



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

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



ISSN 2757-5195

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

e-ISSN: 2757-5195

Volume 9 / Issue 3

Sayı 9 / Cilt 3

2023-Eylül/September

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)

Doç. Dr. 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 yayımlanacaktır. Tr-Dizin’de taranan Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Dergisi’nin 9.cilt 3.sayısında 1 adet derleme, 1 adet sistematik derleme ve meta analiz ve 18 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

Dergi Web Sayfası / Journal Home Page:

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

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



CONTENTS / İÇİNDEKİLER
(2023, 9:3)

No	Articles & Authors / Makaleler & Yazarlar	Pages / Sayfa No
1	Domates (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)’te Fungisit Stresine Karşı Kitosanın Etkisi Hüseyin BULUT*, Halil İbrahim ÖZTÜRK Research/Araştırma	499-510
2	For Loan Processing a Fuzzy Process Mining İbrahim Ethem YAZICI, Orhan ENGİN* Research/Araştırma	511-530
3	Improving End-Point Position Control in Hydraulic Testing Machines with a Fuzzy Logic Based Approach Serkan ANLAK, Ekrem DÜVEN* Research/Araştırma	531-544
4	Küçükçekmece Lagünü’nün Çevre Manyetizması: Son 3900 yıl boyunca paleo-ortam değişimleri Özlem MAKAROĞLU* Research/Araştırma	545-559
5	An Educational Approach to Higgs Boson Hunting Using Machine Learning Classification Algorithms on ATLAS Open Data Ayşe BAT* Research/Araştırma	560-576
6	Laurencia obtusa (Hudson) J.V. Lamouroux, 1813’nün Besin İçeriğindeki Mevsimsel Değişimler Melek ERSOY KARAÇUHA*, Gökhan YILDIZ Ali KARAÇUHA Research/Araştırma	577-587
7	Gemicilik Performans Faktörlerinin Gemi Türlerine Etkisinin Bulanık DEMATEL ve ANP Yöntemleriyle İncelenmesi Murat YORULMAZ, Yusuf BAYKAN* Systematic Reviews and Meta Analysis/Sistematik Derlemeler ve Meta Analiz	588-605
8	Effect of Atypical Antipsychotic Usage at Therapeutic Doses on Daytime Sleepiness Meltem ALAN, Tuğba Nurcan YÜKSEL*, Birol TOPCU Research/Araştırma	606-614
9	Synthesis and Characterization of Cross-linkable Viologen Derivatives Şölen AYAŞLIGİL, Sermet KOYUNCU * Research/Araştırma	615-623
10	Yozgat Çamlığı Milli Parkı’nın Kontrollü Kullanım Bölgelerinde Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi Aykut RÜZGAR*, Metin DEMİR Research/Araştırma	624-636



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

Eylül (September) 2023 / Cilt (Volume) 9 / Sayı (Issue) 3 / e-ISSN 2757-5195

11	A mobile application-based decision support system for routing and decision making problems Metehan BOLAT, Oğuz BEDEL, Kutay ÇETİNKURT, Fehmi ÖZSOYDAN* Research/Araştırma	637-647
12	Optimization of Mucilage Removal from Cress Seeds (<i>L. sativum</i>) İzzet TÜRKER*, Hilal İŞLEROĞLU Research/Araştırma	648-656
13	A Living River” of Çanakkale Sarıçay Region Examination in the Scope Merve TEMİZ TOPSAKAL*, Alper SAĞLIK, Zekeriye GÖK Research/Araştırma	657-669
14	Bridging Molecular Docking to Molecular Dynamics to Enlighten Recognition Processes of Tailored D-A/D-A-D Types' AIEgens with HSA/BSA Harun NALÇAKAN, Gülbin KURTAY* Research/Araştırma	670-687
15	The role of PCD in sexual dimorphism of dioecious <i>Spinacia oleracea</i> L. Özlem AYTÜRK*, Özal MUTLU, Asuman KARADENİZ PEKGÖZ Research/Araştırma	688-696
16	Synthesis and Characterisation of PVP-AAm Hydrogels via Hybrid Process: Morphological, Physical, and Antibacterial Activity Fatma Nur PARIN* Research/Araştırma	697-709
17	Determination of Structural and Optical Properties of Zn _{1-x} Cu _x O Nanoparticles by Chemical Bath Deposition Waste Recovery Technique Emin YAKAR* Research/Araştırma	710-718
18	The Characterization of Prokaryotic Diversity in Lake Beyşehir Using a 16s Metagenomics Study Fahri PAT*, Sultan FİDAN PEDÜK, Neşe AKÇAY, Hatice Kübra KIZIL PAT, Ercan ARICAN Research/Araştırma	719-729
19	Investigating the Variation of Selected Kepler Objects Mid-Transit Times Çağlar PÜSKÜLLÜ*, Oğuz OZTURK Research/Araştırma	730-747
20	Aktif Tektonik Rejim İçerisinde, Çanakkale Boğazı: Tenkit ve Derleme Tolga KOMUT*, Şebnem ÖNDER, Ebru ÖZCAN Review/Derleme	748-774



