are scattered back. Inelastic collisions of the electron beam with the outer orbital electrons of the sample atoms result in the formation of lower-energy Auger electrons, which allow us to obtain information about the sample surface. As a result of all these collisions, electrons that have



broken out of their orbits and lost energy form secondary electrons. Thanks to these secondary electrons coming from 10 nm below the sample surface, a high-resolution topographic image is obtained from the sample (Goldstein et al., 2018; Zhou & Wang, 2007).

Structural, topographical and morphological features and elemental analysis can be performed with SEM and samples can be monitored at different magnifications. Since, SEM gives a photography of the sample surface with scale information, has a disadvantage compared to QPI (Ahmadzadeh et al., 2017). The images obtained with SEM are not dynamic and a qualitative measurement result is obtained. In addition, the blood cells need to be subjected to a preliminary preparation process before imaging. The prepared RBCs were imaged with a FEI, Quanta FEG SEM instrument at NABILTEM at Tekirdağ Namık Kemal University (figure (4)).

### 2.3. Imaging with Light Microscope

Blood samples were smeared onto a glass slide and covered with another slide. Without any further preparation, these sandwiched blood samples were imaged on an Inverted Axio Observer microscope using a 40X objective. Firstly, the microscope was adjusted to clarify the image and the resulting clear image of RBCs was recorded with a Hamamatsu Orca Flash 4.0 camera. In the light microscope image shown in Figure 5, RBCs were observed as biconcave in shape.

On 28.06.2022, permission was obtained from Tekirdağ Namık Kemal University Non-Interventional Clinical Research Ethics Committee for the study titled "Determination of Erythrocyte Morphologies in Multiple Sclerosis Patients by Quantitative Phase Imaging Method". The blood samples used in this study were collected from healthy volunteers of the study for which ethics committee approval was obtained.

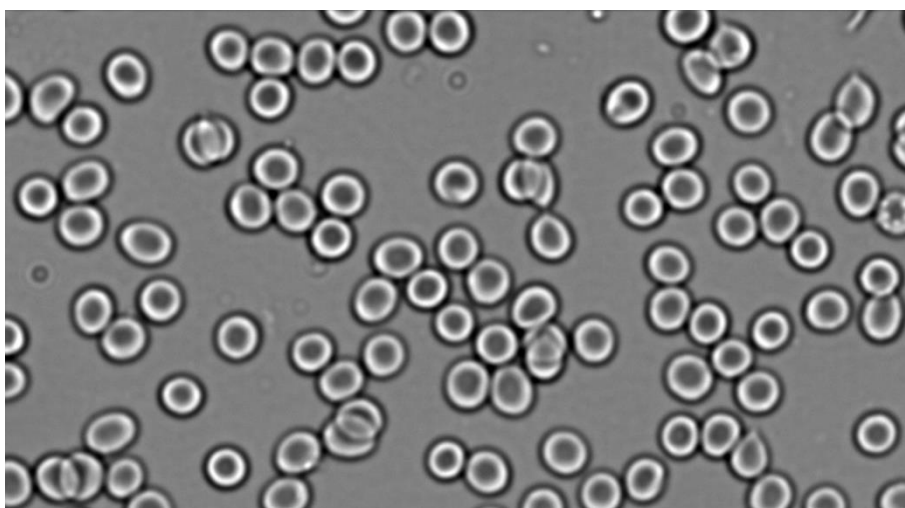


Figure 5. Light microscopy images of blood samples.

## 3. Results and Discussion

In order to determine the surface morphology of RBCs with the QPI technique, the WDPM experiment setup was performed as shown in Figure 1 and the interferogram image shown in Figure 2 was obtained. Phase values were calculated for each pixel of the interferogram image using Fourier transform method and these phase values were converted into height information. Thus, surface profiles of the RBCs with known height values at each point were created. These profiles are three-dimensional and dynamic, observable from any angle and quantitative. Morphological parameters for the profiles given in Figure 3: PSA=79.91  $\mu\text{m}^2$ , D=5.74  $\mu\text{m}$ , MCV=92.53  $\mu\text{m}^3$  and SA=131.14  $\mu\text{m}^2$  for cell 1; PSA= 71.45  $\mu\text{m}^2$ , D= 4.94  $\mu\text{m}$ , MCV= 83.79  $\mu\text{m}^3$  and SA= 117.68  $\mu\text{m}^2$  for cell 2; PSA= 74.99  $\mu\text{m}^2$ , D= 5.38  $\mu\text{m}$ , MCV= 87.85  $\mu\text{m}^3$  and SA= 123.85  $\mu\text{m}^2$  for cell 3. These values are consistent with the literature (Park et al., 2016). The samples were not subjected to any preliminary preparation while creating these profiles. One of the advantages of this technique is that the samples were imaged in the WDPM without any contact or damage. WDPM provides fast measurement, which is an advantage of off-axis holography, and is a phase-sensitive QPI method, which is an advantage of common path interferometry. In conclusion, the advantages and disadvantages of the WDPM measurement system can be listed as follows: no sample preparation is required; the measurement acquisition time is the sum of the camera

recording time (1 second) and the image analysis time (average of 1 minute, depending on the size of the image by Fourier transform); there is no contact with the sample during imaging; no sample distortion occurs. In addition, the profile obtained from WDPM images is three-dimensional and dynamic, it can be observed from any angle, it is a quantitative result with known phase and/or height values at each point, and it is possible to calculate different parameters related to morphology from the profile.

In order to compare the advantages and disadvantages of the cell profiles obtained using the WDPM method, the widely preferred SEM and light microscopy imaging were also performed.

Blood sample was first subjected to a preliminary preparation process for obtaining SEM images. Thus, the RBCs fixed on the slide were placed in the SEM device. It was observed that some RBCs were distorted during the measurement due to the pressure and temperature applied by the device (figure 4). In addition, this device scans the sample surface with an electron beam for imaging, which can damage the sample as there is contact with the sample. In the SEM image, RBC diameters were observed around 6.7  $\mu\text{m}$ , but no quantitative data on the height (thickness) of the RBC could be obtained. The measurement of RBC diameter from SEM images was performed on a two-dimensional scaled photograph. Therefore, SEM can qualitatively determine the structural, morphological and topographical features of the surface of RBCs while it has the major advantage of observing samples at different magnifications with high resolution. However, it has some disadvantages; it gives a two-dimensional surface image with scale information and no height information, it is not a quantitative morphology determination technique, sample preparation is required before the imaging process, which is a disadvantage in terms of both time and cost, there is a contact with the sample, so distortion of the sample may occur due to the pressure applied inside the device during imaging.

No preparation was done for light microscopy imaging. The magnification of the light microscope is 40x and the images provide information about the shape of the RBC in general. The observation of biconcave shapes (figure 5) confirms the SEM images and the generated three-dimensional profile. With light microscopy, a large number of cells can be observed at the same time and no sample preparation is required. However, the image is in two-dimensional, contains no height information, no quantitative information can be obtained and depends on the visual interpretation of the researcher who performs the imaging and examines the image.

#### 4. Conclusion

Using a QPI method such as WDPM, 3D height profile and morphology-related parameters of RBCs can be determined. Quantitative information can be generated with QPI measurement methods that have been developed in recent years and can provide solutions to many problems in the fields of biology, health and technology. The fact that the quantitative information to be generated with QPI can be performed without any preliminary preparation of RBCs that can be easily obtained from peripheral blood and without contact, the low cost compared to other methods will make the process easily accessible and applicable.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Turkish Scientific and Technical Research Council. Grant number: 122E201.

#### Author Contributions

Özlem Kocahan: Conceived and designed the analysis; collected data and performed the analysis; performed statistical analysis and wrote the paper.

#### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

#### References

- Ahmadzadeh, E., Jaferzadeh, K., Lee, J., & Moon, I. (2017). Automated three-dimensional morphology-based clustering of human erythrocytes with regular shapes: stomatocytes, discocytes, and echinocytes. *Journal of Biomedical Optics*, 22(7), 076015. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.22.7.076015>
- Bhaduri, B., Pham, H., Mir, M., & Popescu, G. (2012). Diffraction phase microscopy with white light. *Optics Letters*, 37(6), 1094–1096. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23292428>

- Buys, A. V., Van Rooy, M.-J., Soma, P., Van Papendorp, D., Lipinski, B., & Pretorius, E. (2013). Changes in red blood cell membrane structure in type 2 diabetes: a scanning electron and atomic force microscopy study. *Cardiovascular Diabetology*, *12*(1), 25. <https://doi.org/10.1186/1475-2840-12-25>
- Cacace, T., Bianco, V., & Ferraro, P. (2020). Quantitative phase imaging trends in biomedical applications. *Optics and Lasers in Engineering*, *135*(February), 106188. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106188>
- Curl, C. L., Bellair, C. J., Harris, T., Allman, B. E., Harris, P. J., Stewart, A. G., Roberts, A., Nugent, K. a., & Delbridge, L. M. D. (2005). Refractive index measurement in viable cells using quantitative phase-amplitude microscopy and confocal microscopy. *Cytometry Part A*, *65*(1), 88–92. <https://doi.org/10.1002/cyto.a.20134>
- Dursun, A., Özder, S., & Ecevit, F. N. (2004). Continuous wavelet transform analysis of projected fringe patterns. *Measurement Science and Technology*, *15*(9), 1768–1772. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/9/013>
- Edwards, C., Zhou, R., Hwang, S., McKeown, S. J., Wang, K., Bhaduri, B., Ganti, R., Yunker, P. J., Yodh, A. G., Rogers, J. A., Goddard, L. L., & Popescu, G. (2014). Diffraction phase microscopy: monitoring nanoscale dynamics in materials science [Invited]. *Applied Optics*, *53*(27), G33. <https://doi.org/10.1364/AO.53.000G33>
- Endo, T., Yasuno, Y., Makita, S., Itoh, M., & Yatagai, T. (2005). Profilometry with line-field Fourier-domain interferometry. *Optics Express*, *13*(3), 695–701. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.000695>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. In *Physicochemical Methods of Mineral Analysis*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Jaferzadeh, K., & Moon, I. (2016). Human red blood cell recognition enhancement with three-dimensional morphological features obtained by digital holographic imaging. *Journal of Biomedical Optics*, *21*(12), 126015. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.21.12.126015>
- Jaferzadeh, K., Sim, M. W., Kim, N. G., & Moon, I. K. (2019). Quantitative analysis of three-dimensional morphology and membrane dynamics of red blood cells during temperature elevation. *Scientific Reports*, *9*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50640-z>
- Lee, K., Kim, K., Jung, J., Heo, J., Cho, S., Lee, S., Chang, G., Jo, Y., Park, H., & Park, Y. (2013). Quantitative Phase Imaging Techniques for the Study of Cell Pathophysiology: From Principles to Applications. *Sensors*, *13*(4), 4170–4191. <https://doi.org/10.3390/s130404170>
- Leonhardt, K. (2005). Optical topometry of surfaces with locally changing materials, layers and contaminations Part 2: Fringe projection topometry. *Journal of Modern Optics*, *52*(10), 1367–1384. <https://doi.org/10.1080/09500340512331309057>
- Majeed, H., Ma, L., Lee, Y. J., Kandel, M., Min, E., Jung, W., Best-Popescu, C., & Popescu, G. (2018). Magnified Image Spatial Spectrum (MISS) microscopy for nanometer and millisecond scale label-free imaging. *Optics Express*, *26*(5), 5423. <https://doi.org/10.1364/OE.26.005423>
- Majeed, H., Sridharan, S., Mir, M., Ma, L., Min, E., Jung, W., & Popescu, G. (2017). Quantitative phase imaging for medical diagnosis. *Journal of Biophotonics*, *10*(2), 177–205. <https://doi.org/10.1002/jbio.201600113>
- Mir, M., Ding, H., Wang, Z., Reedy, J., Tangella, K., & Popescu, G. (2010). Blood screening using diffraction phase cytometry. *Journal of Biomedical Optics*, *15*(2), 027016. <https://doi.org/10.1117/1.3369965>
- Moon, I., Yi, F., Lee, Y. H., Javidi, B., Boss, D., & Marquet, P. (2013). Automated quantitative analysis of 3D morphology and mean corpuscular hemoglobin in human red blood cells stored in different periods. *Optics Express*, *21*(25), 30947. <https://doi.org/10.1364/oe.21.030947>
- Mukherjee, R., Saha, M., Routray, A., & Chakraborty, C. (2015). Nanoscale Surface Characterization of Human Erythrocytes by Atomic Force Microscopy: A Critical Review. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, *14*(6), 625–633. <https://doi.org/10.1109/TNB.2015.2424674>

- Oprisan, B., Stoica, I., & Avadanei, M. I. (2017). Morphological changes induced in erythrocyte membrane by the antiepileptic treatment: An atomic force microscopy study. *Microscopy Research and Technique*, 80(4), 364–373. <https://doi.org/10.1002/jemt.22804>
- Park, H., Lee, S., Ji, M., Kim, K., Son, Y., Jang, S., & Park, Y. (2016). Measuring cell surface area and deformability of individual human red blood cells over blood storage using quantitative phase imaging. *Scientific Reports*, 6(June), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep34257>
- Pham, H. V., Edwards, C., Goddard, L. L., & Popescu, G. (2013). Fast phase reconstruction in white light diffraction phase microscopy. *Applied Optics*, 52(1), A97. <https://doi.org/10.1364/AO.52.000A97>
- Popescu, G. (2011). *Quantitative Phase Imaging of Cells and Tissues*. The McGraw-Hill Companies, Inc. <https://www.accessengineeringlibrary.com/browse/quantitative-phase-imaging-of-cells-and-tissues>
- Popescu, G., Ikeda, T., Dasari, R. R., & Feld, M. S. (2006). Diffraction phase microscopy for quantifying cell structure and dynamics. *Optics Letters*, 31(6), 775. <https://doi.org/10.1364/OL.31.000775>
- Popescu, G., Park, Y. K., Choi, W., Dasari, R. R., Feld, M. S., & Badizadegan, K. (2008). Imaging red blood cell dynamics by quantitative phase microscopy. *Blood Cells, Molecules, and Diseases*, 41(1), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.bcmd.2008.01.010>
- Quan, C., He, X. Y., Wang, C. F., Tay, C. J., & Shang, H. M. (2001). Shape measurement of small objects using LCD fringe projection with phase shifting. *Optics Communications*, 189(1–3), 21–29. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(01\)01038-0](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01038-0)
- Reolon, D., Jacquot, M., Verrier, I., Brun, G., & Veillas, C. (2006). Broadband supercontinuum interferometer for high-resolution profilometry. *Optics Express*, 14(1), 128–137. <https://doi.org/10.1364/OPEX.14.000128>
- Singh, V., Srivastava, V., & Mehta, D. S. (2020). Machine learning-based screening of red blood cells using quantitative phase imaging with micro-spectrocolorimetry. *Optics and Laser Technology*, 124(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105980>
- Takeda, M., & Mutoh, K. (1983). Fourier transform profilometry for the automatic measurement of 3-D object shapes. *Applied Optics*, 22(24), 3977. <https://doi.org/10.1364/ao.22.003977>
- Ünal, A., Kocahan, Ö., Altunan, B., Aksoy Gündoğdu, A., Uyanık, M., & Özder, S. (2020). Quantitative phase imaging of erythrocyte in epilepsy patients. *Microscopy Research and Technique*, December, 1–9. <https://doi.org/10.1002/jemt.23676>
- Zhou, W., & Wang, Z. L. (2007). Scanning Microscopy for Nanotechnology. In W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0>



# Analysis of Spatial Distribution of Climatic Comfort Conditions in Diyarbakır City

Savaş Çağlak<sup>1\*</sup>, Murat Türkeş<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ministry of Education, Amasya, Türkiye

<sup>2</sup>Boğaziçi University Center for Climate Change and Policy Studies: İstanbul, Türkiye

## Article History

Received: 01.11.2022

Accepted: 07.02.2023

Published: 30.06.2023

## Research Article


**Abstract** – Cities have more adverse thermal comfort conditions than the rural and semi-rural areas around them. In this study, it is aimed to examine the spatial distribution of thermal comfort conditions in Diyarbakır, a historical city in the Southeastern Anatolia Region of Turkey. Thermal comfort can be defined as the state of people feeling comfortable or happy in their environment or thermal environment. Uncomfortable conditions lead to social, economic and physical negativities, especially to human health. Thermal comfort conditions were calculated with the Physiological Equivalent Temperature index obtained from the RayMan model using hourly measurement data for the 2015 – 2021 (7 years) period of four meteorological stations in the field. In the study, while 'cold' and 'cool' stresses are experienced in the winter season in Diyarbakır, 'warm', 'hot' and 'very hot' stresses were determined in the 5-month hot period of the year (May-September). Evaluations revealed that densely built urban areas in the city center (approximately 15%) have more unfavourable thermal conditions than low-density urban areas (approximately 30%) and rural areas (approximately 20%) around them. It is a vital necessity to design and plan with a contemporary smart geographical perspective to reduce the negative thermal conditions of cities and for sustainable healthy cities.

**Keywords** – Diyarbakır, physiological equivalent temperature (*pet*), thermal comfort, urbanization, urban heat island

## 1. Introduction

Human life and activities are directly dependent on natural environmental conditions. Climatic conditions in the natural environment are of great importance. Climatic conditions affect people's food-clothing choices, economic activities, psychological and physiological conditions, health, tourism activities, settlement, housing types, etc. directly or indirectly audits (Türkeş, 2010, 2021a). The climate system, which tends to change in all periods, has gained a different dimension since the 19th century with the effect of the industrial revolution. People's industry, energy, agriculture, transportation, heating and waste, construction, wrong land use, etc. In recent years, severe human-induced climate change has been experienced due to increased greenhouse gas emissions in the atmosphere as a result of activities. Changing climatic conditions cause the degradation of ecosystems, loss of habitats, and extinction of approximately 1 million species. Climatic conditions are warming at a rate that nature and humans cannot adapt to, and this causes extremes and disasters (Türkeş, 2020, 2022a). In the reports of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) and many studies, it is stated that cities are at the forefront of climate change and that catastrophic consequences will occur in cities in the coming years (IPCC, 2022a, 2022b; Türkeş, 2022b). In Turkey, almost all cities, large or small, are warming rapidly (Türkeş, 2020). For example, with some exceptions, mean (mean, maximum, and minimum) air temperatures measured in all regions of Turkey and almost all climatology and meteorology stations established in the Southeastern Anatolia Region, the number of summers and tropical day air temperatures, a

<sup>1</sup>  savas\_caglak@hotmail.com

<sup>2</sup>  murat.turkes@boun.edu.tr

\*Corresponding author:

record high air temperatures and hot weather. The frequency, duration, frequency and intensities of the waves are increasing rapidly (with statistical significance) (Erlat & Türkeş, 2013, 2017; Türkeş, 2020; Erlat, Türkeş & Aydın, 2021; etc.). Moreover, according to many studies that take into account the changes between the middle and the end of the century, air temperatures in Turkey, along with many other countries in the Mediterranean Basin, in the coming decades will be higher in the warmer part of the year (eg summer), for example towards the end of the century will be 3 to 7 °C higher than today (Turp, Öztürk, Türkeş & Kurnaz, 2014; Öztürk, Turp, Türkeş & Kurnaz, 2018; Turkes, Öztaş, Tercan, Erpul, Karagöz, Dengiz, Doğan, Şahin & Avcıoğlu 2020; etc.). All these results show that climatic thermal comfort is deteriorating rapidly even today and this deterioration or negativity may become more severe in the future.

At this point, we find it useful to discuss the concepts of resilience and vulnerability. Resilience is a way of thinking and designing that we need to prepare for the impacts of climate change and how we will achieve this (Türkeş, 2021b). Today, the concept of resilience, psychology and information technology, geography, ecology, public health, agriculture, business, etc. spread rapidly in different and very distant areas such as In terms of climate change, resilience means “strengthening the ability of human and natural systems to withstand and respond to changes in the Earth's climate” and “between prevention and mitigation (climate change combat) approaches to climate change on the one hand and adaptation approaches on the other. It can be considered as a way of closing the conceptual divide” (Türkeş, 2021b, 2022b). In this context, resilience can be considered a positive quality or initiative when it maintains the capacity for adaptability, learning, and/or economic and social transformation. The vulnerability to climate change is defined as “the degree to which a community or system (related to the physical geography and ecological system or socio-economic sector) is affected or vulnerable to climate change stress, the level of meeting or responding to the stress (sensitivity), and the level of adaptation or adaptation to climate change can be defined as the relationship between. In this definition, if the climate is used instead of the term climate change, then we get the concept of climatic vulnerability (Türkeş, 2014). In addition, to reduce the impact of climate change and prevent climate change, anthropogenic greenhouse gas emissions must be reduced very quickly and effectively. Climate change mitigation does not only include mitigation, it also includes all human initiatives and actions to reduce human-induced emissions of major greenhouse gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O in all socioeconomic sectors and to improve and increase the sinks of greenhouse gases (Türkeş, 2021b, 2022a). On the other hand, considering that it is impossible, but even if greenhouse gas emissions are almost completely stopped at the level of 2015, for example, the accumulation (concentration) of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases in the atmosphere will likely remain well above normal levels for the next decades (Türkeş, 2021a, 2022b), the changing climate and effects must be accommodated. But adaptation isn't just about surviving climate change. In addition to "adjustments in natural or human systems" for a new or changing environment, adaptation measures can take advantage of possible "beneficial opportunities" or some "weak-moderate adverse impacts" associated with climate change. According to the IPCC (2022c), adaptation in human systems is the process of adapting to the existing or expected climate and its effects to reduce harm or take advantage of beneficial opportunities. Adaptation in natural systems is the process of adaptation to today's (current) climate and its effects; human initiative can facilitate adaptation to the anticipated (future) climate and its effects. In reality, adaptation is a factor that should be considered at the very beginning and every stage of a sustainable development process. By pre-integrating this into their policies and strategies, governments can accelerate robust economic development while reducing vulnerability to climate change. Adaptation approaches vary by geography, time, sources of funding, levels of political support, and dozens of other factors. There is no one-size-fits-all approach to adaptation (Türkeş, 2021b, 2022b). In this context, it is necessary to determine the temporal and spatial distribution of the thermal comfort conditions of the cities for a climate-resistant sustainable urban development.

Thermal comfort can be defined as the state of feeling comfortable or comfortable/happy in the environment they are in or in the thermal environment (mainly temperature, humidity, and wind climatology) (Olgyay, 1973; Sungur, 1980; Çağlak, 2021). Uncomfortable conditions increase mortality rates (Anderson & Bell, 2009; Nastos & Matzarakis, 2011; Aboubakri, Kahnjani, Jahani & Bakhtiari, 2020), diseases such as circulatory and respiratory system (Nastos, Giaouzaki, Kampani & Matzarakis, 2013; Scherber, Langner & Endlicher, 2014; Huang, Zhao, Chen, Kan & Kuang, 2015; Fallah & Mayvaneh, 2016; Blazejczyk, Baranowski

& Blazejczyk, 2018) cause many social, economic, and physical negativities such as increases in energy use and decrease in work efficiency (Türkeş, 2010; Türkeş & Erlat, 2017).

Mankind, who settled down in the Neolithic period, later established urban settlements depending on factors such as production surplus and trade. In this respect, cities are tangible cultural heritage areas where civilizations, scientific discoveries, and socio-economic advancements occur (Yazar, 2006). However, urbanization movements in the world gained speed with the industrial revolution. With the industrial revolution, the need for labor in the cities, the education, health, and socio-economic attractiveness of urban life, and the mechanized agriculture in the countryside, many unemployed families migrated to the cities. As a result of the rapid and unplanned urbanization movement, many environmental pollutions such as squatting, the conversion of natural areas to impermeable surfaces such as asphalt and concrete, the use of motor vehicles, the use of fossil fuels, the destruction of green areas, domestic and industrial wastes have adversely affected the thermal comfort conditions of the cities. In dense and high-rise urban areas, the number of urban canyons and the areas they affect has increased, and this has led to reduced wind speed and air pollution in cities, transforming cities into suffocating, dull and hot environments (Clarke & Bach, 1971; Tuller, 1980; Mayer, 1993; Svensson & Eliason, 2002; Thorsson, Lindqvist & Lindqvist, 2004; Bulut, Toy, Irmak, Yılmaz & Yılmaz, 2008; Blazejczyk, Kuchcik, Dudek, Kręcisiz, Blazejczyk, Milewski, Szmyd & Palczyński, 2016; Toy, Çağlak & Esringü ).

With the majority of the population living in cities and the increase in people's awareness, scientific studies have begun to be made on the thermal comfort conditions of urban areas. Oke (1973) in Canada, Karl, Diaz & Puppet (1988) in the USA, Fortuniak, Kłysik & Wibig (2006) in Poland, Bonacquisti, Casale, Palmieri & Siani (2006) in Italy Gulyas, Unger & Matzarakis (2010) investigated the thermal comfort conditions of urban areas in Hungary. In these studies, it has been explained that while negative thermal comfort conditions are experienced in densely built areas in the urban area, more positive thermal conditions are experienced in suburban and rural areas. Algeciras, Tablada & Matzarakis (2018) Afforestation studies are proposed to improve the thermal comfort conditions of pedestrians in Cuba. In the studies carried out in Turkey, negative thermal conditions are experienced due to dense urban areas and air pollution in Erzurum (Bulut et al., 2008) in the cold climate region, in Ankara (Çalışkan & Türkoğlu, 2014) and Eskişehir ( Toy et al., 2021) revealed that urban areas have more negative comfort conditions than the surrounding rural areas and that the urban area in Samsun offers more oppressive and negative thermal conditions than the rural area in its immediate vicinity (Çağlak, 2017).

This study, it is aimed to examine the thermal comfort conditions of Diyarbakır, which is a historical city in the Southeastern Anatolia Region of Turkey, which is not very cold in winter and is characterized by very hot and dry conditions in summer. In this context, the aims of the study can be listed as follows:

- Determination of thermal comfort conditions according to the PET index by using hourly data from four meteorology stations with different terrain characteristics,
- Revealing the temporal distribution of the determined thermal comfort conditions according to the seasonal order,
- Demonstrating the spatial distribution of thermal comfort conditions with new methods, taking into account many variables and features of the land,
- As a result of the analysis, examining the comfortable and stressful periods of the city of Diyarbakır in terms of climatic thermal comfort,
- Distribution of thermal comfort conditions in the city according to spatial distribution analysis and determination of the factors affecting the distribution,
- Explaining how urban land use affects thermal comfort conditions and how urbanization affects thermal comfort conditions,
- Developing solutions to negative thermal comfort conditions due to urbanization and



- Redesigning the newly developing or developed districts and neighborhoods of Diyarbakır in terms of in terms of creating climate-resistant cities and adapting to the negative effects of climate change; making necessary physical and ecological geographical improvements and making suggestions on managerial measures.

## 2.General Physical Geography Features

Diyarbakır is at level 3 (TRC2) in the Şanlıurfa Sub-Region of the Southeastern Anatolia Region according to the statistical regional units classification. Geographically, it is located in the Tigris Section of the South-eastern Anatolia Region, between 38° 02' and 37° 48' north latitudes and 40° 18' and 40° 01' east longitudes. The city of Diyarbakır, which has the status of a metropolitan city, consists of the district centres of Bağlar, Kayapınar, Yenişehir, and Sur. The basalt plateau formed by the basalt lavas emanating from the Karacadağ volcano and the Tigris River was effective in the establishment and development of the city of Diyarbakır. The city was founded on a broad basalt plateau extending horizontally on the eastern edge of the Tigris River valley (Figure 1; Karadoğan, Drahor & Kuzuoğlu, 2020). Diyarbakır is one of the oldest settlements in Anatolia, as it is located on the city trade routes established by the Tigris River, and it is also a city of history, culture, and civilizations.

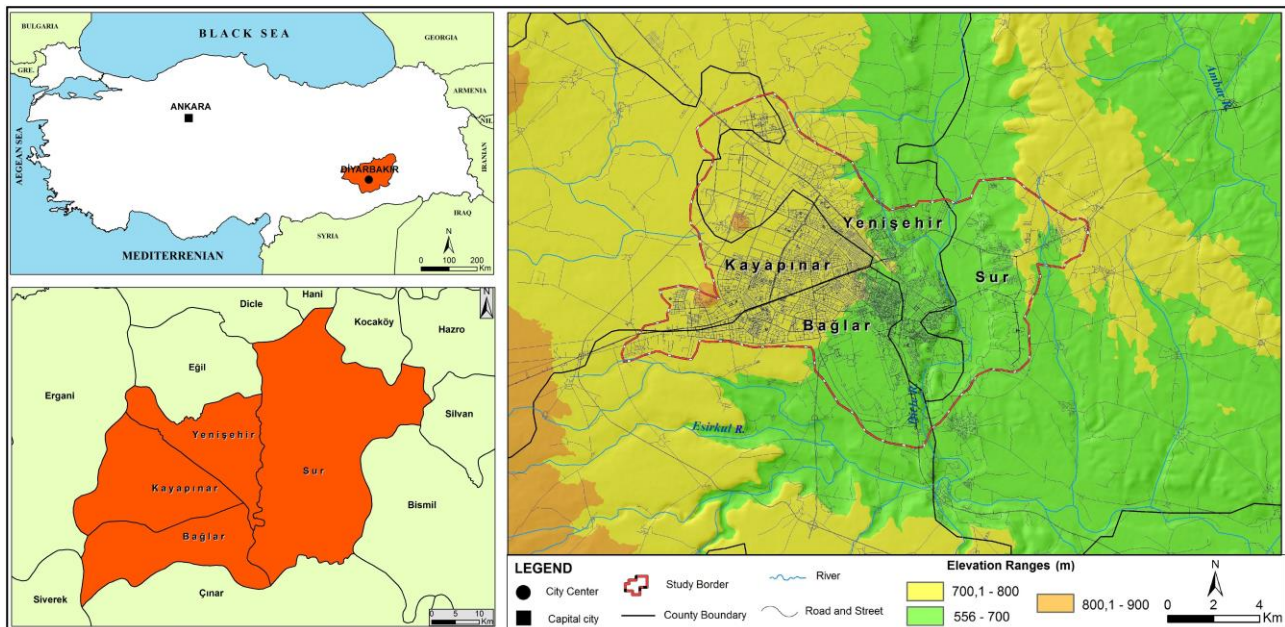


Figure 1. Location map of Diyarbakır city

In the city of Diyarbakır, according to De Martonne steppe – is humid, according to Aridity Index and Erinc Precipitation Efficiency Index, steppe – is semi-arid, according to Thornthwaite semi-arid – less humid (C1, B'3,s2,b'2) and Köppen –Geiger' according to this, climate conditions with mild-hot dry summer (Csa) are experienced (Bölük, 2016; Yılmaz & Çiçek, 2018). The climate features that can be expressed as the degraded Mediterranean with hot and dry summers and rainy winters are observed.

According to long annual means, the annual mean temperature is 15.9 °C, rising to 38.4 °C in summer and falling to -2.2 °C in winter. Mean relative humidity is 55.2%, and annual total precipitation is 498.4 mm. Precipitation falls mostly in winter and spring seasons, and drought occurs in summer. The wind speed has been measured as 1.1 m/s on mean and it is understood that the wind speed is low. The mean and extreme values for the city of Diyarbakır are given in Table 1.



Table 1

Mean and extreme meteorological values of Diyarbakır city (1929 – 2021) ([Url 1](#))

Parameters	Value	Date/Period
Mean air temperature for many years	15.9 °C	Annual
Mean high air temperature	38.4	July
Mean low air temperature	-2.2	January
Mean relative humidity	% 55.2	Annual
Mean wind speed	1.1 m/s	Annual
Mean annual total precipitation	498.4 mm	Annual
Mean number of rainy days	93.9 days	Annual
Extreme high temperature	46.2 °C	21.07.1937
Extreme lowest temperature	-24.2 °C	11.01.1933
Highest rainfall in a day	71.6 mm	26.03.1976
The highest snow thickness	65 cm	16.01.1973
Fastest wind	35 m/s	01.06.1987

### 3. Materials and Methods

In the study, the data of Diyarbakır Regional Meteorology Station with national code 17281 representing the urban area, Sur/Ünal Erkan Heliport with national code 17283 and Eşref Bitlis Heliport with national code 18166 representing the semi-urban area, and the measurement data of Diyarbakır Airport meteorology station with national code 17280 representing the rural area were used. From 2015 to 2021 (7 years), which are the years when these stations in the city make common measurements, hourly; air temperature (°C), relative humidity (%), wind speed (m/s), and cloudiness (octa) measurement data were considered appropriate (Figure 2).



Figure 2. Selected meteorological stations with hourly measurements and different terrain textures in the city of Diyarbakır

The meteorology stations used in the study are located at altitudes close to each other and on different terrains. Some information about the stations is given in Table 2. The land features were determined by considering the building and settlement densities in the area where the stations are located (Figure 2).

Table 2  
Altitude and terrain characteristics of meteorology stations used in the study ([Url 2](#))

Represented Area	Code	Location	Altitude (m)	Surface
U	17281	37°54'33.01"N; 40°12'52.89"E	680	Dense structured
SU	18166	37°55'27.48"N; 40°13'58.43"E	679	Loosely structured
SU	17283	37°56'19.57"N; 40°17'48.37"E	701	Loosely structured
R	17280	37°54'0.49"N; 40°12'21.16"E	674	No structure

Thermal comfort conditions were tried to be determined by using the data measured in meteorology stations. The Physiological Equivalent Temperature (PET) index obtained from the RayMan model, which is a radiation model and calculates both personal and atmospheric factors, was used to determine thermal comfort conditions. PET index, body heat energy by taking into account human thermal comfort, all effects of the thermal environment (short and long wavelength solar radiation, air temperature, relative humidity, wind speed, etc.), and thermo-physiological conditions of the human body (clothing type and activity). (Höppe, 1999; Matzarakis, Mayer & Iziomon, 1999; Gulyas, Unger & Matzarakis, 2006). After creating station information (altitude, latitude, longitude, time zone) in RayMan software, hourly; Air temperature, relative humidity, wind speed, and cloudiness data are loaded, and the software calculates the short and long-wavelength solar radiation according to the day and time of the year. The formula (Equation 3.1) developed by Höppe (1984) is used to calculate the index (Türkoğlu & Çalışkan, 2011).

$$M+W+Q*(Tmrt,v)+QH(Ta,v)+QL(e,v)+QSW(e,v)+QRe(Ta,e)+ S= 0 \tag{3.1}$$

In the equation, M is the metabolic rate (activity), W mechanical power (type of activity), Q\* radiation budget, QH change in sensed temperature, QL change in latent heat (evaporation), QSW distribution of latent heat through perspiration, QRe heat exchange through respiration (sensed and latent heat exchange). temperature), S is storage, Ta is air temperature, e is vapor pressure, v is wind speed, and Tmrt is mean radiant temperature. Since thermal comfort conditions are felt subjectively, a 35-year-old, 175 cm tall, 75 kg, 0.9 clo clothing load, and 80W workload is taken into consideration in determining the comfort ranges of the PET index (Table 3).

Table 3  
Human thermal sensation and stress ranges for PET (Matzarakis et al. 1999)

PET (°C)	Thermal sensation	Level of thermal stress
< 4.0	Very cold	Extreme cold stress
4.1–8.0	Cold	Strong cold stress
8.1–13.0	Cool	Moderate cold stress
13.1–18.0	Slightly cool	Slightly cold stress
<b>18.1–23.0</b>	<b>Comfortable</b>	<b>No thermal stress</b>
23.1–29.0	Slightly warm	Slightly heat stress
29.1–35.0	Warm	Moderate heat stress
35.1–41.0	Hot	Strong heat stress
>41.0	Very Hot	Extreme heat stress

Mean, Maximum, and Minimum PET values were obtained from the mean, maximum, and minimum hourly data. A newly developed model approach was used to obtain the spatial distribution of thermal comfort conditions from the values obtained from the PET index. It has been determined that this developed method is more than 95% reliable by testing it in three different climatic regions (Çağlak, 2021). In this model approach,

ArcGIS 10.5 version of Geographic Information Systems software was used, taking into account the effects of many variables of the field on the PET index. Through the ArcGIS 10.5 program; Altitude, land use, solar radiation, and mean wind speed base maps were prepared. The land use map was obtained from Corine and urban atlas data. The distribution of solar radiation in the field was obtained by using the digital elevation model according to the day and time of the year in the ArcGIS 10.5 program. In addition, the mean radiant temperature (MRT) values according to the land cover were calculated according to the land feature using the Mr. T software. The software calculates according to the following formula (Equation 3.2).

$$T_{MRT} = \left[ \frac{K*abs+L*abs}{\epsilon.\sigma} \right]^{0.25} - 273.15 \quad (3.2)$$

TMRT: mean radiant temperature (°C)

K\*abs: Sum of all absorbed shortwave radiant flux densities (W·m<sup>2</sup>)

L\*abs: Sum of all absorbed long wave radiant flux densities (W·m<sup>2</sup>)

ε: Emission power of the human body (0.97)

σ: Stefan-Boltzman constant (5.67 • 10<sup>-8</sup> W·m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>) (Cohen, Palatchi, Palatchi, Bar, Lukyanov, Yaakov, Matzarakis, Tanny & Potcher, 2020).

The distribution of radiant temperature (MRT) values was obtained with the ArcGIS 10.5 program (Figure 3).



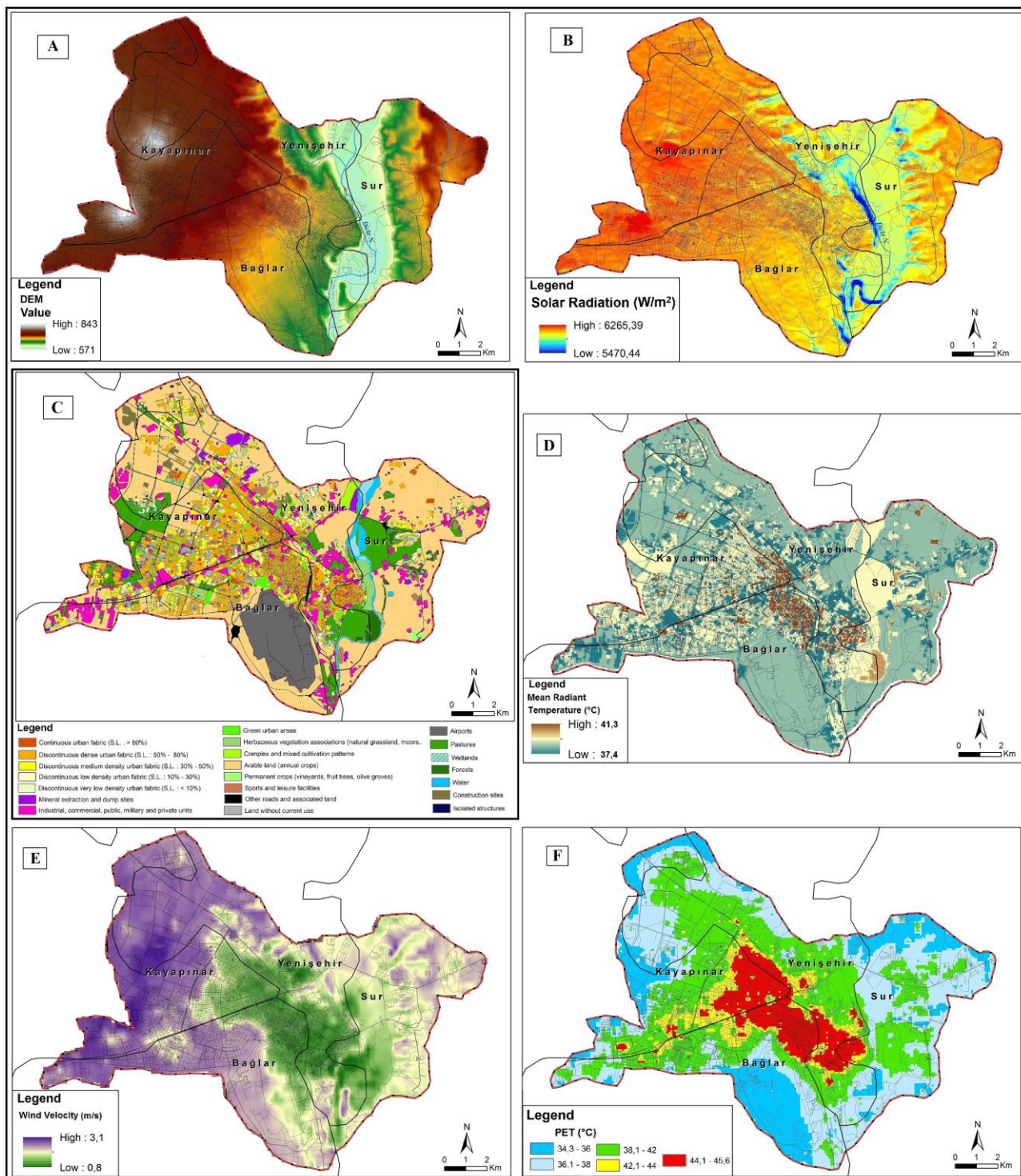


Figure 3. Base maps containing the variables of the terrain used in the spatial distribution of thermal comfort conditions (A: Elevation, B: Solar Radiation, C: Land Use, D: Mean Radiant Temperature, E: Wind Speed, F: Distribution of PET Values by Stations)

Using all these base maps, the spatial distribution of thermal comfort conditions was prepared by calculating with the Raster Calculator tool in the ArcGIS 10.5 program. In addition, how much of the area covered by the thermal gaps were calculated in the ArcGIS 10.5 program. The effects of field variables on the PET index were determined according to the coefficients in Table 4.

Table 4

Parameters affecting the spatial distribution of the PET index (Steenveld, Koopmans, Heusinkveld, Hove & Holstlag, 2011; Koopmans, Ronda, Steeneveld, Holstlag & Tank, 2018; Perkhurova, Konstantinov, Varentsov, Shartova, Samsonov & Krainov, 2019; Koopmans, Heusinkveld & Steenveld, 2020)

Parameters	Alteration	PET (°C)
Wind velocity	1 (m/s)	2.50
Mean radiant temperature (MRT)	1 °C	0.6
Elevation	100 (m)	0.5
Solar radiaton (saat 14:00)	100 (w/m <sup>2</sup> )	0.4
Solar radiaton (saat 07:00)	100 (w/m <sup>2</sup> )	1.2

Anemometer device, which measures wind speed at synoptic meteorology stations, makes measurements at 10 meters above the ground. Therefore, wind speed maps are arranged according to 1.1 meters, which is the reference level of the human body's centre of gravity (Nastos, et al., 2013; Nastos & Matzarakis, 2019). The wind speed data obtained from the meteorology station making observations for synoptic purposes were evaluated according to 1.1 meters using the following formula (Equation 3.3).

$$WS_{1.1} = WS_h \cdot (1.1/h)^a \quad (3.3)$$

In the equation,  $a = 0.12 \cdot z_0 + 0.18$ ;  $WS_h$ : wind speed value measured at altitude (m/s) (at 10 meters);

$H$  is the height of the Station (10 meters); an empirical exponent of surface roughness;  $z_0$  is the surface roughness length (Troen & Petersen, 1989).

The roughness length ( $z_0$ ) value was obtained from the European Wind Atlas.

#### 4. Results and Discussion

The thermal comfort conditions of Diyarbakir city are mapped monthly as mean, maximum, and minimum. According to the mean PET values, 'cool' stress in dense and high-built areas (11.4%, and 4.1% of the field, respectively) in the city center in December and January, in medium and low-density urban areas (65.7% of the field, 67.0%, respectively) 'cold' stress and 'very cold' stress were determined in rural areas (22.9% and 28.2% of the area, respectively) on the urban periphery. In February, 'slightly cool' stress is experienced in the over-built and dense urban canyons (2.8%), 'cool' stress in medium-density urban areas (13.5%), and 'cold' stress in other areas (83.7%). While 'comfortable' conditions are perceived in densely built areas (4.8%, 4.2%, respectively) in March and November, 'slightly cool' stress in medium-density urban areas (29.8%, 21.1%, respectively) and low-density urban areas and urban peripheries (65.4%, respectively), 74.7% perceived 'cool' stress. 'Slightly warm' stress in April, 'warm' stress in May and October (10.1%, 15.9%, respectively), and 'hot' stress in June and September (15.9%) in dense and highly built areas (6.3% of the area) in Diyarbakir city, 'very hot' stress was determined in July and August (13.0%, 17.2%, respectively). In a medium-density urban area (about 36.4% to 75.5% of the area) 'comfortable' conditions in April, 'slightly warm' stress in May and October, 'warm' stress in June and September, 'hot' stress in July and August heat stress is experienced. 'Slightly cool' stress in April, 'comfortable' conditions in May and October, 'slightly warm' stress in June and September, in low-density urban areas and rural areas on the periphery (about 7.3% to 47.7%), July and August 'warm' stress was detected in the months of the year (Figure 4; Table 5).

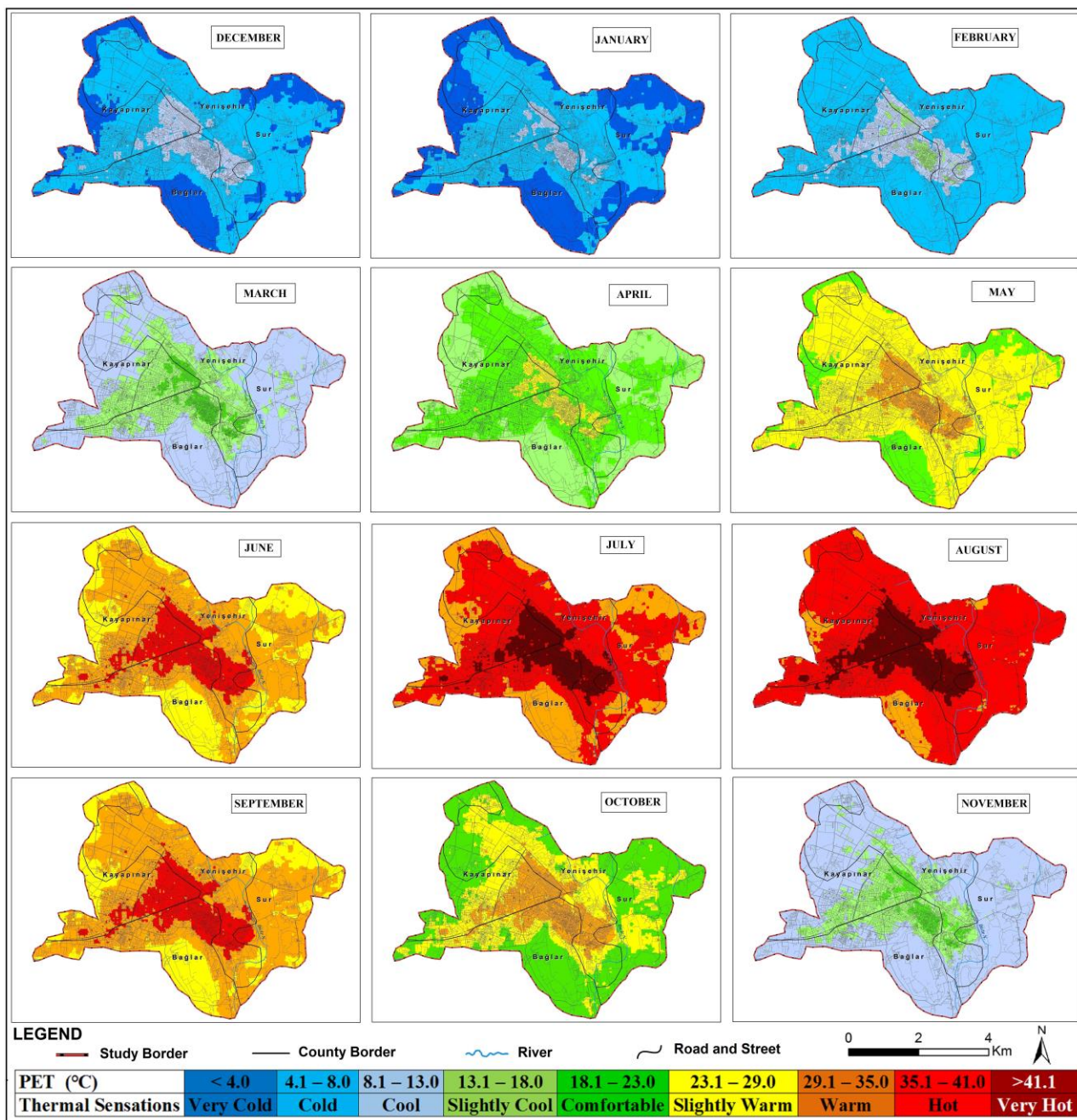


Figure 4. Spatial distribution of the mean thermal comfort conditions of the city of Diyarbakir by months in the year

Table 5

Percentages of spatial distribution of monthly mean thermal comfort conditions in Diyarbakir city (%)

Months/Ranges	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Very cold	28.2											22.9
Cold	67.0	83.7										65.7
Cool	4.8	13.5	65.4								74.7	11.4
Slightly cool		2.8	29.8	40.2							21.1	
Comfortable			4.8	53.5	17.2					47.7	4.2	
Slightly warm				6.3	72.7	29.8			22.9	36.4		
Warm					10.1	55.3	29.8	7.3	61.2	15.9		
Hot						15.9	57.2	75.5	15.9			
Very Hot							13.0	17.2				



According to the maximum PET values, 'slightly cool' stress in the dense urban area (13.3% and 10.3% of the field, respectively) in Diyarbakir in December and January, 'cool' stress in the medium-density urban area (39.4%, 27.8%, respectively) and low-density 'cold' stress is perceived in urban areas (47.3% and 61.9%, respectively). In February, 'slightly warm' stress in the city center (1.4%), 'comfortable' conditions in dense and medium-density urban areas (11.9%), 'slightly cool' stress in low-density urban areas (59.8%), and 'slightly cool' stress in rural areas (26.9% are experiencing 'cool' stress. In March and November, 'slightly warm' stress in densely built areas (13.3%), 'comfortable' conditions in medium-density urban areas (39.4%, 39.0%, respectively), and 'comfortable' conditions in low-density urban areas and urban peripheries (47.3%, 47.7%, respectively). 'slightly cool' stress is perceived. In April, 'very hot' stress in urban areas where urban canyons are concentrated (3.3% of the area), 'warm' stress in dense and medium-density urban areas (19.6%), 'slightly warm' stress in low-density urban areas (70.0%) and urban 'Comfortable' conditions were determined in the areas open to the wind (7.1%) on the periphery. 'Very hot' stress in densely built areas where the wind speed decreases in May and October (3.4%, 3.3%, respectively), 'hot' stress in dense and medium-density urban areas (10.2%, 19.6%), low-density urban area (approximately 70%). 'warm' stress and 'slightly warm' stress were determined in rural areas (approximately 7.0%) on the urban periphery. During the hot period of the year from June to September, 'very hot' stress is dominant in the dense and medium-density urban areas (more than half of the site), while 'hot' stress is dominant in other areas (approximately 40.0% of the area) (Figure 5; Table 6).

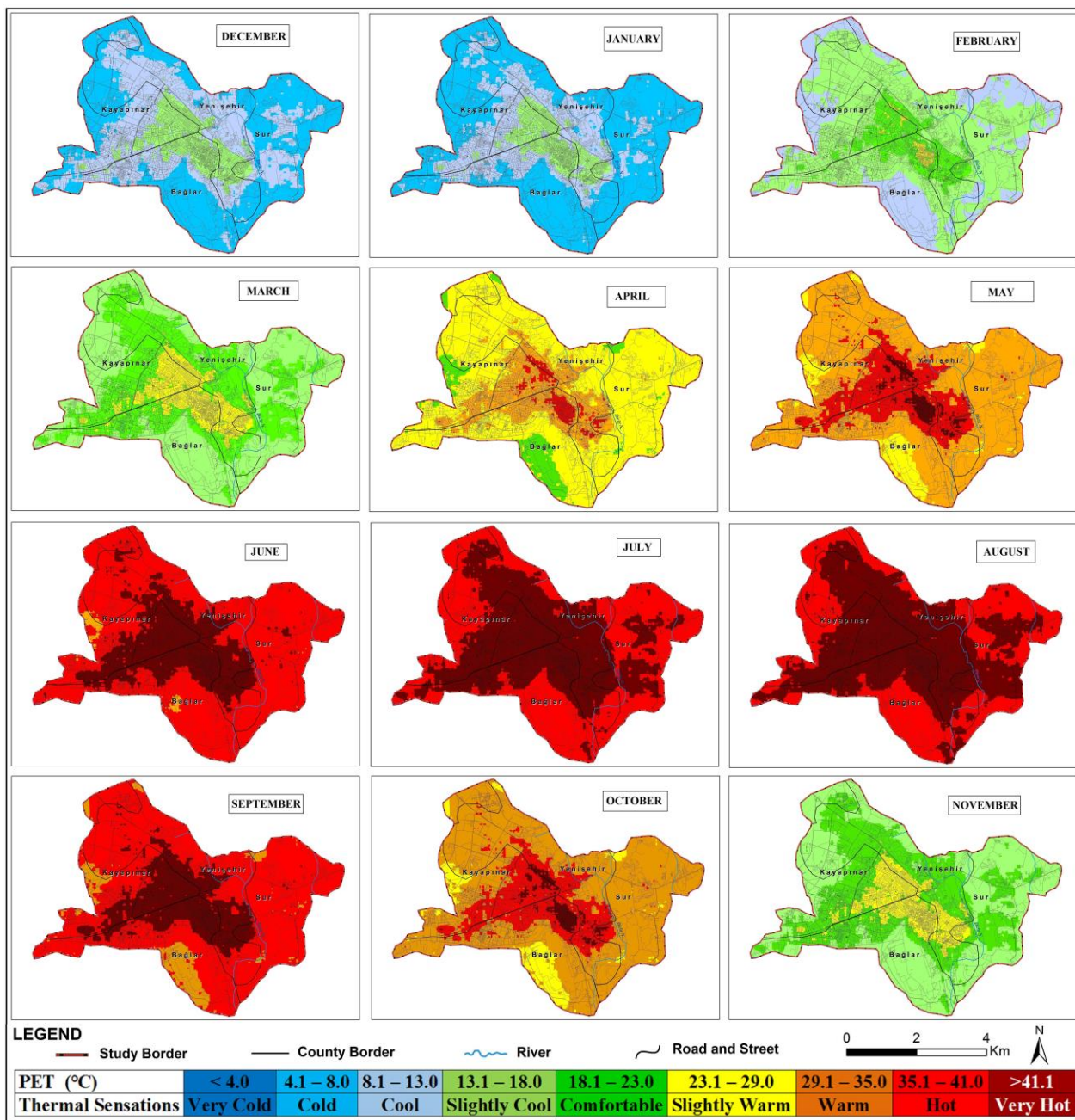


Figure 5. Spatial distribution of the maximum thermal comfort conditions of the city of Diyarbakir by months in the year

Table 6  
Percentages of spatial distribution of monthly maximum thermal comfort conditions in Diyarbakir city (%)

Months/Ranges	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Cold	61.9											47.3
Cool	27.8	26.9										39.4
Slightly cool	10.3	59.8	47.3								47.7	13.3
Comfortable		11.9	39.4	7.1							39.0	
Slightly warm		1.4	13.3	70.0	7.0					7.1	13.3	
Warm				19.6	69.8	1.4			7.1	70.0		
Hot				3.3	10.2	69.6	47.2	38.6	70.0	19.6		
Very hot					3.4	29.0	52.8	61.4	22.9	3.3		



According to the minimum PET values, in the city of Diyarbakir; during the winter season (from December to February), 'very cold' stress is effective in the entire field. 'Cool' stress in dense and high-rise urban areas (about 2.2% to 6.5% of the site) in March, April, and November, in dense and medium-density urban areas (about 9.3% to 13.5% of the site) 'cold' stress and 'very cold' stress in other areas (more than 80.0% of the field) are perceived. In dense and high-rise urban areas (about 10.0% of the area), 'slightly cool' stress in October, 'comfortable' conditions and 'slightly cool' stress in May, 'slightly warm' stress in June and September, 'hot' stress in July and August were determined. 'Cool' stress in October and May, 'comfortable' conditions in June and September, and 'warm' stress in July and August were determined in the medium-density urban area (approximately 15.0% to 30.0% of the area). 'Cold' stress in October and May, 'slightly cool' stress in June and September, 'slightly warm' stress and 'comfortable' conditions in July and August in low-density urban areas and wind-exposed urban fringes (approximately 50.0% of the site) (Figure 6; Table 7).

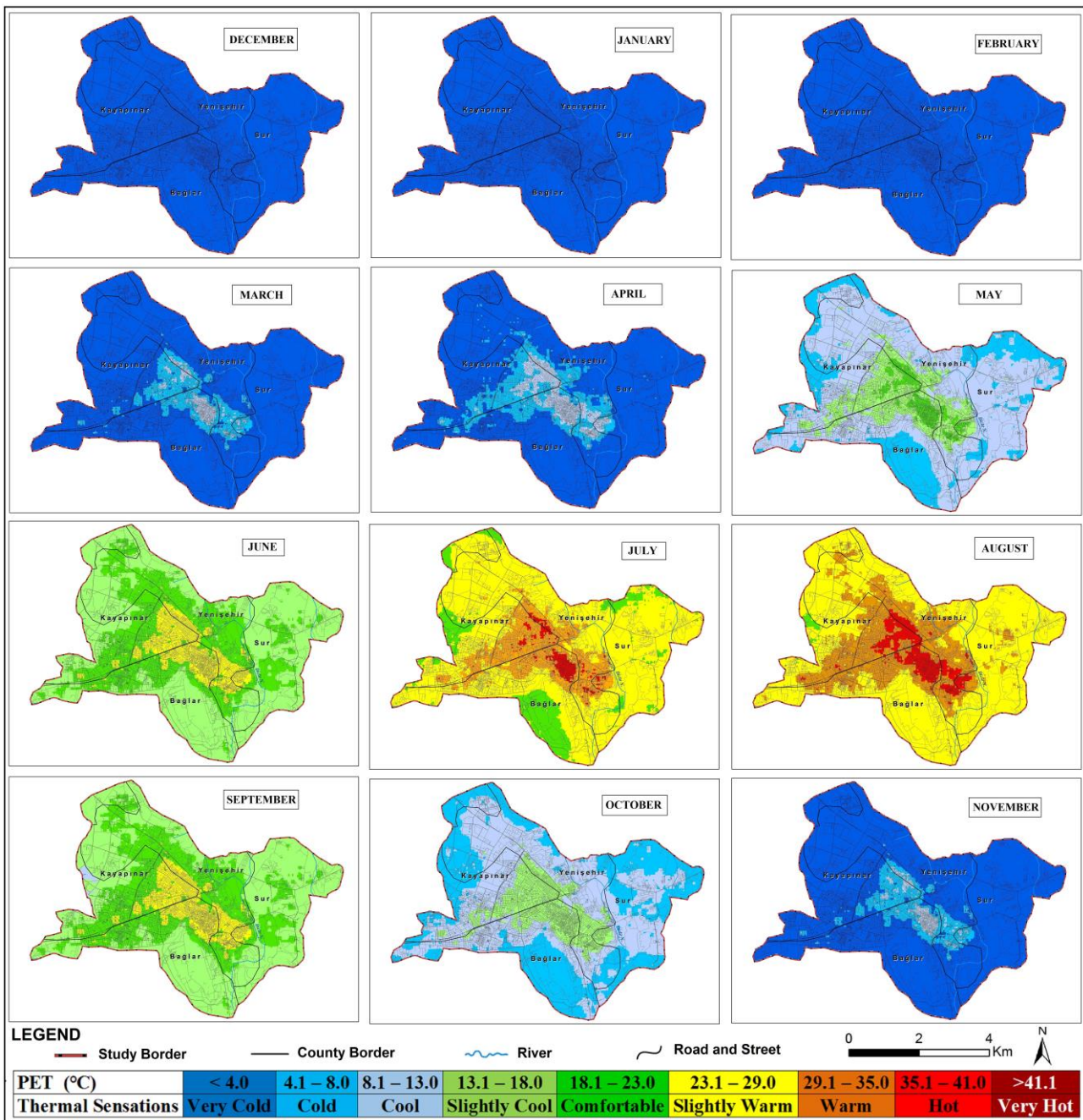


Figure 6. Spatial distribution of the minimum thermal comfort conditions of the city of Diyarbakir by months in the year

Table 7

Percentages of spatial distribution of monthly minimum thermal comfort conditions in Diyarbakir city (%)

Months/Ranges	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
<b>Very cold</b>	100	100	88.3	80.0							88.3	100
<b>Cold</b>			9.3	13.5	21.7					38.6	9.4	
<b>Cool</b>			2.4	6.5	58.3				0.6	46.0	2.2	
<b>Slightly cool</b>					15.6	55.3			54.8	15.4		
<b>Comfortable</b>					4.4	33.0	11.1	0.6	32.9			
<b>Slightly warm</b>						11.7	68.9	66.5	11.7			
<b>Warm</b>							17.6	26.4				
<b>Hot</b>							2.4	6.5				

In all evaluations based on average, maximum, and minimum conditions, it has been determined that densely populated areas in the city centre have more unfavourable comfort conditions than low-density areas around them and open areas in the city periphery. Concretization, the increase of asphalt roads and pavements (gardens of school or public buildings, sidewalks, etc.), insufficient green areas, and rapid destruction of natural areas are effective in experiencing these negativities.

When the studies in the literature on the subject are examined; Clarke & Bach (1971) reported that suburbs are more comfortable than the city centre in Cincinnati, Ohio, USA. Tuller (1980) stated that in Christchurch, New Zealand, adverse thermal conditions emerged in areas with the central business district (CBD), light industrial - commercial area, and dense residential areas. Mayer (1993) stated that areas with trees in urban canyons provide a more comfortable living space than areas without trees. These results were found in Sweden (Svensson & Eliason 2002; Thorsson et al., 2004), Poland (Fortuniak et al., 2006; Blażejczyk et al., 2016), Italy (Bonacquisti et al., 2006), It has also been described in studies conducted in Hungary (Gulyas, et al., 2010; Vitt, Gulyas & Matzarakis, 2015). In studies conducted in Turkey, it was found in the cold climate region Erzurum (Bulut et al., 2008), Central Anatolia region Ankara (Çalışkan & Türkoğlu, 2014), Eskişehir (Toy et al., 2021), and Black Sea Climate Region. Similar results emerged in Samsun in Turkey (Çağlak, 2017). The fact that densely built urban areas revealed in this study have more negative thermal conditions than low-density urban areas around them and open areas in the city periphery is similar to the studies in the literature.

### 5. Conclusion

Thermal comfort conditions, which are the common effects of all climate elements, affect many activities from human health to the economy. In this study, the temporal and spatial distribution of thermal comfort conditions in Diyarbakir, a historical city, were analyzed with new methods. The spatial distribution of thermal comfort conditions in this method; is explained by including geographical variables (land use, altitude, solar radiation, average radiant temperature, wind speed, etc.) in the calculation.

Diyarbakir is a historical city established on the banks of the Tigris River in terms of trade, culture, and tourism. The city had a dense and dense settlement with the migration from rural to urban in Turkey in the 1950s. This situation has caused the climatic conditions of the city to change due to many anthropogenic factors such as the destruction of green areas in the city, the deterioration of natural areas, the increase in air pollution, the increase in the use of motor vehicles, the increase in domestic and industrial wastes.

For sustainable urbanization that is resistant to climate, the temporal and spatial distributions of thermal comfort conditions of Diyarbakir, which has continental climate conditions, were examined as average, maximum and minimum. As a result of the study, according to the averages in the city of Diyarbakir; While 'cold' and 'cool' stresses are experienced in the winter season, 'warm', 'hot', and 'very hot' stresses are experienced from May to September, which is the hot period of the year. In the spring and autumn seasons, which are the transitional seasons, 'slightly warm' stress, 'comfortable' conditions, and 'slightly cool' stress are perceived. In dense and high-rise areas in the urban area, more unfavourable comfort conditions were determined compared to the environment. According to the maximum averages; While 'cool', 'slightly cool',

and 'comfortable' conditions were determined in winter, 'warm', 'hot', and 'very hot' stresses were determined from April to October. At maximum averages, more adverse thermal conditions are experienced in densely built urban areas. According to the minimum averages; 'very cold' stress was detected throughout the field in the winter season. In areas with dense urban canyons, 'cool' stress in March, April, and November, 'slightly cool' stress in October, 'comfortable' conditions in May, 'slightly warm' stress in June and September, 'warm' and 'hot' stress in July and August were determined. In low-density urban areas and urban peripheries, 'cold' stress in March, April, and November, 'cool' and 'cold' stresses in October, 'cool' and 'slightly cool' stresses in May, 'slightly cool' stresses in June and September, 'slightly warm' stress is experienced in July and August.

It has been observed that the densely built urban areas in the city center of Diyarbakır experience more adverse thermal conditions than the low-density urban areas around them and the open areas in the city peripheries. In this respect, the study revealed to what extent urban heat islands occur due to urbanization and how land use affects thermal comfort conditions in a city in a continental climate zone. It is necessary to reduce these negative thermal comfort conditions of cities and to adapt to climate-resistant sustainable cities. Environments such as parks, green building designs, and water surfaces should be increased in the city. In addition, when the green areas are distributed evenly in the urban area, a local wind (breeze) effect will occur due to the temperature difference between the built area and the green area, and the 'fresh air' air circulation of the city will also be positively affected. Urban design and planning should be done from a geographical perspective (taking into account human, biotic, and physical environmental conditions) to reduce the negative thermal conditions of cities and for sustainable healthy cities. In this context, the initiatives and scientific-technical touches of architects, landscape architects, geographers, and designers can help us adapt to uncertain future conditions.

### Author Contributions

Savaş Çağlak: contributed to data collection, analysis and writing of the article.

Murat Türkeş: designed the work and contributed to the writing of the article.

### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

### References

- Aboubakri, O., Kahnjani, N., Jahani, Y. & Bakhtiari, B. (2020). Thermal comfort and mortality in a dry region of Iran, Kerman; a 12-year time series analysis. *Theoretical and Applied Climatology*, 139, 403–413. <https://doi.org/10.1007/s00704-019-02977-8>.
- Algeciras, J.R., Tablada, A. & Matzarakis, A. (2018). Effect of asymmetrical street canyons on pedestrian thermal comfort in warm-humid climate of Cuba. *Theoretical and Applied Climatology*, 133, 663 – 679. doi:10.1007/s00704-017-2204-8.
- Anderson BG, Bell M.L. (2009). Weather-related mortality: how heat, cold, and heat waves affect mortality in The United States. *Epidemiology* (Cambridge, Mass) 20,205–213. <https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e318190ee08>.
- Blazejczyk K., Baranowski J. & Blazejczyk, A. (2018). Climate related diseases. Current regional variability and projections to the year 2100. *Quaestiones Geographicae*, 37 (1), 23-36. <https://doi.org/10.2478/quageo-2018-0003>
- Blazejczyk, K., Kuchcik, M., Dudek, W., Kręcis, B., BLazejczyk, A., Milewski, P., Szmyd, J. & PaLczyński, C. (2016). *Urban Heat Island and Bioclimatic Comfort in Warsaw*. F. Musco (ed.), Counteracting Urban Heat Island Effects in a Global Climate Change Scenario. pp. 305-321 DOI 10.1007/978-3-319-10425-6\_11.
- Bonacquisti, V., Casale, G.R., Palmieri S. & Siani, A.M. (2006). A canopy layer model and its application to Rome. *Science of the Total Environment*, 364, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.097>.
- Bölük, E. (2016). Turkish climate according to Köppen Climate Classification. MGM Publications, Ankara. [https://www.mgm.gov.tr/FILES/iklim/iklim\\_siniflandirmalari/koppen.pdf](https://www.mgm.gov.tr/FILES/iklim/iklim_siniflandirmalari/koppen.pdf).
- Bulut Y., Toy S., Irmak M.A., Yılmaz H. & Yılmaz S. (2008). Urban-rural climate differences during the 2-

- year period in Erzurum province. *Atmosfera* 21(2), 121-133. ISSN 0187-6236
- Clarke, J. F. & Bach, W. (1971). Comparison of the comfort conditions in different urban and suburban microenvironments. *International Journal of Biometeorology*, 15, 41–54. <https://doi.org/10.1007/BF01804717>
- Cohen, S., Palatchi, Y., Palatchi, D.P., Bar, L.S., Lukyanov, V., Yaakov, Y., Matzarakis, A., Tanny, J. & Potcher, O. (2020). Mean radiant temperature in urban canyons from solar calculations, climate and surface properties – theory, validation and ‘Mr.T’ software. *Building and Environment*, 178: 1-11.
- Çağlak S. (2017). Investigation of Samsun's bioclimatic comfort conditions and the effect of urbanization on bioclimatic comfort conditions (In Turkish) (Unpublished master's thesis). Ondokuz Mayıs University, Social Sciences Institute, Samsun.
- Çağlak S. (2021). The effects and possible consequences of climate change on bioclimatic comfort conditions (Unpublished doctoral dissertation). Ondokuz Mayıs University, Graduate School of Education, Samsun.
- Çalışkan O. & Türkoğlu N. (2014). The trend of thermal comfort conditions and the effect of urbanization on thermal comfort conditions in Ankara. *Journal of Geographical Sciences*, 12 (2), 119-132. [https://doi.org/10.1501/Cogbil\\_0000000156](https://doi.org/10.1501/Cogbil_0000000156)
- Erlat, E. & Türkeş, M. (2013). Observed changes and trends in numbers of summer and tropical days, and the 2010 hot summer in Turkey. *International Journal of Climatology*, 33 (8), 1898–1908. <https://doi.org/10.1002/joc.3556>
- Erlat, E. & Türkeş, M. (2017). Changes and trends observed in the number of tropical nights in Turkey. *Aegean Journal of Geography*, 26 (2), 95-106.
- Erlat, E., Türkeş, M. & Aydın, F. (2021). Observed changes and trends in heatwave characteristics in Turkey since 1950. *Theoretical and Applied Climatology*, 145, 137–157. <https://doi.org/10.1007/s00704-021-03620-1>
- Fallah Ghalhari, G. & Mayvaneh F. (2012). Effect of air temperature and universal thermal climate index on respiratory diseases mortality in mashhad, Iran. *Arch Iran Med.*, 19 (9), 618 – 624. PMID: 27631176.
- Fortuniak K., Kłysik K. & Wibig J. (2006). Urban - rural contrasts of meteorological parameters in Łódź. *Theoretical and Applied Climatology*, 84 (1), 91-101. DOI: 10.1007/s00704-005-0147-y.
- Gulyas, A., Unger, J. & Matzarakis, A. (2006). Assessment of the micro climatic and human comfort conditions in a complex urban environment: modelling and measurements. *Building and Environment*, 4, 1713–1722. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.001>.
- Gulyás, Á., Matzarakis, A., & Unger, J. (2010). Comparison of the urban-rural comfort sensation in a city with warm continental climate, *Berichte des Meteorologischen Instituts der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg*, 20, 473-478.
- Höppe, P. (1984). *Die energiebilanz des menschen*. wiss. Mitt. Meteorol. Inst. Uni München, 49.
- Höppe P. (1999). The Physiological Equivalent Temperature - A Universal Index for The biometeorological assessment of the thermal environment. *Int. J. Biometeorol.*, 43, 71-75. <https://doi.org/10.1007/s004840050118>
- Huang, F, Zhao, A, Chen, RJ, Kan, H.D. & Kuang, X.Y. (2015). Ambient temperature and outpatient visits for acute exacerbation of chronic bronchitis in Shanghai: a time series analysis. *Biomed Environ Sci*, 28,76–79. <https://doi.org/10.3967/Bes2015.008>.
- IPCC. (2022a). Summary for policymakers. in: climate change 2022: Impacts, adaptation and vulnerability. contribution of working group II to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Hans-O. Pörtner, et al., (Drafting Authors:)]. Cambridge University Press. In Press.
- IPCC. (2022b). Summary for policymakers. in: climate change 2022: Mitigation of climate change. contribution of working group III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [Skea ve ark., (Drafting Authors:)]. Cambridge University Press. In Press.
- IPCC. (2022c). Climate Change 2022: Impacts, adaptation and vulnerability. contribution of working group II to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Draft.
- İyigün, C., Türkeş, M., Batmaz, İ., Yozgatlıgil, C., Gazi, V. P., Koç, E. K. & Öztürk, M. Z. (2013). Clustering current climate regions of Turkey by using a multivariate statistical method. *Theoretical and Applied Climatology*, 114, 95–106. DOI: 10.1007/s00704-012-0823-7
- Karadoğan, S., Drahor, M. G. & Kuzucuoğlu, C. (2020). Using geophysical techniques in geomorphological

- problems: A case study from Kavs Flat in Dicle Valley (South of Diyarbakır). *Journal of Geography*. Advance online publication. <https://doi.org/10.26650/JGEOG2020-0013>.
- Karl T.R., Diaz, H.H. & Kukla, G. (1988). Urbanization: Its detection and effect in the United States climate record. *Journal of Climate*, 1 (11), 1099-1123. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442\(1988\)001%3C1099:UIDAEI%3E2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0442(1988)001%3C1099:UIDAEI%3E2.0.CO;2)
- Koopmans, S., Ronda, R., Steeneveld, G.J., Holstlag, A.A.M. & Tank, A.M.G. (2018). Quantifying the effect of different urban planning strategies on heat stress for current and future climates in the agglomeration of the Hague (The Netherlands). *Atmosphere*, 9 (3): 1-20.
- Koopmans, S., Heusinkveld, B.G. & Steeneveld, G.J. (2020). A Standardized Physical Equivalent Temperature Urban heat map at 1-m spatial resolution to facilitate climate stress tests in the Netherlands. *Building and Environment*, 181: 1-13.
- Matzarakis A., Mayer H. & Iziomon M. G. (1999). Applications of a Universal Thermal Index: Physiological Equivalent Temperature. *Int J Biometeorol.*, 43,76–84. <https://doi.org/10.1007/s004840050119>
- Mayer, H. (1993). Urban bioclimatology. *Experientia*, 49, 957-963. doi: 10.1007/BF02125642.
- Nastos, P.T., Giaouzaki, K.N., Kampanis N.A. & Matzarakis A. (2013). Acute coronary syndromes related to bio-climate in a Mediterranean area. The Case of Ierathira, Crete Island, Greece. *International Journal of Environmental Health Research*, 23 (1), 76-90. <https://doi.org/10.1080/09603123.2012.699031>
- Nastos P.T. & Matzarakis A. (2011). The effect of air temperature and human thermal indices on mortality in Athens, Greece. *Theoretical and Applied Climatology*, 3 (4), 591-599. <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-011-0555-0>
- Nastos, P.T. & Matzarakis, A. (2019). Present and future climate—tourism conditions in Milos Island, Greece. *Atmosphere*, 10 (3): 97-107. <https://doi.org/10.3390/atmos10030145>
- Oke T.R. (1973). City size and the urban heat island. *Atmospheric Environment*, 7 (8), 769-779. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(73\)90140-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(73)90140-6)
- Olgay, V. (1973). Design with climate, bioclimatic approach to architectural regionalis. Princeton University Press, New Jersey.
- Öztürk, T., Turp, M. T., Türkeş, M. & Kurnaz, M. L. (2018). Future projections of temperature and precipitation climatology for CORDEX-MENA domain using RegCM4.4. *Atmospheric Research*, 206, 87-107. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.02.009>
- Perkhurova, A. A., Konstantinov, P.I., Varentsov, M.I., Shartova, N.I., Samsonov, T.E. & Krainov, V.N. (2019). Real-time microscale modeling of thermal comfort conditions in Moscow Region. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 386: 1-8.
- Scherber, K., Langner, M. & Endlicher, W. (2014). Spatial analysis of hospital admissions for respiratory diseases during summer months in Berlin taking bioclimatic and socio-economic aspects into account. *DIE ERDE – Journal of the Geographical Society of Berlin*, 144(3-4), 217-237. <https://doi.org/10.12854/erde-144-16>
- Steeneveld, G.J., Koopmans, S., Heusinkveld, B.G., Hove, L.W.A & Holstlag, A.A.M. (2020). Quantifying urban heat island effects and human comfort for cities of variable size and urban morphology in the Netherlands. *Journal of Geophysical Research*, 116: 1-14.
- Sungur, K. A. (1980). An essay on monthly distribution of heat values suitable and unsuitable for human life in Turkey. *Journal of Istanbul University Geography Institute*, 23: 27-36.
- Svensson, M.K. & Eliasson I. (2002). Diurnal air temperatures in built-up areas in relation to urban planning. *Landscape and Urban Planning*, 61 (1), 37-54. [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(02\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(02)00076-2)
- Thorsson, S., Lindqvist, M. & Lindqvist, S. (2004). Thermal bioclimatic conditions and patterns of behaviour in an urban park in Göteborg, Sweden. *International Journal of Biometeorology*, 48 (3), 149 – 156. <https://doi.org/10.1007/s00484-003-0189-8>
- Toy S. (2010). Investigation of Eastern Anatolia Region recreational areas in terms of bioclimatic comfort values (Unpublished doctoral dissertation). Ataturk University, Institute of Science and Technology, Erzurum.
- Toy, S., Çağlak, S. & Estringü, A. (2021). Assessment of bioclimatic sensitive spatial planning in a Turkish City, Eskisehir. *Atmosfera Early Online Release* DOI: 10.20937/ATM.52963
- Troen, I. & Petersen, E. (1989). *European Wind Atlas*. National Laboratory Roskilde, ISBN 87-550-1482-8.
- Tuller, S.E. (1980). Effects of a moderate sized city on human thermal bioclimate during clear winter



- nights. *International Journal of Biometeorology*, 24, 97–106. <https://doi.org/10.1007/BF02245549>
- Turp, M. T., Öztürk, T., Türkeş, M. & Kurnaz, M. L. (2014). Investigation of projected changes for near future air temperature and precipitation climatologies of Turkey and surrounding regions using RegCM4.3.5 Regional Climate Model. *Aegean Journal of Geography*, 23 (1), 1-24.
- Türkeş, M. (2020). *Climate and drought in Turkey*. Chapter 4. In Harmancioglu, N. B., Altinbilek, D. (Eds.), *Water Resources of Turkey. World Water Resources*, vol 2. Springer, Cham, pp 85-125. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0_4)
- Türkeş, M., Turp, M. T., An, N., Ozturk, T., & Kurnaz, M. L. (2020). *Impacts of climate change on precipitation climatology and variability in Turkey*, Chapter 14. In Harmancioglu, N. B., Altinbilek, D. (Eds.), *Water Resources of Turkey. World Water Resources*, vol 2. Springer, Cham, pp 467-491. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11729-0_14)
- Türkeş, M. (2010). *Climatology and Meteorology*. First Edition, Criterion Publishing House - Publication No. 63, Physical Geography Series No. 1, ISBN: 978-605-4613-26-7, 650 + XXII pages: Istanbul.
- Türkeş, M. (2013). *Turkey's desertification map document preparation report using climate data*. First Edition, T.C. Publication of the Ministry of Forestry and Water Affairs, General Directorate of Combating Desertification and Erosion, ISBN: 978-6054610-51-8, 57 pages: Ankara.
- Türkeş, M. (2014). Effects of Climate Change on Agri-Food Security, Traditional Knowledge and Agroecology. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology* 2 (2), 71-85. <http://agrifoodscience.com/index.php/TURJAF/article/viewFile/60/30>
- Türkeş, M. (2017). Turkey's drought vulnerability and risk analysis in terms of climatic variability and socio-ecological indicators. *Aegean Journal of Geography*, 26(2), 47-70.
- Türkeş, M. (2020). Physical science basis of climate change -I: Climate, climate system and what is climate change, what are the main causes of climate change? *Society and Physician*, 34 (6), 457-475.
- Türkeş, M. (2021a). *General climatology: fundamentals of atmosphere, weather and climate*. Updated and Revised Fifth Edition. Kriter Publisher Physical Geography Series No: 4, ISBN: 978-605-9336-28-4, Publisher Certificate No: 45353 xxvi + 534 pages (16 cm x 24 cm), Kriter Publisher, Istanbul.
- Türkeş, M. (2021b). Can society's resilience to climate change be strengthened? *Spectrum*, November, 6, 95-101.
- Türkeş, M. (2022a). What does the intergovernmental panel on climate change (IPCC)'s newly released climate change impacts, adaptation and vulnerability report tell us? *Journal of Resilience*, 6 (1), 197-207. DOI: 10.32569/resilience.1098946
- Türkes, M. (2022b). Climate diplomacy and political economy of climate change. *Science and Utopia*, 332, 31-45.
- Türkes, M. (2022c). What does the intergovernmental panel on climate change (IPCC)'s newly released climate change impacts, adaptation and vulnerability report tell us? *Journal of Resilience*, 6 (1), 197-207. ISSN: 2602-4667, DOI: 10.32569/resilience.1098946
- Türkeş, M. & Erlat, E. (2017). *A scientific evaluation of changes and trends observed in the World and Turkey in extreme weather and climate events*. in Meltem Ucal (Ed.), *Climate Change and the Green Dimension: Green Economy, Green Growth*, s.5-38. İstanbul: Heinrich Böll Stiftung Association Turkey Representative.
- Türkeş, M. & Erlat, E. (2018). Variability and trends in record air temperature events of Turkey and their associations with atmospheric oscillations and anomalous circulation patterns. *International Journal of Climatology*, 38, 5182–5204. <https://doi.org/10.1002/joc.5720>
- Türkeş, M. & Tatlı, H. (2011). Use of the spectral clustering to determine coherent precipitation regions in Turkey for the period 1929-2007. *International Journal of Climatology*, 31, 2055–2067. DOI: 10.1002/joc.2212
- Türkeş, M., Öztaş, T., Tercan, E., Erpul, G., Karagöz, A., Dengiz, O., Doğan, O., Şahin, K. & Avcıoğlu, B. (2020). Desertification vulnerability and risk assessment for Turkey via an analytical hierarchy process model. *Land Degradation & Development*, 31 (2), 205-214. <https://doi.org/10.1002/ldr.3441vww>
- Türkoğlu, N. & Çalışkan, O. (2011). Analysis of thermal bioclimatic conditions in Nevşehir. *E-Journal of New World Sciences Academy*, 6 (2): 80 – 92.
- Vitt R., Gulyas A. & Matzarakis A. (2015). Temporal differences of urban-rural human biometeorological factors for planning and tourism in Szeged, Hungary, *Hindawi Publishing Corporation Advances in*

*Meteorology*, Article ID 323856, 10 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2015/323856>

Yazar, K.H. (2006). Urban planning method proposal for medium-sized cities in the framework of sustainable urban development (Unpublished doctoral dissertation). Ankara University, Institute of Social Sciences, Ankara.

Yılmaz, E. & Çiçek, İ. (2018). Detailed Köppen-Geiger climate regions of Turkey. *International Journal of Human Sciences*, 15 (1): 225 – 242.

URL 1: Access address: <https://mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?k=undefined&m=DIYARBAKIR> Date of Access: 20 October 2022.

URL 2: Access address: <https://diyarbakir.mgm.gov.tr/istasyonlar.aspx>. Date of Access: 20 October 2022.



# Vanadium Oxide Based Electrochromic Energy Storage Devices via Facile Thin Film Preparation

Asuman Tuna<sup>1</sup>, Sermet Koyuncu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Resources and Management, Canakkale Onsekiz Mart University, Canakkale, Türkiye.

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, Canakkale, Türkiye.

## Article History

Received: 06.11.2022  
Accepted: 15.12.2022  
Published: 30.06.2023

## Research Article

**Abstract** - The amount of energy utilized in our lives has significantly increased since the invention of electronic devices. Due to this increase in consumption, energy conservation and small-scale energy storage have become important. Smart glass technology is realized by using electrochromic devices prepared from thin films whose transmittance can be controlled under the influence of electric field. Most of the oxidized components of transition metals can be used in electrochromic devices. Vanadium, transition metal, is one of the rare compounds that show coloration in both anodic and cathodic layers. Vanadium Oxide thin films show phase change at different temperatures. With this feature, it shows anodic or cathodic differences in oxidation levels. In this study,  $V_2O_5$  thin films were prepared by annealing at different thicknesses and temperatures with a spray coating device in order to measure the energy storage capacity of electrochromic devices. Prepared thin film samples were examined by atomic force microscopy (AFM) to determine their surface morphology. Optical and electrochemical properties of thin films were measured with UV-Vis spectrophotometer. Thin films were prepared for use in the anodic layer by coating PEDOT:PSS on the ITO/glass surface. Electrochromic devices were prepared by combining the anodic and cathodic layers with electrolyte gel by sandwich method. Durability and load capacity analyses of the prepared electrochromic devices were carried out.

**Keywords** – Electrochromic devices, smart glasses, spray coating, thin films, vanadium oxide

## 1. Introduction

The world quickly entered the age of technology with the invention of the transistor, which was acknowledged as the key component of electronics in the middle of the 20th century (Kastner, 1992). The rapid progress of this period, the beginning of which is not far away, has made technology much more accessible today. The fact that technology accompanies us in every aspect of our lives causes an increasing energy need day by day (Sumboja et. al., 2018). Considering the fossil resources with limited reserves and the developments in renewable energy resources, which have been studied frequently in recent years, two important points about energy stand out: the prevention of energy loss and the second is that the energy produced can be stored. The needs of cheaper cost, smaller volume energy production, storage, and power saving, which started with the introduction of electronic devices into our lives, have pushed scientists to work in this direction. Preventing energy loss plays an important role for long-term energy consumption. (Sorel et al., 2015). Most of the energy loss occurs due to building facades. In order to prevent these losses, glass technology with chromogenic (color changing) properties has been the focus of attention of many researchers. The most important feature of chromogenic materials is that in addition to being able to change color under an influence, this change is also

<sup>1</sup> skoyuncu@comu.edu.tr

<sup>2</sup> asumangula@gmail.com

\*Corresponding Author



reversible. Chromogenic materials themselves do not produce energy (Zakirullin, 2020). Electrochromic structures, which are from a chromogenic material class, show the chromogen property under electric potential. Since the electrochromism was first defined in 1969, many scientists focused on working on low-cost electrochromic devices, and research on adapting these devices to daily life was accelerated (Chang et al. 2020). Many of the oxidized components of transition metals can be used in electrochromic devices (Zhang et al. 2020). However, there is a feature that distinguishes the oxide component of the vanadium transition metal from other transition metals. In transition metal oxide component materials, vanadium oxide components are one of the rare compounds that show coloration in both the anodic and cathodic layers (Kang et al., 2014). For this reason, it can be used in the active or counter layer in electrochromic material production studies, and it is frequently researched (Cai et al., 2016). Vanadium oxide components can form compounds at different oxidation levels from  $V^{+2}$  to  $V^{+5}$  and show a color change at each oxidation level. This behavior is an important feature for electrochromic devices (Mjejri et al., 2018).

The ability to store energy ensures that the produced energy can be used in case of need. Energy storage can be done in many different forms. The aim of energy storage systems is to store the highest energy in the lowest volume. In order to achieve this, the storage system must have a high storage capacity and a high charge/discharge time (Ibrahim, Ilinca, Perron, 2008). In this context, thin films can work as energy storage systems with high energy density and small volume, depending on the storage capacity of the material on which the film coating is performed. Transition metals show insulating properties and become conductive due to external factors such as magnetic field, electric field, heat and light. Vanadium, a transition metal, is an important source for electrochromic devices because it changes color under the influence of electric potential. Vanadium takes the values of  $V^{+2}$ ,  $V^{+3}$ ,  $V^{+4}$  and  $V^{+5}$  in its oxide components (Margoni et al, 2017). The fact that vanadium has a different color in each oxidation level makes vanadium an important working material for electrochromic devices (Table 1). The stable oxide components of vanadium are VO,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  and  $V_2O_5$ . It can be examining the oxide components in two separate groups as the  $V_nO_{2n-1}$  Magneli series and the  $V_{2n}O_{5n-2}$  Wadsley series (Berezina et al, 2014). Each oxide form undergoes a phase change when it reaches the so-called critical temperature. This phase change can be in the form of a transition from semiconductor to conductive phase, or a reversible transition from the conductive phase to the semiconductor phase is also possible (Wu et al. 2008).

Table 1  
Oxidation levels of  $V_2O_5$

Oxidation Level	Ion	Color
+5	$VO_3^-$ or $VO_2^+$	YELLOW
+4	$VO^{2+}$	BLUE
+3	$V^{3+}$	GREEN
+2	$V^{2+}$	PURPLE

Herein, the energy storage capability of electrochromic devices was evaluated by annealing  $V_2O_5$  thin films at various thicknesses and temperatures using a spray coating device. AFM analysis was used to determine the surface morphology of prepared thin film samples. With a UV-Vis spectrophotometer, the optical and electrochemical characteristics of thin films were measured. ITO/glass surface was coated with PEDOT: PSS to create thin films for the anodic layer. By sandwiching the electrolyte gel with the anodic and cathodic layers, electrochromic devices were created. It was concluded that the  $V_2O_5$  thin film prepared with a simple coating process is quite useful for electrochromic supercapacitor applications.

## 2. Materials and Methods

$VCl_3$  solutions at different concentrations were prepared and sprayed on the ITO/Glass surface from the same distance in the literature (Akl, 2006).  $VCl_3$  solution at a concentration of 0.1 M was used in the study. Thin films were prepared by spraying the prepared solution on the ITO/Glass surface from distance of 20 cm with a spray gun device at a sub-base temperature of 100 °C. The prepared films were annealed at 300 °C. Apart from the prepared solution, there are the number of cycles and annealing temperature parameters that affect the test results. By changing these parameters, different thin films were obtained. The surface morphologies

of the obtained thin films were examined by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Using a Nanosurf Naio-AFM, the surface morphology of the polymer films was examined at ambient conditions and room temperature. This system was operated in the non-contact mode to capture topographic and phase images. Besides, the surface morphologies were also imaged by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-7100-F). By using a CH-Instrument CHI617D electrochemical workstation potentiostat-galvanostat system and a platinum disk ( $0.02 \text{ cm}^2$ ) as the working electrode, an Ag wire as the reference electrode, and a Pt wire as the counter electrode, electrochemical analyses were carried out (CE). The absorption spectra of  $\text{V}_2\text{O}_5$  films under applied potential were taken into consideration through spectroelectrochemical measurements.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Surface Morphology of $\text{V}_2\text{O}_5$ thin Films

It is important that the surface has a rough structure in the prepared thin film samples. The high interaction surface between the electrolyte gel to be used in ECDs prepared using the sandwich system and the  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin film samples, which will be used as the cathode electrode, also increases the load holding capacity. For this reason, the surface roughness has been a decisive feature when examining the test results. In the spray coating device, ITO/Glass surfaces were coated with a thin film without annealing at different temperatures with 4, 6 and 8 cycles at  $100^\circ\text{C}$  substrate temperature (Kumar et al, 2008). Different samples were obtained by changing the number of cycles and temperature. The RMS values of the obtained samples are given in the table below. RMS values of the surface are measured by Atomic Force Microscope (Table 2).

Table 2  
RMS Results of  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films

$\text{V}_2\text{O}_5$ thin film	4 cycles	6 cycles	8 cycles
	RMS	RMS	RMS
Not annealed	4,21 nm	-	-
300	4,54 nm	8,43 nm	11,02 nm
350	4,73 nm	8,58 nm	11,27 nm

According to the results obtained, it was decided to use the thin film, which was prepared with 6 cycles and annealed at  $300^\circ\text{C}$ . AFM images of the V6\_300 sample are given in Figure 1.

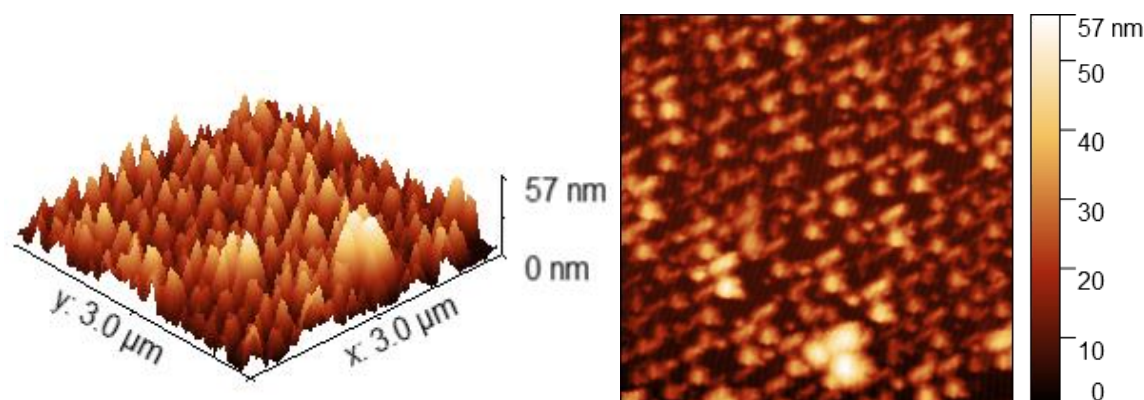


Figure 1. V6\_300  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin film

In addition, the surface morphology was examined by scanning electron microscopy. The SEM images of the  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin film coated in 6 cycles after annealing at  $300^\circ\text{C}$  are as follows. The rough structure of the surface is also observed in SEM images (Figure 2). The roughness on the surface occurs as agglomerations on top of each other. It was observed that precipitation occurred in the agglomerations formed in the  $2 \mu\text{m}$  cross-section.

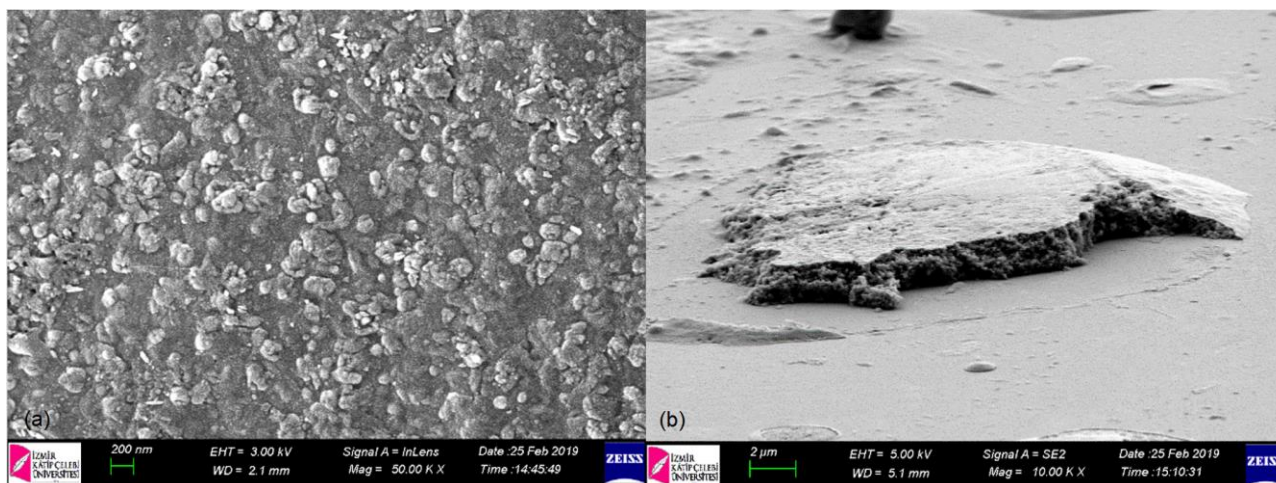


Figure 2. (a) SEM image of V6\_300  $V_2O_5$  thin film (scale 200 nm) (b) SEM image of V6\_300  $V_2O_5$  thin film (scale 2  $\mu$ m).

### 3.2. Optical Properties of $V_2O_5$ thin Films

Optical characterization of  $V_2O_5$  thin films, which were spray coated on the table at 100 °C with the spray coating method, after annealing at 300 °C, was made by UV-Vis absorption spectroscopy. Wavelength and absorbance/transmittance curves are given in Figure 3. It is seen that all the coated films have bands centered at 420 nm. In addition, as the film became thicker with the increase in the number of cycles, a significant increase was observed in the intensity in the absorption band and the related band also widened. Considering the optical band gap values calculated from the starting point of the lowest energy absorption band, the  $E_g$  value was calculated as 2.47 eV, 2.39 eV and 2.26 eV, respectively, depending on the increase in the film thickness (Abyazisani et al., 2015). These values are an important indicator of the semiconductor properties of the films. In addition, when the transmittance values at 400 nm are compared in the transmittance measurements, it is seen that the absorbance band, which decreases from 80% to 65%, ends, and that this value decreases from 98% to 85% above 500 nm. The results demonstrate that all thin films that have been created can be used directly in electrochromic devices.

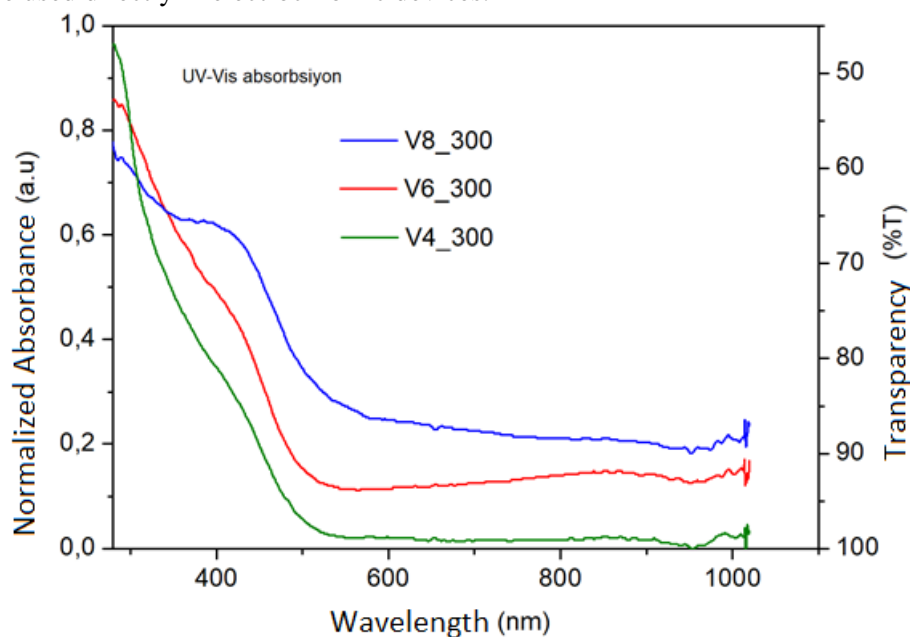


Figure 3. Absorbance spectrum of  $V_2O_5$  thin film.

### 3.3. Electrochemical Properties

To determine the load holding capacity of the prepared thin films, cyclic voltammetry curves were obtained by applying potential on the thin film. Cyclic voltammetry graphs of 300 annealed  $V_2O_5$  thin films prepared with 4, 6, 8 cycles of coating on  $1\text{ cm}^2$  area are shown in Figure 4. As in the literature, it is observed that the prepared thin films have two oxidation peaks (Mouratis et al. 2020). In the study, the load capacities of V4\_300, V6\_300, V8\_300 thin films were measured as  $2.89 \times 10^{-2}\text{ C}$ ,  $3.76 \times 10^{-2}\text{ C}$ ,  $4.94 \times 10^{-2}\text{ C}$ , respectively.

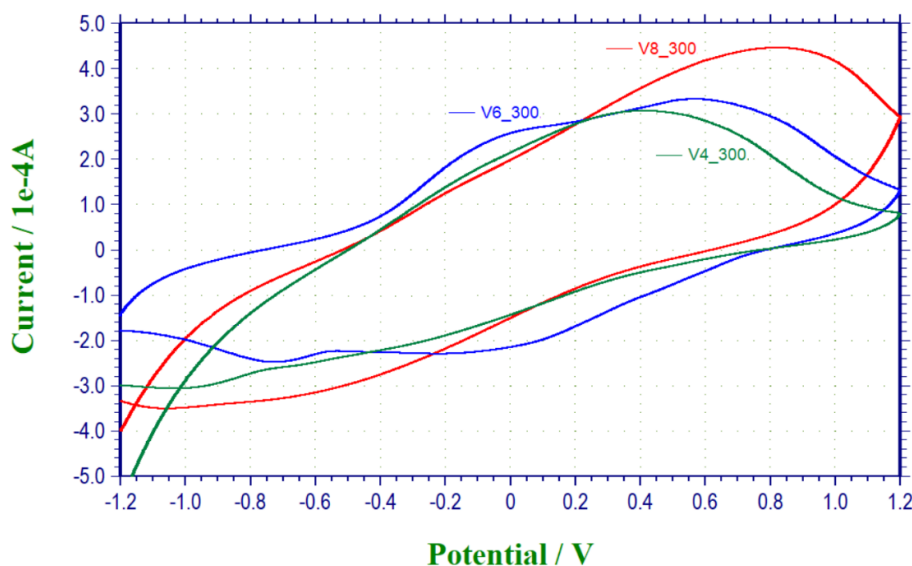


Figure 4. Cyclic voltammogram of V4\_300, V6\_300 and V8\_300 thin films.

Cyclic voltammetry measurements were made to determine the load capacity of the prepared  $V_2O_5$  electrochromic devices (EC). The V6\_300 thin film is in the cathodic layer. In the anodic layer, an electrochromic device (EC) was prepared using PEDOT: PSS. The load holding capacity of the device prepared in  $5\text{ cm}^2$  active area was calculated as  $0.154\text{ C}$  (Figure 5).

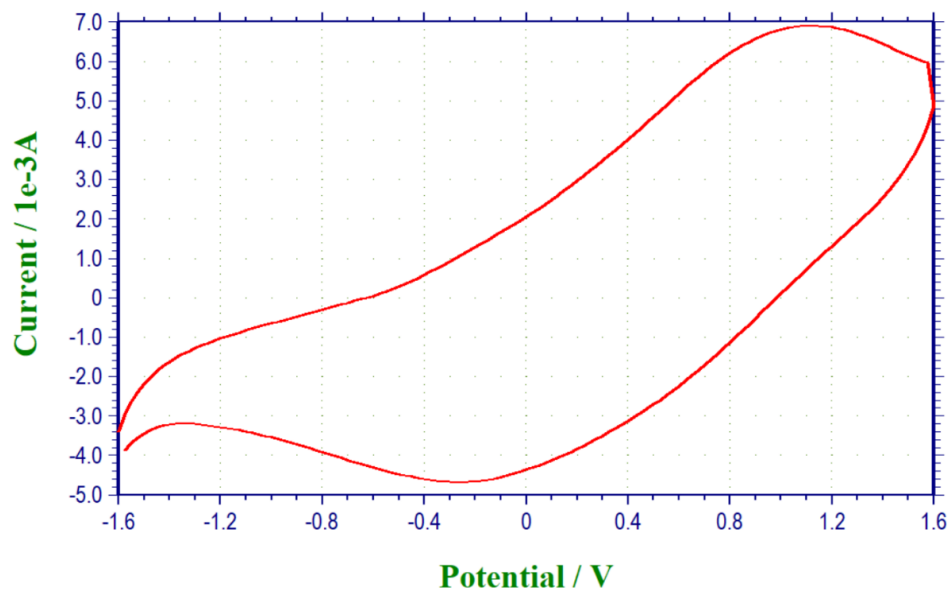


Figure 5. Cyclic voltammogram of  $V_2O_5$  – PEDOT: PSS electrochromic device.

To measure the durability of the electrochromic device,  $-1.6$  and  $1.6\text{ V}$  were applied at 10-second intervals. It was observed that the ECD prepared from V6\_300 thin film maintained its stability at the rate of 98% at the end of 2000 cycles (Figure 6).

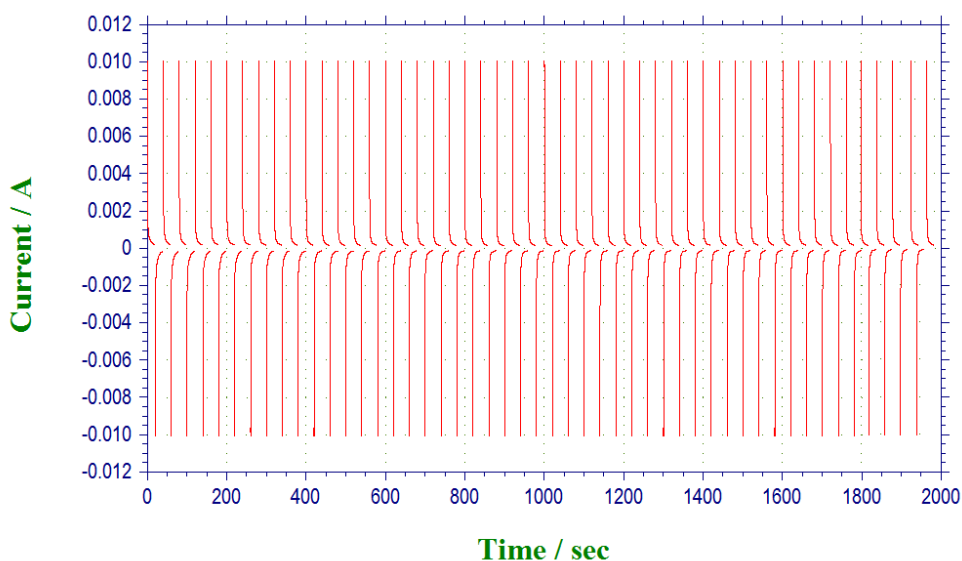


Figure 6. V6\_300 sample  $V_2O_5$ - PEDOT: PSS Durability test graph of electrochromic device.

### 3.4. Spectroelectrochemical measurements

In the Spectro electrochemical characterization of the V6\_300 thin film, which is one of the prepared  $V_2O_5$  films, the measurement was performed in the range of -1.2-1.2 V. The most important feature of chromogenic materials is that they can change color, as well as this process is reversible. For this reason, spectroelectrochemical measurements were carried out in the range of -1.2-1.2 V, where the prepared  $V_2O_5$  thin films showed reversible properties. It was observed that the color of the film changed from yellowish green to dark green depending on the applied potential (Figure 7). In the spectroelectrochemical characterization of the V6\_300 thin film carried out between -1.2 V and 1.2 V, first, a strong absorption band of the thin film up to 500 nm at -1.2 V is observed. It was observed that the intensity of the 400 nm-centered band decreased partially as the potential continued to be applied. In addition, it is seen that the intensity of the 800 nm-centered bands covering 550 nm and the entire visible and near IR region has increased. It was observed that the color of the film changed from yellowish green to dark green depending on the applied potential (Surca, Drazic, Mihecic, 2020). As a result of the spectroelectrochemical measurements carried out between -1.6 V and 1.6 V for the prepared ECD, it is observed that the color of the transparent device turns dark blue because of the contribution of PEDOT: PSS to the coloration, with the application of positive potential and the increase in the intensity of all peaks above 400 nm. As a result of the experiments and studies carried out, it has been observed that the prepared ECDs behave like micro supercapacitors and have energy storage capacities (Hall and Bain, 2008).

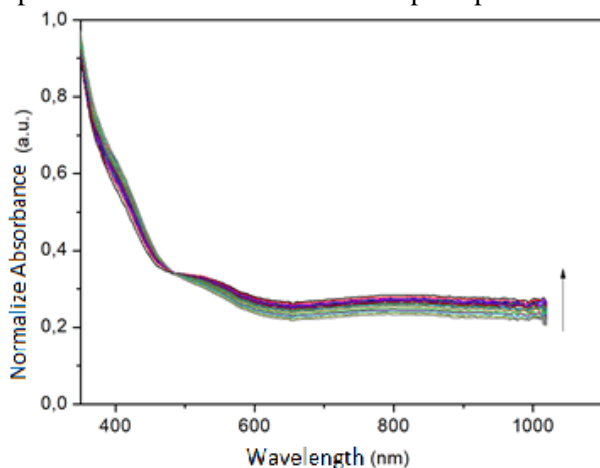


Figure 7. Spectroelectrochemical characterization of V6\_300.



The electrochromic device is prepared in ITO-glass/ $V_2O_5$ // $LiClO_4$  gel electrolyte//PEDOT: PSS/ITO-glass architecture. The spectroelectrochemical behavior of PSS-based ECD was investigated in the range of -1.6-1.6 V. The prepared device shows reversible properties in the range of -1.6-1.6 V. It is observed that the color of the device, which is transparent, with the increase in the intensity of all peaks at 400 nm and above with the applied positive potential, turns into dark blue because of the contribution of PEDOT: PSS to the coloration (Figure 8). When the transmittance values at 400 nm of the samples prepared V4\_300, V6\_300, V8\_300, respectively, were compared, it was observed that the transmittance values decreased from 80% to 65%. If the absorbance band is above 500 nm, it is seen that this value decreases from 98% to 85%. The obtained data show that all prepared thin film samples can be used in electrochromic devices. As a result of the CV electrochemical measurements, it was observed that the cyclic voltammetry graphs of the electrochromic devices prepared with  $V_2O_5$  thin films in the cathodic layer overlapped with the pseudo capacitors (Liu et al., 2017). When the cyclic voltammetry graphs were examined, it was determined that the thin film samples prepared in 1 cm<sup>2</sup> area performed oxidation in two stages under the positive potential. During this oxidation, the load capacities of V4\_300, V6\_300, V8\_300 thin films were measured as  $2.89 \times 10^{-2}$  C,  $3.76 \times 10^{-2}$  C,  $4.94 \times 10^{-2}$  C, respectively. The load holding capacity of the ECD, which was prepared in an area of 5 cm<sup>2</sup> using V6\_300 in the cathodic layer and PEDOT: PSS in the anodic layer, was calculated as 0.154 C. It has been observed that the V6\_300 – PEDOT: PSS EC device, which was prepared as a result of the stability tests, maintained its stability at the rate of 98% after 2000 cycles. This situation is very important in terms of charge-discharge durability, and it has shown that it can be used easily in this state in practice.

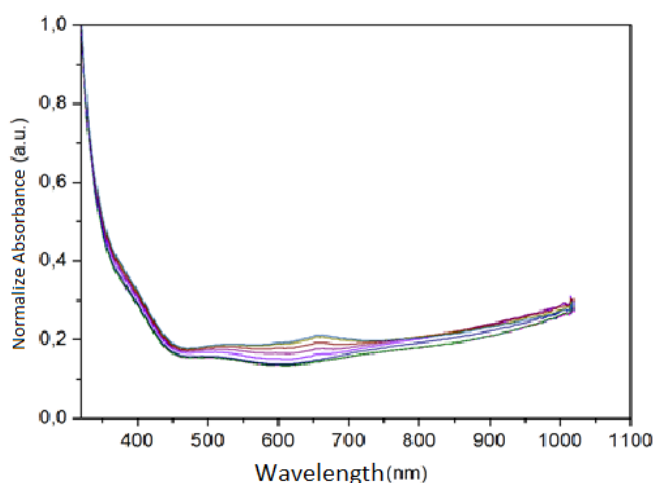


Figure 8. Absorbance spectrum of  $V_2O_5$ -PEDOT: PSS.

### 3.5. X-Ray Crystallography

The crystal structure drawn with the lattice parameters determined in the XRD results obtained for the V6\_300 thin film is given in Figure 9. Blue balls represent Oxygen atoms and purple balls represent Vanadium atoms.

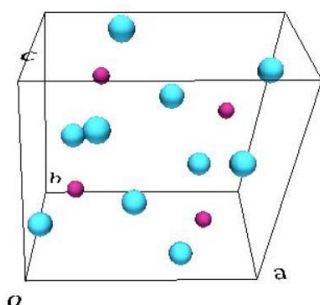


Figure 9. V6\_300 thin-film crystalline structure

It showed a peak at  $2\theta$  28° and 17° degrees in the V6\_300 sample. Lattice parameters were determined as a (Å):11,285, b (Å):3,572, c (Å):4,114. The results obtained support the existence of  $V_2O_5$ .

#### 4. Conclusion

In this study, the optimization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films to be used in the cathodic layer in the ECDs prepared was studied. The energy storage capacities of ECDs prepared by using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films in the cathodic layer and PEDOT: PSS thin films in the anodic layer were investigated. Spray coating method was used to coat V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. VCl<sub>3</sub> was used as the precursor to be used in the coating device. Distilled water was used as the solvent. Morphological and optical characterizations of thin films were performed with the help of XRD, AFM, SEM and UV-Vis spectrometer measurement systems. As a result of XRD measurements, it was observed that all samples were in crystal structure in orthorhombic phase. The electrochromic device structure was formed by combining the prepared anodic and cathodic layers with the sandwich method. As a result of the experiments and studies carried out, it has been observed that the prepared ECDs behave like micro supercapacitors and have energy storage capacities.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Office of Scientific Research Projects Coordination at Çanakkale Onsekiz Mart University. Grant number: FYL-2019-2827.

#### Author Contributions

Asuman Tuna: Conceived the analysis and performed statistical analysis.

Sermet Koyuncu: Collected data, performed the analysis and wrote the paper.

#### Conflicts of Interest

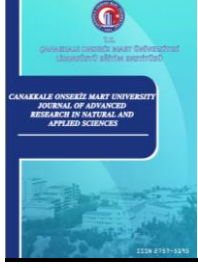
The authors declare no conflict of interest.