Domates (*Solanum lycopersicum* L.)'te Fungisit Stresine Karşı Kitosanın Etkisi

Hüseyin Bulut^{1,*}, Halil İbrahim Öztürk²

^{1,2}Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Erzincan, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 17.12.2022

Kabul: 31.01.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Domates içerdiği besin değerleri, kullanım miktarı ve çeşidi bakımından insanlar için önemli bir besin ögesidir. Domates yetiştiriciliğinde verim kayıplarına neden olan önemli faktörlerden birisi mantar hastalıklarıdır. Bu hastalıklarla mücadelede en hızlı ve etkili çözüm olarak fungusitler kullanılmaktadır. Ancak fungusitlerin kullanımı sonucu oluşan stres ve olası toksik riskler besin zincirini etkilemektedir. Çalışmamızda fungusitin olumsuz etkileri ve buna karşı kitosanın bitki yetiştiriciliğinde stresi azaltmak için kullanımını incelendi. % 80 Mancozeb aktif madde içeren fungusitin domateste oluşturduğu stresin düzeyi, kitosanın etkileri SOD, CAT ve MDA ekspresyonlarındaki değişimleri tek hücre jel elektroforezi ve DNA üzerindeki hasarı değerlendirildi. Çalışma sonucunda uygulanan fungusitin domates fidelerinde strese, SOD, CAT ve MDA enzim değerlerinde değişime neden olduğu tespit edildi. Fungisitinin comet assay analizinde DNA ipliklerinde kırılma sonucu oluşan kuyruk uzunluğu ve kuyruk DNA % değerinde artışa neden olduğu belirlendi. Uygulanan kitosanın enzim değerlerinde ve DNA hasarına karşı bazı dozlarda (100 ppm ve 150 ppm) olumlu etkisinin olduğu gözlemlendi. Kitosan bitkilerde stres etkenlerine karşı savunma mekanizmasını desteklemek için kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler – CAT, comet assay, domates, fungusit, kitosan, MDA, SOD

Effect of chitosan against to fungicide stress in tomato (*Solanum lycopersicum* L.)

^{1,2}Erzincan Binali Yıldırım University, Vocational School of Health Services, Erzincan, Türkiye

Article History

Received: 17.12.2022

Accepted: 31.01.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – Tomato is an important nutrient for humans in terms of its nutritional values, amount of use and variety. One of the important factors causing yield losses in tomato cultivation is fungal diseases. Fungicides are used as the fastest and most effective solution to combat these diseases. However, the stress and possible toxic risks resulting from the use of fungicides affect the food chain. In our study, the negative effects of fungicide and the use of chitosan to reduce stress in plant breeding were investigated. The level of stress caused by the fungicide containing 80% Mancozeb active substance on tomato, the effects of chitosan, changes in SOD, CAT and MDA expressions, single cell gel electrophoresis and damage on DNA were evaluated. As a result of the study, it was determined that the applied fungicide caused stress and changes in SOD, CAT and MDA enzyme values in tomato seedlings. In the comet assay analysis of the fungicide, it was determined that the tail length and tail DNA % value increased as a result of breakage in the DNA strands. It was observed that the applied chitosan had a positive effect on enzyme values and DNA damage at some doses (100 ppm and 150 ppm). Chitosan can be used to support the defense mechanism against stress factors in plants.

Keywords – CAT, chitosan, comet assay, fungicide, MDA, SOD, tomato

¹ huseyinbulut@erzincan.edu.tr

² hiozturk@erzincan.edu.tr

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Domates meyvesi (*Solanum lycopersicum* L.) dünyada 1.1 milyar ton olan yaş sebze üretiminde 182 milyon ton ile %16'lık paya sahiptir. Ülkemiz 188.270 hektar alanda 13.000.000 ton domates üretimi ile dünyada 4. sırada yer almaktadır (TÜİK, 2022). İçerdiği likopen, fenolik bileşikler, özellikle flavonoidler ve C-E vitaminleri sayesinde önemli bir diyet antioksidan kaynağıdır (Lenucci vd., 2006).

Domates yetiştiriciliğinde üretimi sınırlandırılması ve oluşan verim kayıpları açısından abiyotik ve biyotik stres faktörleri önemli etkenlerdir. Sebze yetiştiriciliğinde meydana gelen hastalıklar verim kaybına neden olan önemli faktörlerden biridir. Yaklaşık 20.000 patojen mantar tespit edilmiş olup, bitki hastalıklarının yaklaşık %85'ine mantarların neden olduğu bilinmektedir (Ong, 2011). Fungisitler, bitkilerde mantar kaynaklı enfeksiyonlarını tedavi etmek, mahsul kaybını önlemek ve tarımsal verimi artırmak için yaygın olarak kullanılan pestisit üyesidir (Kleinkauf vd., 2013; Wise vd., 2019; Yang vd., 2015). Türkiye'de 2021 yılında toplam 52.900 ton pestisit kullanılmış olup bununun 19.100 tonu fungisittir (tarımorman, 2022).

Mancozeb (MCZ), tarımsal üretimde yaygın olarak kullanılan etilen ditiyokarbamat (EBDC) geniş spektrumlu bir fungusit (Belpoggi vd., 2010) olup, ABD'de her yıl elma kabuğu ile patatesten fusarium solgunluğu ve güllerdeki pası tedavi etmek için çok miktarda kullanılmaktadır (Stephenson ve Trombetta, 2020). Dünyanın önemli pestisit tüketicilerinden olan Brezilya'da 2017 yılında elma dikim endüstrisinde 30.000 ton (hektar başına 260 kg'dan fazla) MCZ uygulaması yapılmıştır (Camargo Carniel vd., 2019). Bu kimyasalın büyük ölçekli uygulanması çevre kirliliğine neden olmakta (Costa-Silva vd., 2018) ve ürünlerin yüzeyinde kaldığında besin zincirinde risk teşkil etmektedir (Kaushik vd., 2009; Kontou vd., 2004). Bundan dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO), MCZ'yi ikincil veya oldukça toksik bir kimyasal olarak sınıflandırmıştır. MCZ'ye maruz kalmanın kanser, endokrin bozukluklar ve üreme bozuklukları gibi çeşitli sağlık sorunları ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Jennifer vd., 2017; Sugeng vd., 2013).

Uygulanan kimyasalların bitkiler üzerindeki stres etkisini azaltmak amacıyla son yıllarda organik ürünlerin kullanımı üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Kitin, selülozla birlikte dünyada en bol bulunan doğal amino polisakarit olup, kitosan kitinin deasetilasyonu ile elde edilmektedir. Kitosan antiviral, antibakteriyel ve antifungal özelliğe sahip olmasının yanında, bitkilerin savunma sistemini teşvik ederek hastalıkların kontrolü, yayılmalarının azaltılması ve bitkilerde toksik etkiye sahip metallerin alınımını engellemesi nedeniyle tarım alanlarında iyileştirme amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (Vasconcelos, 2014; Malerba ve Cerana, 2016).

Bu çalışmada insanlar için önemli bir besin ögesi olan domates yetiştiriciliğinde, mantar hastalıkları ile mücadele etmek için kullanılan ancak bitkilerde strese neden olan fungusitin olumsuz etkilerini azaltmak ve strese karşı bitki savunma refleksine katkı sağlamak için uygulanan kitosanın koruyucu rolü, antioksidan seviyeleri ve tek hücre jel elektroforezi ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Çalışma, sera koşullarında Mart-Temmuz 2022'de gerçekleştirildi. Denemede Kayra F1 (Anamas Tohum Company) çeşidi domates kullanıldı. Domates tohumlarının yüzey sterilizasyonlarının sağlanması amacıyla, 10 dakika süreyle %5'lik sodyum hipoklorit (NaClO) çözeltisinde yıkandı. Fideler, her biri 40 x 40 mm olan 128 gözlü viyollerde büyütüldü. Fide yetiştirme ortamı olarak torf (Klasman TS 1®) ve perlit (Agrobit®) (%60 torf, %40 perlit) karışımı kullanıldı. İstenilen büyüklüğe ulaşan fidanlar Mayıs ayında saksılara dikildi.

2.2. Fungisit ve Kitosan Uygulamaları

Bu çalışmada Adaga firmasından temin edilen %95 deasetilasyon derecesine sahip %2 Chitosan® kullanıldı. Fungisit stresi oluşturmak için Koruma Tarım firmasına ait %80 Mancozeb aktif madde içeren Dikotan M-45 ticari markalı fungusit kullanıldı. Fungisit çözeltisi 0, 400 ve 500 ppm dozlar halinde 3 farklı konsantrasyonda hazırlandı. Çözeltiler, fide dikiminden bir gün sonra ve iki hafta ara ile hasatta kadar toplam 3 kez olmak üzere yaprakların üst ve alt taraflarına püskürtüldü. Kitosan çözeltisi ise 0, 50, 100 ve 150 ppm dozlar

halinde 4 farklı konsantrasyonda hazırlandı ve ekimden bir gün önce ve daha sonra hasatta kadar her hafta düzenli olarak (bitki başına 15 ml) yaprakların üst ve alt taraflarına püskürtüldü. Uygulamalar tamamlandıktan sonra analiz çalışmaları için fidelerden yaprak örnekleri alındı ve -80°C de stoklandı. Kontrol gurubuna 0 ppm fungusit ve 0 ppm kitosan uygulandı. Domates fidelerinin uygulamalardan sonraki durumu Şekil 1.'de verilmiştir.



Şekil 1. Uygulama yapılan domates fideleri

2.3. Lipid peroksidasyonu (MDA) Tayini

Taze yapraklardaki lipid peroksidasyon seviyesi, %0.1 tiyobarbitürik asit kullanılarak malonaldehit (MDA) içeriği tahmin edilerek belirlendi (Zou vd., 2017). MDA içeriği $\mu\text{mol MDA g}^{-1}\text{FW}$ olarak ifade edildi.