#### References

- Abyazisani, M., Mehdi, M., Mohagheghi, B., Benama, M. R., Study of structural and optical properties of nanostructured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films doped with fluorine, (2015). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 693-699, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.049>.
- Akl, A. A., (2006). Effect of solution molarity on the characteristics of vanadium pentoxide thin film. *Applied Surface Science*, 252, 8745-8750, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.076>.
- Berezina, O., Kirienko, D., Pergament, A., Stefanovich, G., Velichko, A., & Zlomanov, V. (2015). Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol-gel method. *Thin Solid Films*, 574, 15–19, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.058>.
- Cai, G., Wang, J., and Lee P.S. (2016). Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Acc. Chem. Res.*, 49, 8, 1469–1476, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00183>.
- Chang, J.-Y., Chen, Y.-C., Wang, C.-M., & Chen, Y.-W. (2020). Electrochromic Properties of Li-Doped NiO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Coatings*, 10(1), 87, <https://doi.org/10.3390/coatings10010087>.
- Hall, P. J., ve Bain, E. J. (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, 36(12), 4352–4355, <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.037>.
- Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J. (2008). Energy storage systems Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1221-1250, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.01.023>.
- Kang, W., Yan, C., Wang, X., Foo, C. Y., Tan, A. W. M., Chee, K. J. Z. and Lee, P. S. (2014). Green synthesis of nanobeltmembrane hybrid structured vanadium oxide with high electrochromic contrast. *Journal of Materials Chemistry C.*, 24, 4727–4732, <https://doi.org/10.1039/C4TC00158C>.
- Kastner, M. A. (1992). The single-electron transistor. *Reviews Of Modern Physics*, 64, 849 <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.849>.
- Kumar, A., Singh, P., Kulkarni, N., Kaur, D. (2008). Structural and optical studies of nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 516, 912, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.165>.

- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., Shen, Z. X. (2017). Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design, *Advanced Science*, 1700322, 1-19, <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
- Margoni M.M., Selvarajan M., Ramamurthi K., Ramraj R.B., (2017). Sprayed vanadium pentoxide thin films: Influence of substrate temperature and role of HNO<sub>3</sub> on the structural, optical, morphological and electrical properties. *Applied Surface Science*, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.039>.
- Mjejri, I., Gaudon, M., Song, G., Labrugère, C. and Rougier A. (2018). Crystallized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Film. *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 6, 2721–2729, <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00386>.
- Mouratis, K., Tudose, V., Romanitan, C., Pachiou, C., Tutunaru, O., Sucheai, M., Couris, S., Vernardou, D. and Emmanouel, K. (2020). Electrochromic Performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films Grown by Spray Pyrolysis. *Materials*, 13(17), 3859, <https://doi.org/10.3390/ma13173859>.
- Sumboja, A. Liu, J., Zheng, W.G., Zong, Y., Zhang H. and Liu Z. (2018). Electrochemical energy storage devices for wearable technology: a rationale for materials selection and cell design. *Chem. Soc. Rev.*, 2018,47, 5919-5945, <https://doi.org/10.1039/C8CS00237A>.
- Surca, A. K., Drazic, G., Mihelcic, M., (2020), Spectroelectrochemistry in the investigation of sol–gel electrochromic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95, 587–598, <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05337-5>.
- Wu, X., Lai, F., Lin, L., Li, Y., Lin, L., Qu, Y., & Huang, Z. (2008). Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films. *Applied Surface Science*, 255(5, Bölüm 2), 2840–2844, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.048>.
- Zakirullin, R.S. (2020). Chromogenic materials in smart windows for angular-selective filtering of solar radiation. *Materials Today Energy*, 17, 100476 doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100476>.
- Zhang, W., Li, H., Hopmann, E., Elezzabi, A.Y. (2020). Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications. *Nanophotonics*, 10, 825-850, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0474>.





## Güvenlik Kültürü Boyutlarının Güvenli Davranış Algıları Üzerine Etkilerinin İlaç Sanayinde Bir Araştırması

Sibel Kayaoğlu<sup>1\*</sup>, Necla Dalbay<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>İş Sağlığı ve Güvenliği Ana Bilim Dalı Doktora Programı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Aydın Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 22.06.2022

Kabul: 29.12.2022

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – İş kazalarının temel nedenlerinden birinin çalışanların güvensiz davranışları olduğu bilinmektedir. Buradan hareketle çalışanların güvenli davranışlarının iş kazalarını azaltmada büyük rol oynayacağı açıktır. Araştırmanın amacı, bir ilaç firmasındaki çalışanların güvenlik kültürü ve güvenli davranış düzeylerinin belirlenerek, güvenlik kültürünün güvenli davranış üzerine etkisinin değerlendirilmesidir. Bu tespitler de kurumların davranış odaklı güvenlik yönetim sistemi kurmalarını sağlayacaktır. Çalışma, Tekirdağ ve Kocaeli illerindeki bir ilaç firmasının 3 ayrı tesisinde 610 çalışanın katılımıyla anket uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Çalışanların %61.14'ü kazaların nedenlerinin çalışanın güvenli (emniyetli) olmayan davranışı olarak yanıtlamışlardır. Ayrıca güvenlik kültürünün, yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği, çalışma alanı-iş çevresi ve güvenlik farkındalığı olarak üç ayrı faktör başlığı altında toplandığı belirlenmiştir. Regresyon analizi sonucuna göre, güvenlik kültürünü en iyi açıklayan faktör gruplarının, çalışma alanı-iş çevresi ve güvenlik farkındalığı olduğu görülmüştür. Yine regresyon analizine göre, güvenli davranış etkileyen en önemli faktörün ise güvenlik uyumu olduğu ve üç önemli güvenlik kültürü faktörünün ise güvenlik uyumu üzerine etkisinin %39 civarında olduğu belirlenmiştir. Kadercilik algısı ile herhangi bir faktör arasında %95 anlamlılık düzeyinde bir ilişki olmadığı bulunmuştur. Bu durum bize kadercilik algısını açıklayan faktörün regresyon analizi için kullanılmayacağını göstermiştir. Çalışma sonuçları doğrultusunda, çalışanların güvenli davranışlarının artırılması için güvenlik uyumu kapsamında güvenli davranışların alışkanlığa dönüştürülmesi gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler** – Davranış odaklı güvenlik yönetim sistemi, güvenli davranış, güvenlik iklimi, güvenlik kültürü, iş kazası

## A Research in the Pharmaceutical Industry Effects of Safety Culture Dimensions on Safe Behavior Perceptions

<sup>1,2</sup> Doctorate Program of Occupational Health and Safety Department, Institute of Graduate Studies, Istanbul Aydın University, İstanbul, Türkiye

### Article History

Received: 22.06.2022

Accepted: 29.12.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – One of the main reasons of accidents is unsafe behavior of the employees. Therefore safe behaviors will act a major role on reducing accidents. The research aims to determine safety culture and safe behavior levels of the employees in a pharmaceutical company and to evaluate its effects of safety culture on safe behavior. These determinations enable to establish a behavior-based safety management system in production areas. The study was conducted with a survey on working 610 employees in 3 different Tekirdağ and Kocaeli facilities of a pharmaceutical firm. 61.14% of the employees respond that the main reason of accidents are unsafe behaviors. Additionally, it has been observed that the safety culture is composed of the title of three different factors which are the management's sustainable safety support, work area and environment and safety awareness. According to the result, work place-environment and safety awareness which are the safety culture items are the most explanatory as safety culture factors. Also the most important factor affecting safe behavior is safety compliance and the effect of three important safety culture factors on safety compliance is around 39%. It has been found there is no a relation in between perception of fatalism and any factors at the 95% significance level. This showed us that the factor explaining perception of fatalism cannot be used for regression analysis. According to the result, safe behaviors of employees should be transformed into habits within scope of safety compliance in order to increase safe behaviors.

**Keywords** – Behavior-based safety management system, safe behavior, safety climate, safety culture, work accident,

<sup>1</sup> [sibelkayaoglu@stu.aydin.edu.tr](mailto:sibelkayaoglu@stu.aydin.edu.tr)

<sup>2</sup> [necladalbay@gmail.com](mailto:necladalbay@gmail.com)

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Dünya genelinde her gün insanlar iş kazaları veya işle ilgili hastalıklar sonucu ölmektedir. Uluslararası Çalışma Örgütü'nün verilerine göre her yıl en az 1,9 milyon insan ölüyor ve 90 milyon kişiyi bulan engellilik nedenlerinin 19 ana mesleki risk faktörüne maruz kalmasından meydana gelebileceği tahmin ediliyor. Ek olarak, her yıl yaklaşık 360 milyon ölümcül olmayan iş kazası meydana gelmektedir (ILO, 2022).

Türkiye’de ise Sosyal Güvenlik Kurumu (SGK) tarafından 2020 yılında 4a sigortalıların iş kazası ve mesleki hastalıklar istatistiklerine baktığımızda, 2020 yılı boyunca 384.262 iş kazası meydana gelmiştir. Bu kazalarda 1.231 kişi hayatını kaybetmiştir. 2020 yılındaki istatistiklerde toplamda Türkiye’de 908 kişiye mesleki hastalık tanımlaması yapılmıştır. Yine aynı yıla ait kaza ve mesleki hastalıklar istatistik raporlarında “21-Temel eczacılık ürünlerinin ve eczacılığa ilişkin malzemelerin imalatı” kapsamında bildirilmiş olan 1043 iş kazası yaşanmıştır. Bu kazalar ölüme sebep olmamıştır. Yine aynı raporda ilgili sektör kodu kapsamında 2 kişide mesleki hastalık yaşandığı belirtilmiştir (SGK, 2020).

Kazaların nedenlerini ortaya koyan araştırmacılardan biri olan Heinrich, endüstriyel kazaların yaklaşık %88’inin kişilerin güvenli olmayan eylemlerinden, %10’unun güvenli olmayan mekanik veya fiziksel koşullardan ve %2’sinin önlenemez olduğu savını ortaya koymuştur (Heinrich, 1941).

Diğer bir araştırmacı, Nielsen, (2014)’e göre iş güvenliği kültürünün yüksek olduğu yerlerde iş kazalarının istatistiki olarak düşük olacağını ortaya koymuştur (Nielsen, 2014). Jasiulewicz-Kaczmarek vd., (2015)’ göre birbiriyle bağımlı kültür yaratarak çalışanların güvenli davranışlarını ve aynı anda benzer güvenlik tutumlarının birbiriyle ilişkilerini artırarak, iş kazası sıklık hızının da azaltılmasının sağlanabileceği ortaya koymuştur (Jasiulewicz-Kaczmarek vd., 2015).

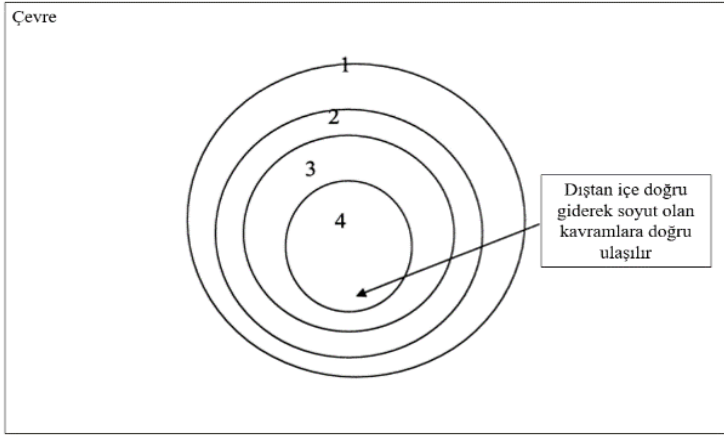
Heinrich, (1941)’in çalışmasında raporlandığı gibi literatürde birçok çalışmada, kişilerin güvenli olmayan davranışlarının kazalara neden olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca yine literatürde güvenli davranışların, örgütün güvenlik kültüründen etkilendiği görülmüştür. Bu çalışmalardan biri olan Karadal vd., (2019)’ne göre, “güvenlik kültürü ile işyeri yaralanmalarının kuvvetli bağlantısı olabilir” tezi ortaya konmuştur. Bu bilgiler ışığında çalışma ortamlarında güvenlik kültürünün belirlenmesi, artırılması ve sürdürülebilir olması önemlidir.

### 1.1. Güvenlik Yönetimi Uygulamaları

Güvenlik yönetimi uygulamalarından biri olan güvenlik kültürü algısı ilk olarak Çernobil nükleer kazasıyla birlikte konuşulmaya başlamış olup, 1991 yılında Uluslararası Nükleer Güvenlik Danışma Gurubu (Nuclear Safety Advisory Group) tarafından, kuruluşlarda ve bireylerde özelliklerin ve tutumların bir araya getirilmesi olarak tanımlanmıştır. Bu doğrultuda, güvenlik kültürünün hem organizasyonlar hem de bu organizasyonlarda yer alan çalışanların tutumları ile ilgili olduğu değerlendirilmiştir. Tüm güvenlik konularının, uygun algılamalar ve eylemlerle eşleştirme gerekliliği ile ilgili olduğunu vurgulamak için ilgili tanımlama oluşturulmuştur (International Nuclear Safety Advisory, 1991).

Güvenlik iklimi hakkındaki tanım ise ilk Zohar tarafından 1980 yılında, “onların mesleki davranışlarında güvenli davranışın göreceli önemine ilişkin paylaşılan çalışan algıları” olarak belirtilmiştir (Zohar, 1980).

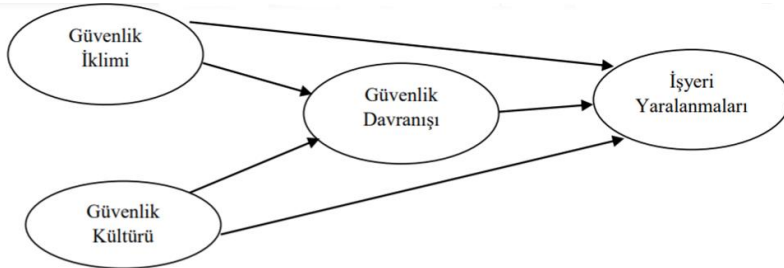
Araştırmalar genellikle güvenlik yönetimi, güvenlik iklimi ve güvenlik kültürü kavramları arasındaki ayrımı yapmakta başarısız olmuştur. Bu terimler genellikle birbirinin yerine kullanılır ve bu ilişkiler dizisi, aşağıda Şekil 1’de gösterilmektedir. Ancak bunun karmaşık bir karşılıklı ilişkiler dizisinin çok basitleştirilmiş ve soyut bir temsili olduğu kabul edilmektedir (Kennedy ve Kirwan, 1998). Bir başka araştırmada, güvenlik kültürü örgüt kültürünün bir alt boyutu olduğu ve güvenli davranışlara ve örgüt üyelerinin tutumlarına etki eden düşünceler olduğunu ortaya konmuştur (Dursun, 2013).



Şekil 1. Güvenlik kültürü, güvenlik iklimi ve güvenlik yönetimi arasındaki ilişki (1. Güvenlik yönetimi uygulamaları, 2. Güvenlik iklimi, 3. Güvenlik kültürü, 4. Örgüt kültürü)

Birçok araştırmacı ve Geller ve Williams, (2001)'a göre; davranışsal bir gözlem ve geri bildirim süreci, yalnızca işyeri yaralanmalarını azaltmanın etkili bir yolu değildir; aynı zamanda bir organizasyonun güvenlik kültüründe değişimi yönlendirmede de etkili olabilir. Diğer emniyet yönetim sistemleri de bir organizasyonun emniyet kültürünü etkiler ve bu etki olumlu veya olumsuz olabilir (Geller ve Williams, 2001).

Neal ve Griffin, (2002)'e göre güvenlik kültürünün bir alt belirleyicisi olan güvenlik iklimi güvenli davranışı etkiler. İş kazalarının azalmasına yardımcı olan faktörler güvenlik uyumu ve güvenlik katılımıdır (Neal ve Griffin, 2002). Ayrıca güvenlik kültürü, güvenli davranışlar ve örgütün güvenlik performansının arasındaki etkileşimler üzerine son zamanlarda birçok analiz yapılmıştır. Özetle yapılan çalışmalara göre, çalışanların güvenli davranışlarının, kurumdaki güvenlik kültüründen etkilendiğidir (Örneğin Lee, 1998; Fung vd., 2005; Muniz vd., 2007; Demirbilek, 2005; Ocaktan, 2009; Agusdin vd., 2022).



Şekil 2. İşyeri yaralanmalarının güvenlik iklimi, güvenlik kültürü ve güvenlik davranışları arasındaki ilişki modeli

Güvenlik ikliminin ve güvenlik kültürünün güvenli davranışları ve dolayısıyla işyeri yaralanmalarını önlediğini Karadal vd., (2019) Şekil 2'deki modellemeye birlikte ortaya koymuştur (Karadal vd., 2019). Genel olarak işyeri yaralanmalarının önüne geçebilmek için güvensiz durumları ve güvensiz davranışları ortadan kaldırılması gerekliliği bir başka çalışmada belirlenmiştir (Okur, 2021). Damayanti vd., (2022)'ne göre güvenlik kültürü güvenli davranışları etkiler ve sonuç olarak iş kazalarının azaltılabilir olduğunu ortaya koymuştur (Damayanti vd., 2022).

Dr. Reddy's Laboratories (DRL) olarak bilinen büyük bir ilaç şirketinde yapılan çalışmaya göre sürdürülebilir performans yönetim sistemi için 8 destek maddesi değerlendirilmiştir. Bunlardan biri güvenlik başlığıdır. Çalışmaya göre sıfır kaza hedefine ulaşabilmek için her düzeyde güvenlik ve güvenli bir çalışma ortamı operasyonlarının ayrılmaz bir parçası olarak görülmüştür. Güvenliği birçok faktörün etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca güvenlik kültürü yaklaşımı için en önemli faktörün çalışanların ve paydaşların güvenlik farkındalığının ve güvenlik bilincinin sürdürülebilir olması olarak ortaya konmuştur (Mistry, 2018).

Çalışmamızda ilaç sektöründeki iş kazaların nedenleri araştırılmıştır. Bu kapsamda kazaların kök nedenlerinin çoğunlukla iş güvenliği önlemleri olmayan çalışma ortamlarından mı (güvensiz durumlar) veya işçinin güvenli olmayan davranışlarından mı (güvensiz davranış) kaynaklı olup olmadığı değerlendirmeye alınmıştır. Daha

sonrasında ise güvenlik kültürü ölçeğine ait boyutların güvenli davranış ölçeğindeki boyutlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmanın hipotezleri, H0: Güvenlik kültürü boyutları güvenli davranış boyutları üzerinde etkisizdir. H1: Güvenlik kültürü boyutları güvenli davranış boyutları üzerinde etkilidir olarak belirlenmiştir.

## 1.2. Güvenlik Kültürü ve Güvenli Davranışların Boyutları

Güvenlik kültürünü ve güvenli davranışı oluşturan unsurlar literatürde çeşitli taramalar yapılarak toplam 14 madde de özetlenmeye çalışılmıştır. Sırasıyla aşağıdaki gibi ilk 12 boyut güvenlik kültürü ölçeğini tanımlayan sorulardan, son 2 boyut ise güvenli davranış ölçeğini tanımlayan sorulardan oluşmaktadır.

### 1.2.1. Güvenlik Kültürü Boyutları

**Güvenlik Farkındalığı:** Çalışanların, çalışma alanlarındaki sorumluluklarının neler olduğunu tanımlar. Ayrıca güvenlik kurallarının neler olduğu, kurallara olan uyum seviyesi ile güvenlik sorunlarıyla nasıl başa çıkacağına bir toplamıdır. Dolayısıyla çalışanların gün içindeki güvenlik önlemlerine uyum farkındalıklarının ölçümlenebildiği ve güvenlik kültürüne bakış açılarının değerlendirilebildiği bilgilerdir (Lin vd., 2008).

**Yönetimin Güvenliğe Bağlılığı:** Çalışanların sağlık ve güvenliğe verdikleri önem, yönetimin güvenliğe olan bağlılığını nasıl algıladıkları ile ilişkilidir. Bu faktörün soruları, yönetimin güvenliği ne ölçüde desteklediği ve güvenlik sorunlarını nasıl yönettiğine dair bir ilişkiyi değerlendirmek üzere oluşturulmuştur. Çalışanların güvenlik kültürünün ve güvenlik önlemlerinin desteklediği bir faaliyet ortamında bulunursa daha az mesleki hastalıklara yakalanacağı ve hastalık kaynaklı kayıp zamanlarının da daha da az olacağına ilişkin değerlendirmedir (Smith ve Wadsworth, 2009)

**Yönetimin Güvenlik Önceliği:** İlgili boyut ile birlikte yönetimin güvenlik kültürüne ve güvenlik önlemlerine en az üretim kadar önem verip vermediğini tanımlamaktadır. Örnek vermek gerekirse, çalışanın “Yönetim çalışanların güvenliğine açıkça büyük önem verir” tanımı ile ilgili bir algıdır. Dolayısıyla yönetimin en önemli görevi çalışanlar tarafında güvenlik ve üretimin eşdeğer olduğu algısını sağlamaktır (Cox ve Cheyne, 2000).

**Güvenlik İletişimi ve Geri Bildirim:** Güvenlikle ilgili olarak yönetim ve çalışanların arasındaki bilgi alışverişi güvenlik iletişimi ve geri bildirim olarak tanımlanır (Demirbilek, 2005). Çalışanların kendi arasında ve yöneticileri tarafından sosyal olarak desteklenmesi pozitif güvenlik kültürünün varlığı ile benzer şekilde alakalıdır. (Demirbilek ve Özgür, 2015). Bu sayede kurum içinde uyumluluk oluşacaktır. Vredenburg, (2002)’a göre yeni ve önemli olan bu kazaları raporlamak, öneride bulunmak ve çalışanın verimliliği ile uğraşmaktır (Vredenburg, 2002).

Ayrıca 5 boyuttan güvenlik kuralları, destekleyici ortam, kişisel öncelikler ve güvenlik ihtiyacı, tehlikenin kişisel değerlendirilmesi ve çalışma ortamı boyutlarını Cox ve Cheyne, (2000)’ne göre aşağıdaki gibi tanımlanmıştır: Güvenlik kurallarının ana amacı kuruluştaki güvenlik talimat ve prosedürlerinin uygulamaları ile güvenli çalışma yapma arasındaki algının bir tanımlamasıdır. Yine bu hayat kurtaran kural ve prosedürlerin varlığı ve bunlardan kesinlikle taviz verilmemesi esasıdır. “İşyerindeki bazı sağlık ve güvenlik kural ve prosedürlerinin gerçekte uygulamasının pratik olmaması” içeriği ise güvenlik kuralları boyutuna verilecek güzel bir örnektir. Destekleyici ortam ise çalışanların güvensiz durumları bildirmesi için destekleyici bir ortam varlığını içerir. “güvensiz durumları raporlamam için desteklenirim” ifadesi böylesi bir ortamı anlatmak için kullanılabilir. Şahsi güvenliği dışında ayrıca iş arkadaşlarının ve ortam koşullarının güvenliğinin sağlanması da bu konuda destekleyicidir. Çalışanların güvenlik ile ilgili kurallara uymaları ve destekleyici ortam arasında bir ilişki vardır. Kişisel öncelikler ve güvenlik ihtiyacı, çalışanın şirket içindeki işini tamamlarken en öncelikli görevinin güvenlik olduğu bu faktör içinde tanımlanmıştır. “Güvenliğe sürekli olarak vurgu yapılması önemlidir” ifadesi de yine bu durumu anlatmaktadır. “Çalışmak için kişisel olarak güvenli bir ortamın benim için önemli olduğu” ifadesi de yine kişisel öncelik ve güvenlik ihtiyaçlarında belirleyici bir güvenlik kültürü yansımasıdır. Tehlikenin kişisel değerlendirmesi, çalışanların kaygı seviyesi tehlikenin kişisel değerlendirmesi ile ölçümlenmektedir. Kazaya karışma veya uğrama riski ya da yaralanma endişesi konusunda çalışanları davranışlarını ölçmeyi hedefler. Sonuç olarak çalışanın kendi çalışma alanındaki sağlık güvenlik sorumluluklarının farkındalığı ve tehlikeyi kişisel olarak değerlendirmesi konusundaki algı belirlenmiş olur. Çalışma Ortamı, güvenlik ile üretim önceliklerinin çatışması çalışma ortamı faktörüne karşılık gelmektedir. Ayrıca çalışanlar çalışma ortamı ile üretim hedeflerini ilişkilendirerek güvenli çalışma ortamını organizasyon kültürünün bir parçası olarak görecektir. Çalışma ortamı güvenliği “Bir işi güvenli şekilde yapabilmek için yeteri kadar zamanım vardır.” veya “Üretim hedefleriyle güvenlik önlemleri arasında bağlantı vardır.” iki unsur ile açıklanabilir (Cox ve Cheyne, 2000).

Güvenlik Eğitimi: Eğitimlere iştirak edilmesi çalışanların tecrübelerinden faydalanmak ve üst yönetimden ara kademe yöneticilere kadar tüm kademenin güvenlik konusundaki talimat ve kuralları benimsemesini sağlayacağı için kritiktir (Demirbilek, 2005). Neal vd., (2000)'e göre güvenlik iklimi faktörlerinden önemli biri çalışanların güvenlik eğitimidir (Neal vd., 2000). Yapılan bir çok görüşmede; işbaşı eğitimlerinin koçluk ve mentorluğun, organizasyonun güvenlik kültürünün ve çalışanların güvenlik eğitim ve yeterliliğinin üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir (Jebb, 2015).

Kadercilik: Kaderciliğin pozitif güvenlik kültürü üzerine etkisi vardır. Asyalı ve Avrupalı subaylara yapılan çalışmalarda kadercilik algılarının neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir. (Havold ve Nasset, 2011). "Kazalar sadece olur, kaçınılmazdır ve önlemek imkansızdır" soruları ilgili faktörü tanımlamaktadır (Rundmo ve Hale, 2003)

Raporlama Kültürü: Havold ve Nasset, (2011), tarafından geliştirilen bu faktör kaza, ramak kala kaza ve tehlikeli durumları bildirme ve bu bildirimlerin nasıl raporlandığı ve raporlamanın kolaylığı konusuna değinir. "Güvenli olmayan durumları bildirmeye teşvik ederiz" sorusuyla da ilgili raporlama kültürü hakkında bilgi sahibi olunmaktadır (Havold ve Nasset, 2011).

### 1.2.2. Güvenli Davranış Boyutları

Güvenli davranış boyutları ise 2 temel kategoride Nam, (2019) tarafından değerlendirilmiştir. Güvenli davranış boyutları, güvenlik katılımı ve güvenlik uyumu olarak ikiye ayrılmıştır (Nam, 2019).

Güvenlik katılımı: güvenlik uygulamalarına katılım, çalışma arkadaşlarına güvenlik konusunda destek olmak ve gönüllü davranışları içerir. Örneğin "İşyerindeki güvenlikle ilgili gerekliliklerin geliştirilmesi faaliyetlerine sık sık katılım gösteririm" ifadesi güvenlik katılımıdır. (Griffin ve Neal, 2000; Neal ve Griffin, 2002) Nam, (2019)'a göre ise güvenlik katılımının etkinliğinin, güvenlik farkındalığı, yönetimin güvenlik konusuna bakışı, yönetimin güvenlik önceliği, etkili iletişim ve yönetsel olarak destekleyici raporlama kültürü ile olacağını iş sağlığı ve güvenliği profesyonelleri ifade etmişlerdir (Nam, 2019).

Güvenlik uyumu: **Griffin ve Neal, (2000)**'e göre güvenlik uyumluluğu, güvenlik prosedürlerine bağlı kalmayı ve işin güvenli bir şekilde yürütülmesini içerir (**Griffin ve Neal, 2000**). Güvenlik uyumu, kişisel koruyucu donanımları kullanmak kuralı gibi işyerindeki güvenlik talimatlarına uyma davranışlarını kapsar. Güvenlik talimatlarına uyum davranışı güvenlik uyumunu, yani davranışların alışkanlığa dönmesine ve her bir çalışma öncesinde işi için gerekli önlemleri alarak çalışmaya başlamasını sağlar. Çalışanın kişisel yetkinliği de çalışanın güvenliğini etkiler ve bu da güvenlik uyumu boyutu için kritiktir (**Neal ve Griffin, 2002**).

### 1.3. Davranış Odaklı Güvenlik Yönetim Sistemi

Davranış odaklı güvenlik yönetimi konusunda çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan ilki niteliğinde olan Geller ve Williams, (2001)'a göre, Henrich, (1941)'in savını da teyit eden bir veri ortaya çıkmıştır. Çalışmalarında, kazaların bir çoğunun nedeninin güvenli olmayan davranışlar sebebiyle oluştuğunu gösteriyor (Geller ve Williams, 2001; Heinrich, 1941). Geller ve Williams, (2001)'in çalışmalarında kazaları önlemede en uygun maliyetli uygulamanın, davranış odaklı güvenlik yönetiminin olduğu ve hedef belirlemeden sonra bireyler ve gruplar için gözlem ve geri bildirimlerin bir bütünü olduğu anlaşılmıştır.

Yine farklı sektörlerde yapılan çalışmalara göre davranış odaklı güvenlik yönetim sistemi hayata geçirilir geçilmez iş kazası oranında azalma yaşanmış ve güvenli çalışmalarda artışların olduğu analiz edilmiştir (Cooper, 2010; Terry, 2003; Cooper vd., 2005; Kaila, 2011; Chen ve Tian, 2012). Nişancı ve Kaymak Demirören, (2020)'nin çalışma sonuçlarına göre, davranış odaklı iş güvenliği uygulamalarının örgütlerin güvenlik kültüründe pozitif yönde etkilediği anlaşılmaktadır (Nişancı ve Kaymak Demirören, 2020).

## 2. Materyal ve Yöntem

Araştırmanın evreni Türkiye'deki ilaç firmalarıdır. SGK 2020 yılı verilerine göre çok tehlikeli veya tehlikeli sınıfta yer alan ilaç hammadde ve ilaç üretim alanlarında genel olarak iş kazalarının yaşanma oranı diğer çok tehlikeli ve tehlikeli gruptaki inşaat, maden, demir-çelik vb. endüstrilere göre düşük ihtimaldir. Ancak Tablo-2'deki gibi demografik sorulardan özellikle de ilaç sektöründe çalışan kişilerin en az dörtte birinin iş kazasına uğramanın eşiğinden döndüğü görülmektedir. Yine iş kazasını yaşamış olan çalışanların sayısı da aynı sektörde neredeyse beşte bir oranındadır. Son olarak yine aynı sektörde kazaya şahit olanların sayısı ise çalışanların neredeyse yarısını kapsamaktadır. Bu anlamlı değerlere baktığımızda Türkiye'de daha

öncesinde çalışılmamış olan ilaç sektöründeki kazaların önlenmesi kapsamında bir ilk olacağı ve farkındalık yaratmak adına çalışma yapılmıştır. Yine bir diğer amaç, ilaç sektörü diğer sektörlerle kıyaslandığında olmazsa olmaz her şartta devam etmesi zorunlu bir üretimdir. Covid-19 pandemisi de dahil hatta savaşta ve diğer afetlerde öncelikle ihtiyaç duyulan ve her daim ayakta durması gereken bir üretim olmuştur. Dolayısıyla sağlık için üretmeye sağlıklı devam edilebilmesi için çalışanlarının sağlıklı ve güvenli olması da önemlidir. Bu nedenle araştırmada daha öncesinde çalışma yapılmamış olan ilaç sektörü seçilmiştir. Araştırmanın örneklemini ise Tekirdağ ve Kocaeli illerinde faaliyet gösteren bir ilaç firmasının 3 fabrikasıdır. Bu çalışmanın nicel araştırma olarak değerlendirilen anket kısmı 01 Mart-12 Nisan 2021 tarihleri arasında firmanın 3 ayrı tesisinde gerçekleştirilmiştir. Anketin etik kurul onayı alınmıştır. Anket çalışmasında Nam, (2019)'un geliştirdiği güvenlik kültürü ve güvenlik davranış ölçüm anketi kullanılmıştır.

Araştırmada, nicel teknik olarak 5'li Likert tipi güvenlik kültürü ve güvenlik davranış ölçeğinden oluşan anket soruları mavi yaka ve beyaz yakalı olan firmanın tüm çalışanlarına (1788 kişi) yönlendirilmiştir. Ancak sadece 610 çalışan tarafından cevaplanmıştır. Çalışmada, önce toplanan anketler üzerinden çalışılan ölçek sorularının güvenilirlik analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm soruların faktör analizi kullanılarak açıklayıcılıkları ortaya konmuştur. Ölçekler arası ilişkiler ise Regresyon analizi ile ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada ilk 17 soru çalışanların kişisel ve demografik bilgilerini ölçmek için sorulmuştur. Diğer ölçekler ise 52 sorudan oluşan 42 boyutlu güvenlik kültürü ve güvenli davranışı ölçmeyi sağlayan sorulardır.

## 2.1. Demografik Soruların Sıklık Analizi

Çalışma kapsamında örnekleme dahil edilen çalışanların demografik özelliklerine ait istatistikleri Tablo 1 ve Tablo 2'deki gibidir. Tesis adları 1. Tesis, 2. Tesis ve 3. Tesis olarak adlandırılacaktır. Tesisler, ilaç üretimi alanları, depolama, laboratuvarlar, araştırma geliştirme üniteleri, teknik birimler ve idari ofislerden oluşmaktadır. Ayrıca çalışmaya tüm görev grubundan ve tüm kademelerden çalışanların katılımı öngörülmüş ve sağlanmıştır. Yine katılımcıların çoğunun sektördeki çalışma süresi ile şu andaki işyerinde çalışma süresinin yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda katılımcıların, az bir kısmı taşeron olarak çalışmakta ve çoğunluğu asıl işveren çalışanlarından oluşmaktadır. Çalışmaya katılanların çoğunluğunu mavi yakalı tabir ettiğimiz üretim sahasındaki çalışanlar oluşturmaktadır.

Tablo 1  
Demografik değişkenlere yönelik istatistikler-1

Özellikler		N	%	Kümülatif %
Cinsiyet	Kadın	431	70.656	70.656
	Erkek	179	29.344	100
Medeni Hal	Bekar	229	37.541	37.541
	Evli	381	62.459	100
Yaş	18-20	4	0.656	0.656
	21-25	83	13.607	14.262
	26-30	151	24.754	39.016
	31-35	119	19.508	58.525
	36-40	100	16.393	74.918
	41-48	119	19.016	93.934
	49-55	28	4.590	98.525
	56 ve üstü	9	1.475	100
Eğitim Durumu	Lisans	158	25.902	25.902
	Lisans Üstü	42	6.885	32.787
	Lise	235	38.525	71.311
	Ortaokul (İlköğretim)	43	7.049	78.361
	Ön Lisans	91	14.918	93.279
	İlkokul	41	6.721	100

Tablo 1'e göre çalışanların % 70.6'sı erkek, %29.3'ü kadındır. Çalışanların yaş aralıklarına bakıldığında en büyük payı % 24.7 ile 26-30 yaş aralığının oluşturduğu görülmüştür. Çalışanların % 62.4'ü evli iken, % 37.5'i

bekardır. Çalışanların % 25.9'u lisans mezunu, %6.8'i lisansüstü mezunu, %38.5'i lise mezunu, %7'si ortaokul (ilköğretim) mezunu, %14.9'u ön lisans mezunu ve %6.7'si ise ilkokul mezunudur.

Tablo 2  
Demografik değişkenlere yönelik istatistikler-2

Özellikler		N	%	Kümülatif %
Bu sektördeki çalışma hayatınızda hiç iş kazasına uğramanın eşliğinden döndünüz mü?	Evet	156	25.574	25.574
	Hayır	454	74.426	100
Bu sektördeki çalışma hayatınızda iş kazası geçirdiniz mi?	Evet	121	19.836	19.836
	Hayır	489	80.164	100
Bu işyerinde iş kazası geçirdiniz mi?	Evet	108	17.705	17.705
	Hayır	502	82.295	100
Bu işyerinde veya daha önceki çalışma ortamlarınızda iş kazasına şahit oldunuz mu?	Evet	331	54.262	54.262
	Hayır	279	45.738	100
İş kazasına en fazla neyin sebep olduğunu düşünüyorsunuz?	İş güvenliği olmayan (emniyetsiz) çalışma ortamı	237	38.852	38.852
	İşçinin güvenli (emniyetli) olmayan davranışı	373	61.148	100

Tablo 2'ye göre; katılımcıların, % 25.57'si bu sektörde iş kazasına uğramanın eşliğinden döndüğünü ifade ederken, % 74.4'ü böyle bir durumu daha öncesinde yaşamadığını ifade etmiştir. Katılımcıların, % 19.8'i bu sektörde iş kazası geçirdiğini, ancak % 80.1'i iş kazasına maruz kalmadığını belirtmiştir. Katılımcıların %54.2'sinin çalışma hayatında iş kazasına şahit olduğunu, %45.7'sinin ise iş kazalarına şahit olmadığı görülmüştür. Çalışanların % 61.14'üne göre; iş kazaları işçinin güvenli (emniyetli) olmayan davranışı sebebiyle gerçekleşirken, % 38.8'ine göre ise iş kazaları işyerinin güvenli olmayan (emniyetsiz) çalışma ortamı yüzünden gerçekleşmektedir.

## 2.2. Ölçek Sorularının Değerlendirilmesi

Araştırmada kullanılan güvenlik kültürü ve güvenli davranışı oluşturan tüm boyutlar ayrı ayrı güvenilirlik analizine tabi tutulmuş, sonuçlar değerlendirilmiş ve güvenilirliği düşüren sorular veya soru grupları mevcut ise ölçek içerisinden çıkarılarak araştırmanın güvenilirliği artırılmıştır. Tablo 3'e göre Cronbach alpha değeri oldukça düşük çıkan tek bir ölçek mevcuttur. Güvenlik Kuralları oldukça düşük Cronbach alpha değerine sahiptir (0.35). Bu ölçeğin bir faktör grubu oluşturması mümkün değildir. Bu açıdan açıklayıcı faktör analizine girmeden analiz dışı bırakılmıştır.

Tablo 3  
Ölçek güvenilirliği alfa katsayısı ölçümleri

Özellikler	Madde (Soru) Sayısı	Sayı (N)	Cronbach Alpha ( $\alpha$ )
Güvenlik Farkındalığı (GF)	5	610	0.86
Yönetimin Güvenliğe Bağlılığı (YGB)	4	610	0.88
Yönetimin Güvenlik Önceliği (YGÖ)	3	610	0.91
Güvenlik İletişimi (Gİ)	3	610	0.87
Güvenlik Kuralları (GKU)	3	610	0.35
Destekleyici Ortam (DO)	4	610	0.71
Kişisel Öncelikler ve Güvenlik İhtiyacı (KÖ ve Gİ)	3	610	0.86
Tehlikenin Kişisel Değerlendirilmesi (TKD)	3	610	0.62
Çalışma Ortamı (ÇO)	5	610	0.81
Güvenlik Eğitimi (GE)	3	610	0.65
Kadercilik (K)	5	610	0.82
Raporlama Kültürü (RK)	3	610	0.85
Güvenlik Katılımı (GK)	3	610	0.65
Güvenlik Uyumu (GU)	4	610	0.93

### 2.3. Açıklayıcı Faktör Analizi

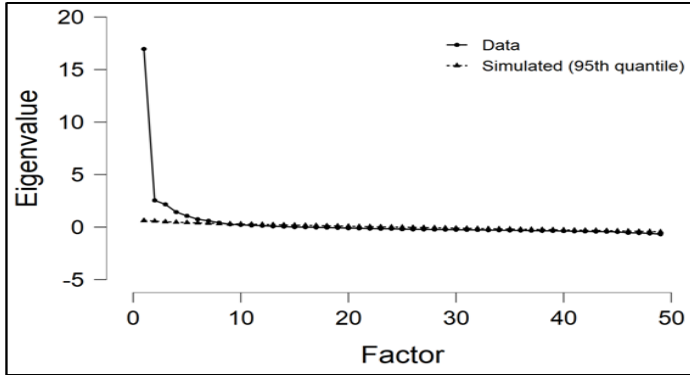
Açıklayıcı faktör analizi ölçeklerin geçerlilik ve güvenilirlik seviyelerinin tespiti amacıyla kullanılır. Açıklayıcı faktör analizinin gerçekleştirilebilmesi ve varsayımların sağlanması için, Kaiser Meyer Örneklem (KMO) yeterliliği ölçütü ve sonra Barlett's testi uygulanmıştır. KMO değerinin 0,90 üzerinde bulunması mükemmel örneklem büyüklüğünü göstermektedir. Barlett Testi, %95 güven aralığında elde edilen verilerin arasında ilişkiselliğin olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, verilerin faktör analizine uygun olduğunu göstermiştir.

Tablo 4

Kaiser-meyer-olkin örneklem yeterliliği ve barlett testi

<b>KMO (Kaiser Meyer Olkin)</b>		<b>0,95</b>
<b>Barlett Testi (Barlett's Test)</b>	X <sup>2</sup>	20186,657
	Df	1176,000
	P-value	< .001

Tablo 4'e göre tüm ölçeğin KMO değeri 0.95 çıkmıştır. Tüm ölçeğin KMO değerleri tek tek ölçek soruları için hesaplanmıştır. Her bir soru ölçekten çıkarıldığında elde edilen KMO değerlerinin güven verici olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 3. Faktör sayısı belirleme çizelgesi

Veri setimizin yaklaşık kaç faktörden oluştuğunu bulabilmek için "Scree Plot" çizilmiştir. Şekil 3'e göre öz-değeri 1'e yakın olan 4 ile 6 arası faktör sayısı olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple 5 faktör dikkate alınmıştır. Bu 5 faktörün toplam açıklayıcılık oranı ise %51.8'dir.

Tablo 5

Faktör açıklayıcılığı

Faktörler	Yük Değeri	Açıklayıcılık Yüzdesi	Kümülatif Yüzde
Faktör 1	7.335	0.150	0.150
Faktör 2	6.264	0.128	0.278
Faktör 3	5.449	0.111	0.389
Faktör 4	3.786	0.077	0.466
Faktör 5	2.537	0.052	0.518

Tablo 5'e göre ilgili 5 faktörden açıklayıcılık yüzdesi %5'in üzerinde olan değerler dikkate alınmıştır. Bu 5 faktör birbiriyle en ilişkili olan faktörlerdir.



Tablo 6  
Faktör yükleri tablosu

Özellikler	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5
GF1				0.846	
GF2				0.857	
GF3				0.507	
GF4				0.621	
GF5				0.598	
YGB1	0.681				
YGB2	0.755				
YGB3	0.849				
YGB4	0.787				
YGÖ1	0.805				
YGÖ2	0.830				
YGÖ3	0.783				
Gİ1	0.688				
Gİ2	0.718				
Gİ3	0.586				
DO1					
DO2					
DO3		0.475			
DO4		0.423			
KÖveGİ1					
KÖveGİ2					
KÖveGİ3					
KÖveGİ4					
TKD1		0.616			
TKD2		0.450			
TKD3		0.444			
ÇO1		0.639			
ÇO2		0.682			
ÇO3		0.633			
ÇO4		0.600			
ÇO5		0.673			
GE1		0.785			
GE2		0.465			
GE3		0.467			
K1					0.715
K2					0.758
K3					0.765
K4					0.686
K5					0.523
RK1					
RK2					
RK3					
GK1					
GK2					
GK3		0.405			
GU1			0.966		
GU2			0.957		
GU3			0.992		
GU4			0.832		

Tablo 6'ya göre Faktör 1'i; Yönetimin Güvenlik Bağlılığı faktörü, Yönetimin Güvenlik Önceliği faktörü ve Güvenlik İletişimi faktörü sorularından oluşturmaktadır. Genel olarak Faktör 1'in Yönetimin Sürdürülebilir Güvenlik Desteği olarak değerlendirilmesi uygun bulunmuştur. Faktör 2'ye ise destekleyici ortamı, tehlikenin kişisel değerlendirilmesi, çalışma ortamı, güvenlik eğitimi soruları ve 1 soru ile güvenlik katılımı da dahil

olmuştur. Faktör yükü olarak en yüksek olan boyut ise çalışma ortamı boyutudur. Sonuç olarak Faktör 2; Çalışma Alanı-İş Çevresi olarak değerlendirilmesi uygun görülmüştür. Faktör 3'ü; Güvenlik uyumu faktörü oluşturmuştur. Faktör 4, Güvenlik farkındalığını oluşturmuştur. Faktör 5'i ise Kadercilik faktörü oluşturmuştur. Sonuç olarak ölçek 5 boyuttan oluşmuştur.

Tablo 7  
Temel faktörler

Faktör	Faktör İçeriği
Faktör 1	Yönetimin Güvenlik Bağlılığı; Yönetimin Güvenlik Önceliği ve Güvenlik İletişimi (Yönetimin Sürdürülebilir Güvenlik Desteği)
Faktör 2	Destekleyici Ortamı, Tehlikenin Kişisel Değerlendirilmesi, Çalışma Ortamı, Güvenlik Eğitimi (Çalışma Alanı-İş Çevresi)
Faktör 3	Güvenlik Uyumu
Faktör 4	Güvenlik Farkındalığı
Faktör 5	Kadercilik

Dolayısıyla genel olarak Tablo 7' ye göre, Faktör 1; Yönetimin Güvenlik Bağlılığı; Yönetimin Güvenlik Önceliği ve Güvenlik İletişimi sorularından oluşmuştur. Ancak bundan sonraki tanımlamalarda Faktör 1; Yönetimin Sürdürülebilir Güvenlik Desteği olarak geçecektir. Faktör 2; Destekleyici Ortam, Tehlikenin Kişisel Değerlendirilmesi, Çalışma Ortamı, Güvenlik Eğitimi sorularından oluşmuştur. Ancak bundan sonraki tanımlamalarda Faktör 2; Çalışma Alanı-İş Çevresi olarak geçecektir. Faktör 3; Güvenlik Uyumu boyutundaki sorulardan oluşmuştur. Faktör 4; Güvenlik Farkındalığı boyutundaki sorulardan ve son olarak Faktör 5; Kadercilik boyutundaki sorulardan oluşmuştur.

#### 2.4. Korelasyon Analizi

Korelasyon analizi; değişkenler arasındaki ilişki, bu ilişkinin yönü ve şiddeti ile ilgili bilgiler sağlayan istatistiksel bir yöntemdir (Ersöz ve Ersöz, 2022). Çalışma ile elde edilen anlamlı faktörlerin aralarında nasıl ilişkiler olduğunun anlaşılması adına ilk olarak korelasyon tablosu oluşturulup faktörler arası anlamlı korelasyon değerleri incelenecektir. Bu analiz, her bir faktör grubu arasındaki ilişkilerin gücünün ve anlamlılığının tespiti için gereklidir.

Tablo 8  
Faktörler arası korelasyon tablosu

Faktör		Faktör 5	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 1	Faktör 2
Faktör 5	Pearson Correlation	1	0.025	-0.044	0.01	0.043
	Sig. (2-tailed)		0.538	0.277	0.803	0.292
Faktör 3	Pearson Correlation	0.025	1	.530**	.507**	.553**
	Sig. (2-tailed)	0.538		0	0	0
Faktör 4	Pearson Correlation	-0.044	.530**	1	.553**	.531**
	Sig. (2-tailed)	0.277	0		0	0
Faktör 1	Pearson Correlation	0.01	.507**	.553**	1	.712**
	Sig. (2-tailed)	0.803	0	0		0
Faktör 2	Pearson Correlation	0.043	.553**	.531**	.712**	1
	Sig. (2-tailed)	0.292	0	0	0	

\*\* %5 hata seviyesini tanımlar. \*\*p<0.01

Tablo 8' de görüldüğü üzere 5 faktör arası ilişki ölçümlenmiş ve anlamlılıkları %5 hata seviyesi üzerinden ölçülmüştür. Bu tabloya göre Faktör 5 kadercilik algısının diğer dört faktörle %5 anlamlılık seviyesinde bir

ilişkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum bize kadercilik algısını açıklayan faktörün regresyon analizi için kullanılamayacağını göstermektedir. Diğer tüm faktörlerin belirli bir düzeyde anlamlı ilişkileri olduğu için regresyon analizinde kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, güvenlik kültürü boyutlarından yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği, çalışma alanı-iş çevresi ve güvenlik farkındalığı (Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4) faktörlerinin güvenli davranış boyutunu ifade eden güvenlik uyumu faktörü (Faktör 3) üzerine etkilerini belirlemektir.

## 2.5. Doğrusal Regresyon Analizi

Regresyon analizi, bağımlı değişken (tahmin edilen) ile bağımsız değişken ya da değişkenler arasındaki ilişkiyi tahmin etmek için kullanılan istatistiksel bir araçtır. Farklı türleri mevcuttur. Tek bağımsız değişken ile matematiksel olarak gösterilirse;  $y = a + \beta x + e$  şeklinde tanımlanmaktadır. Bu denklemde bağımlı değişken y ile bağımsız değişken x ile ifade edilerek, iki değişkenin arasındaki ilişkinin doğrusal kurgusudur ve amaç bağımsız değişken üzerinden bağımlı değişkenin tahmin edilmesidir. Bu analizin gerçekleştirilebilmesi için belirli ve önemli varsayımların sağlanması gerekmektedir. Bu test sonucunun güvenilirliği için gerekli dört temel varsayım mevcuttur. Bunlar, doğrusallık; eş varyanslılık; bağımsızlık ve normal dağılım olarak tanımlanmıştır (Field vd., 2012).

Çalışmada, güvenlik kültürü boyutlarından olan Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4 bağımsız değişkenleri oluşturmaktadır. Güvenli davranış boyutu olan Faktör 3 ise çalışmanın bağımlı değişkenini oluşturmaktadır. Yani çalışmada üç bağımsız ve bir bağımlı değişken bulunmaktadır. Bu yüzden formülümüz matematiksel olarak;  $y = a + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + e$  şeklinde tanımlanmaktadır. Güvenlik kültürü boyutlarının, güvenli davranış boyutu üzerinde etkisinin olup olmadığı varsa ise ne kadar anlamlı olduğunun tespiti çoklu doğrusal regresyon analizi ile test edilmiştir. Faktör 3 ise güvenli davranış boyutunu tanımlar.

Tablo 9  
Regresyon model özeti

Model	R	R <sup>2</sup>	Ayarlanmış R <sup>2</sup>	Tahminin Standart Hatası
1	0.625	0.390	0.387	0.523

a.Tahminleyen: Faktör 1, Faktör 2, Faktör 4  
b.Bağımlı Değişken: Faktör 3

Bağımlı değişkendeki toplam değişimin yüzde kaçının bağımsız değişken ya da değişkenler tarafından açıklandığını tespit etmek için R<sup>2</sup> değerinden yararlanır. Bu katsayı 0 ile 1 arasında değer alır. Değer 0'a yaklaşırsa, modelin veriye uyum göstermediği veya bağımsız değişken ya da değişkenlerin, bağımlı değişkendeki değişmeyi açıklayamadığı durumu 1'e yaklaşırsa, bağımlı değişkendeki değişimin, bağımlı değişkenler tarafından açıklayabileceğine işaret etmektedir (Devore, 2011). Tablo 9'a göre R<sup>2</sup> değeri 0.390 olarak hesaplanmıştır. Bağımlı değişken ise Faktör 3 yani güvenli davranışa işaret eden güvenlik uyumudur. Bağımsız değişkenler Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4 güvenlik kültürü öğeleri Faktör 3 güvenlik uyumu faktöründen %39 oranında etkilenmektedir.

Tablo 10  
Anova

Model	Kareler Toplamı	Serbestlik D.	Ortalama Kareler	F	p
Regresyon	106.20	3.00	35.40	129.35	0.00
Hatalar	165.85	606.00	0.27		
Toplam	272.05	609.00			

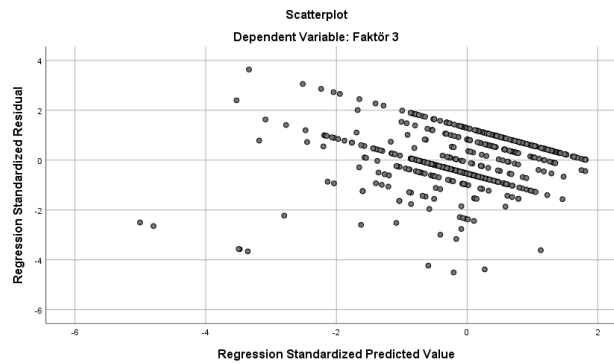
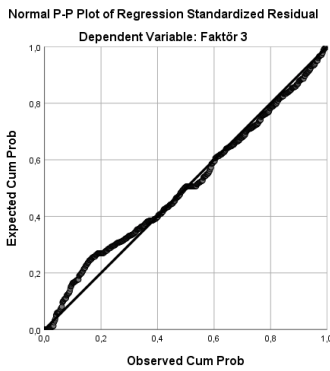
Regresyon modelinin anlamlılığını sınamak için F (ANOVA) testinden yararlanır F test değerinin 129.35 ve bu değere ait sig. (anlamlılık) sütunundaki değer 0.001'den düşük (p=.000) olduğu yani modelin anlamlı olduğu görülmektedir (Tablo 10).

Tablo 11  
Regresyon katsayılar matrisi

Model	Standartlaştırılmamış Katsayı (Unstandardized Coefficients)		Standart Katsayı (Standardized Coefficients)	T	Anlamlılık (Sig.)	Korelasyon İstatistikleri (Collinearity Statistics)		
	Bağımsız Değişkenler (Constant)	B	Standart Hata (Std. Error)			Beta	Tolerans	Varyans Enflasyon Faktörü (VIF)
Faktör 2		0.351	0.053	0.306	6.583	0.000	0.465	2.149
Faktör 1		0.112	0.043	0.124	2.619	0.009	0.450	2.222
Faktör 4		0.336	0.044	0.299	7.629	0.000	0.656	1.525

a.Bağımlı Değişken: Faktör 3

Regresyon denkleminin kurulduğu katsayı tablosu (Tablo 11) ise faktörlerin standart katsayı değerlerini hem de anlamlılıklarını belirler. Bağımlı değişken Faktör 3 güvenlik uyumudur. Çıkan sonuçlara göre güvenlik kültürü faktörlerinin (Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4) güvenlik uyumu faktörü üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkisi vardır ( $p < 0.001$ ). Güvenlik farkındalığı faktörü (Faktör 4; beta katsayısı= 0.299) çalışma alanı-ış çevresi faktörünü (Faktör 2; beta katsayısı= 0.306) daha çok etkilemektedir. Yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği faktörü ise (Faktör 1; beta katsayısı= 0.124) çalışma alanı-ış çevresi faktöründen (Faktör 2; beta katsayısı= 0.306) daha çok etkilemektedir.



Şekil 4 Regresyon varsayımları görselleri

Regresyon varsayımlarından hataların normal dağılımının Q-Q plot testi ile doğrusal ilerlediği Şekil 4'de görülmektedir ve normal dağılım sağlanmaktadır. Ayrıca varyansların homojenliği testi ile de belli bir ölçüde hataların normal dağılımı sağlanmaktadır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmanın korelasyon sonuçlarının yer aldığı Tablo 8'e göre Faktör 5 kadercilik algısının diğer dört faktörle %5 anlamlılık seviyesinde bir ilişkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum bize kadercilik algısını açıklayan faktörün regresyon analizi için kullanılmayacağını göstermektedir. Literatür çalışmalarına baktığımızda, güvenlik kültürü algısında negatif veya pozitif yönlü olsun kadercilik boyutunun yeri vardır (Aytaç ve Özok, 2015; Hoşten ve Dalbay, 2021; Nam, 2019; Ruiu, 2012).

Albayrak ve Tuna, (2021)'nin araştırmasının sonucuna göre güvenlik farkındalığının güvenlik uyumu üzerine önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Güvenlik farkındalığının güvenlik uyumu üzerinde ve yöneticilerin güvenli davranışlarının ise güvenlik katılımı üzerinde önemli bir pozitif etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Ancak ilgili çalışmada güvenlik kültürü boyutlarından olan kadercilik ögesinin ise güvenli davranışlar üzerinde negatif yönlü anlamlı bir ilişki saptanmıştır (Albayrak ve Tuna, 2021).

Tablo 8'e göre güvenlik kültürü boyutlarından yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği, çalışma alanı-ış çevresi ve güvenlik farkındalığı (Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4) faktörleriyle, güvenli davranış boyutunu anlatan güvenlik uyumu (Faktör 3) faktörünün arasında anlamlı ilişkiler olduğu belirlenmiştir. Tablo 9'a göre R2 değeri 0.390 değeri bağımsız değişken güvenlik kültürü öğelerinden Faktör 1'in ve Faktör 2'nin ve Faktör 4'ün güvenli davranışa işaret eden güvenlik uyumunun (Faktör 3) yaklaşık 0.390'nını açıklamaktadır. Yani,

güvenlik kültürü faktörlerinin (yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği, çalışma alanı-iş çevresi ve güvenlik farkındalığı), güvenli davranışa (güvenlik uyumu) olan etkisinin istatistiksel olarak %39 değerinde olduğu ortaya çıkmıştır. Özkan ve Arpat, (2015)'e göre güvenlik kültürü algısı ile güvenlik davranışları arasında ise pozitif yönde ve orta düzeyde bir ilişki bulunmaktadır (Özkan ve Arpat, 2015). Literatürdeki benzer çalışmalara göre; güvenlik farkındalığının, güvenlik uyumu faktörü üzerinde önemli etkisi olduğu ortaya konulmuştur (Dursun ve Keser, 2014; Dursun, 2013; Yıldız ve Yılmaz, 2017). Yapılan bir diğer çalışmayı baz aldığımızda iş kazalarının azaltılmasında güvenlik uyumu ve katılımı yani güvenli davranışlar önem kazanmaktadır (Neal ve Griffin, 2002). Özkan ve Arpat, (2015)'e göre güvenlik kültürü algısı ile yönetimin güvenlik bağlılığı arasında ise pozitif yönde ve mükemmel düzeyde bir ilişki bulunmaktadır. Yine aynı araştırmaya göre güvenlik kültürü algısı ile güvenlik farkındalığı arasında ise pozitif yönde ve orta düzeyde bir ilişki bulunmaktadır. Güvenlik farkındalığı ve güvenlik kuralları, güvenlik davranışları ile en yüksek korelasyona sahip boyutlardır (Özkan ve Arpat, 2015).