2.4. Antioksidan Aktivite

Antioksidan enzimler (SOD ve CAT) aktiviteleri spektrofotometrik olarak ölçüldü. Taze yaprak numuneleri (0.5 g) sıvı nitrojen içinde öğütüldü ve 5 ml soğuk potasyum fosfat tamponu (pH 7.8) içinde homojenize edildi. Daha sonra ekstraktlar $12.000 \times \text{g}^{-1}$ de 4°C 'de 15 dakika santrifüjlendi. Süpernatantlar daha fazla analiz için transfer edildi. SOD aktivitesi, nitrobluetetrazolium (NBT) testi kullanılarak Paoletti ve arkadaşları (1986) tarafından detaylandırılan yöntemle göre mavi formazan oluşumu 560 nm 'de absorbans değeri ölçüldü. Chance ve Maehly (1955) yöntemine göre substrat olarak guaiacol kullanılarak ölçüldü. CAT aktivitesi, 240 nm 'de H_2O_2 ($39.4 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) için yok olma katsayısı kullanılarak belirlendi ve $\text{mg protein başına dakika başına düşen H}_2\text{O}_2$ olarak ifade edildi (Chance ve Maehly, 1955).

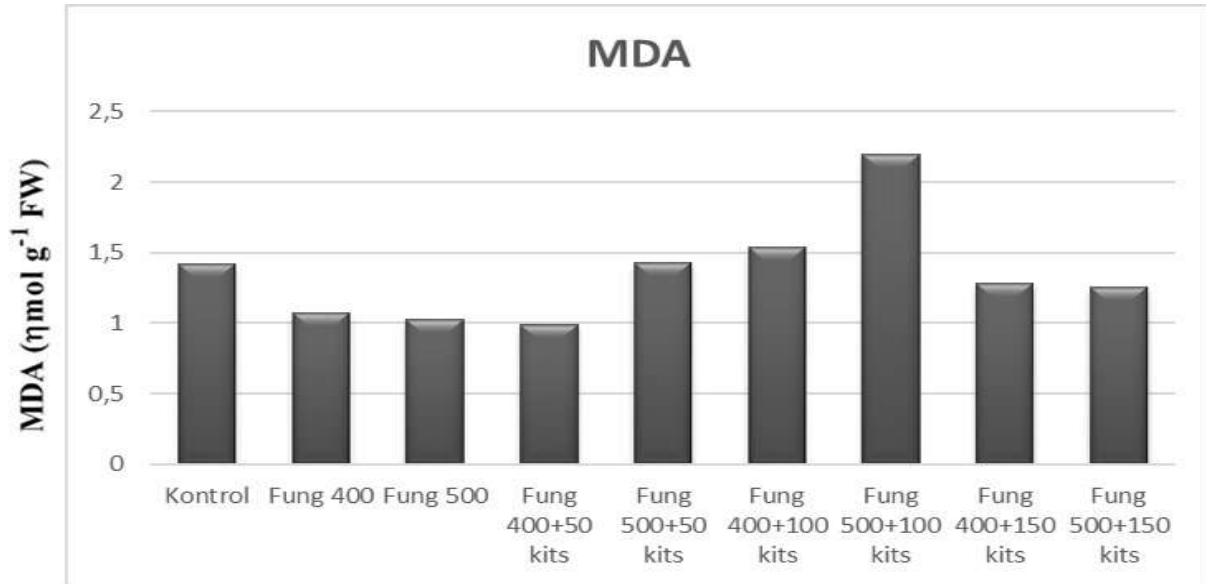
2.5. Tek Hücre Jel Elektroferez (Comet Assay) Analizi

Yaklaşık 75-150 mg bitki materyallerinden kesit alındı, kısaca GM (GM, 3.08 g/l Gamborg's B-5 Basal salt mixture (Sigma–Aldrich, Steinheim, Germany), 'de durulandı, bir kâğıt havluyla dikkatlice kurutulduktan sonra comet assay için kullanıldı. Mikroskopik slaytlar, %1 normal erime noktalı agaroz tabakasıyla önceden kaplandı ve 60°C 'de iyice kurutuldu. Kesit alınan parçalar, taze bir jilet ile buz üzerinde 50 mM EDTA içeren 300-400 μl PBS (160 mM NaCl, 8 mM Na_2HPO_4 , 4 mM NaH_2PO_4 , pH 7.0) içinde parçalandı. Elde edilen çekirdek süspansiyonundan iki damla 30 μl ' lik her lam üzerine ayrı ayrı damlatıldı, aynı hacimde sıvı %1 düşük erime noktalı agaroz ile 42°C 'de karıştırıldı ve 22 mm x 22 mm'lik lamel bir örtü ile kaplandı. Çekirdekler daha sonra ya yüksek alkalide (0.3 M NaOH, 5 mM EDTA, pH 13.5) 10 dakika boyunca çözölmeye ya da yüksek tuzda (2.5 M NaCl_2 , 10 mM Tris 100 mM EDTA) parçalanmaya tabi tutuldu. Soğuk olarak 1 x TBE (90 mM Tris–borat, 2 mM EDTA, pH 8.4) tamponunda 3 x 5 dakika dengelemeyi, aynı tamponda 4 dakika veya 6 dakika boyunca oda sıcaklığında elektroferez takip etti (31 V (1 V/cm), 15-17 mA). Örnekler buz üzerinde soğutuldu 21 V (0.7 V/cm), 300 mA ile aynı çözeltide elektroferezden önce 5 dakika yüksek alkalide çözme yapıldı ve ardından 100 mM Tris–HCl, pH 7.5 içinde 3 dakikalık kısa bir nötralizasyon yapıldı. Nükleer süspansiyonda bulunan nişasta taneciklerinin jellerini temizlemek için slaytlar %70 ve %96 etanol içinde 2 x

5 dakika dehidrasyondan önce %1 Triton içinde 10 dakika tutuldu ve havayla kurutuldu. Kuru agaroz jeller, 15 µl DuGreen (5 g/ml suda çözölmüş) ile boyandı, bir lam ile kaplandı ve hemen bir floresan mikroskobu ile değerlendirme için kullanıldı. Kodlanmış slaytlardan kuyruklu yıldızların görüntüleri, bilgisayar sistemine aktarıldı. Kuyruklu yıldız analizi, görüntü analiz yazılımı OpenComet modülü ile gerçekleştirildi. Her deney noktası, jel başına 35 ayrı kuyruklu yıldızın göç eden DNA yüzdesinin medyan değerlerine dayalı olarak dört kuyruklu yıldız jelinden ortalama değer (\pm standart sapma = S.D.) ile temsil edildi.

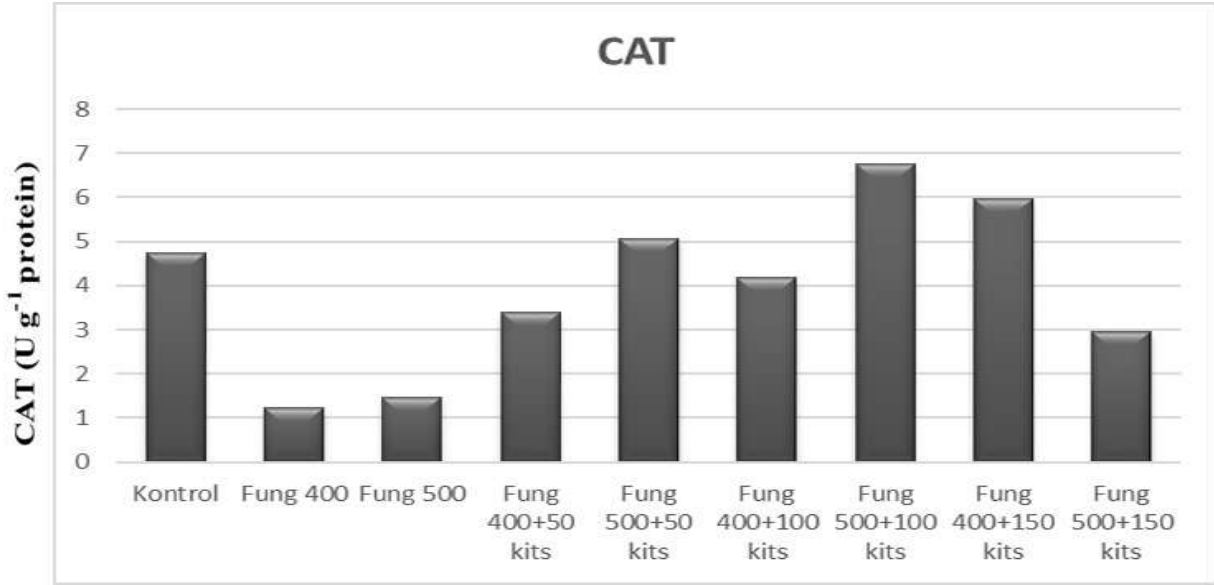
3. Bulgular

Fungisit stresi altındaki domates bitkilerine yapılan kitosan uygulamaları sonrasında bitkilerde antioksidan enzim oranları önemli ölçüde değişiklik gösterdiği belirlendi. Fungisit stresi, bitki hücrelerinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) ve melondialdehit (MDA) birikmesine neden olmaktadır. Bu maddelerin artması bitkilerin stresten etkilendiğinin ve zarar gördüğünün bir işaretidir. Çalışmamızda artan fungusit stresi ile MDA seviyesinin arttığı belirlendi. Kitosan uygulamaları sonrasında domates bitkilerinin MDA seviyelerinde azalma olduğu tespit edildi. 400 ve 500 mM fungusit stresi altında MDA birikimini azaltan en etkili kitosan uygulamasının 150 ppm'lik uygulamalar olduğu belirlendi (Şekil 2).