Diğer araştırmadaki bulgulara göre güvenlik uyumu ve güvenli farkındalığı faktörlerinin yeterliliği güvenlik kültürünü ve güvenlik iklimini pozitif yönde etkilediği ortaya konmuştur (Arzahan vd., 2022).

Tablo 10'a göre ANOVA F test değerinin 129.35 ve bu değere ait sig. (anlamlılık) sütunundaki değer 0.001'den düşük ( $p=0.000$ ) olduğu yani modelin anlamlı olduğu görülmektedir.

Tablo 11'e göre güvenlik kültürü boyutlarından Faktör 1, Faktör 2 ve Faktör 4 her üçü de güvenli davranışın boyutunun bir göstergesi olan güvenlik uyumu üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkisi olduğu ( $p < 0.001$ ) görülmektedir. Sonuç olarak, çalışma alanı-iş çevresi (Faktör 2; beta katsayısı =0.306) olarak değerlendirilen faktörün, güvenlik farkındalığı faktöründen (Faktör 4; beta katsayısı =0.299) daha çok etkilendiği görülmektedir. Faktör 1 (yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği; beta katsayısı =0.124) ile Faktör 4 karşılaştırıldığında güvenlik farkındalığı faktörünün çalışma alanı-iş çevresi üzerinde ayrıca daha açıklayıcı olduğu görülmüştür. Aynı şekilde Can ve Hüseyinli, (2017)'ye göre regresyon analiz çalışması Antalya Bölgesi'ndeki konaklama işletmelerinin sahip olduğu güvenlik kültürünün, çalışanların güvenli davranışlarını ne derece etkilediğine yönelik regresyon analizi de literatür olarak karşılaştırılma için kullanılmıştır. Sonuçlarından biri güvenlik kültürü ölçeği boyutlarından biri olan çalışma alanı ile; güvenli davranış ölçeği boyutlarından biri olan güvenlik uyumu üzerinde anlamlı bir ilişki bulunmakta olduğu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte aynı çalışmada güvenlik yönetimin güvenlik ile ilgili tutum ve davranışları arttıkça, çalışanların işyerindeki güvenlik davranış prosedürlerine uyumu ve güvenli davranış prosedürlerine katılımı artmaktadır (Can ve Hüseyinli, 2017). Yönetim desteği ve işyeri ortamı gibi faktörler güvenlik kültür boyutlarını, güvenlik uyumu faktörünün ise güvenli davranış boyutunu oluşturmaktadır (Damayanti vd., 2022). Yiyecek ve içecek endüstrisinde yapılan bir çalışmada ise yönetimin güvenlik konusunda taahhüt eksikliğinin ise pozitif güvenlik kültürünü etkilediği ortaya konmuştur. (Otitolaiye vd., 2019). Yine bir başka çalışmaya göre güvenlik kültürü güvenlik liderliğinden etkilendiği saptanmıştır (Draghici vd., 2022).

Sonuç olarak; güvenlik farkındalığını, yönetimin sürdürülebilir desteği ve çalışma alanı-iş çevresi etkinliğinin artması dolayısıyla da güvenlik kültürü ve güvenli davranışların artmasını sağlayacak bazı iş sağlığı ve güvenliği aktiviteleri düzenlenmesi sağlanabilir. Bu sonuçlara istinaden ve birçok araştırmacının da ortaya koyduğu istatistiksel sonuçlara göre güvenlik kültürünün ve güvenli davranışın destekleneceği bir sistem kurmanın (ödüllendirme vb.) önemli olacağı görüşü hakimdir (Sorensen, 2022). Bir diğer çalışmada ise güvenli davranışları etkileyebilmek için motivasyon artırıcı çalışmaların yapılması gerekliliği ortaya konmuştur (Sakallı vd., 2022). Bunu sağlayabilmek için ilk olarak çalışanların güvenlik farkındalığını arttıracak çeşitli etkinlikler düzenlenebilir. Mesela, iş sağlığı ve güvenliği etkinlikleri, slogan yarışmaları, seminerler ve nokta bazlı görüşmeler-bilgilendirmeler, iş sağlığı ve güvenliği bülteni ve yine bazı bilgilendirme yayınları (poster, e-mail, görsel ve işitsel medyanın kullanımı) örnek gösterilebilir (Choudhry vd., 2007; Vredenburgh, 2002).

#### 4. Sonuçlar

“Herkes sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakkına sahiptir” Anayasanın 56. Maddesine göre ve İnsan Hakları Evrensel Bildirgesine genel olarak baktığımızda tüm insanların sağlıklı ve güvenli ortamlarda yaşaması önemli bir haktır. Özellikle de toplum için sağlık üreten ilaç sektöründeki çalışanlara sağlıklı ve güvenli bir ortam ile iş kazaları-mesleki hastalıklarının yaşanmadığı bir çalışma ortamı yaratmak önem kazanmaktadır. Kazaların önlemek adına yapılan çalışmanın amacı olan ilaç sektöründe güvenlik kültürü boyutlarının çalışanların güvenli davranış algıları üzerine etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Sonuçlara göre ilgili ilaç firmasında çalışanların güvenli davranışlarının artırılması için güvenlik uyumu boyutunun ve

güvenlik kültürünün üç boyutunun (yönetimin sürdürülebilir güvenlik desteği, çalışma alanı-iş çevresi ve güvenlik farkındalığının) mutlaka desteklenmesi önemlidir. Güvenlik uyumunu arttırmak için çalışanlarda güvenlik çalışma prosedür ve talimatlarına uyumun artırılması ve uyumun alışkanlığa dönüştürülmesi önem kazanacaktır. Bu nedenle sürekli sahada olmak çalışanları desteklemek ve gerektiğinde ödül-ceza sistemi kurularak uygulanması sağlanmalıdır. Yine, davranış odaklı güvenlik yönetim sistemi uygulamalarından faydalanılarak çalışanların güvenlik uyumu artırılması sağlanabilir. Güvenlik kültürünün artırılması adına ise çalışma alanındaki risk analizlerinin çok iyi yapılmış olması ve sürdürülebilirliği sağlamalıdır. Yönetimin desteği için görünür liderlik çalışmaları ön plana alınmalı ve sahada farkındalık arttıracak etkinlikler düzenlenmesi sağlanabilir. Ayrıca güvenlik kültürü öğelerinden biri olan kadercilik faktörü sorularının ise literatürdeki kadercilik boyutunu da içeren farklı ölçek sorularıyla karşılaştırılması sağlanabilir. Dolayısıyla kadercilik faktörünün güvenlik kültürü ve böylece güvenli davranışlara olan etkisinin yeniden değerlendirilmesi uygun olacaktır. İlerleyen süreçlerde ilaç firmalarının birçoğunda aynı çalışmaların gerçekleştirilmesi güvenlik kültürü yaklaşımının ve güvenli davranış algısının net olarak ortaya çıkartılması için önem taşıyacaktır. Böylece iş kazalarının yaşanmadığı güvenli ortamların oluşması sağlanabilecektir.

### Teşekkür

Doç. Dr. Özge EREN'e çalışmanın istatistiksel analizlerini yapması ve makale içindeki genel katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

### Yazar Katkıları

Sibel Kayaoğlu: Tasarım, literatür araştırmaları, istatistiksel analizlerin incelenmesi ve yorumlanması, biçimsel analiz, yazma, görselleştirme.

Necla Dalbay: Veri toplama ve analiz, metodoloji, araştırma, inceleme ve düzenleme, denetleme.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

### Kaynaklar

- Agusdin, A.M., Suryatni, M. and Nurmayanti, S. (2022). The Effect of Knowledge, Perception, Attitude, and Culture on Occupational Safety and Health Behavior. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 09 (2022), 01, ISSN (Online) 2348 – 7968.
- Albayrak, S. ve Tuna, H. (2021). İş Güvenliği Kültürünün Un Sanayi Sektöründe Çalışanların Güvenlik Performansına Etkisi (Konya İli Örneği). *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi Özel Sayı*, 32 (2021), 160-166. Doi: 10.31590/ejosat.1040092.
- Arzahan, I.S.N., Ismail, Z. and Yasin, S.M. (2022). Safety culture, safety climate, and safety performance in healthcare facilities: A systematic review. *International Atomic Energy Agency*, 147 (2022), 105624. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2021.105624>.
- Aytaç, S., Özok, A.F. (2015). Metal Endüstrisinde Çalışan Kadın İşçiler Arasında Algılanan Risk Faktörleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 3(3), *ÖS:Ergonomi*, 141-148. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/jesd/issue/20874/224011>
- Can, M., Hüseyinli, N. (2017). Çalışma Hayatında İş Sağlığı ve Güvenliği Kültürü ve Otel Çalışanlarının Güvenli Davranışlarının İncelenmesi. *Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 1397-1420. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ataunisobil/issue/34383/380936>
- Chen, D., Tian, H. (2012). Behavior Based Safety for Accidents Prevention and Positive Study in China Construction Project. *Procedia Engineering*, 43 (2012), 528–534. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.092>
- Choudhry, R.M., Fang, D. ve Mohamed, S. (2007). The nature of safety culture: A survey of the state-of-the-art, *Safety Science*, 45 (2007), 993–1012. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2006.09.003>
- Cooper, D. (2010). Safety leadership: application in construction site. *Supplemento A, Psicologia*. 32, 18-23. Erişim adresi: [https://www.researchgate.net/publication/44644851\\_Safety\\_leadership\\_Application\\_in\\_construction\\_site](https://www.researchgate.net/publication/44644851_Safety_leadership_Application_in_construction_site)
- Cooper, D., Farmery, K., Johnson, M., Harper, C., Clarke, F.L., Holton, P., Wilson, S., Rayson, P., Bence, H. (2005). Changing personnel behavior to promote quality care practices in an intensive care unit. *Thera-*

- peutics and Clinical Risk Management. 2005: 1 (4), 321– 332. Erişim adresi: [https://www.researchgate.net/publication/5490964\\_Changing\\_personnel\\_behavior\\_to\\_promote\\_quality\\_care\\_practices\\_in\\_an\\_intensive\\_care\\_unit](https://www.researchgate.net/publication/5490964_Changing_personnel_behavior_to_promote_quality_care_practices_in_an_intensive_care_unit)
- Cox, S. J. ve Cheyne, A.J.T. (2000). Assessing Safety Culture in Offshore Environments. *Safety Science*. 34, 111-129. [https://doi.org/10.1016/S0925-7535\(00\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0925-7535(00)00009-6)
- Damayanti, F., Djakfar, L. Wisnumurti and Nugroho, A.M. (2022). Safety Behavior Of Individual Construction Workers: The Role Of Big Five Personality, Personal Values And Safety Culture. *Journal Of Southwest Jiaotong University*, 57 (2022), ISSN: 0258-2724. Doi: 0.35741/issn.0258-2724.57.1.52575-583.
- Demirbilek, T. (2005). *İş Güvenliği Kültürü*. İzmir: Legal Yayıncılık. Erişim adresi: <https://www.kitapyurdu.com/kitap/is-guvenligi-kulturu/76668.html>
- Demirbilek, T. ve Özgür, A. Ö. (2015). İş Güvenliğinde Takım Yönetimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, Ergonomi Sayısı*, 3(3), 275-284. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/pub/jesd/issue/20874/224038>
- Devore, Jay L. (2011). *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences* (8th ed.). Boston, MA: Cengage Learning pp. 508-510. ISBN 978-0-538-73352-6.
- Draghici, A., Dursun, S., Başol, O., Botca, M.E. ve Gaureanu, A. (2022). Dönüşümcü Güvenlik Liderliği ve Güvenli Davranış Arasındaki İlişkide Güvenlik İkliminin Aracı Rolü - Türkiye ve Romanya'daki İki Şirket Örneği. *İnsan ve Örgütsel Sürdürülebilirlik için İş Tasarımı Özel Sayısı*, 14 (14), 8464. Doi: <https://doi.org/10.3390/su14148464>.
- Dursun, S. (2013). İş Güvenliği Kültürünün Çalışanların Güvenli Davranışları Üzerine Etkisi. *Sosyal Güvenlik Dergisi*. Cilt 3, Sayı 2, 61-75. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/282932>
- Dursun, S., Keser, A. (2014). İş Güvenliği Farkındalığı ve İş Güvenliği Davranışları Arasındaki İlişkilerin Araştırılması: Uygulamalı Bir Araştırma. *Çalışma İlişkileri Dergisi*. Cilt 5, Sayı 2, 1-9. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/308057>
- Ersöz, F., Ersöz, T. (2022). *İstatistik*. Seçkin Yayıncılık. Erişim adresi: <https://store.seckin.com.tr/kitap/156982188>
- Field, A., Miles, J., Field, Z. (2012). *Discovering Statistics Using R*. SAGE Publications Ltd. Erişim adresi: <https://uk.sagepub.com/en-gb/eur/discovering-statistics-using-r/book236067>
- Fung, I.W.H., Tam, C.M., Tung, C.F.K., Man, A.S.K. (2005), Safety Cultural Divergences Among Management, Supervisory and Worker Groups in Hong Kong Construction Industry. *International Journal of Project Management*. 23, 504-512. <https://doi.org/10.1016/j.ijproman.2005.03.009>
- Geller, E.S., Williams, J.H., (2001). Keys to behavior based safety from safety performance solutions. ABC Consulting. 1-435. Erişim adresi: [https://books.google.com.tr/books?id=a-FK9pfec-8C&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.tr/books?id=a-FK9pfec-8C&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- Griffin, M., ve Neal, A. (2000). Perceptions of Safety at Work: A Framework For Linking Safety Climate to Safety Performance, Knowledge, and Motivation. *Journal of Occupational Health Psychology*. 5 (3), 347-358. <https://doi.org/10.1037/1076-8998.5.3.347>
- Havold, J. I. ve Nasset, E. (2011). Safety Attitudes and Safety Ambivalence Among Officers From the Philippines and Norway. *Safety Science*. 15, 1-15. Erişim adresi: <https://www.researchgate.net/publication/266051028>
- Heinrich, H.W. (1941). *Industrial Accident Prevention, A Scientific Approach*. New York & London : McGraw-Hill Book Company, Inc. Erişim adresi: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19432701767>
- Hoşten, G., Dalbay, N. (2021). İş Sağlığı ve Güvenliğinde Güvenlik İkliminin Belirlenmesinde Kadercilik Algısının Rolü: Kimya Bölümü Öğrencileri Üzerine Bir Uygulama. *Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Open Access*. Cilt 7, Sayı 4, 609-620. <https://doi.org/10.28979/jar-nas.929987>
- International Nuclear Safety Advisory Group (1991). *Safety Culture*. International Atomic Energy Agency, Vienna. 75-INSAG-4, 1-31. Erişim adresi: [https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/pub882\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/pub882_web.pdf)
- <https://www.ilo.org/global/topics/safety-and-health-at-work/lang--en/index.htm> (Erişim Tarihi: 09.01.2022)
- Jasiulewicz-Kaczmarek, M., Szwedzka, K., Szczuka, M. (2015). Behaviour Based Intervention For Occupational Safety – Case Study, Science Direct, 6th International Conference on Applied Human Factors and Ergonomics (AHFE 2015) and the Affiliated Conferences, 3 (2015), 4876-4883, doi: 10.1016/j.promfg.2015.07.615.

- Jebb, S. (2015). *Reducing Workplace Safety Incidents: Bridging The Gap Between Safety Culture Theory And Practice*. Institute of Health and Biomedical. Innovation Faculty of Health Queensland University of Technology. Erişim adresi: [https://eprints.qut.edu.au/81626/1/Sarah\\_Jebb\\_Thesis.pdf](https://eprints.qut.edu.au/81626/1/Sarah_Jebb_Thesis.pdf)
- Kaila, H. L. (2011). Organizational cases on behaviour-based safety (BBS) in India. *The International Journal of Human Resource Management*. 22:10, 2135–2146. <https://doi.org/10.1080/09585192.2011.580180>
- Karadal, H., Merdan, E., Abubakar, M. (2019). Güvenlik İklimi ve Güvenlik Kültürünün İşyeri Yaralanmaları Üzerine Etkisinde Güvenlik Davranışlarının Aracılık Rolü: Döküm Sanayinde Bir Araştırma. *Anemon Muş Alparslan Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*. 7(6), 341-351. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/884508>
- Kennedy, R., Kirwan, B. (1998). Development of a Hazard and Operability-based method for identifying safety management vulnerabilities in high risk systems. *Safety Science*. 30, 249-274. [https://doi.org/10.1016/S0925-7535\(98\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0925-7535(98)00025-3)
- Lee, T. (1998), “Assessment of Safety Culture at a Nuclear Reprocessing Plant”, *Work and Stress*, 12, 217-237. <https://doi.org/10.1080/02678379808256863>
- Lin, S.H., Tang, W.J., Miao, J.Y., Wang, Z.M. ve Wang, P.X. (2008). Safety Climate Measurement At Workplace In China: A Validity and Reliability Assessment”. *Safety Science*. 46, 1037-1046. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2007.05.001>
- Mistry, J. (2018). Performance Measurement in the Pharmaceutical Industry: Dr. Reddy’s Laboratories, Ltd. *Ieee Engineering Management Review*, 46 (1), 52-64. Doi: 10.1109/EMR.2018.2809904
- Muniz, B.F., Peon, J.M.M., Ordas, C.J.V. (2007), Safety Culture: Analysis of the Causal Relationships Between its Key Dimensions. *Journal of Safety Research*. 38, 627-641. <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2007.09.001>
- Nam, D. (2019). *İş Güvenliği Kültürü Ve Güvenli Davranış Arasındaki İlişki: Gemi İnşa Sanayinde Bir Araştırma*. Sakarya Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Çalışma Ekonomisi Ve Endüstri İlişkileri Enstitü Bilim Dalı, Doktora Tezi. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Nişancı, Z.N.; Kaymak Demirören, J., (2020). Davranış Odaklı İş Güvenliği Uygulamalarının İş Güvenliği Kültürüne Etkisi. *Journal of Yasar University, Special Issue on 3rd International EUREFE Congress*. 21-39. <https://doi.org/10.19168/jyasar.653821>. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jyasar/issue/52606/653821>
- Neal, A. ve Griffin, M. A. (2002). Safety Climate and Safety Behaviour. *Avustralian Journal of Management*. 27. Special, 67-75. <https://doi.org/10.1177/031289620202701S08>
- Neal, A., Griffin, M.A. ve Hart, P.M. (2000). The Impact of Organizational Climate on Safety Climate and Individual Behavior. *Safety Science*. 34, 99-109. [https://doi.org/10.1016/S0925-7535\(00\)00008-4](https://doi.org/10.1016/S0925-7535(00)00008-4)
- Nielsen, K. J. (2014). Improving Safety Culture Through The Health And Safety Organization: A Case Study. *Journal of Safety Research*, 48 (2014), 7–17. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2013.10.003>
- Ocaktan, M.E. (2009). *Bir Otomotiv Fabrikasında Güvenlik Kültürünün Değerlendirilmesi*. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Okur, M. (2021). Tekstil Sektöründe Kadın Çalışanların Güvenlik Kültürü Ve İş Sağlığı Ve Güvenliği Konusundaki Algısı: Diyarbakır İli Örneği. Yüksek Lisans Tezi, T.C Hasan Kalyoncu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İş Sağlığı Ve Güvenliği, ss.61.
- Otitolaiye, V.O., Jagun, Z.T., Moveh, S., Adediran, A.O., Aminu, Y.D. and Ali, J.B. (2019). Role of Safety Management System as a Mediator for Safety Culture and Safety Performance in Food and Beverage Manufacturing Industries in Nigeria. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, 6 (11), 11031-11036. ISSN: 2458-9403.
- Özkan, Y., Arpat, B. (2015). Mavi Yakalılarda Güvenlik Kültürü Algısı: Denizli İli Kablo Ve İmalat Endüstrisi Örneği. *Siyaset, Ekonomi ve Yönetim Araştırmaları Dergisi*, 16. Çalışma Ekonomisi ve Endüstri İlişkileri Kongresi Özel Sayısı. 205–240. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/sevad/issue/53384/709815>
- Ruij, G. (2012). Is fatalism a cultural belief? An empirical analysis on the origin of fatalist tendencies. *Munich Personal RePEc Archive, MPRA Paper No. 41705*. Erişim adresi: <https://mpra.ub.unimuenchen.de/41705/>
- Rundmo, T. ve Hale, A. R. (2003). Managers’ Attitudes Towards Safety and Accident Prevention. *Safety Science*. 41, 557–574. [https://doi.org/10.1016/S0925-7535\(01\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0925-7535(01)00091-1)
- Sakallı, A.E., Temur, S., Badem, M.A. ve Karataş, E. (2022). Güvenlik İkliminin Güvenlik Performansına Olan Etkisi: Türkiye’deki Çalışanlar Arasında Bir Çalışma. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi Sayı 33* (2022), 93-106. Doi: 10.31590/ejosat.1023484.



- SGK 2020, 2020 YILLIK BÖLÜM 3-1 İş Kazası ve Meslek Hastalığı İstatistikleri (4a).xlsx, 2020 YILLIK BÖLÜM 3-2 İş Kazası ve Meslek Hastalığı İstatistikleri (4b).xlsx”. Erişim adresi: [http://eski.sgk.gov.tr/wps/portal/sgk/tr/kurumsal/istatistik/sgk\\_istatistik\\_yilliklari](http://eski.sgk.gov.tr/wps/portal/sgk/tr/kurumsal/istatistik/sgk_istatistik_yilliklari) .
- Smith, A. P. ve Wadsworth, E. J. K. (2009). Safety Culture Advice and Performance. *IOSH Research Report*. Cardiff University. Erişim adresi: <https://iosh.com/media/1547/safety-culture-advice-and-performance-full-research-report.pdf>
- Sorensen, J.N. (2002). Safety culture: a survey of the state-of-the-art. *Reliability Engineering and System Safety*. 76 (2002), 189-204. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2006.09.003>
- Terry M. (2003). The Value-Based Safety Process, Improving Your Safety Culture With Behavior-Based Safety. A. John Wiley&Sons, Inc., Publication. Erişim adresi: <https://www.worldcat.org/title/value-based-safety-process-improving-your-safety-culture-with-behavior-based-safety/oclc/52858441>
- Vredenburg, A. G. (2002). Organizational Safety: Which Management Practices Are Most Effective in Reducing Employee Injury Rates?. *Journal of Safety Research*. 33 (2), 259-276. [https://doi.org/10.1016/S0022-4375\(02\)00016-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4375(02)00016-6)
- Yıldız, S. ve Yılmaz, M. (2017). Türk inşaat sektöründe çalışanların güvenlik kültürü düzeyinin ve güvenlik performansı ile ilişkisinin incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 20 (1), 137-149. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/467134>
- Zohar, D. (1980). Safety climate in industrial organizations: theoretical and applied implications. *Journal of Applied Psychology*. 65, 96–102. <https://doi.org/10.1037/0021-9010.65.1.96>



## Göçmen ve Sığınmacıların Transit Bölge Konumundaki Çanakkale’de Çevresel Yaşam Koşullarının Araştırılması

Tuğçe Demiryürek<sup>1</sup>, Sibel Menteşe<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Doğal Afetlerin Risk Yönetimi ABD, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

<sup>2</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 07.07.2022

Kabul: 04.10.2022

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Özellikle 2011 yılında Suriye’de ortaya çıkan iç karışıklıklar Türkiye’ye kitleler halinde göç edilmesine neden olmuştur. Avrupa’ya gitmek isteyen göçmen ve sığınmacılar tarafından Avrupa topraklarına en yakın noktada ve Türkiye’nin en batısında yer alan Çanakkale ili seçilmektedir. Bu çalışmanın amacı; göçmen ve sığınmacıların mevcut çevresel koşullarının temel halk sağlığı açısından Çanakkale’de belirlenmesidir. Çalışmaya gönüllü olarak Nisan - Mayıs 2019 döneminde katılan 253 göçmen ve sığınmacının mevcut konut içi, konut dışı, çevresel ve sağlık durumları dikkate alınmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, katılımcıların % 32,4’ünün evinde küf, rutubet veya su sızıntısı gözlediği; % 8,3’ünün evinin içerisinde tuvalet olmadığı; % 26,5’inin yemek yapılan mekânı aynı zamanda yatak odası olarak kullandığı; % 56,9’unun evinde musluktan temiz/içilebilir suya ulaşamadığı; % 4,3’ünün doktor tarafından tanısı konulmuş rahatsızlığının olduğu; % 28,1’inin sigara içtiği; % 17’sinin sağlık kuruluşlarına hiç gitmediği ve % 11,1’inin mevcut yaşam koşulundan bazı şikayetleri olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında dikkate alınan bazı çevresel koşulların veya sağlık koşullarının katılımcıların cinsiyet ve/veya korunma statüsüne göre değişim gösterdiği de belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ). Bu çalışmada, uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların geçici korunma statüsündekilerden daha iyi şartlarda yaşamını devam ettirdiği saptanmıştır. Göçmen ve sığınmacıların konut içi ve konut dışı koşullarının iyileştirilmesi için sosyal ve ekonomik hayata katılmalarını sağlayacak önlemlerin alınması gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler** – Çanakkale, çevre, göç, sağlık, sığınmacı

## Investigation of Environmental Living Conditions of Migrants and Asylum Seekers in Çanakkale, A Transit Migration Location

<sup>1</sup>Risk Management of Natural Disasters Science Branch, Institute of Graduate Education, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

<sup>2</sup>Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

### Article History

Received: 07.07.2022

Accepted: 04.10.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – Especially following the internal turmoil occurred in Syria in 2011 resulted in mass migration to Turkey. Çanakkale, which is located at the closest point to the European lands, is chosen by the immigrants and asylum seekers who want to go to Europe. The aim of this study is to determine the current environmental conditions of immigrants and asylum seekers in Çanakkale in terms of principal public health. The current indoor, outdoor, environmental and health conditions of 253 immigrants and asylum seekers who voluntarily participated in the study on April-May 2019 were considered. It was found in this study that 32.4% of the participants observed mold/moisture/water leakage in their home; 8.3% of them did not have a toilet in their house; 26.5% of them used the dining room as a bedroom at the same time; 56.9% of them could not reach clean water from the tap; 4.3% of them had a disease diagnosed by a doctor; 28.1% smoked; 17% of them had never been to health institutions and 11.1% of them had complaints about their current living conditions. It was also estimated that some environmental or health conditions considered in the study varied according to gender and/or protection status ( $p < 0.05$ ). It has been determined that the participants in the international protection status have better living conditions than those in the temporary protection status. In order to improve the residential and non-residential conditions of immigrants and asylum seekers, measures should be taken to enable them to participate in social and economic life.

**Keywords** – Çanakkale, environment, immigration, health, refugee

<sup>1</sup> tugcedemiryurek@hotmail.com

<sup>2</sup> sibelmentese@gmail.com

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Göç; ekonomik, toplumsal, siyasi sebeplerle bireylerin veya toplulukların bir ülkeden başka bir ülkeye, bir yerleşim yerinden başka bir yerleşim yerine gitmesi şeklinde ifade edilmektedir (Türk Dil Kurumu, 2022). Adıgüzel (2019), göçü insanların sosyal, ekonomik, siyasi veya doğal nedenlerden dolayı coğrafi olarak yer değiştirmesi olarak tanımlarken; Tosun (2017) ise şahısların ya da bir toplumun hayatlarının bir parçasını veya tamamını geçirmek üzere geçici ya da bütünüyle bir süre için bir iskân yerinden diğerine yerleşmek şartıyla yaptığı coğrafi yer değiştirme hareketi olarak tanımlamaktadır. Günümüz koşullarında göç; insanların daha iyi yaşam koşullarında yaşamak gibi hayat beklentileri nedeniyle veya kendi seçimleri dışında yaşamaya maruz bırakıldıkları kötü yaşam koşulları nedeniyle bireysel ya da kitleler halinde gerçekleştirdikleri yer değiştirme hareketi olarak ifade edilebilir.

Göç hareketini, gerçekleştirme yerine ve tarzına göre sınıflandırmak mümkündür. Göç hareketi gerçekleştirildiği yerlere göre *iç göç (ulusal göç)* ve *dış göç (uluslararası göç)* olarak ikiye ayrılmaktadır. Birey ya da kitleler halinde, bir ülkenin sınırları içerisinde, bir yerleşim yerinden başka bir yerleşim yerine gerçekleştirilen hareket iç göç; bir ülkenin sınırları dışına çıkılarak, hayatlarını devam ettirmek için başka bir ülke sınırları içerisine gerçekleştirilen hareket ise dış göç olarak nitelendirilebilir (Güreşçi 2016).

Göç kaynaklık eden ya da göçün başladığı ülkeye kaynak ülke, göç hareketi sonucu varılmak istenen asıl ülkeye varıncaya kadar kalınan ülkeye *transit ülke* ve göç hareketi sonucu asıl varılmak istenen ülkeye ise hedef ülke denilmektedir (Adıgüzel 2019). Başka bir ifade ile *transit göç* “gidilmesi amaçlanan asıl ülkeye ulaşıncaya kadar bir veya birden fazla ülkede geçici olarak kalınması” anlamına geldiği kabul edilmektedir. Bununla birlikte *transit göçte* diğer önemli nokta ise “geçici süre” olarak ifade edilen zamanın belirli bir süresinin olmamasıdır (Birleşmiş Milletler 2016). Bu bağlamda, göç hareketi üç önemli aşamadan oluşmaktadır: i) kaynak ülkeden ayrılmadan önceki evre, ii) transit evre ve iii) hedef ülkeye varış ve orada kalma evresidir. Bu duruma ek olarak çeşitli nedenlerden dolayı kaynak ülkeye tekrar geri dönüş evresi de söz konusu olabilmektedir (Davies vd. 2009).

Göç hareketini gerçekleştirilme şekline göre *düzenli (yasal) göç* ve *düzensiz (yasal olmayan) göç* olarak da ikiye ayırmak mümkündür. Düzenli göç, bir ülkenin sınırlarına girmek için gerekli izinler alınarak yasal prosedürlere uyularak gerçekleştirilirken; düzensiz göç ise bir ülkenin sınırlarına yasal olmayan yollardan izinsiz şekilde girilmesi durumunda veya gerekli izinler alınmış olsa da verilen izinlerin süresi geçmesine rağmen ülke sınırları içerisinde kaçak olarak yaşamaya devam edilmesi durumudur (Aydın 2016).

Türkiye, tarihinde birçok göçe hem kaynak ülke hem de hedef ülke olmuştur. Özellikle 1958 itibarıyla hem ulusal göçe hem de uluslararası göçe tanıklık etmiştir. Türkiye’de gelişen sanayi ile birlikte köyden kente ve kentten başka bir kente olan iç göçlerin oranı artmıştır. Bu duruma ek olarak, Almanya, Hollanda gibi çeşitli ülkeler ile Türkiye arasında iş gücü anlaşmaları imzalanarak dış göç verilmiştir. Türkiye, 2000’li yıllardan itibaren göçe kaynaklık eden ülke konumundan hedef ülke ve transit ülke konumuna geçmiştir (Adıgüzel 2019). Göçmen ve sığınmacıların Türkiye’yi seçmelerinin çeşitli nedenleri bulunmaktadır. Bu nedenler arasında, Türkiye’nin Güney Kıbrıs, Yunanistan ve İtalya gibi Avrupa Birliği’ne (AB) üye ülkelere yakın olması ve gelişmekte olan bazı ülkeler ile karşılaştırıldığında, Türkiye’nin ekonomik alanda daha iyi olması gösterilebilir (Bayır ve Aksu 2020). Bu bağlamda Türkiye, AB’ye yönelik transit göç hareketlerinde önem arz ettiği için özellikle düzensiz göç ile yoğun bir şekilde mücadele etmektedir (Tepealtı, 2019). Ayrıca, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Kanada ve İtalya gibi ülkeler, sınırlarına gelen ve korunma talebinde bulunan göçmenlerin, sığınmacı veya mültecilerin ülkeye girişlerini ve ülkelerinde kalışlarını zorlaştırıcı önlem alırken; ülkelerinden sınır dışı etmeyi kolaylaştırıcı sert kurallar uygulamaktadır. Buna karşın, Türkiye’nin açık kapı politikası uygulayarak korunma talebinde bulunan göçmen, sığınmacı veya mültecileri ülke sınırları içerisine kabul etmesi de dış göç kapsamında Türkiye’nin tercih edilmesinde önemli etkenler arasındadır (Bayır ve Aksu 2020).

Günümüzde dünyanın farklı ülkelerinde yaşamaya devam eden kaos ortamı, iç çatışmalar ve savaşlar ile diğer ülkelere göre sosyal bakımdan dezavantajlı olma gibi çeşitli faktörler birçok insanı kitleler halinde göç etmeye zorlamaktadır. Bununla birlikte göç olgusu, Afganistan tarihinde de devamlılık kazanmış ender olgulardan biridir (Doğan 2019). Afganistan’da iç karışıklık ile siyasi ve ekonomik istikrarsızlık hâlâ devam etmektedir.

Bu bakımdan Afganistan, göçe kaynaklık eden ülkeler arasında yer almaktadır. Bazı Orta Doğu ülkelerinde yaşanan kaos ortamı, iç karışıklıklar ve siyasi istikrarsızlık sonucunda özellikle Suriye’de dünya tarihinin şahit olduğu en büyük insani krizlerden biri Nisan 2011 tarihinden itibaren vuku bulmaktadır. Suriye’de meydana gelen bu kaos ortamından başta Türkiye olmak üzere, Ürdün, Lübnan ve Irak gibi komşu ülkeler önemli ölçüde etkilenmiştir (Erdoğan 2017). Yaşanan iç savaş ve kaos ortamı, milyonlarca kişinin evlerini, memleketleri bırakarak başta sınıra komşu ülkeler olmak üzere çeşitli ülkelere göç etmesine neden olmuştur. Türkiye, Suriye’de meydana gelen iç savaş nedeni ile sınırlarına gelen sığınmacılara Nisan 2011’den bu yana “açık kapı” politikası uygulayarak, dünyada en çok göçmen, sığınmacı veya mültecinin bulunduğu ülkeler sıralamasında birinci sıraya yükselmiştir (Doğan 2019).

Çalışma kapsamında incelenen Çanakkale ili, transit ve hedef bölge kategorilerinde yoğun şekilde ve genellikle düzensiz göç almaktadır (Taşkın ve Kahraman 2020). Türkiye’yi, transit ülke olarak kullanmak isteyen göçmen, sığınmacı veya mülteciler AB’ye üye ülkelere gitmek için kara yollarına göre kontrol altında tutulması daha zor olan ve maddi açıdan daha ucuz olduğu düşünülen deniz yolunu tercih ederek Ege Denizi ve Akdeniz’i sıklıkla tercih etmektedir (Aydın 2016). Çanakkale ili, konumu itibarıyla Türkiye’nin en batısındadır, Avrupa topraklarına yakındır ve Ege Denizi’ne de kıyısı bulunmaktadır. Göçmen veya sığınmacıların bu gibi nedenler ile seçmiş olduğu Çanakkale iline (Taşkın ve Kahraman 2020) ait güncel veriler incelendiğinde, toplam 5.088 Suriyeli sığınmacının geçici koruma statüsüne alındığı bilinirken (Göç İdaresi Başkanlığı 2022a); Uluslararası Koruma statüsü almak için başvurmuş veya Uluslararası koruma statüsü kazanmış göçmenlerin sayısı ile ilgili net bir veri mevcut değildir.

Bu çalışmanın amacı; göçmen ve sığınmacıların mevcut çevresel koşullarının temel halk sağlığı açısından Çanakkale’de belirlenmesidir. Çalışmaya gönüllü olarak katılan 253 göçmen ve sığınmacının mevcut durumları *i)* konut içi, *ii)* konut dışı, *iii)* çevresel ve *iv)* sağlık koşulları açısından araştırılmıştır.

### 1.1. Göç, Çevre ve Sağlık

Göç hareketi, hedef ülkelerde toplumların nüfus yapısını, ekonomisini ve sosyal yapısını değişikliğe uğratabilmektedir (Castles ve Miller 2008). Göç hareketiyle birlikte hızla artan nüfus; tüketim ihtiyaçlarının artmasına, insanların yaşam biçimlerinin değişmesine, doğal kaynaklara olan talebinin artmasına, çevresel kalitenin bozulmasına ve çevrenin var olan dengesini yitirmesine neden olmaktadır (Bozkurt 2013).

Çevre, insanların ve diğer canlıların yaşam alanlarını oluşturan ortam olarak ifade edilebilir. Bu bağlamda sağlık açısından çevre; fiziki çevre, biyolojik çevre ve sosyokültürel çevre olarak üç gruba ayrılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu 1994). Su, yiyecek ve barınak ise insan ve canlıların yaşamlarını sürdürmeleri için çevreden sağlanan en önemli gereksinimler arasındadır (Güler ve Çobanoğlu 1994). Göç eden göçmen veya sığınmacıların en önemli gereksinimleri arasında barınma ve beslenme gelmektedir. Yeni yerleşim yerine gelen göçmen veya sığınmacılar öncelikli olarak hayatlarını devam ettirmek için hızlı bir şekilde iş bulma potansiyeli daha yüksek olan kent merkezlerini tercih etmektedir. Ancak, göç ile artan nüfus, beraberinde kentlerde konut ihtiyacı gibi problemleri de ortaya çıkarmaktadır. Bu ilave konut stoğu gereksinimi göç meydana gelmeden önce öngörülemediği için, göç meydana geldikten sonra halkın bilgi ve imkânı ölçüsünde çözümlenmeye çalışılarak; kentlerde çarpık yapılar, gecekondulaşma, yeşil alanların bilinçsizce bozulması ve sağlıksız konutlarda ikamet edilmesi gibi olumsuz sonuçları meydana getirmiştir (Yenigül 2005). Ayrıca, göç ile hızla büyüyen kentlerde toprak kirliliği, hava kirliliği, su kirliliği, gürültü kirliliği, sanayi için toprakların aşırı derecede tahrip edilmesi ve alt yapının yetersiz kalması gibi yeni durumlar da ortaya çıkmıştır (Yaman ve Muşmul 2018). Çevre kalitesinin bozulması, paralel olarak insan sağlığını da olumsuz yönde etkilemektedir.

İnsan sağlığı kişinin kendini iyi hissetmesi ve yaşam kalitesinin bozulmadan devam etmesi şeklinde ifade edilebilir. Dünya Sağlık Örgütü *sağlığı*, sadece hastalık veya sakatlığın olmaması değil, aynı zamanda “insanın fiziksel, ruhsal ve sosyal yönden tam bir iyilik halinde olması” şeklinde ifade etmiştir (WHO 1946). Bununla birlikte, toplumlarda kırılgan ve hassas olan kişilerin yer aldığı “riskli grup” olarak ifade edilen bireylerin de yer aldığı göz ardı edilmemelidir. Hassas özellikteki bu riskli gruplar içerisinde normal şartlarda çocuklar, yaşlılar, hamileler ve engelliler yer alırken; göç olgusu ile göçmen veya sığınmacıların da bu gruba dahil edilmesi mümkündür. Göçmen veya sığınmacıların sağlıklarını; göç etme nedenleri, göçü yasal veya yasal olmayan şekilde gerçekleştirmeleri, göç ederkenki seyahat şekilleri, göç süresinde istismara uğramaları veya

ihtimali, göçün gerçekleştirildiği mevsim, göçmenlerin dil becerileri ve hedef ülkelerdeki yasal hakları gibi çeşitli faktörler etkilemektedir (Davies vd. 2009). Hedef ülkelerde kötü yaşam koşullarında hayatlarını sürdürmeye çalışmaları, kültürel alışkanlıklara uyum sağlayamamaları, kullanılan dili öğrenememeleri, yasal statü kazanamamaları ve sınır dışı edilme korkuları gibi etkenlerin de göçmen ve/veya sığınmacıların sağlık durumlarına olumsuz etkileri bulunmaktadır.

## 1.2. Türkiye ve Göç

Genelde tüm dünya ülkelerinin, özelde ise Türkiye ve AB ülkelerinin gündeminde olan en önemli konuların başında uluslararası göç gelmektedir (Elmas 2016). Türkiye, 29 Ekim 1923’de Cumhuriyetin ilan edilmesinden sonra göçlerin kaynak ülkesi ve hedef ülkesi olmuştur. Bu duruma ek olarak, Almanya, Hollanda gibi çeşitli ülkeler ile iş gücü anlaşmaları imzalayan Türkiye, uluslararası göçün kaynak ülkesi olurken (Adıgüzel 2019); özellikle 1970’li yıllarda göçlerin hedef ülkesi olmuştur. 1970’li yıllarda Türkiye’ye yönelen göçün büyük kısmını Türk soyundan olanlar ve Balkan ülkelerinden gelenlerin oluşturduğu bilinmektedir. Sonraki yıllarda Türkiye’ye gelen dış göçler farklı coğrafyalardan kaynaklanmaya başlanmıştır. Bazı Orta Doğu ülkelerindeki siyasi karışıklıklar ve ekonomik problemler sonucunda Afganistan, Irak, Pakistan ve İran gibi ülkelere yoğun bir şekilde göç almıştır (İnce 2018). Günümüzde başta Afganistan olmak üzere Suriye, Pakistan, Türkmenistan, Bangladeş ve Filistin gibi ülkelere Türkiye’ye yoğun bir şekilde göç yaşanmaya devam etmektedir (Göç İdaresi Başkanlığı 2022b).

Türkiye, 1951’de imzalanan “Cenevre Sözleşmesi” ve 1967’de imzalanan “Mültecilerin Hukuki Statüsüne İlişkin Protokol” ile göçmen ve mülteciler konusunda uluslararası alanda sorumluluklarını tanımlamıştır. Bununla birlikte, Türkiye 1961 tarihinde bir bildiri yayınlamaya Cenevre Sözleşmesinde yer alan “coğrafi kısıtlama” şartını nedeni ne olursa olsun uygulamaya koyacağını ve Avrupa haricinde ülkeye gelenleri mülteci olarak kabul etmeyeceğini açıkça bildirmiştir ve buna ilişkin Mültecilerin Hukuki Durumuna Dair 1967 tarihli Protokol, Bakanlar Kurulu Kararı tarafından onaylanarak 1968’de Resmi Gazete’de yayımlanmıştır. Günümüzde Türkiye ile birlikte “coğrafi kısıtlama” şartını Kongo, Madagaskar ve Monako ülkeleri uygulamaktadır (Erdoğan 2017). Bu duruma bağlı olarak, Türkiye 4 Nisan 2013 tarihinde kabul edilen ve 11 Nisan 2013 yılında Resmî Gazete’de yayımlanan 6458 sayılı “Yabancılar ve Uluslararası Koruma Kanunu”nu (YUKK) çıkarılmıştır. YUKK’a göre, yabancıların Türkiye’ye girişleri, Türkiye’de kalışları ve Türkiye’den çıkışları ile Türkiye’den koruma talep eden yabancılar sağlanacak korumanın kapsamına ve uygulanmasına ilişkin usul ve esaslar düzenlenmektedir (İçişleri Bakanlığı 2013). 6458 sayılı YUKK’a dayanarak, 22 Ekim 2014’te Resmi Gazete’de 6203 sayılı “Geçici Koruma Yönetmeliği” (GKY) yayımlanmıştır (İçişleri Bakanlığı 2014). GKY’ye göre, ülkesinden ayrılmaya zorlanmış, ayrıldığı ülkeye geri dönemeyen, acil ve geçici koruma amacıyla kitlesel olarak sınırlarımıza gelen veya sınırlarımızı geçen yabancıardan, 4/4/2013 tarihli ve 6458 sayılı Yabancılar ve Uluslararası Koruma Kanununun 91. maddesi çerçevesinde, uluslararası koruma talebi bireysel olarak değerlendirmeye alınmayanlara sağlanabilecek geçici koruma işlemlerinin usul ve esasları ile bu kişilerin Türkiye’ye kabulü, Türkiye’de kalışı, hak ve yükümlülükleri, Türkiye’den çıkışlarında yapılacak işlemler, kitlesel hareketlere karşı alınacak tedbirler ve ulusal ve uluslararası kuruluşlar arasındaki işbirliğiyle ilgili hususlar düzenlenmiştir (İçişleri Bakanlığı 2014).

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmanın yöntemi, nicel araştırma yöntemlerinden olan betimsel araştırmadır. Betimsel araştırmalar, bir durumu olabildiğince dikkatli bir şekilde tanımlamayı amaçlayan çalışmalar olarak ifade edilmektedir (Büyüköztürk vd. 2009). Çalışma evrenini 2019 yılında Türkiye’de Uluslararası Koruma kapsamında kayıt altına alınmış 56.417 göçmen ve Geçici Koruma kapsamında kayıt altına alınmış 3.576.370 sığınmacı oluşturmaktadır. Zaman ve imkân bakımından çalışmanın daha kolay ilerleyebilmesi için örneklem alma yoluna gidilmiştir. Bu çalışmada örnekleme yöntemlerinden olan “ölçüt örnekleme” kullanılmıştır. Bu yöntemde, temel olarak önceden belirlenmiş çeşitli ölçütleri karşılayan durumlar dikkate alınmıştır (Yıldırım ve Şimşek 2018). Bu çalışmada ölçüt, araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Araştırmanın örneklemini Çanakkale ilinde Uluslararası Koruma kapsamında bulunan göçmenler ve Geçici Koruma kapsamında bulunan sığınmacılar oluşturmaktadır. Mümkün olduğunca düzenli göçmen ve sığınmacılara ulaşabilmek için, bu çalışmanın katılımcılarını Çanakkale İl Göç İdaresi’ni Nisan-Mayıs 2019 döneminde ziyaret etmiş düzenli

(kayıtlı) veya kayıt işlemlerini tamamlamaya gelmiş olan sığınmacı ve göçmenler arasından bu çalışmaya katılmaya onam verenler oluşturmaktadır.

Bu çalışmanın amaçları; Çanakkale ilini transit veya hedef bölge olarak seçen göçmen veya sığınmacıların *i*) konut içi çevresel koşullarının, *ii*) konut dışı çevresel koşullarının ve *iii*) mevcut çevresel yaşam şartlarının ve *iv*) sağlık durumlarının belirlenmesidir.

Araştırma örneklemini, çalışmaya gönüllü olarak katılan (onam alınan) toplam 253 göçmen ve sığınmacıdan oluşmaktadır. Görüşme yapılan katılımcılara yöneltilen sorular Mentese ve Tasdibi (2016) ve Mentese vd (2020)'den çalışmanın hedef katılımcı kitlesine göre düzenlenerek uyarlanmıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında göçmen veya sığınmacıların güvenliğini ve gizliliğini tehlikeye düşürebileceği düşünülen göçmenlerin sosyoekonomik koşulları (yaş, uyruk, kaynak ülke, medeni hal, çocuk sayısı, eğitim durumu, göç etmeden önceki mesleği, halihazırda çalışma durumu, konutlarında çalışan birey sayısı, ortalama aylık gelir ve giderleri, konutlarının kira olup olmadığı, göç ettikleri tarih vb.) hakkında hiçbir soru yöneltilmemiştir. İlâveten, sorulara Türkçe cevap veremeyecek olan katılımcılar için, tercüman tarafından katılımcının anadiline göre Arapça veya Farsça dillerinde yöneltilen sorulara verilen yanıtlar kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında toplanan veriler, SPSS 19.0 istatistik paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Tanımlayıcı istatistikler ile her bir sorunun frekans (ni) ve yüzdeleri (%) hesaplanmıştır. Kategorik verilerin dağılımı ortalamanın %95 güven seviyesinde gösterilmiştir. Varyans analizi (ANOVA) ile değişkenler arasındaki ilişkiler belirlenmiştir. İstatistiksel güven seviyesi olarak  $p < 0,05$  kabul edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmadan elde edilen bulgular katılımcıların sosyodemografik özelliklerinin belirlenmesi, katılımcıların ikamet ettikleri konut içi ve konut dışı koşullara göre değişimi ile katılımcıların mevcut yaşam ve sağlık koşullarının belirlenmesi şeklinde sınıflandırılmıştır. Ayrıca, katılımcıların genel durumları ile çevresel göstergeler, katılımcıların korunma statüsü ve cinsiyeti arasındaki ilişkiler araştırılmıştır (Demiryürek 2020).

#### 3.1. Sosyodemografik Özellikler

Çalışmaya katılan katılımcıların %5,1'i (13 kişi) kadın ve %94,9'u (240 kişi) erkek göçmen veya sığınmacıdan oluşmaktadır. Korunma statülerine göre %79,1'i (200 kişi) Uluslararası koruma kapsamındaki göçmenlerden ve %20,9'u (53 kişi) geçici koruma kapsamındaki sığınmacılardan oluşmaktadır. Çalışmaya katılan katılımcıların sorulara cevap verdikleri lisan açısından %69,2'si (175 kişi) Türkçe ve %30,8'i (78 kişi) kendi ana dillerinde (Farsça veya Arapça) cevap vermiştir.

#### 3.2. Konut İçi Koşullar

Çalışmaya katılan katılımcıların ikamet ettikleri konutun iç mekân koşullarına göre dağılımı Tablo 1'de verilmektedir. Özet olarak; katılımcıların %32,4'ü evinde küflenme/rutubet/su sızıntısı gözlediklerini; %17'si evinde güneşlenme/ışık miktarının yeterli olmadığını; %82,2'si evinde yapılmış tadilat konusunda bilgisinin olmadığını; %43,1'i evlerinde 3 oda olduğunu; %8,3'ü evin içerisinde tuvaletin olmadığını; %3,6'sı banyonun evin içerisinde olmadığını; %26,5'i yemek yapılan mekanın aynı zamanda yatak odası olarak kullandığını; %13,8'i pişmiş veya pişmemiş yiyecekleri hiçbir zaman uygun koşullarda saklayamadıklarını; %9,1'i evinde sinek, böcek, fare gibi kemirgen ve diğer haşeratların her zaman görüldüğünü; %70,4'ü evinde sinek, böcek, fare gibi kemirgen ve diğer haşeratlara karşı ilaçlama yapılmadığını belirtmiştir. Çalışmaya katılan katılımcıların ikamet ettikleri mekânda mutfak ve ısınma amaçlı kullandıkları yakıt türüne göre; katılımcıların %71,1'i evinde tüplü ocak kullandıklarını, %2,4'ü evinde ocak olmadığını; %33,2'si evlerinde ısınmak için elektrik kaynağını kullandığını ve %7,9'u evinde ısınmak için herhangi bir yakıt veya ısınma aracı kullanmadığını ifade etmiştir.

Tablo 1

Katılımcıların ikamet ettikleri konutun iç mekânının koşullarına göre frekans dağılımı\*

Özellik	Frekans (%n <sub>i</sub> )
Küflenme/rutubet/su sızıntısı	
Evet	32,4
Hayır	67,6
Yeterli güneşlenme/ışık miktarı	
Evet	83,0
Hayır	17,0
Son yapılan genel tadilat zamanı	
2 yıldan kısa süre önce	17,0
2 ila 10 yıl arası	0,4
10 yıldan uzun	0,4
Bilmiyor	82,2
Oda sayısı (salon dahil)	
1 oda	5,9
2 oda	24,5
3 oda	43,1
4 ve daha fazla oda	26,5
Tuvaletin evin içerisinde olması	
Evet	91,7
Hayır	8,3
Evin içerisinde banyonun olması	
Evet	96,4
Hayır	3,6
Yemek yapılan yerin aynı zamanda yatak odası olarak kullanılması	
Evet	26,5
Hayır	73,5
Yiyeceklerin uygun şartlarda saklanması	
Her zaman	83,4
Nadiren/bazen	2,8
Hiçbir zaman	13,8
Haşeratların gözlenme sıklığı	
Her zaman	9,1
Nadiren/bazen	17,8
Hiçbir zaman	73,1
Evin ilaçlanma sıklığı	
Yılda 1 kez yapılıyor	13,4
Yılda 2 kez yapılıyor	9,9
Yılda en az 3 kez yapılıyor	6,3
Hayır, hiç yapılmadı	70,4
Mutfak yakıtı	
Tüp gaz	71,1
Doğal gaz	25,3
Diğer	1,2
Ocak yok	2,4
Isınma yakıtı	
Elektrik	33,2
Doğal gaz	25,3
Odun	20,2
Diğer (merkezi ısıtma, birden fazla yakıt, vb.)	12,7
Kullanmıyor	7,9

\* n = 253

İnsanlar hayatlarını devam ettirmek için gönüllü veya gönülsüz olarak yer değiştirmek zorunda kalabilmektedir. Bazı durumlarda, hayatlarını devam ettirmek için yaşadıkları ülke sınırları içerisinde bir yerden başka bir yere veya yaşadıkları ülke sınırlarından çıkarak başka ülke sınırları içerisine bir göç hareketi gerçekleştirmektedirler. Göçler sadece belirli bir zaman içerisinde veya belirli mekanlar içerisinde gerçekleşmekten ziyade, herhangi bir zamanda ve herhangi bir yerde gerçekleşmeye devam eden yer değiştirme hareketi olarak pek çok ülkenin gündeminde yer bulmaktadır (Castles ve Miller 2008).

Göç hareketi literatürde de yerini genellikle politik, sosyoekonomik, sosyolojik perspektiflerden yapılan farklı araştırmalar ile yer almaktadır. Ancak, göçmenlerin çevresel ve genel yaşam koşullarına ilişkin yeterli bilgi mevcut değildir. Kamplardan ayrılarak İstanbul'a yerleşen Suriyeli sığınmacılar ile toplumsal uyum ve kabul süreçlerinin araştırıldığı bir çalışmada, çalışmaya katılanların büyük bir çoğunluğunu erkeklerin oluşturduğu ve bunun nedenlerinin ise kadınların mülakat yapmak istememeleri ve erkeklerin kadınlara oranla ulaşılabilirliğinin daha kolay olması gösterilmiştir (Yıldırım vd. 2017). Bu duruma ek olarak, Türkiye'de var olan ataerkil toplum yapısıyla Suriyeli sığınmacıların bazı açılardan benzediği; kadınların ev işleri ve çocukla ilgilenirken, erkeklerin ise bir işte çalıştığı belirtilmiştir (Yıldırım vd. 2017). Benzer şekilde, Çanakkale ilinde gerçekleştirilen bu çalışmada katılımcıların %5,1'ini (13 kişi) kadın ve %94,9'unu (240 kişi) erkek göçmen veya sığınmacılardan oluşturmuştur. Erkek katılımcıların fazla olmasında benzer nedenler yer alırken; özellikle bekar erkeklerin daha rahat göç etmeye gönüllü olduğu veya göçe dahil olduğu düşünülmektedir.

Hedef ülkelerde göçmen ve sığınmacılar bazı problemler ile karşılaşabilmektedir. Örnek olarak hedef ülkede hâkim olan dilin bilinmemesi veya öğrenilmemesi gibi durumlar sonucunda uyum ve entegrasyon süreci zorlaşmakta; yerel halk ile sağlıklı bir şekilde iletişim kurulamadığı için, yerel halkta bir önyargı ve göçmen ve sığınmacılar da ise dışlanmışlık hissi oluşabilmektedir. Çanakkale ilinde gerçekleştirilen bu çalışmada katılımcıların; %69,2'si (175 kişi) sorulara Türkçe ve %30,8'i (78 kişi) sorulara kendi ana dillerinde (Farsça veya Arapça) cevap vermiştir. Türkçeyi bilenlerin büyük çoğunluğunun çalıştıkları iş dolayısıyla lisans öğrendikleri tahmin edilmektedir. Durgun ve Aydın (2018), Kahramanmaraş yerel halkı ile kent merkezlerinde yaşayan Suriyeli sığınmacıların güvenlik ve ekonomi gibi alanlara etkileri ve katkıları ile yerel halkın sığınmacılara yapılan yardımları nasıl değerlendirdiğini araştırmıştır. Çalışmanın katılımcılarının %64,1'i sığınmacılar ile herhangi bir ilişki kurmadığını, ancak önemli bir sorun da yaşamadığını belirtirken; %12'si ilişki kurmadan kaçındığını ve %11,2'si diyalog konusunda rahatsızlık duyduğunu belirtmiştir.

Tablo 2'de katılımcıların yaşadıkları evde küf, su sızıntısı ve/ya koku vb. şikayetlerinin olması ile konut yaşının değişimi verilmiştir. Katılımcıların %58,9'u 10 yıldan eski evlerde yaşarken; %9,9'u 2 yıldan yeni evlerde ikamet etmektedir. Konut yaşının artmasıyla küf, su sızıntısı ve/ya koku gözlenmesinin paralel olarak artış gösterdiği; katılımcıların %9,9'u yıldan yeni olan konutlardan şikayetçi olurken; %35,6'sı ise 10 yıldan eski evlerde benzer şikayetlerin olduğunu belirtmiştir. Eski binalarda küf ve/ya koku daha yaygın olarak gözlenmektedir (Mentese vd. 2020). Az sayıda katılımcı ise konut yaşını yeni taşıdığı için tam olarak bilmediğinden bu soruya yanıt verememiştir.