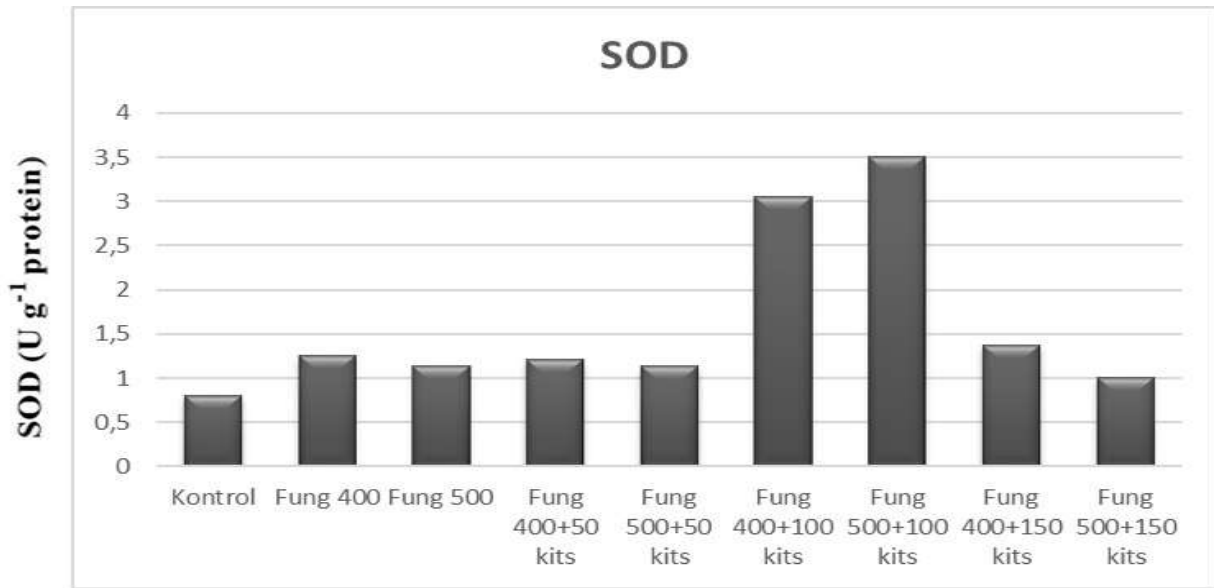
Şekil 2. Farklı fungusit ve kitosan uygulamalarının melondialdehit (MDA) seviyesine etkisi

Diğer antioksidan enzimler gibi, stres koşulları altında kitosan uygulamaları sonrasında domates fidelerinde CAT aktivitesinin arttığı tespit edildi. Her iki fungusit konsantrasyonunda da CAT enzim aktivitesini artırmak için en etkili kitosan uygulamasının 100 ppm'lik uygulama olduğu belirlendi (Şekil 3).



Şekil 3. Farklı fungusit ve kitosan uygulamalarının katalaz (CAT) seviyesine etkisi

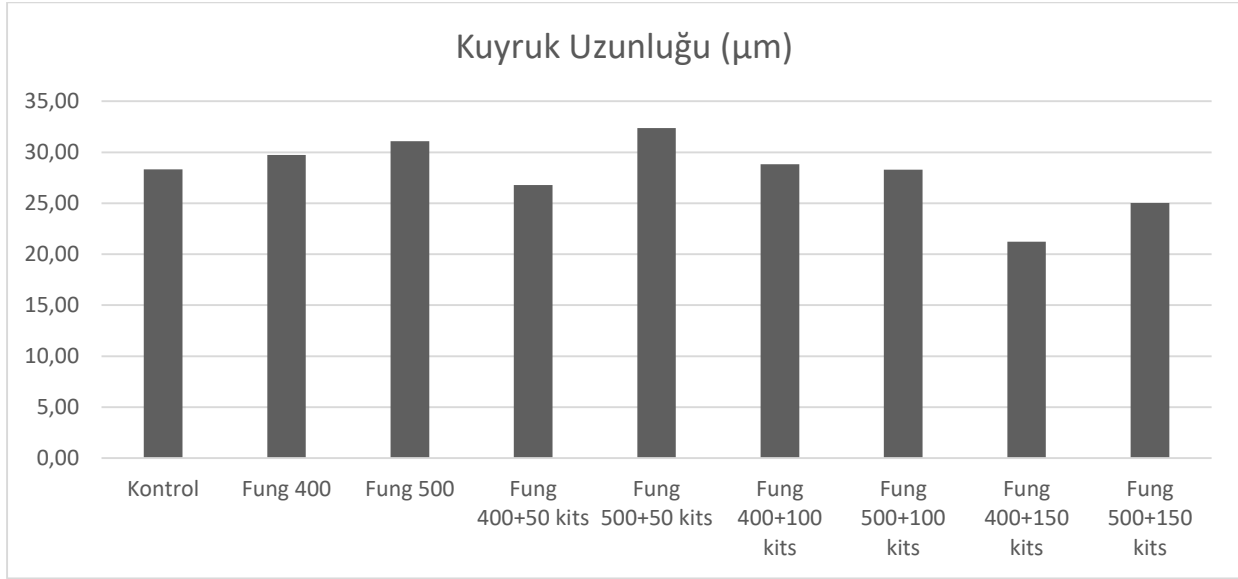
Fungisit stresi domates bitkilerinde SOD aktivitesini değiştirmektedir. Çalışmamızda fungusit stresine maruz kalan bitkilerin süperoksit dismutaz (SOD) enzim aktivitelerinde azalma meydana geldiği, kitosan uygulamaları sonrasında SOD enzim aktivitesinde genel olarak bir artış olduğu belirlendi. Her iki fungusit konsantrasyonunda da SOD enzim aktivitesini artırmak için en etkili kitosan uygulamasının 100 ppm'lik uygulama olduğu belirlendi (Şekil 4).



Şekil 4. Farklı fungusit ve kitosan uygulamalarının süperoksit dismutaz (SOD) seviyesine etkisi

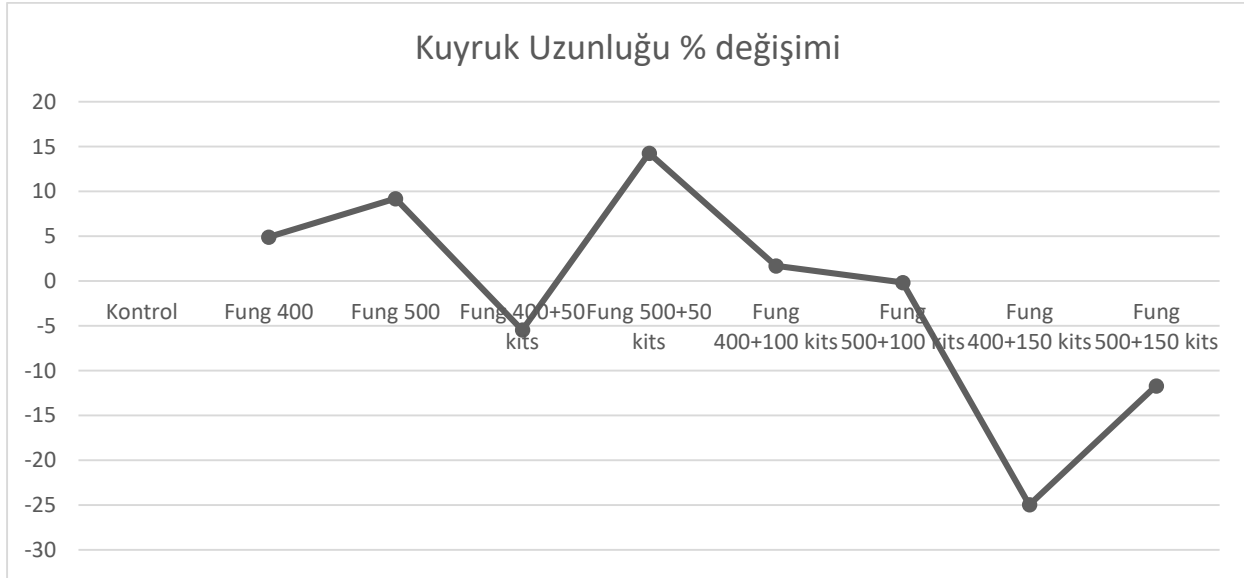
Fungisit uygulamasının domates fidelerinde DNA zincirinde meydana getirdiği tek ve çift iplik kırılma hasarı tek hücre jel elektroforezi yani kısaca comet assay analizi ile tespit edildi. Fungisit uygulandığı her iki dozda da (400 ppm ve 500 ppm) kuyruk uzunluğunun kontrol grubu örnekleri ile karşılaştırıldığında doz miktarı ile doğru orantılı olarak arttığı tespit edildi. En uzun kuyruk uzunluğu 500 ppm fungusit ve 500 ppm fungusit + 50 ppm kitosan uygulanan fidelerin ortalamasından elde edildi. 400 ppm fungusit + kitosan, 400 ppm + 150 kitosan ve 500 ppm + 150 ppm kitosan uygulanan örneklerin kuyruk uzunluklarının kontrol grubuna göre daha azaldığı görüldü. 400 ppm fungusit uygulanan fidelere takviye olarak verilen 50 ppm kitosan %9.9, 100 ppm kitosan %3.1 ve 150 ppm kitosan %28.6 kuyruk uzunluğunu azalttığı belirlendi. 500 ppm fungusit uygulamasında 100

ppm kitosan %8.9, 150 ppm uygulaması ise %19.5 kuyruk uzunluğunu azalttığı belirlendi. Ancak 50 ppm kitosan uygulaması kuyruk uzunluğunu %4.2 arttırdığı tespit edildi (Şekil 5).