Tablo 2

Katılımcıların yaşadıkları evde küf, su sızıntısı veya koku vb. şikayetlerinin gözlenme sıklığı ile konut yaşının değişimi\*

Konut yaşı	Küf, görünür su sızıntısı veya koku	
	Var	Yok
Bilmiyor	9 (3,6)	3 (1,2)
2 yıldan az	25 (9,9)	0 (0)
2 – 10 yıl arası	47 (18,6)	20 (7,9)
10 yıldan eski	90 (35,6)	59 (23,3)
<i>Toplam</i>	<i>171 (67,6)</i>	<i>82 (32,4)</i>

\* n<sub>i</sub> (%n<sub>i</sub>)

Göçmen ve sığınmacıların sıklıkla karşılaştığı bir diğer problem ise barınma şartlarına ilişkindir. Özellikle Suriye sınırına yakın illerin yoğun göç alması ve göç edenlerin diğer illere dağılmasıyla birlikte konut kiralalarının arttığı gözlenmiştir (Topçu 2020; Şentürk 2020). Göçmen ve sığınmacılar da bu duruma çözüm olarak



çekirdek aile yerine birkaç aile birlikte yaşamaya ve yerel halkın tercih etmeyeceği, göreceli kötü yaşam koşulları olan konutlarda hayatlarını sürdürmeye başlamıştır. İstanbul'da ikamet eden Suriyelilerin % 9'u iki ailenin, %11,5'i üç ailenin ve %4'ü ise dört veya daha fazla ailenin paylaştığı bir konutta barınmaktadır (Kaya ve Kıraç 2016). Konutlarda yaşayan Suriyelilerin yarıdan fazlası konutunun iklim koşullarına uygun olmadığını, yarıya yakını ev ortamının aile yaşamına uygun olmadığını, evin yeterli büyüklükte olmadığını ve konforsuz olduğunu beyan etmiştir (AFAD 2017). Bu duruma ilişkin olarak, Çanakkale ilinde gerçekleştirilen bu çalışmada çeşitli saptamalar yapılmıştır: katılımcıların %32,4'ü evlerinde küflenme/rutubet/su sızıntısı gözlemediğini, %17'si evinde güneşlenme/ışık miktarının yeterli olmadığını, %73,5'i evlerinde 3 ve daha az oda (salon dahil) bulunduğunu, %8,3'ü tuvaletin evin içerisinde olmadığını, %3,6'sı banyonun evin içerisinde olmadığını, %26,5'i yemek yapılan mekânın aynı zamanda yatak odası olarak kullanıldığını, %13,8'i pişmiş veya pişmemiş yiyeceklerin hiçbir zaman saklanmadığını, %2,4'ü mutfakta ocağın olmadığını, %7,9'u evlerinde ısınmak için herhangi bir yakıt/ısıtma sistemi kullanmadığını, %70,4'ü evlerinde sinek, böcek, fare gibi kemirgen ve diğer haşeratlara karşı ilaçlama yapılmadığını ve %64,8'i evlerinin ara sokakta olduğunu belirtmiştir.

### 3.3. Konut Dışı Koşullar

Çalışmanın katılımcılarının konut dışı koşulları; evlerin konumu ile market ve sağlık kuruluşlarına olan uzaklığı açısından değerlendirilmiştir. Çalışmaya katılan katılımcıların ikamet ettikleri mekânın konumuna göre katılımcıların %27,3'ünün (69 kişi) evleri ana cadde üstünde, %64,8'inin (164 kişi) ara sokakta, %7,5'inin (19 kişi) yollardan uzak olduğunu ve %0,4'ünün (1 kişi) evinin konumu hakkında bilgisinin olmadığı belirlenmiştir.

Çalışmanın katılımcılarının ikamet ettiği konutun marketlere ve hastane veya benzeri sağlık kuruluşlarına olan uzaklığına göre dağılımı Tablo 3'de verilmiştir: Katılımcıların %79,8'i evlerinin marketlere olan uzaklığı en fazla 5 dakika yürüme mesafesinde, %15'inin en fazla 15 dakika yürüme mesafesinde, %2,8'isinin araba ile 10 dakika kadar sürdüğünü ve %2'si araba ile 20 dakikadan uzun sürdüğü belirlenmiştir. Katılımcıların %2,4'ünün evlerinin sağlık kuruluşlarına olan uzaklığı en fazla 5 dakika yürüme mesafesinde, %13,8'inin en fazla 15 dakika yürüme mesafesinde, %11,5'inin araba ile 10 dakika sürdüğü ve %67,6'sının araba ile 20 dakikadan uzun sürdüğü tespit edilmiştir.

Tablo 3

Katılımcıların ikamet ettikleri mekânın marketlere ve hastane/sağlık kuruluşlarına olan uzaklığına göre dağılımı\*

Ev ile olan mesafe	Marketlere olan uzaklık	Sağlık kurumlarına olan uzaklık
En fazla 5 dakika yürüme mesafesinde	202 (79,8)	6 (2,4)
En fazla 15 dakika yürüme mesafesinde	38 (15,0)	35 (13,8)
Araba ile 10 dakikada gidilebiliyor	7 (2,8)	29 (11,5)
Araba ile 20 dakikadan uzun sürüyor	5 (2,0)	171 (67,6)
Bilmiyor	1 (0,4)	14 (4,7)

\*ni (%ni)

### 3.4. Mevcut Yaşam ve Sağlık Koşulları

Katılımcıların mevcut temel yaşam ve sağlık koşulları da araştırılmıştır. Çalışmanın katılımcılarının %56,9'u evinde musluktan temiz/içilebilir suya ulaşamadığını ve %46,2'si evini haftalık olarak 3 kez, %29,2'si 2 kez ve %23,7'si 1 kez temizlediğini ifade etmiştir.

Çalışmaya katılan katılımcıların halihazırda aktif sigara içim durumu, mevcut sağlık durumu, kronik rahatsızlığının varlığı ve yerleşim yerinde kendilerine verilen sağlık hizmetlerinden memnuniyet düzeyine ilişkin görüşleri Tablo 4'de verilmektedir. Katılımcıların %28,1'i sigara içtiğini ve %71,9'u sigara içmediğini bildirmiştir. Katılımcıların %3,2'si mevcut sağlık durumunun kötü olduğunu ve %1,2'si ise çok kötü olduğunu; katı-

lınımcıların %4,3'ü doktor tarafından tanısı konulmuş kronik rahatsızlığının olduğunu; %75'i verilen sağlık hizmetlerinden çok memnun olduğunu ve %17'si göç ettikten sonra herhangi bir sağlık kuruluşuna o zamana kadar hiç gitmediğini belirtmiştir.

Tablo 4

Katılımcıların sigara içme durumu, mevcut sağlık durumu, kronik rahatsızlığının varlığı ve verilen sağlık hizmetlerinden memnuniyet düzeylerine göre frekans dağılımı

Özellik	Frekans (%n <sub>i</sub> )
Sigara içme durumu	
Evet	28,1
Hayır	71,9
Mevcut sağlık durumu	
Çok iyi	34,4
İyi	54,9
Orta	6,3
Kötü	3,2
Çok kötü	1,2
Kronik rahatsızlık	
Var	4,3
Yok	95,3
Bilmiyor	0,4
Verilen sağlık hizmetlerinden memnuniyet düzeyi	
Çok memnun	75,5
Memnun (iyileştirilebilecek az sayıda yönleri var)	4,0
Kararsız/cevap yok	0,8
Memnun değil (eksikleri çok)	2,0
Hiç gitmemiş	17,0
Bilmiyor	0,8

Ayrıca, çalışmaya katılan katılımcıların mevcut yaşam koşullarından memnuniyet durumları da araştırılmıştır. Katılımcıların %88,9'u (225 kişi) her şeyden memnun olduğunu ve %11,1'i (28 kişi) bazı konu/konularda problem yaşadığını belirtmiştir. Katılımcıların %8,7'si (22 kişi) çalışma izni, yaşam koşulları, sağlık sigortası konularında problemleri olduğunu, %1,6'sı (4 kişi) ev/barınma konusunda problemi olduğunu, %0,4'ü (1 kişi) eğitim konusunda problemi olduğunu ve %0,4'ü (1 kişi) göç idaresi kurumuna 2 hafta da bir imzaya gelme konusunda sorunu olduğunu ifade etmiştir.

### 3.5. Katılımcıların Genel Durumları ile Çevresel Göstergeler Arasındaki İlişkiler

#### 3.5.1. Katılımcıların Genel Sağlık Durumuna Göre Değişim

Katılımcıların genel sağlık durumu ile evde geçirilen süre arasındaki değişim Tablo 5'de verilmiştir. Buna göre, az sayıda katılımcı genel sağlık durumunu "çok kötü" ve/ya "kötü" olarak (toplamda %4,4) tanımlamıştır ve bu kişilerin çoğu günlük ortalama 12 saatten daha az süreyi evlerinde geçirmekte olduğu; genel sağlık durumunu "çok iyi" ve/ya "iyi" olarak tanımlayan katılımcıların ise %64,5'i gibi büyük bir kısmının evlerinde günlük ortalama 12 saatten daha az süre geçirdiği anlaşılmaktadır. Bu katılımcıların vaktinin önemli bir kısmını ev dışında ve muhtemelen çalıştıkları iş ortamında geçirdikleri düşünülmektedir.

Tablo 5

Katılımcıların genel sağlık durumunun evde geçirilen günlük ortalama süreye göre değişimi\*

Evde geçirilen süre	Sağlık durumu					Toplam
	Çok kötü	Kötü	Orta	İyi	Çok iyi	
12 saatten az	2 (0,8)	6 (2,4)	10 (4,0)	95 (37,6)	68 (26,9)	181 (71,5)
12 – 16 saat	0 (0)	0 (0)	4 (1,6)	21 (8,3)	10 (4,0)	35 (13,8)
16 saatten uzun	1 (0,4)	2 (0,8)	2 (0,8)	23 (9,1)	9 (3,6)	37 (14,6)
<i>Toplam</i>	<i>3 (1,2)</i>	<i>8 (3,2)</i>	<i>16 (6,3)</i>	<i>139 (54,9)</i>	<i>87 (34,4)</i>	<i>253 (100)</i>

\* n<sub>i</sub> (%n<sub>i</sub>)

Hanede kalabalık yaşanması, yeterli hijyenin sağlanamaması bulaşıcı hastalık riskini arttıran önemli etkenler arasındadır. Yapılan bir araştırmada, Suriyeli sığınmacıların çoğunlukla bodrum katında ve küçük evlerde kaldığı ve kirayı ödemek için kalabalık bir şekilde yaşadığı gözlenmiştir (Yıldırım vd. 2017). Bununla birlikte, konutta kalabalık ve sağlıksız şartlarda yaşanması da beraberinde çeşitli riskleri barındırmaktadır. Örneğin, solunum yolu, temas veya yiyecek ve içecekler ile bulaşan bulaşıcı hastalıkların gözlenmesine yol açabilmektedir. Nevşehir ilinde yapılan bir çalışmada, Hepatit B ve C tanısının 5 ve üzeri çocuğa sahip olan ve evde 8 ve daha fazla kişi bulunanların arasında daha yaygın olduğu belirlenmiştir (Taşkıran 2009). Çanakkale’de yapılan bu çalışmanın katılımcılarının %3,2’si şu andaki sağlık durumunun kötü olduğunu ve %1,2’si mevcut sağlık durumunun çok kötü olduğunu ve %4,3’ü doktor tarafından tanısı konulmuş rahatsızlığının olduğunu belirtmiştir.

Göçmen veya sığınmacıların sağlık durumlarını etkileyen diğer faktörler arasında hedef ülke veya transit ülkelerde verilen sağlık hakkının kapsamı ya da sağlık hizmetlerinin kalitesi yer almaktadır. Göçmen veya sığınmacıların hedef ülke veya transit ülkeye yasal ya da yasal olmayan yollardan girmeleri, sağlık hizmetlerine ulaşmalarının önünde engel oluşturabilmektedir. 2015 yılında Isparta ilinde yaşayan mülteci ve sığınmacılar ile gerçekleştirilen bir çalışmada, katılımcıların %17,4’ünün kronik bir rahatsızlığının olduğu belirlenmiştir (Önal ve Keklik 2016). Katılımcıların sağlık hizmetlerine erişim konusunda yaşadıkları problemlerin; doktorların olumsuz tutumu, sağlık çalışanlarının olumsuz tutumu, iletişim sorunu ve sağlık hizmetlerindeki olumsuzluklar ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Önal ve Keklik 2016). 2014 yılında göçmenlerin yoğun olarak bulunduğu İstanbul, Ankara ve Sakarya illerinde kadın göçmenlerle gerçekleştirilen bir çalışmada, katılımcıların 22’sinin çalışma gerçekleştirildiği dönemde sağlık sorunları yaşadığı ve bunların 8’inin kronik sağlık sorunları olduğu belirlenmiştir (Bakacak vd. 2019). Kronik rahatsızlıklar arasında nörolojik ya da ortopedik ağrılar, kas-eklem ağrıları, kalp-damar hastalıkları, diyabetik rahatsızlıklar, diş ve ağız sağlığı sorunları, gastroenterolojik problemler, tiroid gibi hormonal problemler, üreme-cinsel sağlık problemleri, onkolojik problemler (meme kanseri) ve tüberkülozun olduğu belirlenmiştir (Bakacak vd. 2019). Balıkesir ilinin Bandırma ilçesi ve Çanakkale ilinin Kumkale kasabasında birinci ve ikinci kuşak göçmenler ile gerçekleştirilen bir çalışmada, katılımcıların %53,6’sının doktor tarafından tanısı konulmuş bir kronik rahatsızlığının (hipertansiyon, şeker hastalığı, romatizmal hastalıklar, astım ve koroner arter hastalığı) olduğu tespit edilmiştir (Akgün vd. 2013).

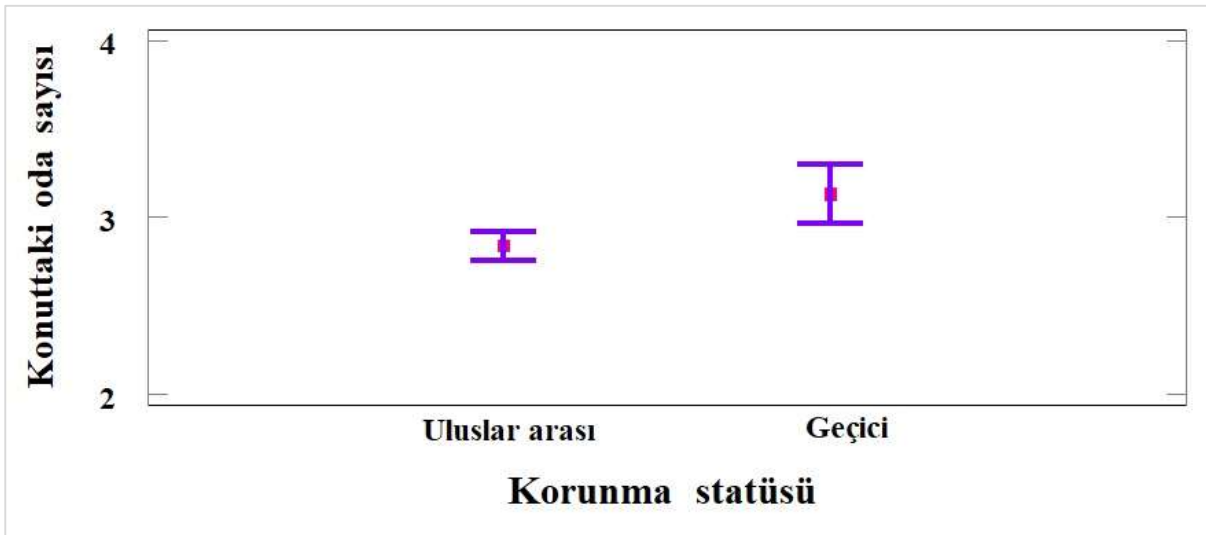
Çanakkale ilinde gerçekleştirilen bu çalışmada katılımcıların %75,5’i verilen sağlık hizmetlerinden çok memnun olduğunu ve %17’si herhangi bir sağlık kuruluşuna gitmediğini ve %11,1’inin problem yaşadığı konular arasında sağlık sigortasının da olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, AFAD raporunda da kamp içerisinde ve dışında yaşayan Suriyeli sığınmacıların büyük bir kısmı sağlık hizmetlerinden çok memnun veya memnun oldukları belirtilmiştir (AFAD 2017). Başka bir çalışmada da Suriyeli sığınmacıların tamamının sağlık hizmetlerini yeterli ve etkili buldukları ve memnun oldukları bildirilmiştir (Tosun 2017). İstanbul’un Fatih ilçesinde yaşayan Suriyeli sığınmacılar ile yapılan bir çalışmaya göre, Suriyeli sığınmacıların %24’ünün sigara kullandığı ve sırasıyla geçirilmiş operasyon öyküsüne sahip olma, hipertansiyon, astım, kronik kalp hastalığı, serebrovasküler olay ve diyabet’in en yaygın rahatsızlıklar olduğu belirlenmiştir (Balcı vd. 2016). Benzer olarak, bu çalışmadaki göçmenlerin de sigara içme oranı %28,1 olarak gözlenmişti. Kahramanmaraş’ta 2015-2018 arasında Tıp Fakültesi Hastanesinde plastik cerrahi anabilim dalı kliniğine başvuran Suriyeli sığınmacıların en çok ateşli silah yaralanmaları veya patlamalar sonucu yaraları olan hastalardan oluştuğu ve ikinci sırada ise savaş sırasında veya çadırlarda çıkan yangınlar nedeniyle meydana gelen yanıklar olduğu belirlenmiştir (Bilgen vd. 2019). 2008’de Kayseri’de yapılan bir çalışmada göçmenlerin %38,5’inin bakım eksikliği,

%26'sının hijyen eksikliği ve %12,4'ünün ise dini inançları gereği cezalandırılmayı hastalık sebebi olarak gördüğü belirlenmiştir (Erten vd. 2014). Ayrıca, göçmenlerin bir kısmının kırık, yanık, baş ağrısı, mide ağrısı, yüksek ateş ve ishal gibi rahatsızlıklarda geleneksel yöntemleri iyileşmek için uyguladığı belirlenmiştir (Erten vd. 2014). Başka bir çalışmada, göçmen ergenlerin, göçmen olmayan ergenlere göre fiziksel aktivite, beslenme ve hijyen konularında daha riskli sağlık davranışları sergilediği sonucuna ulaşılmıştır (Kalkım ve Toraman 2014).

### 3.5.2. Katılımcıların Korunma Statüsüne Göre Değişim

Yapılan varyans analizi (ANOVA) neticesinde çalışmanın katılımcıların korunma statüsüne göre bu çalışma kapsamında dikkate alınan çeşitli parametrelere göre değişim gösterdiği istatistiksel güven seviyesinde belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). Bunlardan ikamet edilen mekana (konut) ilişkin olanlar şöyle sıralanabilir: (konutun) tipi, yaşı, yer kaplama türü, toplam oda sayısı (salon dahil), yazın çok sıcak olması, günlük ortalama havalandırma süresi, yemek yapılan yerin aynı zamanda yatak odası olarak kullanılması, yemeklerin pişirildiği yer, tuvaletin evin içinde/dışında olması ve musluktan temiz/içilebilir suya ulaşılabilirlik.

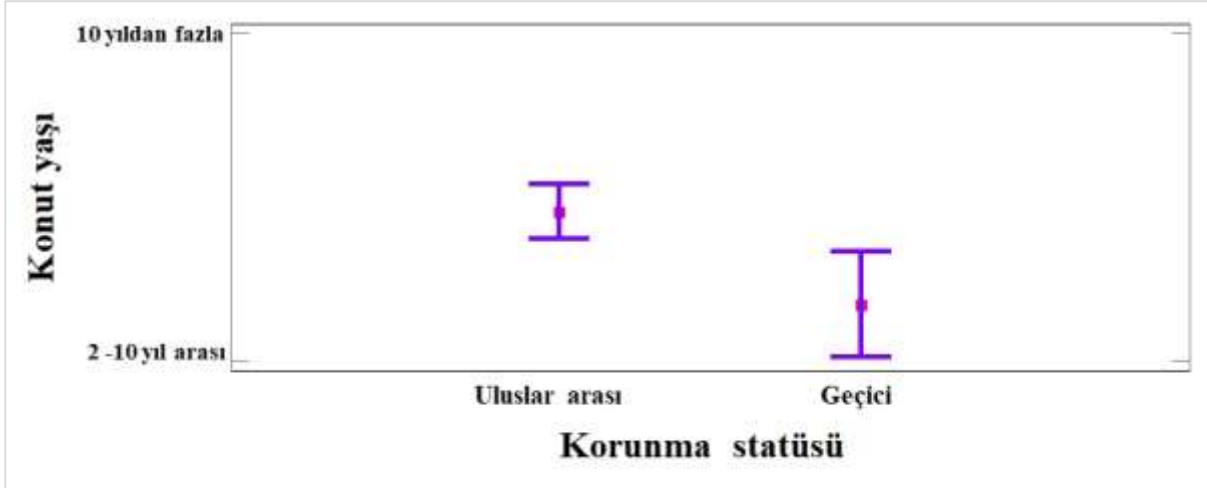
Bu parametrelerden bazıları daha detaylı olarak gösterilmektedir. Şekil 1'de katılımcıların ikamet ettiği konuttaki toplam oda sayısının (salon dahil) korunma statüsüne göre değişimi ortalamanın %95 güven aralığına göre gösterilmektedir. Buna göre, Uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yaşadıkları evlerin geçici korunma statüsündekilerden daha az sayıda odası olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ).



Şekil 1. Katılımcıların korunma statüsüne göre evlerindeki toplam oda sayısının (salon dahil) değişimi ( $p<0,05$ )

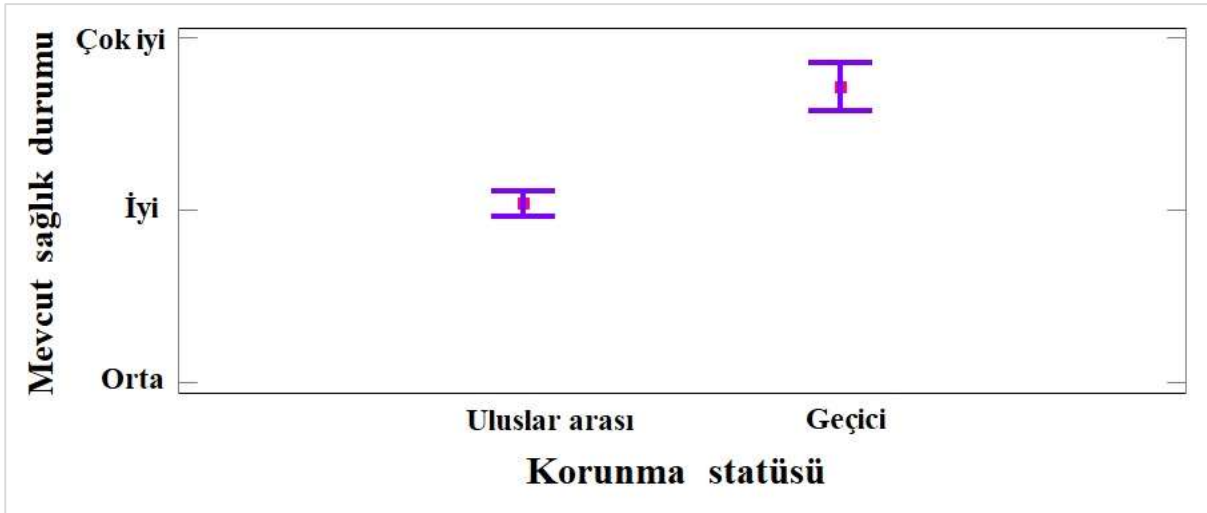
(■: ortalama,  $\text{—}^{\perp}$ : %95 güven aralığının üst ve alt sınırı)

Şekil 2'de katılımcıların halihazırda ikamet ettikleri konutların yaşının katılımcıların korunma statüsüne göre değişimi gösterilmektedir. Buna göre, Uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yaşadıkları evlerin geçici korunma statüsündekilerden daha eski olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ).



Şekil 2. Katılımcıların korunma statüsüne göre evlerinin yaşının değişimi ( $p<0,05$ )

Şekil 3’de gösterildiği üzere, geçici korunma statüsündeki katılımcıların sağlık durumları “iyi – çok iyi” arasında değişirken; uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların genel sağlık durumlarının “iyi” olarak belirtildiği ve genel sağlık durumunun korunma statüsüne göre farklılık gösterdiği istatistiksel olarak da belirlenmiştir ( $p<0,001$ ). Çalışmaya katılan katılımcıların korunma statülerine göre çalışma kapsamında dikkate alınan bazı hususlar açısından farklılık olduğu saptanmıştır ( $p<0,05$ ). Katılımcıların konutlarının toplam oda sayısı (salon dahil) bakımından değerlendirildiğinde, uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yaşadıkları evlerin geçici korunma statüsündekilerden daha az sayıda odasının olduğu; uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yemek yaptıkları odanın geçici korunma statüsündekilerden daha çok katılımcı tarafından aynı zamanda yatak odası olarak kullanıldığı, uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yaşadıkları evlerde geçici korunma statüsündekilerden daha çok içilebilir suya musluktan ulaşılabilirdiği ve uluslararası korunma statüsündeki katılımcıların yaşadıkları yerin dış hava kalitesinin temiz olduğu yönünde geçici korunma statüsündekilerden daha çok sayıda katılımcı tarafından değerlendirildiği görülmüştür.

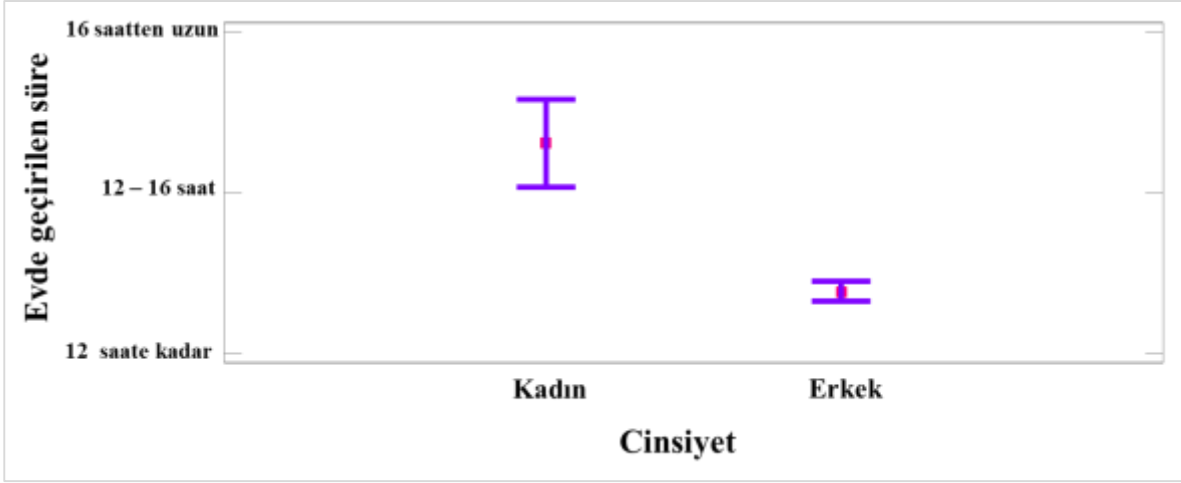


Şekil 3. Katılımcıların korunma statüsüne göre mevcut sağlık durumunun değişimi ( $p<0,001$ )

### 3.5.3. Katılımcıların Cinsiyetine Göre Değişim

Yapılan varyans analizi neticesinde çalışma kapsamında dikkate alınan bazı parametrelerin cinsiyete göre değişim gösterdiği belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). Cinsiyete göre değişim gösteren parametreler şöyledir: günlük evde geçirilen ortalama zaman, dışarıdaki (yakın çevre) havanın temiz/kirli olması, musluktan temiz/içilebilir suya ulaşım, evde herhangi bir küflenme, rutubet ya da su sızıntısı gözlenmesi ile verilen sağlık hizmetlerinden memnuniyet.

Katılımcıların cinsiyetine göre evde ortalama geçirdikleri sürenin değişimi Şekil 4’de gösterilmektedir. Evde geçirilen sürenin cinsiyete göre değişim gösterdiği; kadınların 16 saatten uzun süre evde vakit geçirdiği; erkeklerin ise genellikle 12 saatin biraz üzerinde evde vakit geçirdiği belirlenmiştir ( $p<0,001$ ).



Şekil 4. Katılımcıların cinsiyetine göre evde geçirilen günlük ortalama zamanın değişimi ( $p<0,001$ )

#### 4. Sonuçlar

Çanakkale’de yapılan bu çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde, yukarıda özetlenen mevcut durum ve sorunlara ilişkin çeşitli çözüm önerileri getirmek mümkündür: Göçmen ve sığınmacıların gerek çalışmaya katılma oranı açısından gerekse çevresel ve sağlık koşulları açısından cinsiyete göre önemli farklılıklar gözlenmiştir. Bu amaçla, Türkçe kurslarının sayısı artırılarak kadın ve erkek göçmen ve sığınmacıların katılmaları teşvik edilmelidir. Göçmen veya sığınmacıların barınma koşullarının iyileştirilmesi için konut sahiplerine konut kiralalarının tavan fiyatı konusunda yasal kısıtlamalar getirilerek kötü çevresel koşulları olan konutlarda veya kalabalık hane halkı nüfusu azaltılmalıdır. Ayrıca, göçmen ve sığınmacılara sağlıklı yaşam koşullarının gerekliliği ve nasıl sağlanacağı konularında bilgilendirme yapılmalı; gerektiğinde ev temizliği, haşeratlara karşı ev ilaçlama, rutubet/küf ve su sızıntısı giderimi konusunda ihtiyaç malzemelerine ve hizmetlere erişemeyen ve yardıma ihtiyacı olan göçmen ve sığınmacılara destek olunmalıdır. Özellikle ev hanımı göçmen ve sığınmacılara bulaşıcı hastalıklar konusunda eğitimler düzenlenmelidir. Korunma statüsünün göçmenlerin çevresel ve sağlık koşullarını önemli ölçüde etkilediği bu çalışmada ortaya çıkan önemli sonuçlardan bir tanesidir. Göçmenlerin statüsü hedef ülkede sosyal ve ekonomik hayata katılmalarını da şekillendirmektedir. Bu nedenle, düzensiz göçmenlerin kayıt altına alınarak başka bir ülkeye göç etmeyeceklerse; yasal statüye geçmeleri sağlanmalıdır. Özellikle kayıt altına alınmayan sığınmacıların gizlilik ve güvenlik gibi kaygılar nedeniyle, bu çalışmada araştırılmak istenen sosyodemografik göstergelerin çoğu (yaş, meslek, medeni durum, çalışma durumu, göç edilen kaynak ve/veya transit ülke/ler vb.) kapsam dışında bırakılmak zorunda kalmıştır. Düzensiz sığınmacı ve göçmenlerin ülkemizde bulunuyor olmasının sonuçlarından bir diğeri olan kaçak veya ucuz işçi çalıştıran işverenlerin sayısında gözlenen artışa ilişkin olarak denetimlerin artırılarak işverenlere sığınmacı ve göçmenlerin çalışma izinlerinin bulunması konusunda bilgilendirme yapılması önem arz etmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışmanın içeriğinin şekillenmesinde ve göçmenler ile yapılan görüşmeler sırasında gerektiğinde tercüme desteğini esirgemeyen Çanakkale İl Göç İdaresine teşekkür ederiz.

#### Yazar Katkıları

Tuğçe Demiryürek: Veri toplamış ve literatür taraması yapmıştır.

Sibel Menteşe: Çalışmayı planlamış ve tasarlamıştır. İstatistiksel analizler ve verilerin değerlendirilmesini yapmıştır.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

## Kaynaklar

- Adıgüzel Y., (2019), Göç Sosyolojisi, Nobel Yayıncılık Eğitim Danışmanlık, Ankara.
- Akgün H.S., Bakar C., Durukan E., (2013). Türkiye'ye göç etmiş 1. ve 2. kuşak göçmenlerin sağlık hizmetlerinden yararlanmaları ve kronik hastalık sıklığı, Esen E & Borde T. Türkiye ve Almanya Toplum, Sağlık ve Eğitimde Araştırma, Öğretim ve İşbirliği Kitabı. Ankara: Siyasal Kitabevi, 214-236.
- Aydın G., (2016). Deniz Yoluyla Gerçekleştirilen Düzensiz Göç ile Mücadelede Devletlerin Yetki ve Uygulamaları. *Göç Araştırmaları Dergisi*, 2(2), 120-211. Erişim adresi: <https://gam.gov.tr/files/gokhan-aydin.pdf>
- Bakacak A.G., Akalın E., Öktem P., (2019), Türkiye'ye Farklı Ülkelerden Göç Etmiş Kadınların Sağlık Hizmetlerine Erişimi Üzerine Nitel Bir Alan Araştırması. *Hacettepe Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Dergisi*, 36(2), 383-399. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/918991>.
- Balcı L.A., Alptekin H.K., Alkan M., (2016), Suriyeli Sığınmacılarda Kronik Hastalık ve Fiziksel Sağlıkla İlgili Problemlerin Belirlenmesi, *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dergisi*, 3(Ek1), 146-156. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/287220>
- Bayır K.D., Aksu F., (2020), Açık Kapı Politikasından Güvenlik Tehdidine: Türkiye'de Suriyeli Sığınmacılar Olgusu, *Marmara Üniversitesi Siyasal Bilimler Dergisi*, 8(2), 324-356. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1271567>
- Bilgen F., Ural A., Berekecioğlu M., (2019), Kliniğimizde Tedavi Gören Suriyeli Hastaların Değerlendirilmesi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 14(1), 6-9. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/584539>
- Birleşmiş Milletler İnsan Hakları Yüksek Komiserliği (United Nations High Commissioner for Human Rights). (2016). Situation Of Migrants in Transit (A/HRC/31/35). Erişim Adresi: <https://situation-of-migrants-in-transit-report-of-the-ohchr.pdf> (eaford.org)
- Bozkurt Y., (2013), Çevre Sorunları ve Politikaları (Avrupa Birliğine Uyum Sürecinde Türkiye'de Çevre Politikalarının Dönüşümü), Ekin Basım Yayın Dağıtım.
- Büyüköztürk Ş., Çakmak E.K., Akgün Ö.E., Karadeniz Ş., Demirel F., (2009), Bilimsel araştırma yöntemleri, Pegem A. Yayıncılık, Ankara.
- Castles S., Miller M.J., (2008), Göçler Çağı: Modern Dünyada Uluslararası Göç Hareketleri, çev. Bülent Uğur Bal, İbrahim Akbulut, Bilgi Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Davies A.A., Basten A., Frattini C., (2006), Migration: A Social Determinant of the Health of Migrants, Switzerland: IOM Migration Health Department. Erişim adresi: <https://migrationhealthresearch.iom.int/migration-social-determinant-health-migrants>
- Demiryürek T. (2020). Dış göç ile gelen göçmenlerin çevresel koşullarının araştırılması: Çanakkale örneği, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale
- Doğan Y., (2019). Trabzon'da Yaşayan Afganistan Uyruklu Sığınmacıların Göç Deneyimleri ve Sorunları, *Karadeniz Araştırmaları Enstitüsü*, 5(7), 11-29. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/747327>
- Durgun S., Aydın A.H., (2018). Kahramanmaraş'taki Suriyeli sığınmacıların yerel halk tarafından sosyo-ekonomik ve politik açıdan değerlendirilmesi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 15(2), 501-526. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ksusbd/issue/40204/455492>
- Elmas, F.Y., (2016), Avrupa 'Kapı Duvar': Göç Yaklaşımında Söylem-Eylem Tutarsızlığı, International Strategic Research Organization (USAK).
- Erdoğan M.M., (2017), "Kopuş" tan "Uyum" a Kent Mültecileri Suriyeli Mülteciler ve Belediyelerin Süreç Yönetimi: İstanbul Örneği, Marmara Belediyeler Birliği Kültür Yayınları, İstanbul. Erişim adresi: <https://marmara.gov.tr/UserFiles/Attachments/2017/05/09/2a50f712-6413-489f-9deb-56dc52de7264.pdf>
- Erten Z.K., Zincir H., Özen B., Dinç S., Sevgi Ü., Özkan, F., (2014), Göçle Gelen Ailelerin Sağlıkla İlgili Bazı Davranış ve Görüşlerinin Saptanması, *Hacettepe Üniversitesi Hemşirelik Fakültesi Dergisi*, 1(3), 35-46. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/88649>

- Göç İdaresi Başkanlığı, 2022a. İstatistikler: Geçici Koruma. Erişim adresi: <https://www.goc.gov.tr/gecici-koruma5638> (erişim 28.06.2022)
- Göç İdaresi Başkanlığı, 2022b. İstatistikler: Düzensiz Göç. Erişim adresi: <https://www.goc.gov.tr/duzensiz-goc-istatistikler> (erişim 28.06.2022)
- Güler Ç., Çobanoğlu Z., Baskı B., (1994), Çocuk ve Çevre, TC Sağlık Bakanlığı Yayınları.
- Güreşçi E., (2016), “Ortak ve Farklı Yönleriyle İç ve Dış Göçler”, *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 9(43), 1058-1064. Erişim adresi: <https://www.sosyalarastirmalar.com/articles/internal-and-external-migration-with-their-commonalities-and-differences.pdf>
- İçişleri Bakanlığı, (2013), 6458 Sayılı Yabancılar ve Uluslararası Koruma Kanunu (YUKK), 11.04.2013 tarih ve 28615 sayılı Resmi Gazete.
- İçişleri Bakanlığı, (2014), 6203 sayılı Geçici Koruma Yönetmeliği (GKY), 22.10.2014 tarih ve 29153 sayılı Resmi Gazete.
- İnce C. (2018), Uluslararası göç bağlamında Türkiye'deki Suriyeli göçmenlerin mekânsal yoğunlaşması, İKSAD Publishing House. <https://iksadyayinevi.com/home/uluslararası-goc-baglamında-turkiyedeki-suriyeli-gocmenlerin-mekansal-yogunlaşması/>
- Kalkım A., Toraman A.U., (2014), Göçmen ve Göçmen Olmayan Ergenlerin Riskli Sağlık Davranışlarının Belirlenmesi, *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 13(4), 289- 294. Erişim adresi: <https://app.trdizin.gov.tr/makale/TVRjM05qUXINZz09/gocmen-ve-gocmen-olmayan-ergenlerin-riskli-saglik-davranislarinin-belirlenmesi>
- Kaya A., Kırac A., (2016), İstanbul'daki Suriyeli Mültecilere İlişkin Zarar Görebilirlik Değerlendirme Raporu. İstanbul, Hayata Destek Derneği. s.18. Erişim adresi: <https://www.hayatadestek.org/wp-content/uploads/2019/06/istanbuldaki-suriyeli-multeciler-zarar-gorebilirlik-raporu.pdf>
- Mentese S., Mirici N.A., Elbir T., Palaz E., Mumcuoğlu D.T., Cotuker O., Bakar C., Oymak S., Otkun M.T., (2020), A Long-Term Multi-Parametric Monitoring Study: Indoor Air Quality (IAQ) and the Sources of the Pollutants, Prevalence of Sick Building Syndrome (SBS) Symptoms, and Respiratory Health Indicators, *Atmospheric Pollution Research*, 11, 2270-2281. doi: 10.1016/j.apr.2020.07.016
- Mentese S., Tasdibi D., (2016), Airborne Bacteria Levels in Indoor Urban Environments: The Influence of Season and Prevalence of Sick Building Syndrome (SBS), *Indoor and Built Environment*, 25(3), 563-580. doi: 10.1177/1420326X14562454
- Önal A., Keklik B., (2016), Mülteci Ve Sığınmacıların Sağlık Hizmetlerine Erişimde Yaşadığı Sorunlar: İsparta İlinde Bir Uygulama, *Süleyman Demirel Üniversitesi Vizyoner Dergisi*, 7 (15) , 132-148. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/218480>
- Şentürk C., (2020), Türkiye Şehirlerinde Suriyeli Göçmenler, Türkiye Uyum ve Araştırmaları Merkezi Vakfı (ZfTI), Essen. Erişim adresi: [https://cdn.website-editor.net/09fe2713f5da44ff99ead273b339f17d/files/uploaded/TR-PolicyPaper\\_8\\_Syrische\\_Migration.pdf](https://cdn.website-editor.net/09fe2713f5da44ff99ead273b339f17d/files/uploaded/TR-PolicyPaper_8_Syrische_Migration.pdf)
- T.C. Başbakanlık Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD), (2017), Türkiye'deki Suriyelilerin Demografik Görünümü, Yaşam Koşulları ve Gelecek Beklentilerine Yönelik Saha Araştırması, Ankara. Erişim adresi: [https://www.afad.gov.tr/kurumlar/afad.gov.tr/25337/xfiles/17a-Turkiye\\_deki\\_Suriyelilerin\\_Demografik\\_Gorunumu\\_Yasam\\_Kosullari\\_ve\\_Gelecek\\_Beklentilerine\\_Yonelik\\_Saha\\_Arastirmasi\\_2017.pdf](https://www.afad.gov.tr/kurumlar/afad.gov.tr/25337/xfiles/17a-Turkiye_deki_Suriyelilerin_Demografik_Gorunumu_Yasam_Kosullari_ve_Gelecek_Beklentilerine_Yonelik_Saha_Arastirmasi_2017.pdf)
- Taşkın K., Kahraman, S.Ö., (2020), A Research On The Migration And Settlement Process Of Syrians In Ayvacık (Çanakkale), *International Journal of Geography and Geography Education*, 41, 141-159. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/939728>
- Taşkıran P., (2009), *Nevşehir'de Son 2 Yılda Görülen Hepatit B ve Hepatit C Vakalarının Epidemiyolojik Özellikleri Ve Hastaların Viral Hepatitlerle İlgili Bilgi Tutum Ve Davranışları* (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi), Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Tepealtı, F., (2019), Avrupa Birliği'ne Yönelik Türkiye Geçişli (Transit) Göç Hareketleri Ve Türkiye'nin Düzensiz Göçle Mücadelesi, *Doğu Coğrafya Dergisi*, 41, 125-140. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/746584>
- Topçu E., (2020), OECD Ülkelerinde Uluslararası Göçün Konut Fiyatları Üzerindeki Etkisi, *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10(2), 427-443. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/790916>



- Tosun S., (2017), *Afet Yönetiminde Mülteci ve Sığınmacılara Yapılan Sosyal Yardımlar ve 79 Hizmetler* (Yayımlanmamış yüksek lisans tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Türk Dil Kurumu (TDK), (2022), Türk Dil Kurumu Sözlükleri, Türk Dil Kurumu Başkanlığı. Erişim Adresi: <https://sozluk.gov.tr/> (erişim: 29.06.2022)
- World Health Organization (WHO). (1946), Constitution of the World Health Organization as adopted by the International Health Conference, New York, 19–22 June 1946.
- Yaman K., Muşmul G., (2018), Çevre ve Ekonomi Üzerine Genel bir Değerlendirme, *Ekonomi, İşletme ve Yönetim Dergisi*, 2(1), 66-86. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jebm/issue/37394/475464>
- Yenigül S.B., (2005), Göçün Kent Mekanı Üzerine Etkileri. *G.Ü. Fen Bilimleri*, 18(2), 273- 288. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/83331>
- Yıldırım A., Şimşek H., (2003), Sosyal Bilimlerde Nitel Araştırma Yöntemleri, Seçkin Yayıncılık, Ankara.
- Yıldırım S., İslamoğlu E., İyem C., (2017), Suriyeli Sığınmacıların Toplumsal Kabul ve Uyum Sürecine İlişkin Bir Araştırma. *Bilgi Sosyal Bilimler Dergisi*, 35, 107-126. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/453989>



## Possibility of using quinoa (*Chenopodium quinoa*) as an alternative energy source in the goldfish (*Carassius auratus auratus*) diet

Taşkın Değirmencioğlu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Milk and Fattening, Karacabey Vocational School, Uludag University, Bursa, Türkiye

### Article History

Received: 30.08.2022

Accepted: 20.01.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article


**Abstract** – The present study was carried out to investigate the effect of using quinoa instead of 50(T2), 75(T3), and 100(T4) % of oat grain in goldfish rations on their performance. Ninety-six young goldfish, aged about 5 months were randomly divided into four similar groups, twenty-four goldfish in each group. The performances of goldfish were investigated by adding 0%, 50%, 75%, and 100% quinoa grains instead of oat grain in the feed (T1), (T2), (T3), and (T4), respectively. The Total live weight gains for fish fed by the T1, T2, T3, and T4 diets were 7.56±0.70, 7.48±0.38, 7.97±1.20, and 7.32±0.68 g day<sup>-1</sup>, respectively, during the trial. In this study, Insignificant (P>0.05) differences in specific growth rates (% / d) in experimental groups were observed during all experimental periods (60 days). The specific growth rates (%/d) were higher in goldfish fed with the T2 ration than in goldfish fed with T3 and T4 and T1 diets (2.88%, 11.03%, and 11.71%; P> 0.05), respectively. Furthermore, there were no significant differences between the control group and the groups that received quinoa on body length, body height, head highs, or head widths. The performance of all goldfish fed quinoa rations showed as similar to goldfish fed by oat ration. Based on the results obtained in this study, quinoa grain can be successfully used in the goldfish ration without any negative effect on goldfish performance.

**Keywords** – *Carassius aerates auratus*, *Chenopodium quinoa*, energy source, goldfish, quinoa

### 1. Introduction

Aquarium fish hobby is increasing in the world. It is estimated that the entire industry, including aquarium equipment, feed, and pharmaceutical production, is worth more than 18-20 billion dollars worldwide (Dey, 2016). The goldfish (*Carassius auratus auratus*) belongs to the Cyprinidae family and is one of the most loved aquarium fish due to its color, body shape, and simple of breeding that can be seen in ponds and aquariums in the world (Değirmencioğlu, 2021). Structural differences in plant flora have also emerged due to changes in the ecosystem, along with global warming. In recent years, the use of drought-resistant plants as a source of alternative feed has been on the agenda in animal husbandry. Examples of such grains are quinoa. Quinoa (*Chenopodium quinoa* (Willd.)) is a C3 annual dicotyledonous pseudo-cereal belonging to the Amaranthaceae family (Bilalis et al., 2019). Quinoa can grow in soil with a wide pH range (4.5-9). Didier et al. (2016). Unlike other grains, quinoa has versatile properties such as gluten-free, high protein and antioxidant content, and heat resistance. These features have made it recognized in global agriculture (Martínez et al., 2009; Pulvento et al., 2010; Bilalis et al., 2012; Kakabouki et al., 2014; Lavini et al., 2014; De Santis et al., 2016). The crude protein (CP) content varies between 7% and 22% in quinoa grains. (Cardozo and Tapia, 1979; Wright et al., 2002).

It is richer in essential amino acids than cereals. In addition, it is an important food source for animals in their developmental period due to its Lysine (5.1–6.4%) and Methionine amino acids (0.4–1.0%) content. Quinoa also contains mineral substances such as calcium, iron, and phosphorus. (Repo-Carrasco et al., 2003; Vega-Gálvez et al., 2010). The starch ratio of quinoa varies between 51% and 61% (Atwell et al., 1983; Koziol, 1992). In addition, starch is preferred in the food industry due to its high particle size (3 µ) and high viscosity

<sup>1</sup>  taskin@uludag.edu.tr

\* Corresponding Author

(Galwey et al., 1990). The hesitation to use quinoa grain is due to the belief that quinoa is an antinutrient substance (saponin, phytic acid, and trypsin inhibitor) and its bitter taste could affect feed intake when administered at high levels. Therefore, before giving quinoa to animals; pre-treatments such as soaking, heat treatment, peeling, or selection of sweet quinoa varieties are required (Gül & Tekce, 2016). Interest is growing in starting to use it, as many studies show that quinoa provides significant opportunities to improve the fascination of animal feeds without losing animal performance. Quinoa can be used as an alternative energy source in livestock rations in terms of nutrient content (Angeli et al., 2020). Similarly, it is recommended that sweet quinoa species be added to animal rations as an alternative feed source, as it is stated that they give much better results than bitter quinoa and all other grains (barley, corn, and oats) (Pate et al., 2006; Bazile et al., 2015; Gül & Tekce, 2016). Constipation and bloating can be seen in sensitive fish due to the excessive use of gluten-containing grains in some fish rations. The use of quinoa in animal nutrition may become more attractive over time due to reasons such as the low protein content, high gluten content, and water requirement of the oat grain. Although numerous studies evaluated the use of quinoa, Research data are not available on evaluating its use in goldfish. This study aimed to investigate the effect of quinoa addition on growth performance, body form, and feed composition in goldfish diets.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Animals, treatments, and experimental design

As the animal material of the experiment, a total of 96 - goldfish (the age of about 5 months) were used. The fish were randomly divided into four groups with the same live body weight (g). Twins aquarium, a commercial pet store located in the Bursa-sehreküstü district was chosen as the experimental area. The experiment was conducted between September and November 2021 and lasted 60 days. In the research, four different rations were prepared, one for control and 3 for trial.

Table 1 The composition of feed mixtures used in the researche

Feed	Diet			
	T <sub>1</sub> 0.0 Qkg <sup>-1</sup>	T <sub>2</sub> 100 g Q kg <sup>-1</sup>	T <sub>3</sub> 150 g Q kg <sup>-1</sup>	T <sub>4</sub> 200 g Q kg <sup>-1</sup>
Fish meal	150	150	150	150
Wheat gluten	60	60	60	60
Krill meal	200	200	200	200
Soya meal	180	180	180	180
Wheat bran	20	20	20	20
Oat	200	100	50	-
Quinoa	-	100	150	200
Wheat germ	150	150	150	150
Spirulina	15	15	15	15
Molasses	5	5	5	5
Vitamin+Mineral*	5	5	5	5
Probiotic**	10	10	10	10
Beta-xylanase +Phytase***	4	4	4	4
Garlic powder	1	1	1	1
TOTAL	1000	1000	1000	1000
Nutrient composition				
DM	95.85	96.21	93.18	95.56
OM	88.62	88.67	85.66	88.2
CP	38.20	38.62	38.04	38.39
EE	8.51	8.75	8.66	9.17
CEL	2.86	3.00	3.05	3.01
CA	7.23	7.34	7.52	7.36
NFE	39.05	38.3	35.91	37.63
ME Kcal kg <sup>-1</sup> DM****	4563.545	4579.205	4439.940	4578.425

\*Trace minerals and vitamins (per kg): Dicalcium phosphate, Sodium chloride, Magnesium oxide, Calcium carbonate Analyse: Calcium 17.90 %, Fosfor 10.80%, Natrium 5.5%. Retinol palmitate (Vitamin A) 2000.000 IE, Cholecalciferol (Vitamin D3) 200.000 IE,  $\alpha$  Tocopherol acetate (Vitamine E) 8.000 mg, Ascorbic acid (Vitamin C) 20.000 mg, Thiamine (Vitamine B1) 2.000 mg, Riboflavine (Vitamine B2) 4500 mg, Pyridoxine (Vitamine B5) 1500 mg, Nicotinamide (Vitamine PP) 5000 mg, Calcium-D-pantothenate 1500 mg, Foliumzuur 400 mg, Menadione (Vitamine K3) 250 mg, Vitamin B12 30.000 mcg, Biotin (Vitamin H) 25.000 mcg, Magnesium oxide 22.000 mg, Zinkoxide 50.000 mg, Nikkel (II)- Sulfate 10 mg, Natrium fluoride 50 mg, Borax 100 mg, Calcium iodide 110 mg, Natrium bromide 100 mg, Mangan (II)-sulfate 500 mg, Aluminium sulfate 500 mg, Lithium carbonate 500 mg, Calcium sulfate 5000 mg, Lizer (II)-Sulfate 1500 mg and Cooper (II)-Sulfate 400 mg. \*\* (Saccharomyces cerevisiae) and (lactobacillus acidophilus) \*\*\* 4a1617 Endo-1.4-beta-xylanase (EC 3.2.1.8) was obtained from Trichoderma citrinoviride Bisset (IM SD 135) 1.100.000 EPU/kg, 4a12 6-Phytase (EC 3.1.3.26) was obtained from Trichoderma reesei (CBS 122001) 83.400 PPU/Kg. \*\*\*\*DM: Dry Matter, OM: Organic Matter, CP: Crude Protein, EE: Ether Extract, CELL: Cellulose, CA: Crude Ash, NFE: Nitrogen Free Extract, and ME: Metabolizable Energy

The performances of goldfish were investigated by adding 0%, 50%, 75%, and 100% quinoa grains instead of oat grain in the feed (T1), (T2), (T3), and (T4), respectively. Care was taken to prepare the diets equally in terms of energy and protein content. The structure of the concentrate feed mixtures used in the research, and the nutrient content of quinoa, oatmeal, and diets are presented in (Table 1). Quinoa (Q) proceeded at a size of 3 mm. Feed raw materials were mixed in a blender for 10 minutes. Then, the feed mixture was ground into a dough with a mixture of water and molasses and passed through a meat grinder. They were left to dry in an oven at 65 C°. The length and diameter of the pellet were adjusted to 1-1.5 inches so that the fish could easily eat the prepared food mixture. Body weights, feed consumption, and body forms of the fish were determined every 20 days throughout the experiment. Scales capable of measuring 0.001 g were used to determine fish weights.

## 2.2. Growth performance

Specific growth rate (SGR) = [(Final live weight) – (initial live weight) / 60 day] × 100, Weight gain (WG) (g) = (End weighing) (g) - (First weighing) (g/20 day); Feed conversion Ratio (FCR) = Feed intake DM(g) / Weight gain (g)

Quality water and high protein feed positively affect the head and color development of fish. In essence, feed residues and fish excrement increase harmful gases such as ammonia, nitrate, and hydrogen sulfur in the water over time. 30% of the water was drawn from the aquariums with a bottom siphon 4 times a week to eliminate such formations; tap water was added to aquariums after resting for three days. Oxygen was supplied to the aquarium with a hose and an air stone assembly connected to the air motor. Daily feed consumption of fish was determined at the level of 2% of live weight. The feed was given by soaking in a small bowl so that bubbles do not form in the air sacs while the fish are eating. Experimental groups were fed three times a day at 8:00 a.m., 13:00, and 6:00 p.m. The individual feed consumption of the fish could not be determined as group feeding was carried out in the aquarium. The feed consumption was obtained by dividing the total fish number in each aquarium.

## 2.3 Chemical composition

The metabolizable energy (ME) value of the diet was calculated based on chemical analyses according to the National Research Council (NRC 1981) and Halver (1973). The following main ME formula was given.

Total ME (Kcal kg<sup>-1</sup>) = 5.65X(CP%)+9.45X(EE%)+4.10X(NFE)X10. The nutrient contents of the diet were analyzed according to the AOC method (1990).

## 2.4 Statistical analysis Equations

Data for growth performance and head development in the aquarium were tested by analysis of variance using the SPSS version 15.0 Statistical Package (2006) and means were analyzed with the general linear model's procedure using the following model described by (Cochran & Cox, 1957):

$Y_{ijk} = \mu + T_i + D_j + E_{ijk}$  where;  $Y_{ijk}$  – observation,  $\mu$  – population mean,  $T_i$  – Diets (i= T1, T2, T3 or T4),

$D_j$  – animals (k=1, 2, 3...95 or 96),  $E_{ijk}$  – residual error. Means were separated by Duncan's multiple range test.

## 3. Results and Discussion

Data showed that quinoa determined a lower OM and ash compared to oat seeds (867.5 vs. 901.1 and 14.6 vs. 16.1 g/kg, respectively). The CP content in quinoa was higher than in oat (132.5 vs. 110.6 g/kg, respectively). The cell wall contents of quinoa were close to those recorded for oat (Table 2).

Table 2

## Chemical compositions of quinoa\*and oat\*\*seeds DM (%)

DM	OM	CP	EE	CE	CA	NFE	ME (kcal kg <sup>-1</sup> )
88.21*	86.75	13.25	2.14	4.94	1.46	66.42	3674.05
91.72**	90.11	11.06	4.22	4.80	1.61	70.03	3894.88

DM: Dry Matter; OM: Organic Matter; CP: Crude Protein; EE: Ether Extract; CE: Cellulose; CA: Crude Ash; NFE: Nitrogen Free Extract; ME: Metabolizable Energy calculated according to the (NRC 1981).

### 3.1. The Live body weight

The results of the live weights at various growth periods and the increases in total live weight, the specific growth rate, and feed intake during the trial period are reported in (Table 3).

As seen in Table 3, Groups whose live weights were quite close to each other at the beginning of the trial. At the end of the 60-day trial, their live weights increased and ranged from 17.24±1.37 to 17.74±1.61 g. The highest live weight was determined in the 3rd group and the lowest live weight was determined in the 4th group. The live weights of the groups were similar to each other. The Total live weight gains for fish fed by the T1, T2, T3, and T4 diets were 7.56±0.70, 7.48±0.38, 7.97±1.20, and 7.32±0.68 g day<sup>-1</sup>, respectively, during the trial (Table 3). In this study, the total live weight gain of the group was not significantly affected by the application of quinoa. As a result of the research, it was found that adding up to 20% quinoa to goldfish rations does not adversely affect the live weight and was similar to the oat Mosquero (2009) reported that sweet quinoa can be added to broiler rations up to 25%. This value is significantly lower than the 25% reported by Mosquero (2009). Similarly; Jacopsen et al., (1997) found that the live weight in broilers consuming 50 g kg<sup>-1</sup> quinoa showed similarities compared to control group broilers. The observed response variance may be related to several factors, such as species differences and the quinoa variety used in the dietary.

Table 3

## Results on goldfish performance growth

Groups Parameters	1st Group (T <sub>1</sub> )		2nd Group (T <sub>2</sub> )		3rd Group (T <sub>3</sub> )		4th Group (T <sub>4</sub> )	
	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$
Initial live weight (g/fish)	24	9.69±0.64	24	10.05±0.62	24	9.76±0.64	24	9.95±0.73
20. day	24	13.26±1.00	24	13.41±0.75	24	13.95±0.46	24	14.20±0.80
40. day	24	16.10±1.12	24	16.22±0.86	24	16.69±1.55	24	15.96±1.14
60. day	24	17.26±1.32	24	17.53±0.94	24	17.74±1.61	24	17.24±1.37
Total live weight gain	24	7.56±0.70	24	7.48±0.38	24	7.97±1.20	24	7.32±0.68
Specific growth rate (%/d)	24	11.45±0.88	24	11.79±0.56	24	12.87±1.28	24	12.97±1.11
Daily live weight gain (g/fish)								
0-20.day	24	0.182±0.201	24	0.170±0.179	24	0.212±0.197	24	0.214±0.129
20-40 day	24	0.144±0.018	24	0.142±0.174	24	0.138±0.028	24	0.089±0.027
46-60. day	24	0.058±0.145	24	0.067±0.119	24	0.055±0.007	24	0.067±0.013
Mean		0.128±0.121		0.126±0.157		0.135±0.098		0.123±0.068
Feed intake (g/fish)								
0-20. day		1.38		1.53		1.55		1.43
21-40 day		1.82		1.74		1.87		1.70
41-60. day		0.87		0.85		0.86		0.80
Mean		1.35		1.37		1.42		1.31
FCR *		10.54		10.87		10.56		10.65

\*FCR; Feed conversion ratio

### 3.2. The specific growth rate

In this study, the specific growth rate (SGR) was not affected significantly by quinoa supplementation (Table 3). However, a partially insignificant increase (2.88%, 11.03%, and 11.71;  $P > 0.05$ ) in the SGR (% / d) was observed in the goldfish groups fed by T2 with 100 g quinoa, T3 with 150 g quinoa and with T4 200 g quinoa diets feed compared to the control group.

Also, insignificant differences were observed in average daily gain during 0-20 days. The highest daily value of live weight gains on fish was obtained from the T4 diet with 0.214±0.129 g day<sup>-1</sup>. This was followed by the T3 diet, the T1 diet, and the T2 diet with 0.212±0.197, 0.182±0.201, and 0.170±0.179, respectively. The differences between the means of the group were found statistically insignificant ( $P > 0.05$ ). The same trend

was obtained throughout the trial period (0-60 days). Group's daily live weight gain showed similarity with each other (Table 3). This can be explained by the fact that the protein and energy contents of the trial rations are close to each other (Abo-Eid et al., 2021).

### **3.3. The Feed intake**

Feed consumption and FCM values of the experimental fishes are presented in (Table 3). The average daily feed consumption of fish showed a continuous increase during the trial period. It ranged from 1.31–1.42 g. The highest feed consumption was determined in the 3rd group fed by T3 with 150 g quinoa and the lowest feed consumption was determined in the 4th group fed by T4 with 200 g quinoa. The average daily feed consumption of the group was not significantly affected by the application of quinoa. This may be due to the palatability of quinoa grain being similar to that of oats. Similarly, Jacobsen et al., (1997) reported that feed intake did not affect broilers fed with quinoa. The different results might be due to the differences in animal, quinoa variety, and processing technology

### **3.4. The feed conversion**

The average FCR; (Feed Conversion Ratio) of the experimental fish was determined to vary between 10.54–10.87, respectively during the trial. (Table 3). The highest FCR was determined in the first group and the lowest FCR was determined in the second group. During the period (60 days), the average FCR ranged from  $17.24 \pm 1.37$  to  $17.74 \pm 1.61$  g. for T1, T2, T3, and T4 respectively. These results are also supported by a previous study (Abo-Eid et al., 2021). This may be due to the close values of feed intake parallel to the average daily gain values (El Sayed, 2016). Since only the total feed intake was determined in each group, statistical analyses of the results obtained data of feed intake and FCR could not be performed.

### **3.5. The Effects of Quinoa on the developmental body of Fish**

When the effects of the use of quinoa on the development body of fish were examined, it was determined that the mean body lengths of the experimental animals varied between  $6.29 \pm 0.124$  -  $6.43 \pm 0.132$ , respectively at the beginning of the trial. (Table 4). The body lengths of fish increased at the end of the 60-day trial. and it ranged from  $6.95 \pm 0.131$  to  $7.29 \pm 0.212$  cm.

As seen in Table 4, the head highs of fish according to the groups are; It was determined that it varied between  $2.00 \pm 0.059$  -  $2.20 \pm 0.061$  cm at the beginning of the study ( $p > 0.05$ ). At the end of the 60-day trial, the head highs of fish were partially positively affected in goldfish fed by T2. In fish fed by diet T2 with 100 g quinoa increased head high by 0.15 cm and Similarly, this increment was only 0.02 cm in fish fed by diet T3 with 150 g quinoa. In the present study, the head highs and head widths of the fish were not significantly affected by quinoa.

There was no statistical difference between the rations in terms of criteria. Based on the data obtained in Table 4, shows that the quinoa ration does not have a negative effect on fish. The performance of all goldfish-fed quinoa rations was similar to that of goldfish fed oats rations. However, these study results were not similar to the previous study results. (Pate et al., 2006; Gutierrez-Espinosa et al., 2011; Bazile et al., 2015; Gül & Tekce, 2016; Marino et al., 2018; Angeli et al., 2020) which stated that quinoa gives much better results than all other grains (barley, corn, and oats).

Table 4  
Results on the developmental body of goldfish

Groups Parameters	1st, Group		2nd Group		3rd Group		4th Group	
	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$	n	$\bar{X} \pm S_{\bar{x}}$
Initial body lengths (cm)	24	6.43±0.132	24	6.29±0.124	24	6.32±0.167	24	6.29±0.134
20. day	24	6.74±0.148	24	6.80±0.182	24	6.62±0.138	24	6.63±0.130
40. day	24	6.80±0.184	24	6.89±0.116	24	6.63±0.186	24	6.83±0.166
60. day	24	7.29±0.156	24	6.95±0.131	24	7.29±0.212	24	7.02±0.198
Initial body height (cm)	24	2.94±0.071	24	2.86±0.080	24	3.00±0.046	24	3.00±0.060
20. day	24	3.10±0.076	24	3.13±0.067	24	3.23±0.066	24	3.19±0.061
40. day	24	3.30±0.078	24	3.30±0.055	24	3.32±0.065	24	3.31±0.071
60. day	24	3.42±0.095	24	3.48±0.067	24	3.47±0.074	24	3.55±0.083
Initial head highs (cm)	24	2.20±0.061	24	2.12±0.046	24	2.15±0.036	24	2.00±0.059
20. day	24	2.35±0.055	24	2.36±0.044	24	2.42±0.047	24	2.27±0.055
40. day	24	2.45±0.058	24	2.53±0.042	24	2.53±0.061	24	2.43±0.052
60. day	24	2.60±0.055	24	2.75±0.065	24	2.62±0.064	24	2.58±0.048
Initial head widths (cm)	24	1.55±0.039	24	1.61±0.034	24	1.55±0.044	24	1.51±0.040
20. day	24	1.68±0.041	24	1.74±0.034	24	1.77±0.044	24	1.61±0.036
40. day	24	1.78±0.038	24	1.84±0.030	24	1.83±0.044	24	1.73±0.034
60. day	24	1.91±0.050	24	1.98±0.053	24	1.95±0.044	24	1.83±0.034

#### 4. Conclusion

A well-chosen quinoa can positively affect goldfish performance growth and development body in diets when an energy grain was limited or replaced by an oat grain as a concentrate energy source and can be included up to 20% in goldfish diets without losing performance. However, considering the head development of 0.15 cm in fish and long-term use in the diet, it is thought that the most optimal dosage of quinoa to a diet of goldfish was 100 g/kg on a DM basis. Quinoa, which has a rich nutrient content and does not contain gluten can play a very important role in terms of the recognition of this feed in the sector for reasons such as ease of pelleting and being substituted for oats. No blood sample was taken because the fish were small. There was no loss of death from the trial animals.

#### Acknowledgement

The researcher thanks his brother Laborant Veterinarian Erdiñç Değirmencioğlu for his contributions.

#### Author Contributions

Taşkın Değirmencioğlu Designed and conducted most of experiments, statistical analyses of the result and writing. Also involved in choosing the sample of animals and collecting data.

#### Conflicts of Interest

The author declares no conflict of interest.

#### References

- AOAC (1990). Official methods of analysis. 15th ed. Assoc. Off. Anal Chem. Arlington, VA, USA. (73) 1, 189 – 191. AOAC (1990). Official methods of analysis. 15th ed. Assoc. Off. Anal Chem. Arlington, VA, USA. (73) 1, 189 – 191. DOI: <https://doi.org/10.1093/jaoac/73.1.189>.
- Abo-Eid, H.A., Eisa, S.S., Abdel-Azeem, F., & El-Borden, N.E. (2021). Effect of using varying levels of quinoa hay in growing rabbit rations. *Egyptian Journal of Rabbit Science*, 31(1),73-90. DOI: <https://doi.org/10.21608/ejrs.2020.173281>.
- Angeli, V., Silva, PM., Massuela, D.C., Khan, M.W., Hamar, A., Khajehei, F., Graef-Hönninger, S., & Piatti, C. (2020). Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): an overview of the potentials of the “golden grain” and socio-economic and environmental aspects of its cultivation and marketization. *Foods* 9(2),216. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods9020216>.
- Attwell, W.A., Patrick, B.M., Johnson, L.A., & Glass, R.W. (1983). Characterization of quinoa starch. *Cereal*

- Cereal-Chemistry 60,9–11 Retrieved from:  
[https://www.cerealsgrains.org/publications/cc/backissues/1983/Documents/chem60\\_9.pdf](https://www.cerealsgrains.org/publications/cc/backissues/1983/Documents/chem60_9.pdf).
- Bazile, D., Bertero, D., & Nieto, C. (2015). State-of-the-art report on kinoa around the world in 2013, Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe, 250-266. Retrieved from:[https://www.academia.edu/35608969/STATE\\_OF\\_THE\\_ART\\_REPORT\\_ON\\_QUINO\\_A\\_around\\_the\\_world\\_in\\_2013](https://www.academia.edu/35608969/STATE_OF_THE_ART_REPORT_ON_QUINO_A_around_the_world_in_2013).
- Bilalis, D., Kakabouki, I., Karkanis, A., Travlos, I., Triantafyllidis, V., & Hela, D. (2012). Seed and saponin production of organic quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) for different tillage and fertilization. *Not Bot Horti Agrobot Cluj Napoca* 40(1),42–46. DOI: <https://doi.org/10.15835/nbha4017400>.
- Bilalis, D.J., Roussis, I., Kakabouk, I., & Folina, A. (2019). Quinoa (*Chenopodium quinoa* willd.) crop under Mediterranean conditions: a review. *Cienc Investig Agrar* 46(2),51–68. DOI: <https://doi.org/10.7764/rcia.v46i2.215>.
- Cardozo, A., & Tapia, M. (1979). Valor nutritivo. In: Tapia M., Gandarillos H., Alandia S., Cardozo A., Mujica A. Quinoa y kaniwa, cultivos Andinos. Bogota CIID, Oficina Rgiond para la america Lotina, pp. 149-192, ISBN: O-88936-200-9. URI: <http://hdl.handle.net/10625/4118>.
- Cochran, W.G., & Cox, G.M. (1957). In *Experimental Designs*. 22nd ed. Pp. xiv, 611. 82s. (John Wiley and Sons, New York; Chapman and Hall, London). DOI: <https://doi.org/10.2307/3610494>.
- Dey., VK. (2016). The Global trade in ornamental fish. *INFOFISH International*, vol. 4, pp. 52-55. Retrieved from: <https://www.bassleer.com/ornamentalfishexporters/wp-content/uploads/sites/3/2016/12/GLOBAL-TRADE-IN-ORNAMENTAL-FISH.pdf>.
- De Santis, G.D., 'Ambrosio, T., Rinaldi, M., & Rascio, A. (2016). Heritabilities of morphological and quality traits and interrelationships with yield in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) genotypes in the Mediterranean environment. *Cereal Science Journal*, 70,177–185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.06.003>.
- Değirmencioğlu, T. (2021). Pet Animals' s Nutrition. Lecturer Note. 125 Page. Unpublished 2021.
- Didier, B., Cataldo, P., Alexis, V., Al-Nusairi Mohammad, S., Djibi, B., Joelle, B., Layth, H., Maarouf, I.M., Omurbek, M., Munira, O., Sepahvand, Niaz, A., Amr S, Djamel, S., Khaled, M., & Stefano, P. (2016). Worldwide evaluations of quinoa: preliminary results from post international year of quinoa FAO projects in nine countries. *Plant Sci.*, 7,850. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00850>.
- El Sayed, A. M. (2016). Evaluation of chenopodium quinoa willd as a new forage crop under Egyptian condition. M.Sc., Fac. Agric., Ain Shams Univ., Egypt. Retrieved from:<http://research.asu.edu.eg/bitstream/12345678/7503/1/G14046.pdf>.
- Galwey, N.W., Leakey, C.L.A., Price, K.R., & Fenwick, G.R. (1990). Chemical composition and nutritional characteristics of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food Sciences and Nutrition Journal*, 42, 245–261. DOI: <https://doi.org/10.1080/09543465.1989.11904148>.
- Gutiérrez-Espinosa, M.C., Yossa-Perdomo, M.I., & Vásqueztorres. W. (2011). Digestibilidad aparente de materia seca, proteína y energía de harina de vísceras de pollo, quinua y harina de pescado en tilapia nilótica, *Oreochromis niloticus*. *Orinoquia* 15(2), 169-179. DOI: <https://doi.org/10.22579/20112629.16>
- Gül, M., & Tekce, E. (2016). Hayvan beslemede yeni bir yem maddesi; Kinoa. *Yem Magazin* 2016 No.76 pp.29-35 ref.3
- Halver J.E. (1973). *Fish nutrition*. Academic Press XII+713.London 1973. Retrieved from:<https://www.agrifs.ir/sites/default/files/Fish%20Nutrition.pdf>.
- Kakabouki, I., Bilalis, D., Karkanis, A., Zervas, G., Tsiplakou, E., & Hela, D. (2014). Effects of fertilization and tillage system on growth and crude protein content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): an alternative forage crop. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 26, (1),18–24. DOI: <https://doi.org/10.9755/ejfa.v26i1.16831>.
- Koziol, M.J. (1992). Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Journal of Food Composition Analysis*, 5, 35–68. DOI: [https://doi.org/10.1016/0889-1575\(92\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0889-1575(92)90006-6)
- Jacobsen, E.E., Skadhauge, B., Jacobse, S.E. (1997). Effect of dietary inclusion of quinoa on broiler growth performance. *Animal Feed Science and Technology*, 65,5–14. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0377-8401\(96\)01082-6](https://doi.org/10.1016/s0377-8401(96)01082-6).



- Johnson, I.T., Gee, J.M., Price, K., Curl, C., & Fenwick, G.R. (1986). Influence of saponins on gut permeability and active nutrient transport in vitro. *Journal of Nutrition*, 116, 2270-2277. DOI: <https://doi.org/10.1093/jn/116.11.2270>.
- Lavini, A., Pulvento, C., Andria, R., Riccardi, M., Choukr-Allah, R., Belhabib, O., Yazar, A., Incekaya, C., Metin, Sezen, S., Qadir, M., & Jacobsen, S.E. (2014). Quinoa's potential in the Mediterranean region. *Journal of Agron Crop Science*, 200(5),344–360. DOI: <https://doi.org/10.1111/jac.12069>.
- Martínez, E.A, Veas, E., Jorquera, C., San Martín, R., & Jara, P. (2009). Reintroduction of Quínoa into arid Chile: cultivation of two lowland races under extremely low irrigation. *Journal of Agron Crop Science*, 195 (1),1–10. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1439-037x.2008.00332.x>
- Marino, R.M., Caroprese, G., Annicchiarico, F., Ciampi, M. G., Ciliberti, A.D., Malva, A., Santillo, A., & Albenzio, M. (2018). Effect of Diet Supplementation with Quinoa Seed and/or Linseed on Immune Response, Productivity and Meat Quality in Merinos Derived Lambs Rosaria Marino. *Animals*, 8(204), 1-13. DOI: <https://doi.org/10.3390/ani8110204>.
- Mosquera, H. (2009). Efecto de la inclusión de harina de quinua (*Chenopodium quinoa wild*) en la elaboración de galletas. Trabajo de grado presentado como requisito para optar al Título de especialista en ciencia y tecnología de alimentos. Universidad Nacional de Colombia especialización en Ciencia y Tecnología de Alimentos programa interfacultades. Retrieved from: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/70197>
- NRC. (1981). (National Research Council) Nutrient Requirements of Coldwater fishes, National Academy Press Washington, D.C. 1981. DOI : <https://doi.org/10.17226/19731>.
- Pate, R.N., Johnston, N.P., Rico, E., Bontfacio, A., Kellems, R.O., & Kooyman, D.L. (2006). Proceedings, Western Section, American Society of Animal Science, 2006 Logan, Utah. 225-228.
- Pulvento, C., Riccardi, M., Lavini, A, D'Andria, R., Iafelice, G., & Marconi, E. (2010). Field trial evaluation of two *Chenopodium quinoa* genotypes grown under rain-fed conditions in a typical Mediterranean environment in South Italy. *Journal of Agron Crop Science*,196(6):407–411. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1439-037x.2010.00431.x>
- Repo-Carrasco, R., Espinoza, C., & Jacobsen, S.E. (2003). Nutritional Value and Use of the Andean Crops Quinoa (*Chenopodium quinoa*) and Kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*). *Food Reviews International*, 19, 179-189. DOI: <https://doi.org/10.1081/FRI-120018884>
- SPSS. (2006). Statistical package for social sciences, book Chapter published 24 Mar 2006 in Handbook of Univariate and Multivariate Data Analysis and Interpretation with SPSS on pages 11 to 24. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420011111.ch2>.
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Uribe, E., Puente, L., & Martínez, E. A. (2010). Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*). An ancient Andean grain. A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90,2541-2547. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.4158>
- Wright, K.H., Huber, K.C., Fairbanks, D.J., & Huber, C.S. (2002). Isolation and characterization of *Atriplex hortensis* and sweet *Chenopodium quinoa* starches. *Cereal Chemistry*, 79 (5), 715–719. DOI: <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.5.715>



## 2-, 3-, 4-Bromo Azaflavanonların Amino Kalkonlardan Katı Faz Ortamında Mikrodalga Destekli Sentezi, Antimikrobiyal ve Antioksidan Aktivitelerinin Tayini

Tayyibe Beyza Yücel<sup>1,\*</sup>, Seda Fandaklı<sup>2</sup>, İsmail Demir<sup>3</sup>, Nurettin Yaylı<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Giresun Üniversitesi, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup>Sağlık Bilimleri Fakültesi Bölümü, Avrasya Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

<sup>3</sup>Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

<sup>4</sup>Eczacılık Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

### Makale Tarihi

Gönderim: 13.09.2022

Kabul: 31.01.2023

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Bu çalışmada, 2-aminoasetofenon bileşiğinden başlanarak 2-,3-,4- bromo substitue azakalkon (**1-3**) bileşikler sentezlendi. 1-3 Nolu bileşiklerinin katıfaz ortamında mikrodalga cihazı kullanılarak 2-, 3-, 4-bromo azaflavanon bileşikler (**4-6**), sırasıyla %52, %89 ve %77 verimlerle sentezlendi. Sentezlenen bileşikler spektroskopik olarak <sup>1</sup>Hidrojen, <sup>13</sup>Karbon, Bağlanmış Proton Testi (APT) NMR, Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Infrared ve Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (LC-MS/MS) yöntemleriyle karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri 12 ayrı mikroorganizmaya (4 adet Gram pozitif, 7 adet Gram negatif ve 1 fungus) karşı disk difüzyon yöntemi kullanılarak test edildi ve minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) hesaplandı. Sentezlenen azakalkon ve azaflavanon bileşikler (**1-6**) test edilen mikroorganizmalar arasında en yüksek etkiyi *Candida tropicalis*'a karşı gösterdi. 3-Bromo azaflavanon (**5**) bileşiği Gram pozitif *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* ve fungus *Candida tropicalis*'a karşı etkili bulundu. Test edilen hiçbir bileşik Gram negatif bakterilere karşı etkinlik göstermedi. Sentezlenen bileşikler arasında en yüksek aktiviteyi 6.25 µg/mL'lik MIC değeri ile 2 numaralı azakalkon bileşiği *Candida tropicalis*'a karşı gösterdi. Ayrıca sentezlenen **1-6** nolu bileşiklerin antioksidan aktiviteleri plazmanın demir indirgeme yeteneği (FRAP) ve 1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil kapasitesi (DPPH) yöntemlerine göre yapıldı. Antioksidan testi sonucunda, 3-bromo kalkon (173,78±1,76 ve 0,48±0,01) ve 3-bromo azaflavanon (279,05±1,77 ve 0,093±0,001) bileşiklerinin en yüksek antioksidan aktiviteye sahip oldukları görüldü.

**Anahtar Kelimeler** – Azaflavanon, antimikrobiyal aktivite, antioksidan aktivite, mikrodalga.

## Microwave Assisted Synthesis of 2-, 3-, 4-Bromo Azaflavonones from Amino Chalcones in Solid Phase Environment, Determination of Antimicrobial and Antioxidant Activities

<sup>1</sup> Health Services of Vocational School, Giresun University, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup>Department of Nutrition and Dietetics, Faculty of Health Sciences, Avrasya University, Trabzon, Türkiye

<sup>3</sup>Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Karadeniz Technical University, Trabzon, Türkiye

<sup>4</sup>Faculty of Pharmacy, Karadeniz Technical University, Trabzon, Türkiye

### Article History

Received: 13.09.2022

Accepted: 31.01.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – In this study, 2-, 3-, 4-bromo azachalcones (**1-3**) were synthesized starting from the 2-aminoacetophenone. 2-, 3-, 4-bromo azaflavonones (**4-6**) were synthesized from the compounds 1-3 by using a microwave method in the solid phase environment with the yields of 52%, 89%, and 77%, respectively. The synthesized compounds were characterized spectroscopically (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, Attached Proton Test (APT) NMR, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) and Liquid Chromatography-Mass Spectroscopy (LC-MS/MS). The antimicrobial activities of the synthesized compounds were tested against 12 different microorganisms (4 Gram positive, 7 Gram negative and 1 fungus) using the disk diffusion method and the minimum inhibition concentration (MIC) was calculated. The synthesized azachalcone and azaflavonone compounds (**1-6**) showed the highest efficacy against *Candida tropicalis* among the microorganisms tested. 3-Bromo azaflavonone (**5**) was found to be effective against Gram positive *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* and fungus *Candida tropicalis*. None of the compounds showed activity against Gram-negative bacteria. Compound 2 showed the highest activity against *Candida tropicalis* among the tested compounds with a MIC value of 6.25 µg/mL. In addition, antioxidant activities of synthesized compounds **1-6** were performed according to FRAP and DPPH methods. As a result of the antioxidant test, it was observed that 3-bromo chalcone (173.78±1.76 and 0.48±0.01) and 3-bromo azaflavonone (279.05±1.77 and 0.093±0.001) had shown the highest antioxidant activity.

**Keywords** – Azaflavanon, antimicrobial activity, antioxidant activity, microwave.

<sup>1</sup> beyza.yucel@giresun.edu.tr

<sup>2</sup> seda.fandakli@avrasya.edu.tr

<sup>3</sup> idemir@ktu.edu.tr

<sup>4</sup> yayli@ktu.edu.tr

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Kalkonlar, flavonoidler ailesinin öncüleri olan, bitkiler tarafından üretilen polifenolik bileşiklerin bir grubudur (Arianingrum & Arty; 2018). Flavonlar, pirazolinler ve indol vb. gibi biyolojik öneme sahip birçok heterosiklik bileşikler anahtar öncüler olarak kalkonlar kullanılarak sentezlenebilir. Kalkonlar, yapısal olarak 1,3 konumlarından iki fenil halkasının bağlandığı 15 karbondan oluşmuş propan zincir yapısından oluşur. (Roleira, Varelaa, Gomes, Costa & Silva, 2021; Rozmer & Perjesi 2016, Valavanidis ve Vlachogianni 2013). Aromatik halka yapısında oksijen atomu bulunduran kalkonlar biyolojik açıdan önemli yere sahiptir (Eddarir Cotelle, Bakkour & Rolando, 2003; Forkman & Heller, 1999). Flavonoidler ve bunların alt sınıfı flavanonlar, doğada antikanser veya antikanserojenik (antimutajenik) aktivitelere sahip olduğu bildirilen polifenolik bileşikler olarak bulunur (Androutsopoulos, Papakyriakou, Vourloumis, Tsatsakis & Spandidos, 2010; Panche, Diwan & Chandra, 2016). Flavanonlar genellikle 2'- substitue kalkonların (-OH, -NH<sub>2</sub>) asetik asit, etanol veya başka çözücü içinde; bir asit varlığında (sülfürik asit, polifosforik asit gibi) veya bir baz katalizör varlığında (piridin, DBU, TEA gibi), geleneksel ısıtma veya mikrodalga ışınması altında siklizasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Dongamanti, Naji, Bommidi&Rolando, 2016). Azaflavon bileşikleri, yapısında piridil veya 1 konumunda azot (N) bulunduran heterohalkalı bileşikler olup genel olarak azakalkon ya da substitue amino grubu bulunduran kalkon bileşiklerinden başlanarak sentezlenirler (Yaşar vd., 2008). Azaflavanon bileşikleri azaflavonoid sınıfı bileşiklerdir ve dihidrokinolinonlar olarak bilinirler (Nibbs & Scheidt; 2012; Sakirolla, Yaeghoobi&Rahman, 2012; Cheng, Zhao & Yu, 2014). Azaflavanon bileşiklerinin birbirinden farklı reseptör veya enzimler için ligand bulabilme kabiliyetlerinden dolayı antimalaryal, sitotoksik ve mRNA inhibitörü gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip oldukları, aday nonsteroid antiinflamatuvar ilaçlar (NSAID'ler) olarak önemli bir potansiyele sahip olduğu bildirilmiştir (Higuchi vd., 2009; Patti vd., 2012; Chandrasekhar vd., 2012). Azaflavon ve azaflavanon bileşikleri yapı olarak doğadaki birçok bitkide bulunan bileşiklere benzer olması ve bu bileşiklerin de çok çeşitli biyolojik aktivite göstermelerinden dolayı literatürde mevcut olan sentez yöntemleri değiştirilerek farklı yöntemlerle sentezlenme ihtiyacı başlamıştır. Artan kimyasal atık ve sentez verimlerinin yükseltilmesi gibi sebeplerden dolayı günümüzde organik kimyadaki sentezler de yeşil kimya olarak bilinen metodlara ilgi artmaktadır. Birbirinden farklı substitue grupları bulunduran azaflavanon bileşiklerin sentezi, geleneksel yöntemlerle ya da değişik katalizörler varlığında mikrodalga cihazı ile yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Rosa, Seca, Barreto, Silva & Pinto, 2019; Nilsson, Nielsen, Liljefors, Nielson & Sterner, 2008; Yaylı, Üçüncü, Yaylı, Demir & Demirbağ, 2008). Bu bileşiklerin sentezi için yapılan çalışmalarda, amino substitue kalkonlar sentezlenerek halkalaşma sonucundan azaflavanon bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Rocha, Vaz, Pinto&Silva, 2019; Gupta, Jamatia, Patil, Ma & Pal, 2018; Chelghoum, Bannous, Bouraiou, Bouacida & Belfaitah, 2012).

Son yıllarda sentez reaksiyonlarında klasik yöntemler yerine yeni sentez yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak klasik sentez işlemlerinin uzun süreli olması, fazla miktarda çözücü ve reaktif kullanımı, ürün veriminin düşük olması gibi olumsuzluklar olabilir (Hayes, 2004; Safari, Naseh, Zarnegar & Akbari, 2014). Bu olumsuz durumları ortadan kaldırmak ya da en aza indirme ihtiyacından ötürü, sentez alanındaki çalışmalarda farklı yöntemlerin bulunması söz konusu olmuştur. Bu anlamda mikrodalga cihazının kullanılmaya başlandığı çalışmaların sayısında oldukça artış görülmektedir (Horihoski, Watanabe, Narita, Suzuki & Serpone, 2018; Diaz- Ortiz, Prieto & Hoz, 2019). Bu sebeple mikrodalga cihazı yeni potansiyel ilaçların geliştirilmesinde önemli bir ısıtma kaynağı olarak kullanılmakta sentez alanındaki çalışmaların odağı haline gelmiştir (Mavandadi & Lidström; 2004). Mikrodalga destekli reaksiyonlar çözücü varlığında ve katı faz reaksiyonları şeklinde kullanılarak yapılmaktadır (Lidström, Tierney, Wathey & Wetman, 2001; Murti, Patak & Patak, 2021).

Kalkonlardan flavanon sentezi, genellikle polar özellikteki çözücüler kullanılarak ya da katı faz reaksiyonları ile beraber yapılmaktadır. Genellikle aseton, metanol, etanol gibi polar çözücü ortamında mikrodalgada flavanon bileşiklerinin sentezlendiği birçok çalışma mevcuttur (Sinyeue vd., 2022; Tehseen, Ghorri, Khatoon, Sajid & Nafees, 2021; Rahim, Bhuiyan, Matin, Ali & Kabir, 2018). Mikrodalga ışınlarıyla flavanon bileşiklerinin sentez reaksiyonunda katı faz ortamında sentezlenmesi de yapılmaktadır (Albogami, Alkathlan, Saleh & Elazzazy, 2014). Reaktant bileşikler alümina, silika, Klay, N-bromo sukkinimit (NBS) gibi katı maddelerle veya 1,2,4-tri kloro benzen (TCB) gibi sıvı çözücüler olarak kullanılarak, mikrodalga ışınlarının daha kuvvetli şekilde absorbe edilmesini ve reaksiyon ortamının homojen bir şekilde ısınması sağlanır (Silva, Silva, Tome & Cavaleiro, 1999; Patoilo, Silva, Pinto, Tome&Cavaleiro, 2007; Varma, 2002; Kahriman vd., 2012).

Bu çalışmada geniş biyolojik aktivite yelpazesine sahip olan heterohalkalı azaflavanon bileşiklerinin sentezlenmesi ve bu bileşiklerin çeşitli biyolojik aktivite çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, sentezi yapılan toplam 6 adet kalkan ve flavanon bileşiklerinin literatürde sentezlerinin mevcut olduğu görülmektedir (Zhao vd., 2013; Santos vd., 2017; Varma & Saini, 1997). 2-/3- bromo substitue azaflavanon bileşiklerinin (4,5) mikrodalga cihazı kullanılarak sentezlenmesi ve sentezlenen azaflavanon bileşiklerinin biyolojik aktivite çalışmalarına dair herhangi bir çalışmanın mevcut olmadığı görülmüştür. Bu amaçla bu çalışmada, hem azaflavanon bileşiklerinin sentezinde yeni yöntemler kullanılarak sentez yapılması hem de antimikrobiyal, antioksidan aktivitelerinin tayin edilmesi ilk kez bu çalışmada yapılmıştır (Bhattacharya, Kundu & Maiti, 2010; Zhu vd., 2021; Li, Jin, Yu & Su, 2009; Saito, Moriya & Akiyama, 2015; Derebli vd., 2016).

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, çalışmaya konu olan farklı konumlardaki 1-,2-,3- bromo substitue azakalkan bileşikleri Claisen-Schmidt kondenzasyonu yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen kalkan bileşiklerinden başlanarak, laboratuvar tipi mikrodalga cihazında, molekül içi halkalaşma reaksiyonu üzerinden farklı konumlarda brom içeren azaflavanon bileşiklerinin sentezi yapılmıştır. Sentezlenen 6 bileşik, disk difüzyon yöntemi ardından minimum inhibisyon konsantrasyonu yöntemi kullanılarak toplam 12 adet Gram pozitif, Gram negatif ve fungus mikroorganizma üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri, DPPH ve FRAP yöntemleri kullanılarak da antioksidan aktiviteleri tespit edildi.

### 2.1. Enstrümantasyon

Saflaştırma ve sentez işlemleri sırasında kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Sigma-Aldirich, etanol, metanol organik çözücülerini %98 saflıkta olup fraksiyonlu destilasyon yapılarak sentez ve analiz işlemlerinde kullanıldı. NMR alırken kullanılan  $CDCl_3$  ve  $CD_3OD$  Merck marka olup % 99.8 saflıktadır. UV spektrumları  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, Unicam UV2-100 Spektrofotometresinde alındı. Kütle spektrumları Micromass Quattro LC-MS/MS cihazında alındı. Erime noktaları mikroskoba bağlı Thermo-var cihazı kullanılarak tayin edildi. IR spektrumları ise KBr tabletleri halinde veya NaCl üzerinde  $CHCl_3$  ve  $CH_3OH$  çözücülerini yardımıyla Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) spektrofotometresinde alındı. NMR spektrumları Varian Mercury 200 MHz NMR cihazı kullanıldı.

### 2.2. (1-3) Nolu Azakalkan Bileşiklerin Sentezi

Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonu ile 1-3 Nolu brom substitue azakalkan bileşiklerin sentezlenmesi için uygulanan prosedür literatürde verildiği gibi gerçekleştirildi (Zheng vd., 2013; Cheng vd., 2014). 2-amino asetofenon (1,0 g, 0,007 mol) ile 2-, 3- ve 4-bromo benzaldehit (1,36 g, 0,007 mol), baz olarak NaOH (1,0 g, 0,025 mol) ve çözmek için etanol ve NaOH çözmek için saf su kullanılmıştır. Reaksiyonlar  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında yapılmış olup reaksiyonlara ait genel reaksiyon denklemi Şekil 1'de verilmiştir. Reaksiyon ortamının soğuk olmasına dikkat edilerek kloroform çözücü sisteminde asidik TLC ile reaksiyon ilerleyişi kontrol edilerek oluşan katı ürün ortamdan ayrıldı ve kolon kromatografisi ile saflaştırma sonrası sarı renkli ürünler  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C/APT-NMR}$  ve COSY spektroskopisi alınarak literatürdeki verilerle karşılaştırıldı.

### 2.3. (4-6) Nolu Azaflavanon Bileşiklerin Sentezi

İlgili azakalkan bileşiğinden 0,5 g (0,0016 mol) tartılarak üzerine 5 g K-10 Klay ilave edildi. Karışım üzerine kloroform ilave edilerek çözüldü. K-10 Klay ve kalkan karışımı evaporatörde kuruluğa kadar çekildi. Karışım, magnetle beraber mikrodalga cihazının reaktörde cihaza yerleştirildi. 350 Watt  $80\text{ }^\circ\text{C}$  'de 25 dk mikrodalga ışını gönderilerek reaksiyonun takibi asidik TLC kullanılarak yapıldı. Kontrollü olarak yapılan bu işlem 75 dk sonrasında bitirildi. K-10 Klayle beraber bulunan ürünü ortamdan almak için reaktör içeriği kloroformda çözümlenerek süzme işlemiyle ayrıldı ve evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Sentezlenen yağimsı ürünlerin kolon kromatografisi ile saflaştırma sonrası  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C/APT-NMR}$  ve COSY spektrumları alındı.

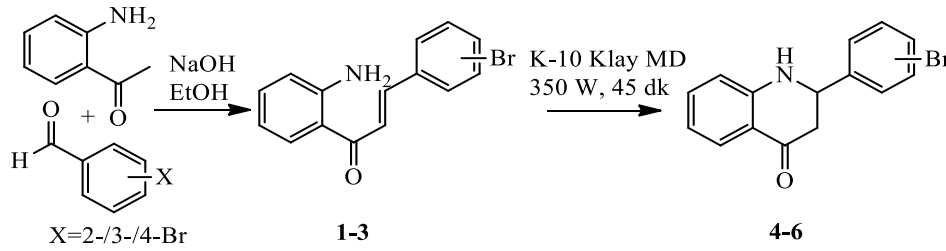
### 2.4. Antimikrobiyal Aktivite Testi

Sentezlenen toplam 6 adet bileşiğin antimikrobiyal aktivitelerinin bulunması için disk difüzyon yöntemi uygulanarak duyarlı bulunan mikroorganizmalara karşı minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) metodu uygulandı. American Type Culture Collection'dan (ATCC) elde edilen 11 bakteri türüne (4 Gram pozitif bakteri, 7 Gram negatif bakteri) ve 1 fungusu karşı ayrı ayrı test yapılarak aktivite tayini yapıldı.

Mikroorganizmalar sırasıyla; *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) ATCC 6633, *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) ATCC 29212, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 25923, *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*) ATCC 12228, *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 25922, *Klebsiella pneumonia* (*K. pneumonia*) ATCC 13883, *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) ATCC 27853, *Proteus vulgaris* (*P. vulgaris*) ATCC 13315, *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium*) ATCC 14028, *Yersinia pseudotuberculosis* (*Y. pseudotuberculosis*) ATCC 911, *Enterobacter cloacae* (*E. cloacae*) ATCC 13047, *Candida tropicalis* ATCC 13803 (*C. tropicalis*'dir. Standart antibakteriyel ilaç olarak Kanamisin kullanılmıştır. Stok çözeltiler ve çözücü kontrolü için metanol kullanıldı.

#### 2.4.1. Disk Difüzyon Yöntemi

Sentezlenen bileşiklerin metanoldeki çözeltilerinin antimikrobiyal aktivite tayini için ilk olarak disk difüzyon yöntemi kullanıldı (Amelia vd., 2006; NCCLS, 1993). Her bakteri kültürü Muller-Hinton broth'a aşılana- rak 37°C'de 16 saat inkübe edildi. Optik yoğunluk değeri OD<sub>625</sub> = 0.08-0,1'e ayarlandı. Her bir bakteri süspan- sionundan 100 µL, Mueller-Hinton agar yüzeyine yerleştirildi. Petri kapları 37°C'de 24 saat inkübe edildi. Kanamisin, 10 µg/disk'te pozitif referans olarak kullanıldı. Çözeltilerin inhibisyon ölçümü için toplam çap ölçümü yapıldı. Her plaka, 10 µL metanol ve bir antibiyotik disk içeren boş bir disk taşıdı. Her madde için yapılan deneme üç tekrar halinde yapıldı. Bileşiklerin metanoldeki çözeltisiyle empenye edilmiş disklerin etrafındaki ≥ 6 mm çapındaki inhibisyon bölgesi olan bakteriler, minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) için kullanıldı.



Şekil 1. 1-6 Nolu bileşiklere ait genel sentez denklemi

#### 2.4.2. Micro-seyreltme Yöntemi

Disk difüzyon testinde, sentezlenen bileşiklerin metanol çözeltilerinin duyarlı olduğu bulunan bakteri şuş- ları üzerinde MIC değerleri belirlendi. Bakteri şuşlarının inokulumları 12 saat agar kültürlerinden hazırlandı ve süspanسیونlar 0,5 McFarland standart bulanıklığa ayarlandı. Metanolde çözülen ekstraktlar önce test edi- lecek en yüksek konsantrasyona (500 µg/mL) seyreltildi ve ardından Muller-Hinton broth bulunan test 1 mL'lik test tüplerinde 500 µg/mL ile 0,49 arasında bir konsantrasyon aralığı elde etmek için seri 2 kat seyrelt- meler yapıldı. Muller-Hinton suyu içeren test tüpleri. Çözelti ortamındaki bileşiklerin bakteri şuşlarına karşı MIC değerleri, bir mikro-kuyu seyreltme yöntemi bazında belirlendi (Murray, Baron, Pfaller, Tenover & Yolke, 1995; Hajlaoui vd., 2009). Pozitif kontrol için standart ilaç olarak Kanamisin, 500-0,49 µg/mL kon- santrasyon aralığında Muller-Hinton broth'da hazırlanarak kullanıldı. 96 oyuklu plakalar, seyreltilmiş bileşiği içeren 200 µL Muller-Hinton broth'un her bir oyuğa dağıtılmasıyla hazırlandı ve her oyuğa 12 saatlik agar kültürlerinden 5 µL 0,5 McFarland ilave edildi. Her kuyunun içeriği 24 saat 37°C sıcaklıkta inkübe edildi. Her ortamda mikrobiyal büyüme, spektrofotometre (Molecular Devices, SpectraMax M2) kullanılarak 600 nm'de ilgili absorbans (Abs) okunarak belirlendi ve her kuyudan 10 µL numuneler Muller-Hinton agar ortamına kap- lanarak doğrulandı. Bu çalışmada yapılan antimikrobiyal aktivite testleri kullanılan her organizma için 2 tek- rarlı yapıldı.

## 2.5. Antioksidan Aktivite Testi

### 2.5.1. FRAP Yöntemi

FRAP yönteminde sentezlenen bileşiklerin 1 mg/mL konsantrasyonlardaki metanoldeki çözeltileri hazırlandı. Standart olarak Troloks kullanıldı. Numune körü dışındaki sentezlenen her bileşik ve standart çözelti içine 3 mL FRAP reaktifi ilave edildi. Standart ve numune kör çözeltilerine 100 µL sentezlenen bileşiklerin çözeltileri eklendi. 20 dakika bekletilerek spektrofotometre de 595 nm'de absorbansları ölçüldü (Benzie ve Strain, 1999).

Elde edilen absorbans değerleri, indirgeme potansiyeli yüksek antioksidan madde askorbik asit ile yapılan çalışma sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Bu yöntemde, artan absorbans değeri artan indirgeme kuvvetini göstermektedir.

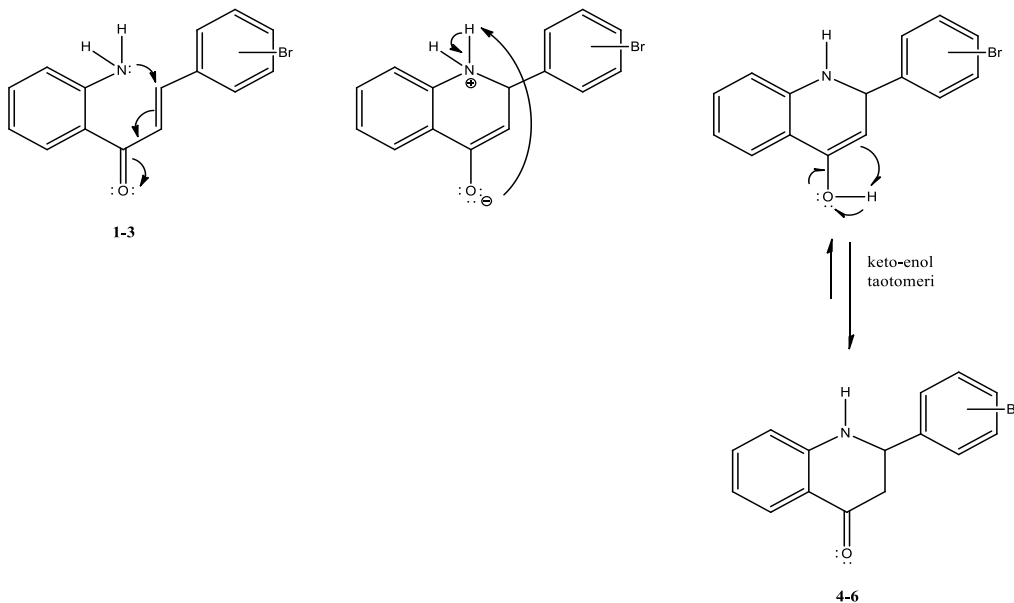
### 2.5.2. DPPH• Yöntemi

DPPH• radikali (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) ile yapılan bu test için radikal metanol içinde çözüldü (Cuen-det, Hostettman, Potterat & Dyatmiko, 1997). Sentezi yapılan kalkon ve azaflavanon bileşiklerin ve standart bileşiklerin (BHT, Troloks, C vitamini) farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. 1/2 seyreltme işle-miyle 4 seyreltme yapıldı. Numune çözeltilerinin her birinin üzerine 750 µL DPPH• çözeltisi ilave edildi. Numune çözeltileri ve standart çözeltiler için iki tekrar çalışması yapıldı. Ayrıca numune/standart her bir konsantrasyonu için birer kör ve her bir numune çözücüsü için de üç paralel çalışıldı. İnkübasyon süresi 50 dk sonunda 517 nm'de absorbanslar okundu. Absorbans-konsantrasyon grafiği çizilerek radikal miktarını yarıya indiren numune konsantrasyonu olan IC<sub>50</sub> değerleri (mg/mL) hesaplandı.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. (1-6) Nolu Bileşiklerinin Sentezi

(1-3) Nolu bileşikler olan kalkon bileşiklerinin sentezleri literatürde belirtildiği şekilde yapıldı (Zheng vd., 2013; Cheng vd., 2014; Praveen, Parthasarathy, Kumar & Perumal, 2015). Sentezlenen kalkon bileşiklerinden ilgili flavanon bileşiklerinin sentez mekanizması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 4-6 Nolu bileşiklerin genel sentez mekanizması

Bu çalışmada, farklı konumlarda bromo substitue azaflavanon bileşikleri mikrodalga cihazında katı faz ortamında yağimsı halde saf halde elde edildi. Literatüre bakıldığında bromo substitue azaflavanon bileşiklerinin sentezlendiği çalışmalara rastlanılmaktadır (Saito vd., 2015; Gorepatil vd., 2018; Li vd., 2009; Ahmed, Konduru, Praven, Kumar, Kamaluddin 2013). Fakat 5 ve 6 numaralı azaflavanon bileşiklerinin ilk kez mikrodalgada sentezlediği söylenebilir. Azaflavanon bileşiklerindeki (4-6)  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil grubuna ait çifte bağın etkileşme sabitleri 15.6, 15.8 ve 15.6 Hz'lik çifte bağ protonlarının etkileşme sabiti değerleriyle trans izomer yapısında olduğu bulunmuştur.

Derebli ve ark. (2016), çalışmalarında 2 amino asetofenondan başlayarak [C14dabco]Br katalizörü eşliğinde 4-brom substituentinde içinde olduğu farklı substitue 2-azaflavanon bileşikleri sentezlemiştir. Normal prosedürden farklı olarak Derebli çalışmasında çözücüsüz ortamda %76 oldukça yüksek verimle sentezi gerçekleştirmiştir. Bir başka çalışmada He ve ark., (2021), bizim çalışmamıza benzer şekilde, farklı substitue 2 azakalkon bileşiklerinden katalizör varlığında 2-azaflavanon bileşikleri sentezlediler. Literatürdeki yeni çalışmalarda sıklıkla görülen bir yöntem olan katalizör varlığında yapılan çalışmada ZnCl<sub>2</sub> eşliğinde asetik asit-asetik anhidrit ortamında geri soğutucu altında %74 verimle 4-bromo substitue 2-azaflavanon bileşiğinin sentezi yapılmıştır. Pan ve ark., (2016) 36 saat 25 °C de pirolidin (2-pirolidinmetil)-8-kinolinamin ortamında 3-bromo substitue azakalkon bileşiğinden azaflavanon bileşiğini %72 verimle sentezlemişlerdir. Bizim çalışmamızda farklı konumlardaki brom substitue 2-azaflavanon bileşiklerinin sentezi, çok daha çevreye duyarlı, reaktan ve çözücü kullanımının en aza indirildiği bir cihaz ile literatürdeki sentez çalışmalarından çok daha yüksek verimlerle yapılmıştır. Li ve ark. (2009), silikajelle beraber Yb(OTf)<sub>3</sub> kullanarak su banyosunda 3 bromo azaflavanon bileşiğinin olduğu farklı substitue gruplar bulunduran flavanon bileşikleri sentezlemişlerdir. İki farklı metot uygulayarak yaptıkları sentez işleminde %50-87 verimlerle ürün elde etmişlerdir. Çalışmada verilen NMR ve IR gibi spektroskopik veriler açısından benzerlik olduğu görülmektedir.

### 3.1.1. [2-(2-bromofenil)-2,3-dihidrokinolin-4(1H)-on] (4)

Verim: %52, katı ürün, R<sub>f</sub>: 0.59 (kloroform); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3327 (-NH), 1667 (C=O), 3013 (=CH), 2850-2929 (-CH); UV-vis  $\lambda$  nm (loge): 363 (2.8); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): [al-H: 4.6 (2H, t, J= 6.6 Hz), 2.7 (2H, AX<sub>2</sub>), ar-H: 7.8 (d, 1H, J= 7.0 Hz), 7.4 (m, 3H), 7.3 (m, 2H), 6.8 (d, 1H, J= 7.8 Hz), 6.7 (d, 1H, J= 7.4 Hz), -NH: 4.7 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): 192.9 (C=O), 57.7 (CH<sub>2</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>), ar-C [131.4 (CH), 118.5 (CH), 135.5 (CH), 116.0 (CH), 151.4 (CH), 118.8 (CH), 139.9 (CH), 122.0 (CH), 131.9 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (CH), 131.7(CH)]. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NO<sup>79</sup>Br: 301 g/mol, LC-MS/MS (m/z) (%) [M(<sup>79</sup>Br-NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>: 284, hesaplanan 284(100).

### 3.1.2. [2-(3-bromofenil)-2,3-dihidrokinolin-4(1H)-on] (5)

Verim: %89, katı ürün, R<sub>f</sub>: 0.56 (kloroform); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3327 (-NH), 1666 (C=O), 3064 (=CH), 2849-2926 (-CH); UV-vis  $\lambda$  nm (loge): 243 (4.3), 262 (4.0), 362 (3.6); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): [al-H: 4.7 (2H, t, J= 5.6 Hz), 2.8 (2H, AX<sub>2</sub>), ar-H: 7.9 (d, 1H, J= 7.4 Hz), 6.7 (t, 1H, J= 8.2 Hz), 7.4 (t, 1H, J= 7.4 Hz), 7.2 (d, 1H, J= 7.4 Hz), 7.6 (s), 7.5 (d, 1H, J= 7.8 Hz), 7.3 (t, 1H, J= 4.4 Hz), 6.8 (d, 1H, J= 7.8 Hz), -NH: 4.5 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): 191.7 (C=O), 56.2 (CH<sub>2</sub>), 46.3 (CH<sub>2</sub>), ar-C [130.2 (CH), 118.4 (CH), 136.2 (CH), 115.0 (CH), 147.5 (CH), 118.6 (CH), 138.2 (CH), 127.9 (CH), 122.9 (CH), 131.8 (CH), 130.9 (CH), 129.9 (CH)]. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NO<sup>79</sup>Br: 301 g/mol, LC-MS/MS (m/z) (%) [M(<sup>79</sup>Br-NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>: 284, hesaplanan 284 (25).

### 3.1.3. [2-(2-bromofenil)-2,3-dihidrokinolin-4(1H)-on] (4)

Verim: %77, katı ürün, R<sub>f</sub>: 0.51 (kloroform); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3325 (-NH), 1670 (C=O), 3063 (=CH), 2853-2926 (-CH); UV-vis  $\lambda$  nm (loge): 234 (4.3), 262 (4.0), 364 (3.6); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): [al-H: 5.2 (2H, t, J= 8.6 Hz), 2.7 (2H, AX<sub>2</sub>), ar-H: 7.8 (d, 1H, J= 7.0 Hz), 6.8 (t, 1H, J= 7.4 Hz), 7.4 (t, 1H, J= 6.0 Hz), 7.3 (d, 1H, J= 7.2 Hz), 7.2 (d, 1H, J= 6.2 Hz), 7.7 (d, 1H, J= 6.2 Hz), 7.6 (d, 1H, J= 6.6 Hz), 6.6 (d, 1H, J=7.8 Hz), -NH: 4.7 (bs, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (20:1,  $\delta$ , ppm): 193.2 (C=O), 57.0 (CH<sub>2</sub>), 44.4 (CH<sub>2</sub>), ar-C [127.9 (CH), 118.7 (CH), 135.9 (CH), 116.4 (CH), 152.0 (CH), 119.1 (CH), 140.1 (CH), 133.5 (CH), 129.9 (CH), 123.1 (CH), 129.9 (CH), 133.5 (CH)]. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub><sup>79</sup>Br: 316, LC-MS/MS (m/z) (%) [M(<sup>79</sup>Br-NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>: 284, hesaplanan 284 (40).

### 3.2. Antimikrobiyal Aktivite

Sentezlenen kalkon ve flavanon bileşiklerinin çalışılan 11 bakteri ve 1 fungus üzerindeki antimikrobiyal aktivite sonucu Tablo 1’de gösterildi. Sentezlenen bileşiklerin test edilen G (-) bakteriler üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı tespit edildi. G (+) bakteriler üzerindeki etkilerinin de genel olarak çok düşük olduğu tespit edildi. 6 bileşik arasında bakteriler üzerinde en etkili 5 numaralı, 3-bromo substitue azaflavanon bileşiği olup, G (+) bir bakteri olan *E. faecalis*’e karşı 25 µg/mL etki gösterdi. Mikroorganizmaların geneline bakıldığında yine en etkili bileşiğin 5 numaralı 3-bromo substitue azaflavanon bileşiğinin *E. faecalis*, *S. epidermidis* ve *C. tropicalis* üzerinde etki gösterdiği tespit edildi. 3 numaralı bileşik olan 4-bromo substitue azakalkon bileşiği hariç diğer bileşiklerin hepsinin, insanlarda cilt ve deri hastalıklarına sebep olan fungus ailesinden bir mikroorganizma olan *C. tropicalis* üzerinde 6.25-100 µg/mL aralığında etkisinin olduğu bulundu. Bu bileşikler içerisinde *C. tropicalis*’e karşı en yüksek aktivite 6.25 µg/mL’lik MIC değeri ile 2 numaralı bileşik 3-bromo substitue azakalkon bileşiğinde bulundu. Kontrol antibiyotiği olan Kanamisin *C. tropicalis* üzerinde herhangi bir etkisi bulunmadı.

Tablo 1

1-6 nolu bileşiklerinin test edilen bakteri suşlarına karşı MIC değerleri (µg/mL)

Bakteriler	Kanamisin	1	2	3	4	5	6
<i>B. subtilis</i>	0.196	100	-	-	-	-	-
<i>E. faecalis</i>	6.25	-	-	-	-	25	-
<i>S. aureus</i>	0.782	-	-	-	100	-	100
<i>S. epidermidis</i>	0.392	-	-	-	-	50	-
<i>E. coli</i>	1.562	-	-	-	-	-	-
<i>K. pneumonia</i>	0.392	-	-	-	-	-	-
<i>P. aeruginosa</i>	--	-	-	-	-	-	-
<i>P. vulgaris</i>	0.196	-	-	-	-	-	-
<i>S. typhimurium</i>	1.562	-	-	-	-	-	-
<i>Y.pseudotuberculosis</i>	0.782	-	-	-	-	-	-
<i>E. cloaceae</i>	1.562	-	-	-	-	-	-
<i>C. tropicalis</i>	--	100	6.25	-	100	25	100

*B. subtilis*: *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *E. faecalis*: *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *S. aureus*: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *S. epidermidis*: *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228, *E. coli*: *Escherichia coli* ATCC 25922, *K. pneumonia*: *Klebsiella pneumonia* ATCC 13883, *P. aeruginosa*: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *P. vulgaris*: *Proteus vulgaris* ATCC 13315, *S. typhimurium*: *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Y. pseudotuberculosis*: *Yersinia pseudotuberculosis* ATCC 911, *E. cloaceae*: *Enterobacter cloaceae* ATCC 13047, *C. tropicalis*: *Candida tropicalis* ATCC 13803.

Flor, klor ve brom substitue azaflavanon bileşiklerinin sentezi yapılan bir başka çalışmada Praven ve ark. (2015), azakalkon bileşiklerini önce epoksitleri haline çevirerek Diklorometan ortamında trifilik asit kullandıkları çalışmadır. 3- ve 4-bromo azaflavanon bileşiklerini sırasıyla 45 ve 50 dk süre sonunda %81-84 verimle sentezlemişlerdir. Yapılan antimikrobiyal aktivite çalışmasında en yüksek aktiviteyi *Shigella flexneri* (15-20 mm), *Staphylococcus aureus* MRSA (17-22 mm) ve fungus olan *Candida albicans* (10-18 mm) üzerinde göstermişlerdir. Bu anlamda bizim çalışmamızdaki fungus üzerindeki aktivite açısından benzerlik gösterdiği söylenebilir. Kahrman ve ark.,(2012) 1,3-Diaza-flavanon ve flavon bileşiklerini sentezleyerek antimikrobiyal aktivitelerini çalışmışlardır. Çalışmada gram pozitif bakteriler üzerinde flavanon ve flavon bileşiklerinin yüksek aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır. Bu çalışmada da Gram pozitif bakteriler olan *E. faecalis*, *S. epidermidis* ve *C. tropicalis* mikroorganizmaları üzerinde aktivite bulunmuş olması bakımından bizim çalışmamızı destekler şekildedir.

### 3.3. Antioksidan Aktivite

Brom süstitüentinin farklı konumlardaki kalkon ve flavanon bileşiklerinde 3 konumundaki bileşikler olan 2 ve 5 bileşiklerinin antioksidan aktivitelerinin 6 bileşik içerisinde en yüksek olduğu bulundu. Sentezlenen bileşiklerde bulunun -NH<sub>2</sub> ve -NH gruplarının antioksidan aktivite gösterme eğilimi artırdığı bilinmektedir. FRAP ve DPPH antioksidan aktivite test sonuçları standart sapmalar hesaplanarak verilmiştir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde brom süstitüentinin -NH<sub>2</sub> ve -NH substituentinden uzakta bulunmasının aktivitenin artması yönünde etki sağladığı söylenebilir.



Tablo 2

**1-6 nolu bileşiklerin FRAP ve DPPH Sonuçları**

Numune	FRAP ( $\mu\text{mol/g}$ )	DPPH ( $\text{mg/mL}$ )
1	81,642 $\pm$ 1,231	0,583 $\pm$ 0,011
2	173,783 $\pm$ 1,763	0,484 $\pm$ 0,012
3	59,794 $\pm$ 0,983	0,819 $\pm$ 0,015
4	237,333 $\pm$ 1,295	0,122 $\pm$ 0,009
5	279,052 $\pm$ 1,773	0,093 $\pm$ 0,009
6	231,056 $\pm$ 1,451	0,997 $\pm$ 0,012
Troloks*		0,0034 $\pm$ 0,000

Yaşar ve ark., (2008) yaptıkları çalışmada sentezledikleri hidroksi substitue flavanon bileşiklerinin antimikrobiyal ve antioksidan tayinlerini yapmışlardır. DPPH tayini sonucunda flavanon bileşiğinin güçlü antioksidan gösterdiği, FRAP tayininde ise 268-283  $\mu\text{mol}$  değerinde aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Bu bağlamda bu çalışmada sentezi yapılan 3 adet azaflavanon bileşiklerinin FRAP değerlerine bakıldığında 231-279  $\mu\text{mol}$  olması bakımından literatürdeki çalışmadaki gibi yüksek antioksidan aktivite gösterdiği söylenebilir.

Diğer bir çalışma Sinek, (2012), hidroksi substitue azakalkon, azaflavon ve azaflavanon bileşiklerinin sentezlerinin yapıldığı çalışmada azaflavanon bileşiğinin sentezlenen bileşiklere kıyasla  $SC_{50}$ = 0,512  $\text{mg/mL}$  değeri ile en yüksek DPPH değerine sahip olduğunu bulmuştur.

**4. Sonuçlar**

Flavanoid sınıfı bileşiklerden olan azaflavanon sınıfı bileşikler hem biyolojik hem de endüstriyel öneme sahiptir. Biyolojik aktivite olarak; antioksidan, antimikrobiyal, antialerjik, antihipertansif, antiülserojenik, antiviral geniş bir yelpazeye sahiptir. Bunların yanında boya endüstrisinde ve metaller tepkime girme kabiliyetinden dolayı besin, tekstil, deri, metalürji, tıp, ziraat gibi çok farklı ve kullanımı oldukça önemli olan değişik alanlarda kullanımları söz konusudur. Bu çalışmada azakalkon ve azaflavanon bileşiklerinin önce sentezi, sonrasında antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı. Flavanon bileşiklerinin literatüre bakıldığında, son yıllarda farklı kanser hücrelerine karşı aktivitelerinin bulunduğu çalışmalar bulunmaktadır. Bu sebeple antioksidan ve antimikrobiyal aktive değerleri yüksek bulunan bu bileşiklerin, antialerjik, antimutajenik, kardiyoprotektif, enzimatik aktivite modülatörleri ve antikanser gibi birçok farklı biyolojik aktivite testleri uygulanabilir. Farklı biyolojik aktivite çalışmalarının yapılması için yeterli bileşik miktarlarının sentezlenmesinde bu çalışmada tercih edilen, çevre dostu mikrodalga cihazı kullanılarak oldukça kısa sürede ve yüksek verimde flavanon bileşikleri sentezlenebilir. Bunun yanı sıra; farklı heterosiklik bileşiklerinin öncü molekülleri olan flavanon bileşiklerinin pirazolin ve glikozit türevleri gibi birçok bileşiğe sentezi gerçekleştirilerek aktivite çalışmaları genişletilebilir.

**Teşekkür**

Bu çalışmada antioksidan aktivite testlerini yapan, Prof. Dr. Hüseyin ŞAHİN'e teşekkürlerimizi sunarız.

**Yazar Katkıları**

Tayyibe Beyza YüceL: Bileşiklerin sentezini tasarlamış ve yapmıştır.

Seda Fandaklı: Bileşiklerin sentezinde yardımcı olmuştur.

İsmail Demir: Çalışmanın antimikrobiyal aktivitesini yapmıştır.

Nurettin Yaylı: Bileşiklerin sentezini tasarlamış ve değerlendirmiştir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

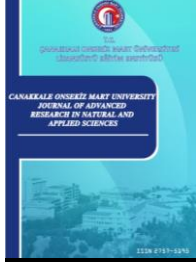
## Kaynaklar

- Ahmed, N., Konduru, N. K., Praveen, Kumar, A. ve Kamaluddin. (2013). Silica supported-Double metal cyanides (DMCs): A green and highly efficient catalytic protocol for isomerisation of 2'-hydroxychalcones to flavanones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 373, 135-141. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.009>.
- Albogami, A. S., Alkhatlan, H. Z., Saleh, T. S. ve Elazzazy, A. M. (2014). Microwave-Assisted Synthesis of Potent Antimicrobial Agents of Flavanone Derivatives. *Oriental Journal of Chemistry*, 30 (2), 435-443. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/300205>.
- Amelia, A., Almeida, P., Farah, A., Silva, D.A.M., Nunan, E.A. ve Gloria, B.A. (2006). Antibacterial Activity of Coffee Extracts and Selected Coffee Chemical Compounds against Enterobacteria. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54, 8738-8743. <https://doi.org/10.1021/jf0617317>.
- Androutsopoulos, V.P., Papakyriakou, A., Vourloumis, D., Tsatsakis, A.M. ve Spandidos, D.A. (2010). Dietary flavonoids in cancer therapy and prevention: Substrates and inhibitors of cytochrome P450 CYP1 enzymes. *Pharmacology & Therapeutics*, 123(1), 9-20. <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2010.01.009>.
- Arianingrum, R. ve Arty, I.S. (2018). The effect of bromo chalcone [1-(4'-bromophenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propene-1-on] on T47D breast cancer cells AIP Conference Proceedings, 020071. <https://doi.org/10.1063/1.5065031>.
- Bhattacharya, R. N., Kundu, P. ve Maiti, G. (2010). Antimony Trichloride: An Efficient and Mild Catalyst for Cyclization of 2-Aminochalcones to the Corresponding 2-Aryl-2,3-Dihydroquinolin-4(1H)-ones. *Synthetic Communications*, 40(4), 476-481. <https://doi.org/10.1080/00397910902985523>.
- Benzie, I. F. F. ve Strain, J. J. (1999). Ferric Reducing/Antioxidant Power Assay: Direct Measure of Total Antioxidant Activity of Biological Fluids and Modified Version for Simultaneous Measurement of Total Antioxidant Power and Ascorbic Acid Concentration, *Methods in Enzymology*, 299, 15-27. [https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(99\)99005-5](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(99)99005-5).
- Chandrasekhar, S., Pushpavalli, S. N., Chatla, S., Mukhopadhyay, D., Ganganna, B., Vijeender, K., Srihari, P., Reddy, C. R. ve Ramaiah, M. J. (2012). Aza-Flavanones as potent cross-species microRNA inhibitors that arrest cell cycle. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22, 645-648. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.10.061>.
- Cheng, S., Zhao, L. ve Yu, S. (2014). Enantioselective Synthesis of Azaflavanones Using Organocatalytic 6-endo Aza-Michael Addition. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 356, 982-986. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300920>.
- Chelghoum, M., Bahnous, M., Bouraiou, A., Bouacida, S. ve Belfaitah, A. (2012). An efficient and rapid intramolecular aza-Michael addition of 2'-aminochalcones using ionic liquids as recyclable reaction media. *Tetrahedron Letters*, 53(32), 4059-4061. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.097>.
- Cuendet, M., Hostettmann, K., Potterat, O. ve Dyatmiko, W. (1997). Iridoid Glucosides with Free Radical Scavenging Properties from *Fagraea blumei*. *Helvetica Chimica Acta*, 80, 1144-1152. <https://doi.org/10.1002/hlca.19970800411>.
- Derabli, C. Mahdjoub S., Boulcina, R., Boumoud, B., Merazig, H. ve Debache, A. (2016). [C8dabco]Br: a mild and convenient catalyst for intramolecular cyclization of 2-aminochalcones to the corresponding 2-aryl-2,3-dihydroquinolin-4(1H)-ones. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 52(2), 99-103. <https://doi.org/10.1007/s10593-016-1840-8>.
- Díaz-Ortiz, Á., Prieto, P. ve Hoz, A. (2019). A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis. *The Chemical Record*, 19, 85-97. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800059>.

- Dongamanti, A., Naji, H.H, Bommidi, V.L. ve Madderla, S. (2016). Microwave-assisted one-pot synthesis and antimicrobial evaluation of 2-(1-phenyl-3-(2-thienyl)-1H-pyrazol-4-yl)chroman-4-one derivatives. *Heterocyclic Communications*, 22(5), 259–264. <https://doi.org/10.1515/hc-2016-0027>.
- Eddarir, S., Cotelle, N., Bakkour, Y. ve Rolando, C. (2003). An Efficient Synthesis of Chalcones Based on the Suzuki Reaction, *Tetrahedron Letters*, 44, 5359-5363. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)01140-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01140-7).
- Forkmann, G. ve Heller, W. (1999). Biosynthesis of flavonoids, In *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Edited by Sankawa U., Elsevier; Amsterdam, 713-748. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00192-0](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00192-0).
- Gorepatil, A. B., Gorepatil, P. B., Gaikwad, M. V., Mhamane, D. S., Phadkule, A. N. ve Ingle, V.S. (2018). Zirconyl Nitrate as an Efficient Catalyst for Facile Synthesis of 2-Aryl-2,3-dihydroquinolin-4 (1H)-one Derivatives in Aqueous Medium. *Synlett*, 29(2), 235-237. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1589110>.
- Gupta, A., Jamatia, R., Patil, R.A., Ma, Y.R. ve Pal, A.K. (2018). Copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite-catalyzed synthesis of flavanones and flavanones with triazole hybrid molecules in one pot: A green and sustainable approach. *ACS Omega*, 3(7), 7288–7299. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00334>.
- Hajlaoui, H., Trabelsi, N., Noumi, E., Snoussi, M., Fallah, H., Ksouri R. ve Bakhrouf, A. (2009). Biological activities of the essential oils and methanol extract of tow cultivated mint species (*Mentha longifolia* and *Mentha pulegium*) used in the Tunisian folkloric medicine. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25, 2227-2238. <https://doi.org/10.1007/s11274-009-0130-3>.
- Hayes, B.L. (2004). Recent advances in microwave-assisted synthesis. *Aldrichimica Acta*, 37, 66-76. <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/107/257/acta-vol37.pdf#page=74>.
- He, B., Phansavath, P. ve R. Vidal, V. (2021). Kinetic resolution of 2-aryl-2,3-dihydroquinolin-4(1H)-one derivatives by rhodium-catalysed asymmetric transfer hydrogenation. *Organic Chemistry Frontiers*, 8(11), 2504-2509. <https://doi.org/10.1039/D1QO00141H>.
- Higuchi, K., Umegaki, E., Watanabe, T., Yoda, Y., Morita, E., Murano, M. ve Tokioka, S.A. (2009). Present status and strategy of NSAIDs-induced small bowel injury. *Journal of Gastroenterology*, 44, 879-888. <https://doi.org/10.1007/s00535-009-0102-2>.
- Horikoshi, S., Watanabe, T., Narita, A., Suzuki, Y. ve Serpone, N. (2018). The electromagnetic wave energy effect(s) in microwave-assisted organic syntheses (MAOS). *Scientific Reports*, 8, 5151. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23465-5>.
- Kahriman N., Iskender N.Y., Yucel M., Yayli N., Demir E. ve Demirbag Z. (2012). Microwave-assisted synthesis of 1,3'-diaza-flavanone/flavone and their alkyl derivatives with antimicrobial activity. *The Journal of Heterocyclic Chemistry*, 49, 71–79. <https://doi.org/10.1002/jhet.800>.
- Li, J., Jin, L., Yu, C. ve Su, W. (2009). The cyclisation of 2'-aminochalcones using silica-supported Yb(OTf)<sub>3</sub> under solvent-free conditions. *Journal of Chemical Research*, 3, 170-173. <https://doi.org/10.3184/030823409X416974>.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. ve Westman, J. (2001). Microwave Assisted Organic Synthesis- A Review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00906-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00906-1).
- Mavandadi, F. ve Lidström, P. 2004. Microwave-assisted Chemistry in Drug Discovery. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 4,773–792. <https://doi.org/10.2174/1568026043451078>.
- Murray, P.R., Baron, E.J., Pfaller, M.A., Tenoer, F.C. ve Tenover, R.H. (1995). *Manual of clinical microbiology* (7th ed.). Washington, DC: ASM, pp. 1773. Washington, DC: ASM.
- Organization, WH (2001) WHO global strategy for containment of antimicrobial resistance. <https://www.worldcat.org/title/manual-of-clinical-microbiology/oclc/39914150>.
- Murti, Y., Pathak D. ve Pathak K. (2021). Green Chemistry Approaches to the Synthesis of Flavonoids. *Current Organic Chemistry*, 25(17), 2005-2027. <https://doi.org/10.2174/1385272825666210728095624>.

- Nibbs, E. A. ve Scheidt, K. A. (2012). Asymmetric Methods for the Synthesis of Flavanones, Chromanones, and Azaflavanones. *European Journal of Organic Chemistry*, 3, 449–462. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101228>.
- Nilsson, J., Nielsen, E. Q., Liljefors, T., Nielsen, M. ve Sterner, O. (2008). Azaflavones Compared to Flavones as Ligands to the Benzodiazepine Binding Site of Brain GABAA Receptors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 5713-5716. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2008.09.092>.
- NCCLS. National Committee for Clinical Laboratory Standards. Performance standards for antimicrobial disk susceptibility test, approved standard. M2-A5, 1993. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300057077>.
- Pan, G. F., Su, L., Zhang, Y. L., Guo, S. H. ve Wang, Y. Q. (2016). Organocatalytic one-pot asymmetric synthesis of 2-aryl-2,3-dihydro-4-quinolones. *RSC Advances*, 6(30), 25375-25378. <https://doi.org/10.1039/C6RA01247G>.
- Panche, A.N., Diwan, A.D. ve Chandra, S.R. (2016). Flavonoids: an overview, *Journal of Nutritional Science*, Cambridge University, Volume 5(e47):1-15. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>.
- Patoilo, D. T., Silva, A. M. S., Pinto, D. C. G. A., Tomé, A.C. ve Cavaleiro, J.A.S. (2007). Synthesis of 5-Hydroxy-2-(naphth-2-yl)chromone derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 44, 1345–1350. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570440617>.
- Patti, A., Pedotti, S., Grassi, T., Idolo, A., Guido, M. ve Donno, A.D. (2012). Synthesis of 2-ferrocenylquinoline derivatives and evaluation of their antimalarial activity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 716, 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2012.06.025>.
- Praveen, C., Parthasarathy K., Kumar P.S. ve Perumal P.T. (2015). Azaisoflavones: synthesis, antimicrobial evaluation and binding affinity with DNA gyrase. *Indian Journal of Chemistry Section B*, 54(3), 373-382. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/30945>.
- Rahim, A., Bhuiyan, M. M. H., Matin, M. M., Ali, R. ve Kabir, E. (2018). Synthesis of 2-Phenylchromen-4-one derivatives by conventional and microwave: Assisted techniques, and their antimicrobial evaluation. *International Journal of Chemical Studies*, 6(1), 1644-1647. <https://www.researchgate.net/publication/341491752>.
- Rocha, D. H. A., Vaz, P. A. A. M., Pinto, D. C. G. A. ve Silva, A. M. S. (2019). Synthesis Chalcones and Their Isomerization into Flavanones and Azaflavanones. *Methods and Protocols*, 2, 70-78. <https://doi.org/10.3390/mps2030070>. <https://doi.org/10.3390/mps2030070>
- Roleiraa, M. F. F., Varelaa, C. L., Gomes, A. R., Costa, S. C. ve Silva, E.J.T. (2021). The health components of spices and herbs: The medicinal chemistry point of view. Chapter 2: Aromatic Herbs in Food Bioactive Compounds, Processing, and Applications, Pages 35-92. [https://seap.taylors.edu.my/file/remspublication/107450\\_8147\\_1.pdf](https://seap.taylors.edu.my/file/remspublication/107450_8147_1.pdf).
- Rosa, G. P., Seca, A. M. L., Barreto, M. C., Silva, A. M. S. ve Pinto, D. C. G. A. (2019). Chalcones and flavanones bearing hydroxyl and/or methoxyl groups: Synthesis and biological assessments. *Applied Sciences*, 9(14), 2846-2863. <https://doi.org/10.3390/app9142846>.
- Rozmer, Z. ve Perjési, P. (2016). Naturally occurring chalcones and their biological activities. *Phytochemistry Reviews*, 15, 87-120. <https://doi.org/10.1007/s11101-014-9387-8>.
- Safari, J., Naseh, S., Zarnegar, Z. ve Akbari, Z. (2014). Applications of microwave technology to rapid synthesis of substituted imidazoles on silica-supported SbCl<sub>3</sub> as an efficient heterogeneous catalyst. *Journal of Taibah University for Science*, 1(8), 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.01.007>.
- Saito, K., Moriya, Y. ve Akiyama, T. (2015). Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric Synthesis of 2-Substituted 2,3-Dihydro-4-quinolones by a Protecting-Group-Free Approach. *Organic Letters*, 17(13), 3202–3205. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01654>.
- Sakirolla, R., Yaeghoobi, M. ve Rahman, N.A. (2012). Synthesis of flavanones, azaflavanones, and thioflavanones catalyzed by PMA-SiO<sub>2</sub> as a mild, efficient, and reusable catalyst. *Monatshefte fuer Chemie*, 143, 797-800. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0663-7>.
- Santos, M.B., Pinhanelli, V.C., Garcia, M.A.R., Silva, G., Baek, S.J., França, S.C., Facin, A.L., Marins, M. ve Regasini, L.O. (2017). Antiproliferative and pro-apoptotic activities of 2- and 4-

- aminochalcones against tumor canine cells. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 138, 884-889. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.06.049>.
- Sinyeue, C., Matsui, M., Oelgemöller, M., Bregier, F., Chaleix, V., Sol, V. ve Lebouvier, N. (2022). Synthesis and Investigation of Flavanone Derivatives as Potential New Anti-Inflammatory Agents. *Molecules*, 27, 1781-1801. <https://doi.org/10.3390/molecules27061781>.
- Silva, A. M. S., Silva, A. M. G., Tomé, A. C. ve Cavaleiro, J. A. S. (1999). New Syntheses of Flavones from Diels–Alder Reactions of 2- Styrylchromones with ortho-Benzoquinodimethanes. *European Journal of Organic Chemistry*, 1999, 135-139. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199901\)1999:1<135::AID-EJOC135>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199901)1999:1<135::AID-EJOC135>3.0.CO;2-I).
- Tehseen, F., Ghori, S.S., Khatoon, R., Sajid, S. ve Nafees, H. (2021). Comparative study of conventional and microwave assisted green synthesis of 6- amino flavones. *International Journal of Botany Studies*, 6(1), 536-539. <http://www.botanyjournals.com/archives/2021/vol6/issue1/6-1-18>.
- Valavanidis, A. ve Vlachogianni, T. (2013). Chapter 8: Plant Polyphenols: Recent Advances in Epidemiological Research and Other Studies on Cancer Prevention. *Studies in Natural Products Chemistry*, 39, 269-295. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62615-8.00008-4>.
- Varma, S. R. 2002. Clay and Clay-Supported Reagents in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, 58 (7), 1235-1255. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)01216-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)01216-9).
- Yaşar, A., Akpınar, K., Burnaz, N. A., Küçük, M., Karaoğlu, Ş. A., Doğan, N. ve Yaylı, N. (2008). Microwave-Assisted Synthesis of 4'-Azaflavones and Their N-Alkyl Derivatives with Biological Activities, *Chemistry & Biodiversity*, 5, 830-838. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200890078>.
- Yaylı, N., Üçüncü, O., Yaylı, N., Demir, E. ve Demirbağ, Z. (2008). Microwave-Assisted Synthesis of 1,4'-Diazaflavone and N-Alkyl Derivative Pigments with Antimicrobial Activity, *Turkish Journal of Chemistry*, 32,785-795. <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol32/iss6/14>.
- Zhao, F., Zhao, Q. J., Zhao, J. X., Zhang, D. Z., Wu, Q. Y. ve Jin, Y. S. (2013). Synthesis and cdc25B inhibitory activity evaluation of chalcones. *Chemistry of Natural Compounds*, 49, 206–214. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10600-013-0563-7.pdf>.
- Zheng Y., Wang X., Gao S., Ma M., Ren G., Liu H. ve Chen X. (2015). Synthesis and antifungal activity of chalcone derivatives. *Natural Product Research*, 29(19), 1804-18010. <https://doi.org/10.1080/14786419.2015.1007973>.
- Zhu, Y., Zhou, J., Li, J., Xu, K., Ye, J., Lu, Y., Liu, D. ve Zhang, W. (2021). Kinetic resolution of azaflavanones via a RuPHOX-Ru catalyzed asymmetric hydrogenation. *Organic Chemistry Frontiers*, 8, 6609–6615. <https://doi.org/10.1039/D1QO01310F>.



## Soma Linyit Kömürü, Külü Azaltılmış Soma Linyit Kömürü ve Kömür Karışımlarından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Tuğba Çelikel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>TUBITAK MAM Enerji Teknolojileri, Kocaeli, Türkiye

### Makale Tarihçesi

Gönderim: 09.09.2022

Kabul: 27.12.2022

Yayın: 30.06.2023

### Araştırma Makalesi

**Öz** – Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon üretimi için farklı birçok kaynak (kömür, fındık kabuğu, saman vb.) kullanılarak kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemleri uygulanmaktadır. Kullanılan her bir kaynağın aktivasyon kapasitesi farklıdır. Ülkemizde kömür kaynağı kullanılarak aktivasyon yapılması konusunda pek çok çalışma yapılmaktadır. Kömürle yapılan aktivasyon çalışmalarında kül içeriğinin düşük olmasının aktivasyon üzerine olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada tüvenan (ham) Soma-Manisa yöresi linyit kömürü, aynı kömürün işlem görmüş hali (kül içeriği azaltılmış) ve bunların belirli oranlarda karışımlarına kimyasal aktivasyon uygulanmış ve elde edilen yüzey alanı, sabit karbon ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kül içeriğinin azaltılması işlemi organik solvent kullanılarak yapılmıştır. Tüvenan Soma kömürünün kül içeriğini azaltmak amacıyla hidroflorik asit (HF), hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılarak ön işlem uygulanmasının etkileri de araştırılmıştır. Aktif karbon üretimi için ön işlem görmüş ve işlem görmemiş kömürlerin potasyum hidroksit tuzu (KOH) ile karışımları hazırlanarak kimyasal aktivasyon işlemi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanı, HF ile ön işlem görmüş Soma kömürü KOH ile karıştırılarak azot ortamında yapılan aktivasyonu sonucu 2259.38 m<sup>2</sup>/g değerinde elde edilmiştir. Külü azaltılmış kömür ve Soma kömürünün 1:1 oranında yapılan karışımları ile de KOH kullanılarak azot ortamında yaklaşık 1600 m<sup>2</sup>/g değerinde yüzey alanı elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar ticari aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında KOH ile yapılan aktivasyon ile yüzey alanının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler** – Aktif karbon, BET yüzey alanı, kimyasal aktivasyon, kömür

## Production and Characterization of Activated Carbon from Soma Lignite Coal, Ash-Reduced Soma Lignite Coal and Coal Mixtures

<sup>1</sup>TUBITAK MRC Energy Technologies, Kocaeli, Türkiye

### Article History

Received: 09.09.2022

Accepted: 27.12.2022

Published: 30.06.2023

### Research Article

**Abstract** – Activated carbon is widely used due to its high surface area and high adsorption properties. For the production of activated carbon, chemical or physical activation process is applied by using many different sources (coal, hazelnut shell, straw, etc.). The activation capacity of each source used is different. In our country, there are many studies on activation using coal source. In activation studies with coal, it has been determined that low ash content has positive effects on activation. In this study, chemical activation was applied to the raw Soma-Manisa lignite coal, the treated form of the same coal (with reduced ash content) and their mixtures at certain ratios, and the obtained surface area, fixed carbon and adsorption capacity results were given comparatively. The ash content reduction was done by using organic solvent. The effects of pre-treatment with hydrofluoric acid (HF), hydrochloric acid (HCl) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) were also investigated in order to reduce the ash content of the raw Soma coal. For the production of activated carbon, mixtures of pre-treated and untreated coals with potassium hydroxide salt (KOH) were prepared and chemical activation process was carried out. The highest surface area was obtained at the value of 2259.38 m<sup>2</sup>/g as a result of the activation of Soma coal, which was pretreated with HF, mixed with KOH and activated in the nitrogen environment. A surface area of approximately 1600 m<sup>2</sup>/g was obtained in nitrogen environment by using KOH with mixtures of ash-reduced coal and Soma coal in a 1:1 ratio. When the activated carbons obtained were compared with the commercial activated carbons, it was determined that the surface area was higher with the activation with KOH.

**Keywords** – Activated carbon, BET surface area, chemical activation, coal

<sup>1</sup> tugbaipeksac@gmail.com

\*Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Aktif karbonlar mükemmel adsorpsiyon yetenekleri nedeniyle çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonlar yakıt, gaz depolama, gaz ayırma, süper kapasitör, atık su arıtma, koku kontrolü ve kataliz gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Chunlan, 2005; Jiang, 2008; Ennaciri, 2014). Aktif karbonların sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasiteleri; spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısına bağlıdır. Kullanım alanlarına göre granül veya toz halinde tercih edilebilmektedir (Wu, Tseng, & Hu, 2005). Aktif karbon direk kömürden üretilebildiği gibi hindistan cevizi kabuğu, kahve kabuğu, talaş, yağ-palmiye taşı, fındık kabuğu, badem kabuğu, mısır kabuğu, pirinç samanı gibi tarımsal veya endüstriyel atık maddelerden de üretilebilmektedir (Durie, 1979; Aygün, 2003; Yang, 2013; Sekirifa, 2013).

Ülkemizde kömürden aktif karbon üretilmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin Zonguldak kömürüne HCl ve HF ile kül azaltma ön işlemleri uygulandıktan sonra  $H_3PO_4$  kullanarak  $N_2+H_2O$  ortamında aktivasyon işlemi yapılmıştır (Toprak & Bozgeyik; 2018). Zonguldak Kozlu kömürüne HCl ve HF ile ön işlem uygulandıktan sonra KOH ile aktivasyon uygulanmış (Oğuz Erdoğan & Kopac; 2018) bir başka çalışmada linyit kömürü ile  $K_2CO_3$  kullanılarak  $N_2$  atmosferinde kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır (Karacan, Ozden & Karacan; 2007).

Aktif karbon üretiminde temel adımlar karbonizasyon aşaması ve aktivasyon aşamasıdır (Çetinkaya, Sakintuna, & Yürüm, 2003). Aktivasyon için fiziksel aktivasyon veya kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntem ile yapılabilmektedir (Yang, 2013; Sekirifa, 2013). Fiziksel aktivasyon yöntemi, karbonlu yapının karbonizasyonu ve ardından ortaya çıkan kömürün, karbon dioksit veya buhar gibi gazlar ile aktivasyonunu şeklinde uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ise nispeten düşük bir sıcaklıkta ve  $ZnCl_2$ , KOH ve  $H_3PO_4$  vb kimyasallar ile karbonizasyon şeklinde olup tek bir adımda aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon uygulandığında daha yüksek performanslı aktif karbon geliştirilebildiği belirtilmektedir ve aktivasyon süresini, aktivasyon sıcaklığını ve mineral içeriğini azalttığı için bir avantaj olarak görülmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde, nispeten düşük sıcaklıklarda  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ , KOH, NaOH, potasyum asetat gibi kimyasallarla karıştırılarak ısı ile tabii tutulur (Teng, 1998; Hsu, 2000; Chunlan, 2005; Cuhadaroglu, 2008; Jibril, 2014; Hidayat, 2016). Kok, kömür gibi karbonlu hammaddelerden KOH'nin kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  üzerinde yüksek bir yüzey alanı (BET) sağladığı belirlenmiştir (Kawano, Kubota, & Onyango, 2008). Kömürün sahip olduğu inorganik içeriklerin çeşitli kimyasal işlemler ile azaltılması neticesinde kömürün kül miktarı azalmakta ve yüzey alanı artabilmektedir. Bu nedenle bazı çalışmalarda aktivasyon işlemi öncesinde inorganik içeriği azaltmaya yönelik kimyasal ön işlemler uygulanmıştır (Bodoev, 1998; Chingombe, 2005; Jiang, 2008;). Aktivasyon işlemi uygulanırken kullanılan atmosferik ortam da yüzey alanı özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Aktivasyon işlemi azot ( $N_2$ ), karbondioksit ( $CO_2$ ), su buharı ( $H_2O$ ) gibi farklı atmosferik ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir (Jin, 2014; Rashidi, 2014; Faramarzi, 2015).

Bu çalışmada tüvenan Soma kömürünün, organik solvent ile külü azaltılmış Soma kömürünün (ARS) ve 1:1 oranında karışımlarının çeşitli gaz ortamlarında aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tüvenan Soma kömürüne HF, HCl ve  $H_2O_2$  olmak üzere üç farklı kimyasal ile ön işlem uygulanarak elde edilen numuneler de aynı gaz ortamlarında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Tüm bu numuneler, aynı zamanda KOH ile fiziksel karışımları hazırlanarak aynı gaz ortamlarında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen yüzey alanı, sabit karbon ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve açıklanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan tüvenan Soma linyit kömürüne ait analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Tüvenan kömürün kül içeriğini azaltmak için Hidroflorik asit (HF), hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile ayrı ayrı ön işlem uygulanmıştır. Kullanılan HF  $\geq$  %40 Sigma-Aldrich marka, HCl %37 Merck marka, ve  $H_2O_2$  ise %30 Merck markadır.

Tablo 1

Tüvenan (ham) soma linyit kömürü özellikleri.

Analiz	Sonuç (Orijinal Numunede)
Nem, %	10.47
Kül, %	13.72
Uçucu Madde, %	36.14
Sabit Karbon, %	39.67
Toplam Kükürt, %	1.04
Alt Isıl Değer, cal/g	5268
Üst Isıl Değer, cal/g	5533
SiO <sub>2</sub> , %	44.9
Elementel Analiz (C)	56.44
Elementel Analiz (H)	4.63
Elementel Analiz (N)	2.12

## 2.1. Ön İşlem Uygulaması

HCl ile ön işlemlerde 10g tüvenan Soma Kömürü 1M HCl ile 1 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış, ardından saf su ile pH değeri nötr olana kadar yıkanmış ve kurutulmuştur. HF ile ön işlem için ilk adımda 18g Soma kömürü 120 ml 5M HCl çözeltisi ile 1 saat karıştırılmış, ardından saf su ile yıkanmıştır. İkinci adımda 120 ml 22 M HF çözeltisi ile 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ön işlem gerçekleştirmek için % 20'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti 1g kömüre 10 ml olacak şekilde eklenerek 3 saat boyunca 50°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemler sonucunda 3 farklı kömür numunesi elde edilmiştir.

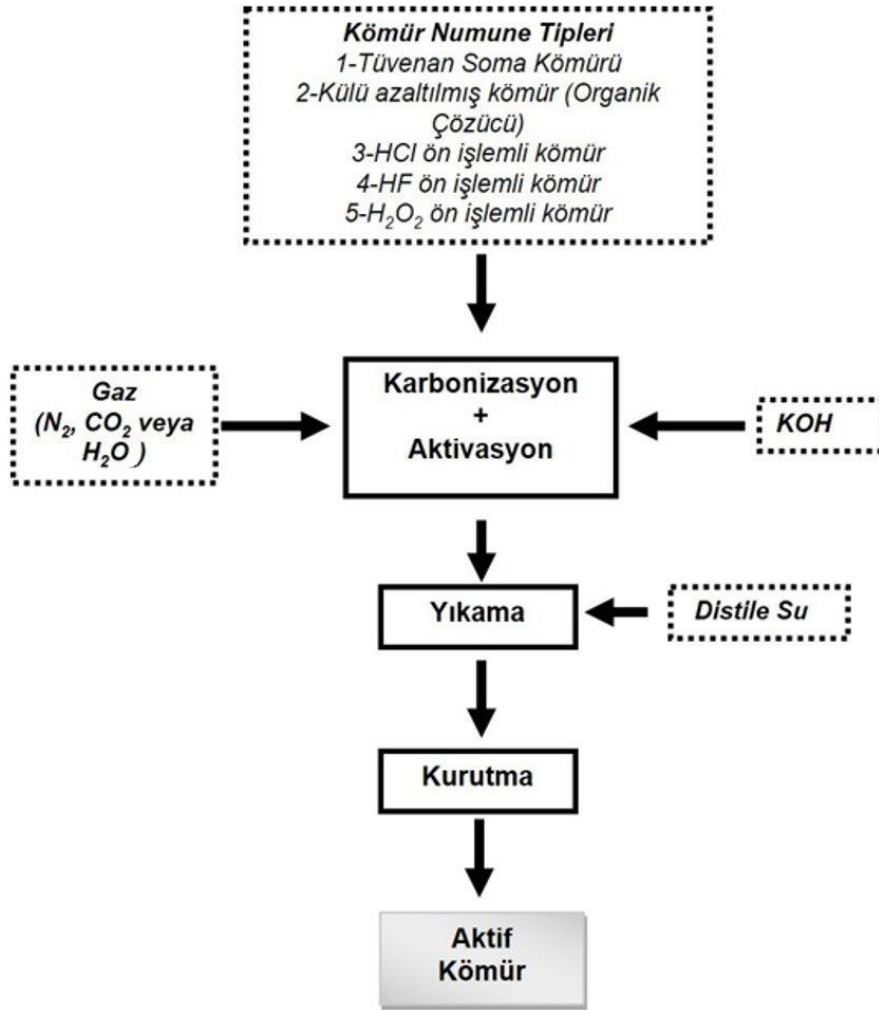
## 2.2. Aktivasyon İşlemi

Kömürün genel yapısındaki değişiklikler kademeli olduğundan aynı fırın içerisinde ara verilmeden iki aşamalı ısıtma uygulanmıştır. Her bir test koşulu aynı tutularak hazırlanan numuneler, 5°C/dk hızla 400 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Daha sonra 5°C/dk hızla 850 °C'ye yükseltilmiş ve 2 saat süre ile sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Tüm çalışmalarda kullanılan fırın, Protherm PTF 12/105/500 tüp fırındır. Gaz besleme özelliği sayesinde çeşitli atmosferik ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kömür, yüksek sıcaklıklarda havada kolayca tutuşabilen bir malzeme olduğundan, özelliklerini kaybetmeden yüzey alanını geliştirmek için çeşitli gaz ortamları (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, su buharı) kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.

Tüvenan kömür ve işlem görmüş (çeşitli yöntemlerle külü azaltılmış) kömür numuneleri ile yapılan çalışmalarda sadece gaz ortamında veya KOH ile karışımlar hazırlanarak gaz ortamında aktif karbon üretilmiştir. Ek olarak külü azaltılmış kömürün, tüvenan Soma kömürü ve ön işlem görmüş Soma kömürü ile 1:1 oranında fiziksel karışımları hazırlandıktan sonra KOH eklenerek gaz ortamında aktivasyon işlemleri yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında laboratuvar ortamında kömür/KOH oranı 1 olacak şekilde 1 gr kömür numunelerinden hazırlanarak fırına koyulduktan sonra kesintisiz karbonizasyon+aktivasyon işlemi yapılmıştır. Her bir kömür karışımı için kömür/KOH karışım oranı 1 olacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. Aktif karbon üretimine dair adımların şematik çizimi Şekil 1'de verilmiştir.

Kömürlerin yaklaşık sabit karbon değeri TGA (Analyzer Perkin Elmer with Pyris 1 model TGA enstrümanı) ve BET yüzey alanı (Quantachrome Instruments Quadrasorb SI Automated Surface Area & Pore Size Analyzer) ile karakterize edilmiştir.

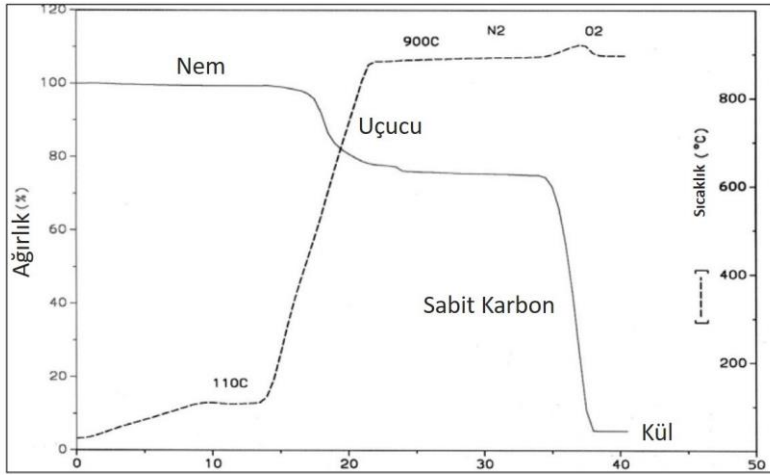




Şekil 1. Aktif kömür üretimi şematik çizimi.

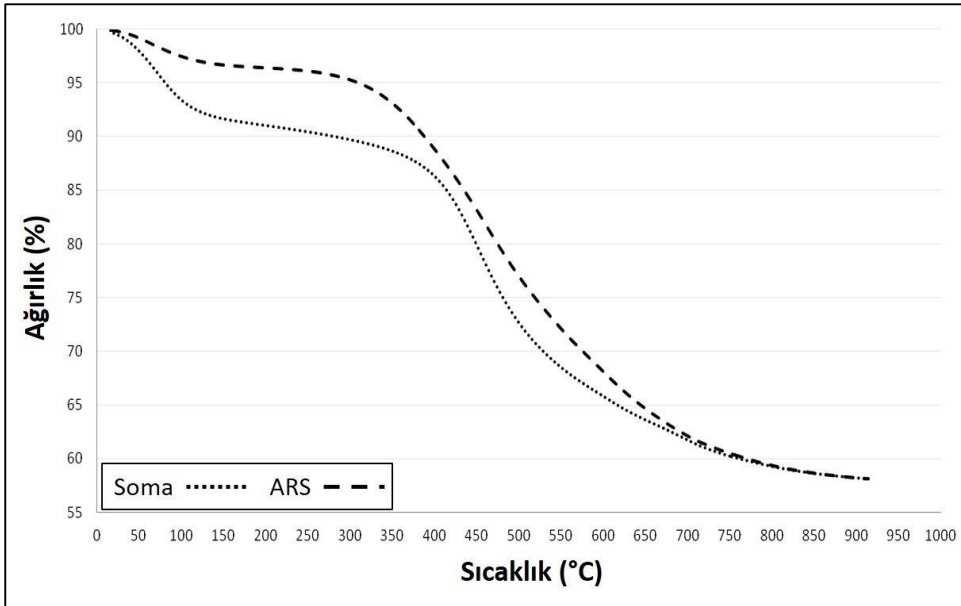
### 3. Bulgular ve Tartışma

Tüvenan Soma kömürü, külü azaltılmış kömür ve ön işlem görmüş kömürlere her bir gaz ortamında (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve su buharı) aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Her numune aynı gaz ortamlarında KOH ile karıştırılarak aktivasyon işlemleri yapılmış ve tüm numunelere ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aktivasyon sonrası değişimler yüzey alanı ve TGA analizi kullanılarak belirlenen sabit karbon değeri ile açıklanmıştır. Kömürün nem, kül, sabit karbon ve uçucu maddenin belirlenmesi için ASTM standart yöntemlerinin yanı sıra yaklaşık bir analiz için TGA grafiği üzerinden hesaplama yöntemi de kullanılmaktadır. Şekil 2, bir kömür numunesinin nem, kül, uçucu bileşen ve sabit karbon analizini gerçekleştirmek için TGA'nın nasıl kullanılabileceğini göstermektedir (Li, 2005).



Şekil 2. TGA grafiği ile yaklaşık sabit karbon analizi gösterimi (Li, 2005).

Şekil 3'te aktivasyon işlemi uygulanmamış olan tüvenan Soma kömürü ve organik solvent ile külü azaltılmış olan Soma kömürüne ait TGA grafiği verilmiştir. Soma kömürü, külü azaltılmış kömür, ön işlem görmüş kömürlerin TGA grafiklerinden hesaplanan yaklaşık sabit karbon değerleri ve yüzey alanları Tablo 2'de verilmiştir. Çalışmada tüvenan Soma kömürünün sabit karbon değeri yaş yöntem ile %39.67 olarak belirlenmiş, yaklaşık TGA analizi ile ise %58.24 olarak belirlenmiştir. Yöntemler arasında %18.57 fark oluşmaktadır. Yaklaşık yöntem ile elde edilen sonuçta sapma oranı beklenen değerlerden yüksektir. Ancak numuneler arasında karşılaştırma yapmak amacıyla her bir numuneye aynı koşullarda TGA ölçümü yapıldığından, sapma oranı kabul edilerek TGA sonuçları üzerinden çalışma değerlendirilmiştir. Numunelerin sabit karbon değerleri birbirine çok yakındır. TGA ölçümleri sonucunda kömürün kül miktarını azaltmak amacıyla uygulanan ön işlemlerin sabit karbon değerini değişmediği görülmektedir. Bu aşamada uygulanan ön işlemlerin kül oranını azaltmayı sağlamadığı söylenebilir. Soma kömürü, HF önışlemlili ve HCl önışlemlili kömürlerin hesaplanabilir bir yüzey alanı yoktur. Külü azaltılmış kömürün yüzey alanı  $2.55 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  önışlemlili Soma kömürünün ise  $2.37 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 3. Soma ve kül azaltılmış kömürün TGA analizi grafikleri.

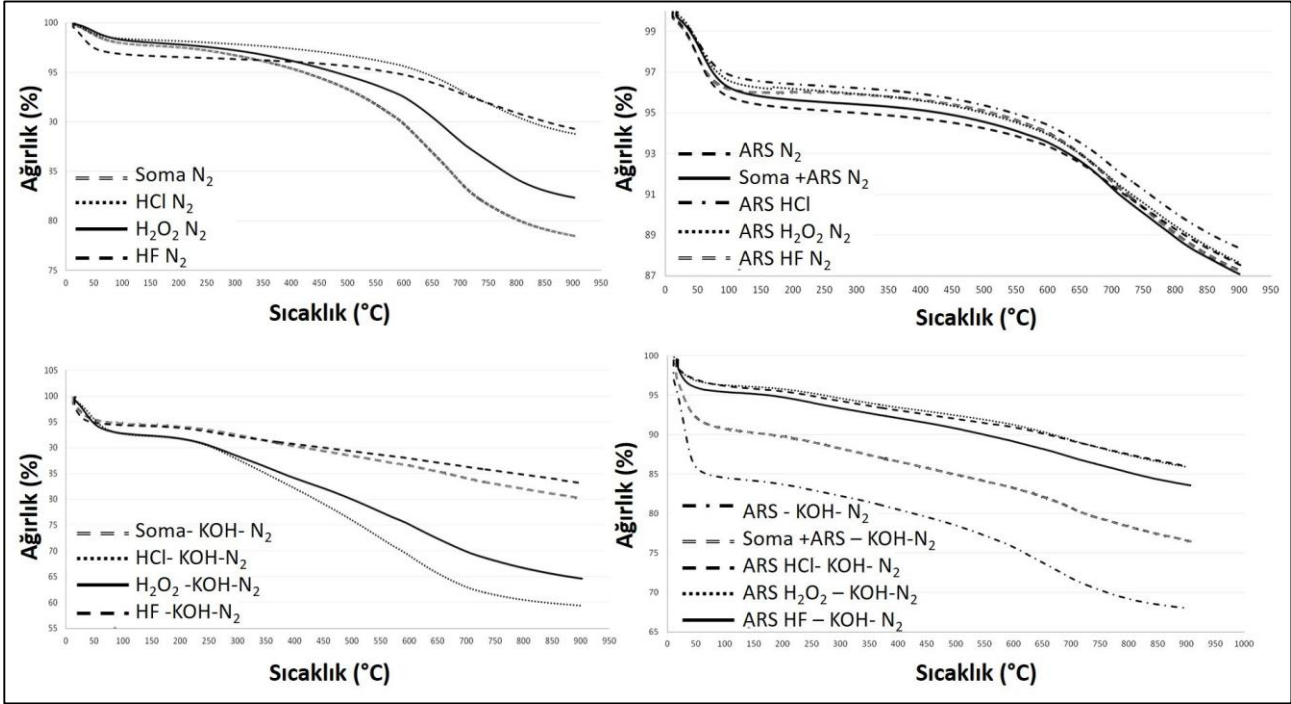
Tablo 2

Numune kodları, yüzey alanı ve sabit karbon sonuçları.

Numune Adı	Numune Kodu	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Sabit Karbon (%)
Soma kömürü	Soma	0.0	58.24
Külü azaltılmış Soma kömürü	ARS	2.55	58.26
HCl ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-HCl	0.0	59.41
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.37	59.09
HF ile ön işlem uygulanmış Soma Kömürü	Soma-HF	0.0	57.03

Şekil 4'de N<sub>2</sub> gazı ve KOH-N<sub>2</sub> ortamlarında aktifleştirilmiş kömür örneklerinin tümüne ait TGA grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TGA grafiklerinden hesaplanan sabit karbon değerleri ve yüzey alanı sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. N<sub>2</sub> gazı ortamında yapılan aktivasyon işlemleri sonucunda Soma kömürünün sabit karbon değeri %58.24'ten %78.51'e yükselmiş ve yüzey alanı 2.5 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ön işleme tabi tutulan Soma kömürünün sabit karbon değeri aynı aktivasyon koşullarında %59.09'dan %82.36'ya, yüzey alanı ise 0 m<sup>2</sup>/g'den 13.26 m<sup>2</sup>/g'ye; HCl önişlemlili Soma kömürünün sabit karbon değeri %59.41'den %88.84'e, yüzey alanı 132.42 m<sup>2</sup>/g'ye, HF önişlemlili Soma kömürünün sabit karbon değeri %57.03'ten %89.33'e ve yüzey alanı 231.67 m<sup>2</sup>/g değerine yükselmiştir.

Soma kömürüne uygulanan bu aktivasyon işlemi, aynı şartlarda külü azaltılmış kömür ve kömür karışımlarına N<sub>2</sub> ortamında uygulanarak elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Şekil 4a'daki TGA grafikleri incelendiğinde N<sub>2</sub> ortamındaki aktivasyon işlemlerinde her bir numunenin sabit karbon değerindeki artış birbirine çok yakın olmuş ve %87-88 mertebesine yükselmiştir. Yüzey alanları; külü azaltılmış kömür + HCl önişlemlili Soma kömür karışımı için 146.71 m<sup>2</sup>/g, külü azaltılmış kömür + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> önişlemlili kömür karışımı için 234.28 m<sup>2</sup>/g, külü azaltılmış kömür + HF önişlemlili kömür karışımı için 253.06 m<sup>2</sup>/g, külü azaltılmış + Soma kömür karışımı için 255.14 m<sup>2</sup>/g, ve sadece külü azaltılmış kömür için 273.01 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Aktivasyon işlemi sonrası elde edilen yüzey alanları başlangıçtaki kömür yüzey alanlarına göre yüksek olmakla beraber aktif karbonun sahip olması beklenen yüzey alan değerine göre düşük kalmıştır. Ticari ürünler ile karşılaştırıldığında Sigma Aldrich marka, aktif karbon yüzey alanı yaklaşık 800-1500 m<sup>2</sup>/g olarak belirtmektedir ([URL-1](#)). Bir çalışmada ticari aktif kömürlerin yüzey alanı değerlerinin 1000-3500 m<sup>2</sup>/g arasında değiştiği belirtilmiştir (Cheng; 2013).



Şekil 4. a)  $N_2$  ortamında aktivasyon, b) KOH ile  $N_2$  ortamında aktivasyon sonucu TGA analiz grafikleri.

Kawano, çalışmasında belirttiği gibi KOH ile aktivasyon işlemlerindeki yüksek verim nedeniyle, bu çalışmada KOH kullanılarak aktivasyon işlemleri de yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. KOH ile aktivasyon işlemi, KOH ile kömür arasındaki fonksiyonel gruplar arasında reaksiyon oluşmaktadır. Orta sıcaklığa çıkıldığında KOH veya KOH'un ayrışan bileşenleri ( $K_2CO_3$  ve  $K_2O$ ) ile Soma linyit kömürün karbon atomları arasındaki reaksiyonlarla çok sayıda mikro gözenek oluşmakta ve büyümeye başlamaktadır. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında,  $K_2CO_3/K_2O$  ile mikro gözenekli iskelet karbon atomları arasındaki reaksiyonlarla mikro gözeneklilik, mezo gözenekli veya hatta makro gözenekli olarak genişlemekte ve yüzey alanı artışı gerçekleşmektedir (Xing; 2014).

KOH ile yapılan aktivasyon işlemlerinde de gaz ortamları ve fırın prosesi aynı koşullar altında uygulanmıştır. Şekil 4b'de verilen TGA grafiklerine göre Soma kömürü ile karıştırılmış KOH numunesinin sabit karbon değeri %80.27 ve yüzey alanı  $1921.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. HF önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri ise %83.19 ve yüzey alanı  $2259.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.  $H_2O_2$  önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri %64.71 ve yüzey alanı  $969.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. HCl önışlemlili KOH karışımının sabit karbon değeri %59.42 ve yüzey alanı  $101.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Külü azaltılmış kömürün KOH karışımına  $N_2$  ortamında aktivasyon işlemi uygulandığında sabit karbon değeri ise %68.05 ve yüzey alanı  $695.23 \text{ m}^2/\text{g}$  olmuştur. Tüvenan Soma kömürü ve külü azaltılmış kömürlerin 1:1 oranında karışımları ile Soma kömürü kullanımını azaltarak yüksek yüzey alanı elde edilmesi hedeflenmiştir. Buna göre  $H_2O_2$  önışlemlili kömür + külü azaltılmış kömürün KOH karışımının aktivasyonu sonucunda yüzey alanı  $794.72 \text{ m}^2/\text{g}$  ve sabit karbon değeri %85.93 olmuştur. HF ön işlemli Soma+ külü azaltılmış karışımın yüzey alanı  $1644.62 \text{ m}^2/\text{g}$  ve sabit karbon değeri 83.66'dır. HCl ön işlemli Soma+ külü azaltılmış karışımın yüzey alanı  $1680.30 \text{ m}^2/\text{g}$  ve sabit karbon değeri 86.03'tür. Soma kömürü + kül azaltılmış karışımın yüzey alanı ise  $1083.23 \text{ m}^2/\text{g}$ , sabit karbon değeri ise %76.57'dir. Soma kömürünün kullanımının yarıya indirilerek külü azaltılmış kömür ile karışımının hazırlanması neticesinde de yüksek yüzey alanına ve sabit karbon değerine sahip aktif karbon çeşitleri elde edilebilmiştir.

Tablo 3

Numune kodları, yüzey alanı ve sabit karbon sonuçları.

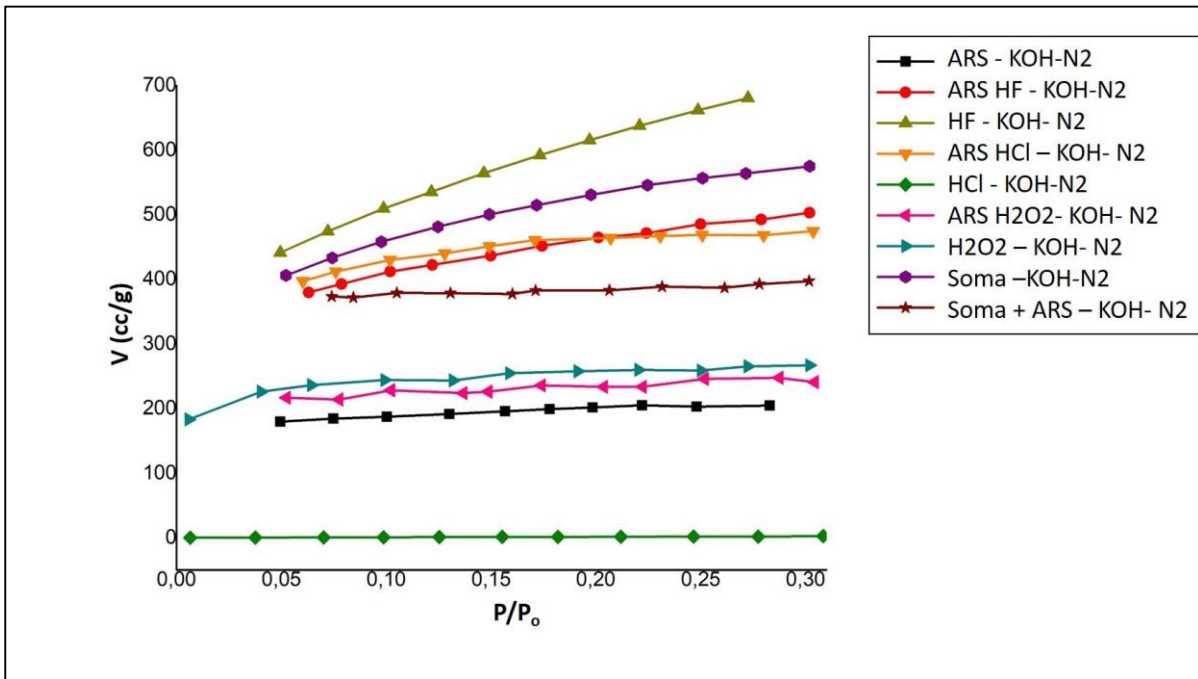
Numune Adı	Numune Kodu	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Sabit Karbon (%)
N <sub>2</sub> ortamında Soma kömür aktivasyonu	Soma – N <sub>2</sub>	2.50	78.51
N <sub>2</sub> ortamında HCl önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	HCl – N <sub>2</sub>	132.42	88,84
N <sub>2</sub> ortamında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	13.26	82.36
N <sub>2</sub> ortamında HF önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	HF – N <sub>2</sub>	231.17	89.33
N <sub>2</sub> ortamında külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS – N <sub>2</sub>	273.01	87.54
N <sub>2</sub> ortamında Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	Soma + ARS – N <sub>2</sub>	255.14	87.09
N <sub>2</sub> ortamında HCl önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü karışım aktivasyonu	ARS HCl – N <sub>2</sub>	146.71	88.36
N <sub>2</sub> ortamında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü karışım aktivasyonu	ARS H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	234.28	87.66
N <sub>2</sub> ortamında HF önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü karışım aktivasyonu	ARS HF – N <sub>2</sub>	253.06	87.25
<b>N<sub>2</sub> + KOH Aktivasyonu</b>			
N <sub>2</sub> + KOH ortamında Soma kömürü aktivasyonu	Soma – KOH – N <sub>2</sub>	1921.43	80.27
N <sub>2</sub> + KOH ortamında HCl önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	HCl – KOH – N <sub>2</sub>	101.0	59.42
N <sub>2</sub> + KOH ortamında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – KOH – N <sub>2</sub>	969.59	64.71
N <sub>2</sub> + KOH ortamında HF önişlemlili Soma kömürü aktivasyonu	HF – KOH – N <sub>2</sub>	2259.38	83.19
N <sub>2</sub> + KOH ortamında külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS – KOH – N <sub>2</sub>	695.23	68.05
N <sub>2</sub> + KOH ortamında Soma + külü azaltılmış Soma kömürü karışım aktivasyonu	Soma + ARS – KOH – N <sub>2</sub>	1083.23	76.57
N <sub>2</sub> + KOH ortamında HCl önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS HCl – KOH – N <sub>2</sub>	1680.30	86.03
N <sub>2</sub> + KOH ortamında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – KOH – N <sub>2</sub>	794.72	85.93
N <sub>2</sub> + KOH ortamında HF önişlemlili Soma + külü azaltılmış Soma kömürü aktivasyonu	ARS HF – KOH – N <sub>2</sub>	1644.62	83.66

Soma kömürü ve önişlem görmüş kömürlere KOH ile N<sub>2</sub> ortamında aktivasyon işlemi yapıldığında ticari ürünlere yakın ve daha yüksek olan yüzey alanları elde edilebildiği görülmüştür. Benzer şekilde Karacan, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanarak linyit kömürde asit ile ön işlem uyguladıktan sonra kimyasal aktivasyon gerçekleştirdiği çalışmada en yüksek yüzey alanı değerini 900°C sıcaklıkta 1009 m<sup>2</sup>/g olarak elde etmiştir. Erdoğan, bitümlü kömür ile yaptığı kimyasal aktivasyon çalışmasında, kül içeriğini azaltmak için HCl ile işlem uyguladıktan

sonra, HF ile işlem uygulamıştır. Elde ettiği kömürlere 800°C KOH ile aktivasyon yaptığında N<sub>2</sub> ortamında en yüksek 1904 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ulaştığını bildirmiştir. Toprak, bitümlü kömüre, HCl ve HF ile ön işlem sonrası H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanarak N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O ortamında 800°C'de kimyasal aktivasyon çalışması yapmış ve 1175 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı elde etmiştir. Karacan, Çanakkale-Çan linyitine KOH ve ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu uygulayarak en yüksek sırasıyla 1092 m<sup>2</sup>/g ve 808 m<sup>2</sup>/g yüzey alanları elde etmiştir. Bu çalışmada ise HF ön işlemi uygulanan Soma kömürü aktivasyonunda en yüksek 2259.38 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı elde edilmiştir.

Şekil 5'te verilen adsorpsiyon izotermelerinde KOH ile N<sub>2</sub> ortamında aktivasyon yapılan numunelere ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Elde edilen yüzey alanları ile N<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesinin uyumlu olduğu görülmektedir. Düşük adsorplama kapasitesine sahip olan HCl -KOH- N<sub>2</sub> numunesinde yüzey alanı 101.0 m<sup>2</sup>/g iken, en yüksek adsorplama kapasitesine sahip HF- KOH- N<sub>2</sub> numunesinde 2259.38 m<sup>2</sup>/g'dır. Soma kömürüne HCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ön işlem yapılması ve külü azaltılmış kömür ile karıştırılması adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı üzerinde daha az oranda etkili olmuştur. HF ve HCl ön işlemlili kömürün külü azaltılmış kömür ile karıştırılması yaklaşık 1600 seviyelerinde bazı ticari ürünlerden yüksek yüzey alanı getirmiştir. Tüvenan Soma kömürüne direk aktivasyon ile yüksek değer elde edilirken (1921 m<sup>2</sup>/g), HF ile ön işlem uygulandığında Soma kömürü aktivasyonunda çalışmanın maksimum değerine ulaşılmıştır.

Literatürde mikro gözenekler sıvı azotla (P<sub>0</sub><0.2) dolduktan sonra mikro gözenekliliğe sahip olmayan yüzeyin adsorpsiyonunun başladığı belirtilmektedir (Karacan; 2014). N<sub>2</sub> Adsorpsiyon hacmi incelendiğinde külü azaltılmış kömür, Soma + ARS, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> +ARS, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ön işlem ve HCl ön işlemlili kömürlerin gözenek hacminde artış olmadığı, fakat Soma kömürü ve HF ön işlemlili kömür, ARS+ HF ön işlemlili kömürlerde gözenek hacminde artış olduğu görülmektedir.



Şekil 5. KOH ile N<sub>2</sub> ortamında aktivasyon sonucu adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin numuneye göre değişimi (V- adsorplanan hacim, P/P<sub>0</sub> - bağıl basınç).

Tüm karbon türlerine CO<sub>2</sub> ve su buharı ortamlarında KOH ile fiziksel karışım yapılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir CO<sub>2</sub> ortamında aktivasyon işlemlerinde yaklaşık olarak 200 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı elde edilmiştir. Su buharı aktivasyon çalışmalarında ise yaklaşık 610 m<sup>2</sup>/g değeri elde edilmiştir. N<sub>2</sub> ortamında yapılan aktivasyon işlemlerinde CO<sub>2</sub> ve su buharı ortamlarından daha yüksek yüzey alanları elde edilebilmektedir. N<sub>2</sub> ortamı ve KOH fiziksel karışımlara ek olarak kömüre kimyasal ön işlem uygulandığında en verimli sonuçların alınabildiği görülmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada tüvenan linyit Soma kömürü, organik solvent ile külü azaltılmış Soma kömürü ve kül miktarını azaltmak amacıyla çeşitli ön işlemler uygulanmış kömürler ve bunların karışımlarına farklı ortamlarda aktivasyon işlemleri uygulanmış ve sonuçları incelenmiştir. Bu çalışmada ticari değerlere yakın ve daha yüksek yüzey alanı değerleri elde edilebilmiştir. KOH karışımı ile azot ortamında yapılan aktivasyonda Soma kömürünün yüzey alanı değeri 2.55 m<sup>2</sup>/g'den 1921.43 m<sup>2</sup>/g'ye yükseltilmiştir. Soma kömürüne HF ön işlemi uygulandığında yüzey alanı bu çalışmada elde edilen en yüksek yüzey alanı olan 2259.38 m<sup>2</sup>/g mertebesine çıkmıştır. Organik solvent ile külü azaltılmış kömürün ise azot ortamında ve KOH ilavesiyle yüzey alanı 695.23 m<sup>2</sup>/g olmuştur. Soma kömürünün kullanım miktarını azaltmak ve külü azaltılmış kömürü daha fazla kullanarak yüksek yüzey alanı elde etmek amacıyla 1:1 oranında karışım ile aktivasyon yapıldığında kömürlerin yüzey alanları 1644.62 – 1680.30 m<sup>2</sup>/g'a kadar artırılabilmiştir. Her bir kömür numunesinin yüzey alanı sonucu adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip kömür numunesinin yüzey alanının en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir. Sabit karbon değeri uyumludur ve yüzey alanı yüksek numunelerde sabit karbon oranı yüksek çıkmıştır. Kül oranını azaltmak amacıyla uygulanan ön işlemlerin, ilk aşamada sabit karbon değerinde artış sağlamadığından kül oranını değiştirmedeği düşünülmektedir. Ancak uygulanan ön işlemlerin, sonraki aktivasyon aşaması neticesinde sabit karbon ve yüzey alanında artışta etkili olduğu söylenebilir. Sıcaklık, N<sub>2</sub> gaz ortamı ve KOH ile oluşan reaksiyon sonrası sabit karbon değerlerindeki artış, kül oranında azalma olduğunu göstermektedir. Kül oranı azaltılmış kömür, hem çevreye daha az zararlı olması hem de kullanım alanlarının geliştirilip yaygınlaştırılması açısından gelecek vadetmektedir.

#### Yazar Katkıları

Tuğba Çelikel: Tüm çalışmayı ve makale yazımını yapmıştır.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

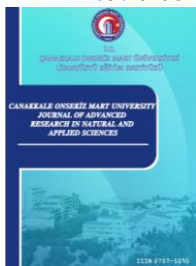
#### Kaynaklar

- Aygün, A, Yenisoy-Karakaş, S, Duman, I. 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*; 66: 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Bodoev, NV, Gruber, R, et. al. (1998). A novel process for preparation active carbon from sapropelitic coals. *Fuel*; 77 (6): 473-478. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00273-1)
- Cheng, C, Zhu, J, Yang, X, Qiu, L, Wang, Y, Li, D. (2013). Dynamic electrosorption analysis: a viable liquid-phase characterization method for porous carbon?, *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 9332-9340.
- Chingombe, P, Saha, B, Wakeman, RJ. (2005). Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*; 43: 3132-3143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021>
- Chunlan, L, Shaoping, X, Yixiong, G, Shuqin, L, Changhou, L. (2005). Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*; 43:2295-2301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.009>
- Cuhadaroglu, D, Uygun OA. 2008. Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology*; 7 (20): 3703-3710.
- Çetinkaya, S, Sakintuna, B, Yürüm, Y. (2003). Formation of crystal structures during activated carbon production from Turkish Elbistan lignite. *Fuel Chemistry Division Preprints*; 48 (1): 67-69.
- Durie, RA, Schafer, HNS. 1979. The production of active carbon from brown coal in high yields. *Fuel*; 58: 472-476. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90090-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90090-5)
- Ennaciri, K, Baçaoui, A, Sergent, M, Yaacoubi, A. (2014). Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbons from Argan shells. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*; 139: 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.09.006>
- Faramarzi, AH, Kaghazchi, T, Ebrahim, HA, Ebrahimi, AA. (2015). A mathematical model for prediction of pore size distribution development during activated carbon preparation. *Chemical Engineering Communications*; 202: 131-143. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.830609>



- Hidayat, A, Sutrisno, B. (2016). Comparison on pore development of activated carbon produced by chemical and physical activation from palm empty fruit bunch. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 162, 012008. doi:10.1088/1757-899X/162/1/012008
- Hsu, LY, Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64 (1-3), 155-166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00071-0)
- Jiang, B, Zhang, Y, Zhou, J, Zhang, K, Chen, S. (2008). Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. *Fuel*; 87: 1844-1848. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.010>
- Jibril, M, Shawal, NN, Abbas, AZM, Dadum, HU, Musa, AM. (2014). Comparison on the characteristics of bio-based porous carbons by physical and novel chemical activation, *Applied Mechanics and Materials*; 554: 22-26. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.554.22
- Jin, Z, Zhao, G. (2014). Porosity evolution of activated carbon fiber prepared from liquefied wood. Part I: Water steam activation at 650 to 800 C. *Bioresources*; 9(2): 2237-2247.
- Karacan, F, Ozden, U, Karacan, S. (2007). Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology, *Applied Thermal Engineering*, 27: 1212-1218. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.046>
- Karacan, F, Karacan, S. (2014). KOH ve ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile çanakkale-çan linyitinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1): 1-8. doi: 10.5505/pajes.2014.97269
- Kawano, T, Kubota, M, Onyango, MS, Watanabe, F, Matsuda, H. (2008). Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*; 28: 865-871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009>
- Li, S, Whitely, N, Xu, W, Pan, W. (2005). Characterization of Coal by Thermal Analysis Methods. *Engineering*, 111-120.
- Oğuz Erdoğan, F, Kopac, T. (2018). Highly Effective Activated Carbons from Turkish–Kozlu Bituminous Coal by Physical and KOH Activation and Sorption Studies with Organic Vapors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 20180071. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0071>
- Rashidi, NA, Yusup, S, Borhan, A, Loong, LH. (2014). Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. *Clean Techn Environ Policy*; 16: 1353-1361. 10.1007/s10098-014-0788-6
- Sekirifa, ML, Mahammed, MH, et. al. (2013). Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 99: 155-160. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.007>
- Teng, H, Yeh, TS, Hsu, LY. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*; 36 (9): 1387-1395. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4)
- Toprak, A, Bozgeyik, K. (2018). Examination of the effects of activated carbon produced from coal using single-step H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O vapor activation on the adsorption of bovine serum albumin at different temperatures and pH values. *JOTCSA*; 5 (1): 219-236. <http://dx.doi.org/10.18596/jotcsa.341336>
- URL-1: <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/mm/102184>, (E.T. 10.11.2022).
- Wu, FC, Tseng, RL, Hu, CC. (2005). Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*; 80: 95-106. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.005>
- Xing, B, Chen, L, Zhang, C et al. (2014). Activation mechanism of lignite-based activated carbon prepared by KOH activation. *Journal of China University of Mining and Technology* 43(6):1038-1045.
- Yang, C. (2013). Preparation of activated carbon from coke powder by KOH activation. *Advanced Materials Research*; 616-618: 1894-1897. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.616-618.1894>





## Evaluation of Proteins Released to Medium in Yeast-Bacteria Co-culture System

Ayşegül Yanık<sup>1</sup>, Çağatay Tarhan<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Science, Molecular Biology and Genetics Program, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Molecular Biology and Genetics Department, Faculty of Science, İstanbul University, İstanbul, Türkiye

### Article History

Received: 31.10.2022

Accepted: 10.02.2023

Published: 30.06.2023

### Research Article


**Abstract** – Cultivation of microorganisms in ideal laboratory conditions separates them from their natural conditions and isolates them from their microbial world, especially from their competitors. With traditional pure culture-oriented cultivation techniques, interactions mediated by small molecules are not taken into account, resulting in the precise nature of the interactions being largely unknown. Co-culture systems are systems in which two or more different cell populations are grown together. In this way, studies on natural interactions between populations can be made and synthetic interactions that are not observed in nature can be provided. With these systems, natural product discovery, microbial ecology, evolution and pathogenesis studies are carried out. In addition, co-culture systems are also used in industrial, environmental and medical studies. In this study, the wild strain of *Schizosaccharomyces pombe* and the DH5α strain of *Escherichia coli* were grown in their own specific media, then cultured for 48 hours and 72 hours by cultivating in media containing 0,1% glucose with different cell number, and finally the differentiation in the proteins released by the cells into the medium was observed in SDS polyacrylamide gels. Different from the control conditions, new protein bands that emerged under the co-culture conditions were detected and two of these bands were analyzed by mass spectrometry (MS). While 6 of differentiated proteins were released by *S.pombe*, 257 proteins matched with *E.coli* proteom. These proteins are; Various carbohydrate-binding proteins, membrane proteins involved in the identification of various signaling molecules and antibiotics, and other proteins involved in various cellular processes.

**Keywords** – Co-culture, *Escherichia coli*, proteomics, *Schizosaccharomyces pombe*

### 1. Introduction

Microbial interactions that take place in the natural environment are critical to the survival of organisms. These natural interactions are mediated by a variety of molecules such as secondary metabolites, signal-sensing molecules, and peptides (Fuqua et al., 2001; Waters et al., 2005). Possible interactions between two microbial populations can be considered positive interactions (commensalism, proto-cooperation, and mutualism), negative interactions (amensalism and competition), and interactions that are positive for one and negative for the other (parasitism and predation) (Bailey and Ollis, 1986; Atlas and Bartha, 1998). An example of these relationships is that in passive competition, one species restricts the access of other species to nutrients by secreting digestive enzymes or siderophores (iron chelators, produced to provide access to insoluble iron) (Diggle et al., 2007; Rendueles and Ghigo, 2012; Griffin et al. 2004; Scholz and Greenberg, 2015). Active competition, on the other hand, is a form of competition in which rival cells actively or through chemical warfare harm each other to eliminate each other. This form of competition occurs through the production of antimicrobials ranging from bacteriocins to peptides and antibiotics (Chao and Levin, 1981; Riley and Gordon, 1999; Ghoul and Mitri, 2016). Antimicrobial compounds can mediate competition between different species,

<sup>1</sup>  [g.aysegulyanik@gmail.com](mailto:g.aysegulyanik@gmail.com)

<sup>2</sup>  [cagatay.tarhan@istanbul.edu.tr](mailto:cagatay.tarhan@istanbul.edu.tr)

\*Corresponding author

between related species of the same species, as well as between genetically identical individuals in a population.

Co-culture systems are systems that contain mixed cultures that allow two or more different cell populations to be grown together to study intercellular interactions. The main reasons for conducting experiments with these systems are; The study of natural interactions between populations can be listed as increasing the success of culture for some populations and establishing synthetic interactions between populations. Co-culture systems are used to study the interactions between cell populations, for natural product discovery, to increase product productivity obtained by biotechnological studies, and to improve culture behaviours; It has been used for a long time in basic scientific studies, industrial and medical studies (Goers et al., 2014). In addition, studies such as discovering infection mechanisms (Cottet et al., 2002), attempts to make artificial tissue, and finding and developing drug-specific compounds (Morae et al., 2012; Kim, 2005) is effectively carried out with co-culture systems. With future industrial, medical, or environmental co-culture applications in mind, many synthetic biology systems have been developed. Some of these can be summarized as bacterial cells designed to kill pathogens, some therapeutic applications (Bermúdez-Humarán et al., 2011), and tumor targeting (Anderson et al., 2008).

By applying and modifying the co-culturing technique, new peptides with previously undetected antimicrobial properties can be isolated. In this way, new drug-active ingredients can be found and developed. Moreover, with the co-culturation technique, previously undetected interactions between organisms can be detected and new unstudied pathways unique to the organism can be discovered.

In this study, it was tried to determine the differentiation in the proteins released into the medium under co-culture conditions of the wild strain of *Schizosaccharomyces pombe*, a eukaryotic single-celled model organism frequently used in the field of molecular biology, and *Escherichia coli* (DH5 $\alpha$ ), an example of a prokaryotic organism. The new protein bands, which appeared different from the control conditions of the co-culture, were determined by SDS polyacrylamide gel electrophoresis, and then the proteins belonging to these bands were determined by the Mass Spectrometry method. The proteins released into the medium were mostly found to belong to *E. coli* and these proteins were classified and analysed based on Gene Ontology (GO).

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Organisms, Media, and Establishment of Co-culture System

In this study, wild type (972 h-) of *Schizosaccharomyces pombe* Lindner liquifaciens, a unicellular and eukaryotic yeast species belonging to the Ascomycetes class of the Fungi kingdom and *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  strains, were used. *S. pombe* wild strain (972 h-) and *E. coli* DH5 $\alpha$  strain used in the study were obtained from the culture collection of the Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics in Istanbul University. While Luria-Bertani (LB, pH 7.2) medium is used for the production and storage of *E. coli*, Yeast Extract Solid Medium (YEA) is used for the production and storage of *S. pombe*, and Yeast Extract Liquid (YEL) medium, containing 3% Glucose is used for propagation. Co-cultur, on the other hand, was established in YEL medium and this medium contained 0.1% glucose to provide increased competition. For co-culture establishment, *S. pombe* cells stored in solid YEA at +4 °C were first seeded into a new YEA by streaking technique and allowed to grow at 30 °C for 2 days. Cells grown in YEA were seeded in 5 mL YEL with an initial cell number of 106 cells/ml and allowed to grow overnight in a shaking oven at 30 °C, 180 rpm, and co-culture cultivation was performed.

*E. coli* cells stored in liquid LB at +4°C were seeded into fresh 5 ml LB and allowed to grow at 37°C. For *E. coli* cells not to pass into the stationary phase, the OD should not exceed 0.6 at 600 nm. At 200  $\mu$ l OD 600 nm, the number of *E. coli* cells with a value of 0.5 corresponds to approximately 106 h/ml. OD measurements of *E. coli* cells, which were inoculated in LB and allowed to grow at 37 °C, were made at certain hourly intervals using sterile LB as a blank, and co-culture cultivation was started when the OD value was approximately 0.5.

Pure cultures of *S. pombe* and *E. coli* were used separately as a control group in co-culture experimental sets. Co-culture was started with 2.106 h/ml *S. pombe* and 106 h/ml *E. coli*. For the *S. pombe* control group, 2.106 h/ml *S. pombe* cells were inoculated in 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose, for the *E. coli* control

group, 106 h/ml *E. coli* was inoculated into 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose. For the co-culture set, 2.106 h/ml *S. pombe* and 106 h/ml *E. coli* cells were seeded in 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose. All sets were incubated in an orbital shaker at 32 °C, 180 rpm.

*E. coli* cells stored in liquid LB at +4°C were seeded into fresh 5 ml LB and allowed to grow at 37°C. For *E. coli* cells not to pass into the stationary phase, the OD should not exceed 0.6 at 600 nm. The OD of 200 µl culture is 0.5 at 600 nm, and the number of *E. coli* cells corresponds to approximately 106 h/ml. OD measurements of *E. coli* cells grown in LB at 37 °C were made at certain hourly intervals and co-culture cultivation was started when the OD value was approximately 0.5.

Pure cultures of *S. pombe* and *E. coli* were used separately as the control group in co-culture experimental sets. Co-culture was started with 2.106 h/ml *S. pombe* and 106 h/ml *E. coli*. For the *S. pombe* control group, 2.106 h/ml *S. pombe* was inoculated in 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose, for the *E. coli* control group, 106 h/ml *E. coli* was inoculated into 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose. For the co-culture set, 2.106 h/ml *S. pombe* and 106 h/ml *E. coli* cells were seeded in 10 ml of YEL medium containing 0.1% glucose. All sets were incubated in a shaking oven at 32 °C, 180 rpm.

## 2.2. Extraction and Analysis of Proteins

At the end of 48 and 72 hours, cultures were transferred to sterile falcons. The falcon tubes were centrifuged at 5000 rpm for 5 minutes and the supernatant was taken into a sterile falcon tube and removed from the precipitated cells.

Protein precipitation was performed according to the method suggested by Wessel and Flügge (1984) from the supernatant (extracellular space) that was purified from cells after centrifugation. This method was the methanol-chloroform-water method, which is a method applied for the quantitative recovery of protein in a dilute solution in the presence of detergent and lipids. To obtain protein, the supernatant was divided into sterile falcons with a 1 ml sample in each falcon. 4 ml of methanol was added to 1 ml of the sample and the tube was vortexed. Then, 1 ml of chloroform was added to the tube and mixed again with the help of a vortex. Then 3 ml of dH<sub>2</sub>O was added and after vortexing again, it was centrifuged at 10000g for 10 minutes. After centrifugation, the supernatant up to the 2<sup>nd</sup> phase was removed from the samples, which were separated into 3 phases. (At this stage, the proteins are collected in the second phase.) Then, 4 ml of methanol was added to the tube and mixed again by vortexing. It was centrifuged again at 10000g for 10 minutes. The supernatant was completely removed, and the methanol was allowed to evaporate. Subsequently, the precipitated protein samples were dissolved in 50-200 µl of 1% SDS. The SMART™ BCA (bicinchoninic acid) Protein Assay Kit (iNtRON Biotechnology) was used to determine the resulting protein concentrations and followed the manufacturer's instructions. The absorbance of the samples obtained from the last step was measured in triplicate for all samples and standards using a spectrometer device (EON, BioTek Instruments Inc.) at a wavelength of 562 nm. A standard curve was created using the concentration and absorbance values of BSA standards. Protein concentrations were calculated by inserting the absorbance values of the protein samples into the equation obtained from the standard curve.

Sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE, 10%) was used to separate the proteins by denaturing the water-soluble proteins suggested by Walker (2002). Mini-gel electrophoresis system (Mini-PROTEAN® Tetra Cell, Bio-Rad) was used for SDS-PAGE application. Electrophoresis was performed at constant voltage (200 V) and separation was continued until the band formed by bromophenol blue reached the lower edge of the gel. After gel electrophoresis, the Coomassie brilliant blue staining method was used to make the protein bands visible. After SDS-PAGE was completed, the gel was placed in a clean, acid-proof plastic container.

The staining solution was poured into the gel container until it completely covered the gel, and the container was shaken at 50 rpm on an orbital platform shaker (Heidolph Unimax 1010) for two hours at room temperature. The staining solution used at this stage was 0.05% (w/v) Coomassie brilliant blue R-250 (Merck 112553), 50:10:40 (v:v:v) MeOH (Methanol, Sigma-Aldrich 24229) : AcOH (Acetic Acid, Sigma-Aldrich 27225) : It was prepared with a mixture of dH<sub>2</sub>O.

After two hours, the gel was taken into the wash solution [prepared with a mixture of MeOH: AcOH: dH<sub>2</sub>O at the ratios of 5: 7: 88 (v: v: v)] and shaken at 50 rpm until free of dye. The wash solution was changed periodically at this stage, and the washing process was repeated until the non-banded portions of the gel were completely free of dye. The bands formed in the gel were visualized on the ChemiDoc MP (Bio-Rad) imaging system using ImageLab 5.2.1 software.

After imaging, the protein bands of the co-culture, which differed from the control groups, were cut with the help of a sterile scalpel and taken into dH<sub>2</sub>O, and their analysis were carried out by LC/MS-MS, Acibadem LabMed company affiliated to Acibadem University. The results with protein ID numbers obtained from LC/MS-MS were analysed using UniProt and PANTHER programs. While the names and functions of the proteins were searched on the UniProt website, metabolic functions and the cellular components of the proteins were analysed using the PANTHER program.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Electrophoretic Analysis Results

Three samples from the 48th hour of the co-culture (15 µg protein), and the three samples from the 72nd hour (90.4 µg protein) were loaded into the wells. Proteins run at a constant voltage of 200 V were then visualized by the Coomassie staining method. Visible bands on the gel were analyzed using the ChemiDoc MP (Bio-Rad) system and ImageLab 5.2.1 software (Figure 1). Since the bands 1 and 2 marked in Figure 1 were found to differ qualitatively from the 72nd hour control groups, these bands were cut with a sterile loop and transferred to a clean microcentrifuge tube in dH<sub>2</sub>O for LC-MS/MS analysis.

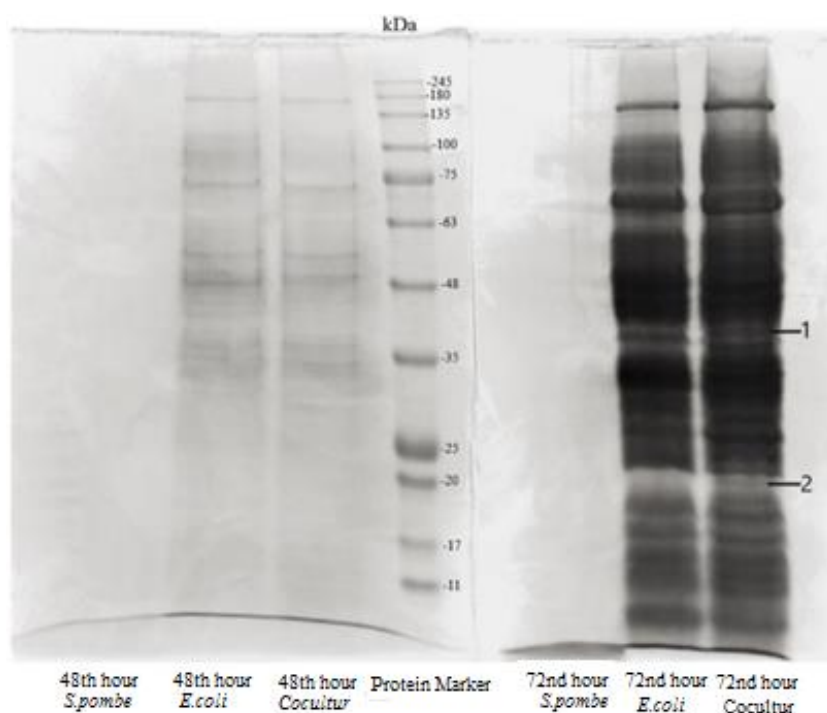


Figure 1. The protein bands of the 48th hour samples were weaker than the bands of the 72nd-hour samples.

It was determined that the bands 1 and 2 marked in the figure differed qualitatively from the 72nd hour control groups. For this reason, these bands were cut with a sterile loop and placed in a clean microcentrifuge tube in dH<sub>2</sub>O and prepared for LC-MS/MS analysis.

### 3.2 Identification of proteins

The proteins identified as a result of LC-MS/MS analysis were evaluated in UniProt and the names and functions of the proteins are given as an appendix. Here, 6 protein-coding genes in the bands of the proteins released into the medium by the co-culture were found in the *S.pombe* genome and were classified according to their biological functions and cellular locations using the online platform PANTHER (Figure 2). Other 257 protein-coding genes were found in the *E. coli* genome. These proteins were also classified according to their cellular location (Figure 3) and their cellular functions (Figure 4).

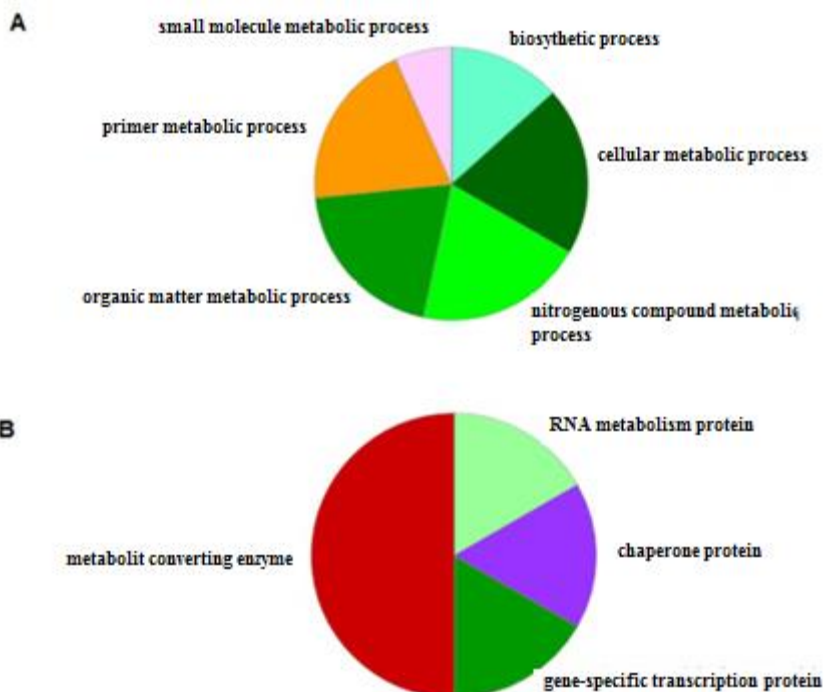


Figure 2. Classification of proteins identified in the *S.pombe* genome according to their biological functions (A) and cellular location (B).

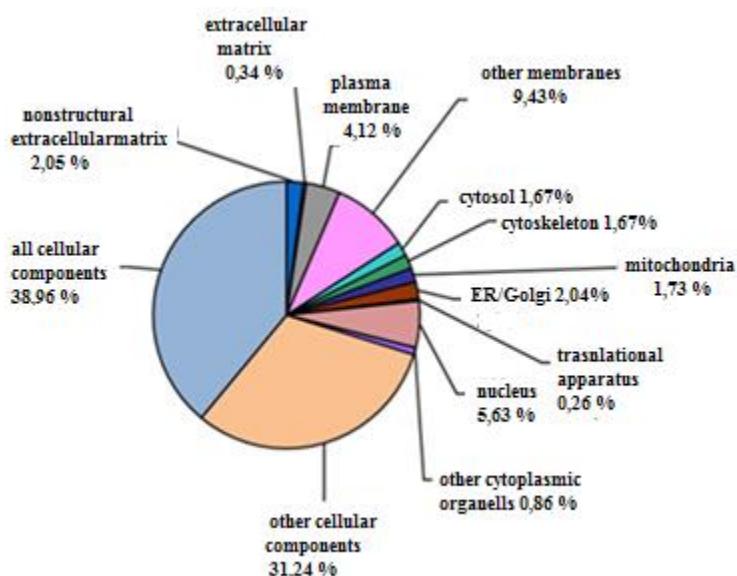


Figure 3. Classification of proteins identified in the *E. coli* genome according to their cellular location

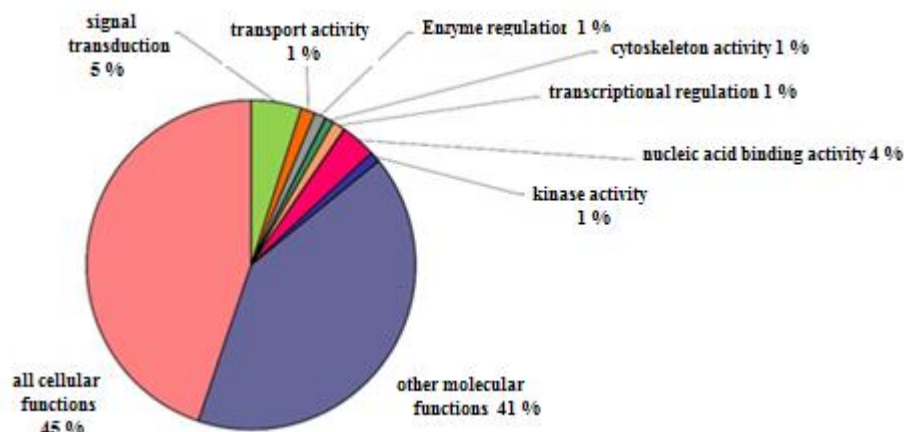


Figure 4. Classification of proteins identified in *E. coli* according to their biological functions.

Maltose/maltodextrin-binding periplasmic protein (malE) and D-galactose-binding periplasmic protein (mglB) found in *E. coli* cells are among the binding proteins found in LC-MS-MS results. The binding protein MglB has a high affinity for glucose (Ferenci, 1996), and at low glucose concentration, glucose is mainly taken up by cells in this way. In a study by Egli et al. (1993), giving 1.8 mg l<sup>-1</sup> galactose to a low glucose-containing *E. coli* culture decreased the glucose utilization of the cells and led to glucose accumulation in continuous culture. In addition, Hua and., (2004) found that the expression of a series of genes encoding membrane transporter proteins was significantly induced in cultures of limited chemostats for various carbon sources, and that about half of these genes were maltose (all genes of malGFE and malK-lamB-malM operons), galactose. They showed that there are genes involved in a wide variety of high-affinity ABC transport systems that facilitate uptake (three genes of the mglBAC operon). In *E. coli*, the ABC transporter gene family covers approximately 5% of the entire genome (Linton and Higgins, 1998). This shows how important these genes are. Carbon-limited cultures have been proposed to investigate bacterial growth and behavior under environmental conditions (Matin, 1979; Moriarty, 1993; Morita, 1993). Therefore, as a result of the proteome analysis performed in our study, the qualitative increase of mglB and malE proteins in cultures containing 0.1% glucose and limited carbon source suggests that *E. coli* compete for the source under co-culture conditions.

The DNA protection protein, dps, is formed as a result of the RpoS-dependent state during nutrient starvation, during the transition to the stationary phase, and forms a complex with DNA, giving it resistance to being affected by DNase (Almiron et al., 1992). The co-culture of *E. coli* bacteria used in the study before they entered the stationary phase and the analysis of the proteins obtained from the cells obtained at 72 hours, as a result of the analysis of the dps formation, gives results consistent with the current calorie restriction. In addition, dps protein is also involved in the response to oxidative stress, iron and copper toxicity, heat stress and acid-base shocks (Nair and Finkel, 2004). The glycerol dehydrogenase enzyme makes it possible for microorganisms to use glycerol as a carbon source under anaerobic conditions (Gonzalez et al., 2008; Silva et al., 2019). SodA is an important enzyme in the response to oxidative stress (McCord, 1993), and this Sod enzyme functions as a metalloprotein with Fe and/or Mn (Edwards et al., 1998). Quinone reductase can reduce toxic chromate to the less toxic Cr<sup>+3</sup>, while generating very low amounts of ROS (Ackerley et al., 2004). Only Gonzalez et al., (2005) stated in their study that quinone reductase can be tolerant to ROS by two electron transfer. The presence of dps, sodA[Mn], gldA proteins in the co-culture medium indicates that oxidative stress occurs in addition to starvation stress in *E. coli* and that the response mechanisms are activated.

Another protein obtained in the study; YggE is an uncharacterized protein. The yggE gene is thought to be one of the genes that show high expression under oxidative stress, and yggE gene products are thought to be functional in protecting bacterial cells or ameliorating cellular damage caused by oxidative stress (Levina et al., 1999). According to the results of the study by Kim et al. (2005); The yggE gene product is thought to protect genes involved in amino acid biosynthesis from oxidative damage by reducing intracellular ROS to a moderately harmless level. Considering that the co-culture conditions in this study exposed the cells to stress in many



respects (glucose starvation, presence of another type of organism, heat stress caused by the production of cells at 32° C, etc.), the increase in the production of yggE protein supports previous studies.

In our study, it was observed that porin and its associated outer membrane proteins, Omp proteins, were also released into the medium. On the extracellular side there are broad, extending loops between the filaments, while on the periplasmic side there are short loops. Thanks to these features, Omps provides high stability in the membrane and the ability to fight against harsh environments (Rollauer et al., 2015). Although different Omps have different sequences and functions, they are similar in terms of structural and biological features (Chaturvedi and Mahalakshmi, 2017). OmpA was first identified as a heat exchangeable protein in *E. coli* in 1974 (Foulds and Chai, 1978) and was first purified in 1977. The molecular mass ranges from 28 kDa to 36 kDa (Chai and Fould, 1977). The OmpA family is a group of porin proteins that have a high copy number in the Omps of gram-negative bacteria. OmpA plays an important role in maintaining bacterial surface integrity (Samsudin and., 2016). OmpX belongs to a family of highly conserved proteins that appear to be important for virulence by neutralizing host defense mechanisms (Heffernan et al., 1994). OmpA, OmpX, OmpC, OmpF, FocD, FimC proteins are the other proteins that appear in LC-MS-MS results in 72 hours of co-culture. Dekoninck et al., (2020) showed that the OmpA protein is effective in the Rcs stress response. Laubacher and Ades (2021) stated that the Rcs response also exhibits the function of creating resistance against beta-lactam antibiotics. In addition, Dam et al., (2017) showed that the MicC sRNA molecule controls OmpC/N and thus takes part in the response to beta-lactam antibiotics. Moreover, OmpC functions as a receptor in the recognition of signalling molecules in contact-dependent interaction (Beck et al., 2016). The present findings show that *E. coli* and *S. pombe* are in contact in the culture medium, due to the presence of cysteine synthase A protein and the stimulation of this protein in contact-dependent growth inhibition (Diner et al., 2012). Dupont et al., (2007) demonstrated that OmpX and OmpF are functional in the early response to environmental stress. Choi and Lee (2019) stated that OmpC is involved in both the antibiotic response and the integrity of the cell membrane. Ghai et al., (2018) reported that OmpF can show selective permeability to molecules of similar size depending on their structure and dipolar properties, and that the chemical stability of ampicillin, a widely used antibiotic, is an important factor in penetrating OmpF to reach its target in the periplasm. The formation and functionalization of the fimbria, which allows the bacteria to settle on the outer surface, depends on FocC and FocD (Klemm et al., 1994,1995). FimC also acts as a chaperone in fimbria biogenesis (Choudhury et al., 1999).

Bacteria are organisms commonly used in biotechnological processes. They are widely used in medicine, food and environmental industries, especially due to the various enzymes they secrete out of the cell. The enzyme N-ethylmaleimide reductase breaks down toxic pollutants such as 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). NemA reduces nitro groups on the aromatic ring with NfsA and NfsB. Thus, *E. coli* uses nitrogen for cell growth (González-Pérez and., 2007). Hexavalent Chromium (Cr VI) is a serious environmental pollutant and is highly soluble in water in this form. Bacteria have been discovered that convert Cr VI to its less toxic and insoluble form, Cr III. Robins et al. (2013) discovered in a study that *E. coli* NemA is a Cr VI reductase that works with high efficiency.

N-ethylmaleimide reductase (NemA), one of the proteins determined to be released into the medium in our study, is one of the important proteins encountered in biotechnology (González-Pérez et al., 2007). Different bioprocesses are encountered in the production of such related proteins and their feasibility is being done. Co-culture systems are highly adaptable to biotechnological studies. If advanced molecular analyzes and feasibility of products that are thought to have increased expression with co-culture systems are discovered, and it is discovered that more efficient products with lower costs are obtained, it can contribute to biotechnological studies by producing enzymes such as NemA with high efficiency. In the light of the findings, we can argue that the formation of the above-mentioned proteins by *E. coli* in the co-culture medium is a response to the stresses caused by environmental conditions and *S. pombe*.

The most important limitation of many microbial competition studies conducted to date is that data from in vitro studies could not be tested in more natural environments. Studies with pure cultures do not consider the interaction of secondary metabolites and provide a limited perspective for understanding the behaviour of microorganisms against each other (Park et al., 2011; Nai and Meyer 2018). In this context, the use of co-cultures in in vitro studies and the creation of natural environment conditions are very important for the

progress of these studies. The establishment and development of co-culture systems will contribute to answering various biological questions and overcoming various biological problems.

Properties such as the resilience of microorganisms that cannot be easily constructed in a single microorganism, the stability of metabolism in changing environments and the changes in their responses to stress, their tolerance to toxic metabolic wastes or compounds in the raw material can be understood with co-cultures (Zhu et al., 2012).

#### 4. Conclusion

This study includes the establishment of *S. pombe* and *E. coli* co-cultures and the examination of the proteins that are released into the culture medium. As the main finding, it can be said that competition among organisms increases the amount and types of protein released. Considering that antibiotic resistance developed by microorganisms poses a serious threat today, obtaining peptide-antibiotics that can be produced by co-cultivation gains importance. According to our results, although mechanisms that are responsible for the production of antimicrobial peptides seemed activated, we failed to detect these kinds of peptides in this condition. To increase the competition in the co-culture system and to encourage cells to produce antimicrobial peptides, options such as keeping the cultures in media with a lower energy source for a longer time and using media with different compositions can be tried. Accordingly Different alternative co-culture options can be tested by changing the cell numbers of both species. After SDS-Page, the study can be expanded by analyzing other bands that are qualitatively different. The results obtained in this study may be important as preliminary findings that can contribute to basic science with the changes in the metabolism of *S. pombe* and *E. coli* microorganisms in the co-culture system, and to future biotechnological studies with the products they produce as a result of these changes.

#### Acknowledgement

This research was supported by the Istanbul University Research Fund, project no. 33660

#### Author Contributions

Ayşegül Yanık: Methodology, Investigation.

Çağatay Tarhan: Methodology, Investigation, Analysis, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Supervision

#### Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

#### References

- Ackerley, D. F., Gonzalez, C. F., Park, C. H., Blake, R., 2nd, Keyhan, M., & Matin, A. (2004). Chromate-reducing properties of soluble flavoproteins from *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*. *Applied and environmental microbiology*, 70(2), 873–882. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.70.2.873-882.2004>
- Almirón, M., Link, A. J., Furlong, D., & Kolter, R. (1992). A novel DNA-binding protein with regulatory and protective roles in starved *Escherichia coli*. *Genes & development*, 6(12B), 2646–2654. DOI: <https://doi.org/10.1101/gad.6.12b.2646>
- Anderson, G. G., Palermo, J. J., Schilling, J. D., Roth, R., Heuser, J., & Hultgren, S. J. (2003). Intracellular bacterial biofilm-like pods in urinary tract infections. *Science (New York, N.Y.)*, 301(5629), 105–107. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1084550>
- Atlas, R.M., Bartha, R. (1998), *Microbial ecology: fundamentals and applications*, 4th ed., Addison Wesley Longman California, ISBN: 0805306552.
- Bailey, J.E., Ollis, D.F. (1986). *Biochemical engineering fundamentals*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, ISBN: 9781138748071.
- Beck, C. M., Willett, J. L., Cunningham, D. A., Kim, J. J., Low, D. A., & Hayes, C. S. (2016). CdiA Effectors from Uropathogenic *Escherichia coli* Use Heterotrimeric Osmoporins as Receptors to Recognize Target



- Bacteria. *PLoS pathogens*, 12(10), e1005925. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1005925>
- Bermúdez-Humarán, L. G., Kharrat, P., Chatel, J. M., & Langella, P. (2011). Lactococci and lactobacilli as mucosal delivery vectors for therapeutic proteins and DNA vaccines. *Microbial cell factories*, 10 Suppl 1(Suppl 1), S4. DOI: <https://doi.org/10.1186/1475-2859-10-S1-S4>
- Chai, T. J., & Foulds, J. (1977). Purification of protein A, an outer membrane component missing in *Escherichia coli* K-12 ompA mutants. *Biochimica et biophysica acta*, 493(1), 210–215. DOI: [https://doi.org/10.1016/0005-2795\(77\)90274-4](https://doi.org/10.1016/0005-2795(77)90274-4)
- Chao, L., & Levin, B. R. (1981). Structured habitats and the evolution of anticompetitor toxins in bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 78(10), 6324–6328. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.78.10.6324>
- Choi, U., & Lee, C. R. (2019). Distinct Roles of Outer Membrane Porins in Antibiotic Resistance and Membrane Integrity in *Escherichia coli*. *Frontiers in microbiology*, 10, 953. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00953>
- Chaturvedi, D., & Mahalakshmi, R. (2017). Transmembrane  $\beta$ -barrels: Evolution, folding and energetics. *Biochimica et biophysica acta. Biomembranes*, 1859(12), 2467–2482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2017.09.020>
- Choudhury, D., Thompson, A., Stojanoff, V., Langermann, S., Pinkner, J., Hultgren, S. J., & Knight, S. D. (1999). X-ray structure of the FimC-FimH chaperone-adhesin complex from uropathogenic *Escherichia coli*. *Science (New York, N.Y.)*, 285(5430), 1061–1066. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.285.5430.1061>
- Cottet, S., Corthésy-Theulaz, I., Spertini, F., & Corthésy, B. (2002). Microaerophilic conditions permit to mimic in vitro events occurring during in vivo *Helicobacter pylori* infection and to identify Rho/Ras-associated proteins in cellular signaling. *The Journal of biological chemistry*, 277(37), 33978–33986. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.M201726200>
- da Silva, G. P., Mack, M., & Contiero, J. (2009). Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology advances*, 27(1), 30–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.07.006>
- Dam, S., Pagès, J. M., & Masi, M. (2017). Dual Regulation of the Small RNA MicC and the Quiescent Porin OmpN in Response to Antibiotic Stress in *Escherichia coli*. *Antibiotics (Basel, Switzerland)*, 6(4), 33. DOI: <https://doi.org/10.3390/antibiotics6040033>
- Dekoninck, K., Létouart, J., Laguri, C., Demange, P., Bevernaegie, R., Simorre, J. P., Dehu, O., Iorga, B. I., Elias, B., Cho, S. H., & Collet, J. F. (2020). Defining the function of OmpA in the Rcs stress response. *eLife*, 9, e60861. <https://doi.org/10.7554/eLife.60861>
- Diggle, S. P., Griffin, A. S., Campbell, G. S., & West, S. A. (2007). Cooperation and conflict in quorum-sensing bacterial populations. *Nature*, 450(7168), 411–414. <https://doi.org/10.1038/nature06279>
- Diner, E. J., Beck, C. M., Webb, J. S., Low, D. A., & Hayes, C. S. (2012). Identification of a target cell permissive factor required for contact-dependent growth inhibition (CDI). *Genes & development*, 26(5), 515–525. <https://doi.org/10.1101/gad.182345.111>
- Dupont, M., James, C. E., Chevalier, J., & Pagès, J. M. (2007). An early response to environmental stress involves regulation of OmpX and OmpF, two enterobacterial outer membrane pore-forming proteins. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 51(9), 3190–3198. <https://doi.org/10.1128/AAC.01481-06>
- Edwards, R., Baker, H., Whittaker, M. et al. Crystal structure of *Escherichia coli* manganese superoxide dismutase at 2.1-Å resolution. *JBIC* 3, 161–171 (1998). DOI: <https://doi.org/10.1007/s007750050217>
- Egli, T., Lendenmann, U., & Snozzi, M. (1993). Kinetics of microbial growth with mixtures of carbon sources. *Antonie van Leeuwenhoek*, 63(3-4), 289–298. <https://doi.org/10.1007/BF00871224>
- Ferenci T. (1996). Adaptation to life at micromolar nutrient levels: the regulation of *Escherichia coli* glucose transport by endoinduction and cAMP. *FEMS microbiology reviews*, 18(4), 301–317. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1996.tb00246.x>
- Foulds, J., & Chai, T. J. (1978). New major outer membrane proteins found in an *Escherichia coli* tolF mutant resistant to bacteriophage Tu1b. *Journal of bacteriology*, 133(3), 1478–1483. <https://doi.org/10.1128/jb.133.3.1478-1483.1978>
- Fuqua, C., & Greenberg, E. P. (2002). Listening in on bacteria: acyl-homoserine lactone signalling. *Nature reviews. Molecular cell biology*, 3(9), 685–695. DOI: <https://doi.org/10.1038/nrm907>
- Ghai, I., Bajaj, H., Arun Bafna, J., El Damrany Hussein, H. A., Winterhalter, M., & Wagner, R. (2018).

- Ampicillin permeation across OmpF, the major outer-membrane channel in *Escherichia coli*. *The Journal of biological chemistry*, 293(18), 7030–7037. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.RA117.000705>
- Ghoul, M., & Mitri, S. (2016). The Ecology and Evolution of Microbial Competition. *Trends in microbiology*, 24(10), 833–845. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tim.2016.06.011>
- Goers, L., Freemont, P., & Polizzi, K. M. (2014). Co-culture systems and technologies: taking synthetic biology to the next level. *Journal of the Royal Society, Interface*, 11(96), 20140065. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0065>
- Gonzalez, C. F., Ackerley, D. F., Lynch, S. V., & Matin, A. (2005). ChrR, a soluble quinone reductase of *Pseudomonas putida* that defends against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *The Journal of biological chemistry*, 280(24), 22590–22595. DOI: <https://doi.org/10.1074/jbc.M501654200>
- González-Pérez, M. M., van Dillewijn, P., Wittich, R. M., & Ramos, J. L. (2007). *Escherichia coli* has multiple enzymes that attack TNT and release nitrogen for growth. *Environmental microbiology*, 9(6), 1535–1540. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01272.x>
- Gonzalez, R., Murarka, A., Dharmadi, Y., & Yazdani, S. S. (2008). A new model for the anaerobic fermentation of glycerol in enteric bacteria: trunk and auxiliary pathways in *Escherichia coli*. *Metabolic engineering*, 10(5), 234–245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2008.05.001>
- Griffin, A. S., West, S. A., & Buckling, A. (2004). Cooperation and competition in pathogenic bacteria. *Nature*, 430(7003), 1024–1027. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature02744>
- Heffernan, E. J., Wu, L., Louie, J., Okamoto, S., Fierer, J., & Guiney, D. G. (1994). Specificity of the complement resistance and cell association phenotypes encoded by the outer membrane protein genes rck from *Salmonella typhimurium* and ail from *Yersinia enterocolitica*. *Infection and immunity*, 62(11), 5183–5186. DOI: <https://doi.org/10.1128/iai.62.11.5183-5186.1994>
- Hua, Q., Yang, C., Oshima, T., Mori, H., & Shimizu, K. (2004). Analysis of gene expression in *Escherichia coli* in response to changes of growth-limiting nutrient in chemostat cultures. *Applied and environmental microbiology*, 70(4), 2354–2366. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.70.4.2354-2366.2004>
- Kim, W., Racimo, F., Schluter, J., Levy, S. B., & Foster, K. R. (2014). Importance of positioning for microbial evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(16), E1639–E1647. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1323632111>
- Klemm, P., Christiansen, G., Kreft, B., Marre, R., & Bergmans, H. (1994). Reciprocal exchange of minor components of type 1 and F1C fimbriae results in hybrid organelles with changed receptor specificities. *Journal of bacteriology*, 176(8), 2227–2234. DOI: <https://doi.org/10.1128/jb.176.8.2227-2234.1994>
- Klemm, P., Jørgensen, B. J., Kreft, B., & Christiansen, G. (1995). The export systems of type 1 and F1C fimbriae are interchangeable but work in parental pairs. *Journal of bacteriology*, 177(3), 621–627. DOI: <https://doi.org/10.1128/jb.177.3.621-627.1995>
- Laubacher, M. E., & Ades, S. E. (2008). The Rcs phosphorelay is a cell envelope stress response activated by peptidoglycan stress and contributes to intrinsic antibiotic resistance. *Journal of bacteriology*, 190(6), 2065–2074. DOI: <https://doi.org/10.1128/JB.01740-07>
- Levina, N., Töttemeyer, S., Stokes, N. R., Louis, P., Jones, M. A., & Booth, I. R. (1999). Protection of *Escherichia coli* cells against extreme turgor by activation of MscS and MscL mechanosensitive channels: identification of genes required for MscS activity. *The EMBO journal*, 18(7), 1730–1737. DOI: <https://doi.org/10.1093/emboj/18.7.1730>
- Linton, K. J., & Higgins, C. F. (1998). The *Escherichia coli* ATP-binding cassette (ABC) proteins. *Molecular microbiology*, 28(1), 5–13. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2958.1998.00764.x>
- Matin, A. (1979) *Microbial regulatory mechanisms at low nutrient concentrations as studied in chemostat*, Strategies of microbial life in extreme environments: report of the dahlem workshop on strategy of life in extreme environments, In: Shilo, M. (ed.) Weinheim: Verlag Chemie, 323–339.
- McCord J. M. (1993). Oxygen-derived free radicals. *New horizons (Baltimore, Md.)*, 1(1), 70–76.
- Moraes, C., Mehta, G., Leshner-Perez, S. C., & Takayama, S. (2012). Organs-on-a-chip: a focus on compartmentalized microdevices. *Annals of biomedical engineering*, 40(6), 1211–1227. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10439-011-0455-6>
- Moriarty, D.J.W. (1993) *Bacterial growth and starvation in aquatic environments*, Starvation in Bacteria, In: Kjelleberg, S. (ed.), Chapter 2, Plenum Press, New York, 25–53.
- Morita, R.Y. (1993) Bioavailability of energy and the starvation state, Starvation in Bacteria, In: Kjelleberg, S. (ed.), Chapter 1, Plenum Press, New York 1-23

- Nai, C., & Meyer, V. (2018). From Axenic to Mixed Cultures: Technological Advances Accelerating a Paradigm Shift in Microbiology. *Trends in microbiology*, 26(6), 538–554. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tim.2017.11.004>
- Nair, S., & Finkel, S. E. (2004). Dps protects cells against multiple stresses during stationary phase. *Journal of bacteriology*, 186(13), 4192–4198. <https://doi.org/10.1128/JB.186.13.4192-4198.2004>
- Notley-McRobb, L., & Ferenci, T. (1999). Adaptive mgl-regulatory mutations and genetic diversity evolving in glucose-limited *Escherichia coli* populations. *Environmental microbiology*, 1(1), 33–43. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.1999.00002.x>
- Park, J., Kerner, A., Burns, M. A., & Lin, X. N. (2011). Microdroplet-enabled highly parallel co-cultivation of microbial communities. *PLoS one*, 6(2), e17019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0017019>
- Rendueles, O., & Ghigo, J. M. (2012). Multi-species biofilms: how to avoid unfriendly neighbors. *FEMS microbiology reviews*, 36(5), 972–989. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2012.00328.x>
- Riley, M. A., & Gordon, D. M. (1999). The ecological role of bacteriocins in bacterial competition. *Trends in microbiology*, 7(3), 129–133. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0966-842x\(99\)01459-6](https://doi.org/10.1016/s0966-842x(99)01459-6)
- Robins, K. J., Hooks, D. O., Rehm, B. H., & Ackerley, D. F. (2013). *Escherichia coli* NemaA is an efficient chromate reductase that can be biologically immobilized to provide a cell free system for remediation of hexavalent chromium. *PLoS one*, 8(3), e59200. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0059200>
- Rollauer, S. E., Soorshjani, M. A., Noinaj, N., & Buchanan, S. K. (2015). Outer membrane protein biogenesis in Gram-negative bacteria. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 370(1679), 20150023. DOI: <https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0023>
- Samsudin, F., Boags, A., Piggot, T. J., & Khalid, S. (2017). Braun's Lipoprotein Facilitates OmpA Interaction with the *Escherichia coli* Cell Wall. *Biophysical journal*, 113(7), 1496–1504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2017.08.011>
- Scholz, R. L., & Greenberg, E. P. (2015). Sociality in *Escherichia coli*: Enterochelin Is a Private Good at Low Cell Density and Can Be Shared at High Cell Density. *Journal of bacteriology*, 197(13), 2122–2128. DOI: <https://doi.org/10.1128/JB.02596-14>
- Waters, C. M., & Bassler, B. L. (2005). Quorum sensing: cell-to-cell communication in bacteria. *Annual review of cell and developmental biology*, 21, 319–346. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.cellbio.21.012704.131001>
- Wessel, D., Flügge, U.I. (1984). A method for the quantitative recovery of protein in dilute solution in the presence of detergents and lipids, *Analytical Biochemistry*, 138, 141-143. DOI: 10.1016/0003-2697(84)90782-6. PMID: 6731838.
- Wick, L. M., Quadroni, M., & Egli, T. (2001). Short- and long-term changes in proteome composition and kinetic properties in a culture of *Escherichia coli* during transition from glucose-excess to glucose-limited growth conditions in continuous culture and vice versa. *Environmental microbiology*, 3(9), 588–599. DOI: <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2001.00231.x>
- Zhu, F., Chen, G., Wu, J., & Pan, J. (2013). Structure revision and cytotoxic activity of marinamide and its methyl ester, novel alkaloids produced by co-cultures of two marine-derived mangrove endophytic fungi. *Natural product research*, 27(21), 1960–1964. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786419.2013.800980>