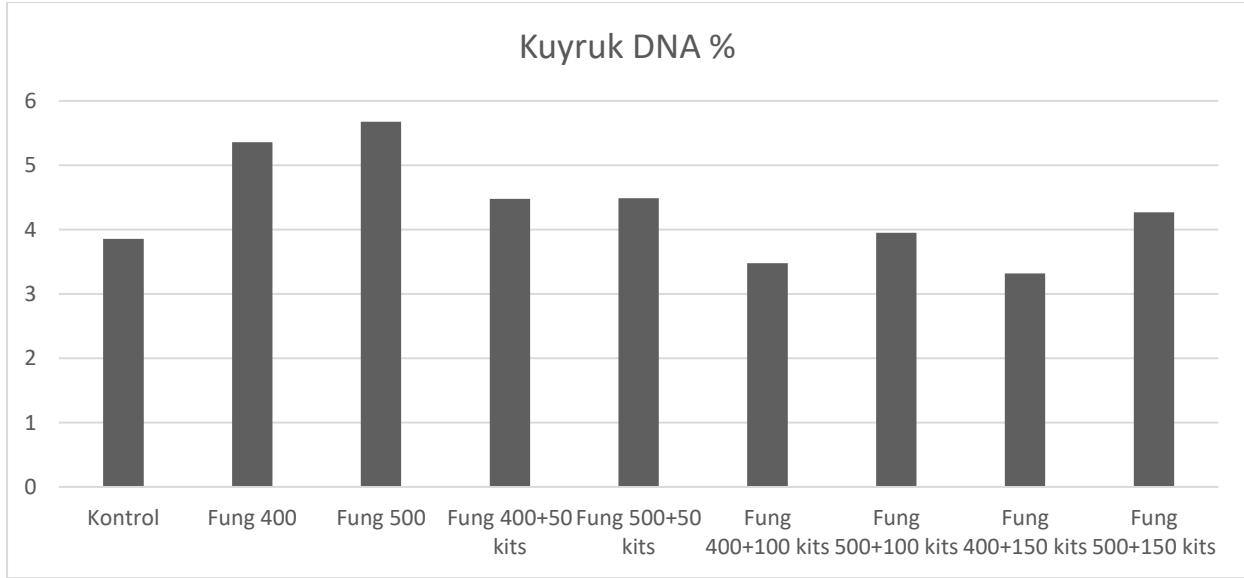
Şekil 5. Kontrol, fungusit ve fungusit+kitosan uygulanan örneklerin kuyruk uzunlukları

Kuyruk uzunluğundaki en çok azalma fungusit 400 ppm + 150 kitosan uygulamasından elde edildiği belirlendi (Şekil 6).



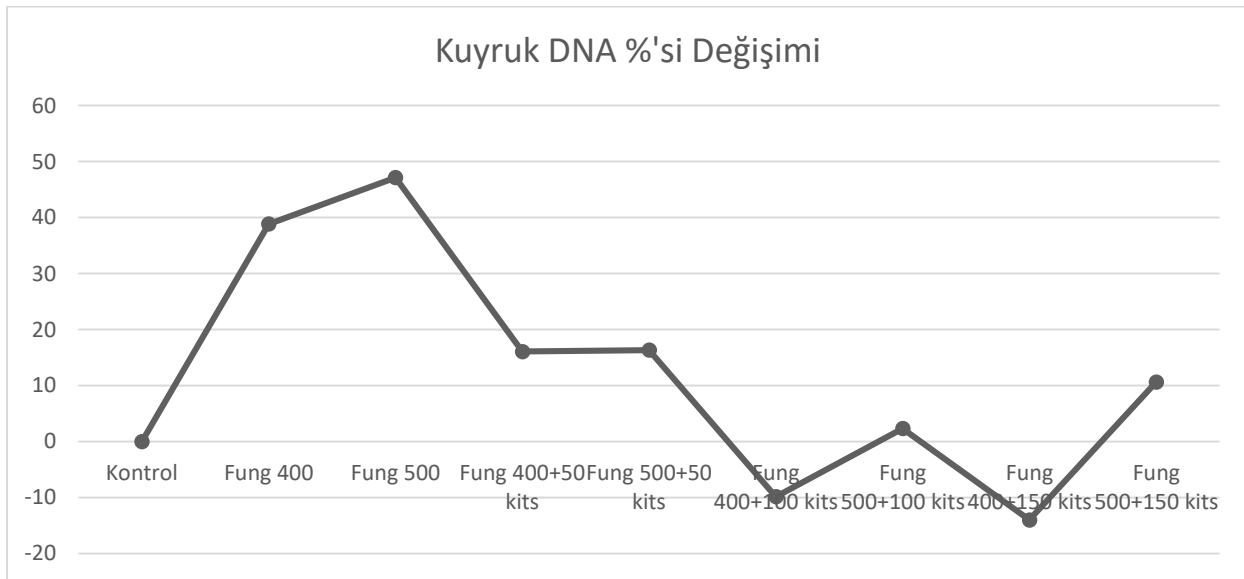
Şekil 6. Kontrol grubu ile uygulamalar arasında kuyruk uzunluğundaki yüzdelik değişim

Uygulama yapılan fidelerin kuyruk DNA yüzdesi kontrol grubu ile karşılaştırıldığında fungusit uygulamasının fidelerin kuyruk DNA'larını etkilediği tespit edildi. Uygulanan fungusit dozuna bağlı olarak kuyruk DNA % değerinin arttığı belirlendi. Kuyruk DNA % değerinde fungusit 400 ppm uygulamasının %38.9 ve fungusit 500 ppm uygulamasının ise %47.6 artışa neden olduğu tespit edildi. Kuyruk DNA % değerinde en çok azalma ise 400 fungusit + 100 kitosanda %9.8 ve 400 fungusit + 150 kitosanda %14 olarak gerçekleşti (Şekil 7).



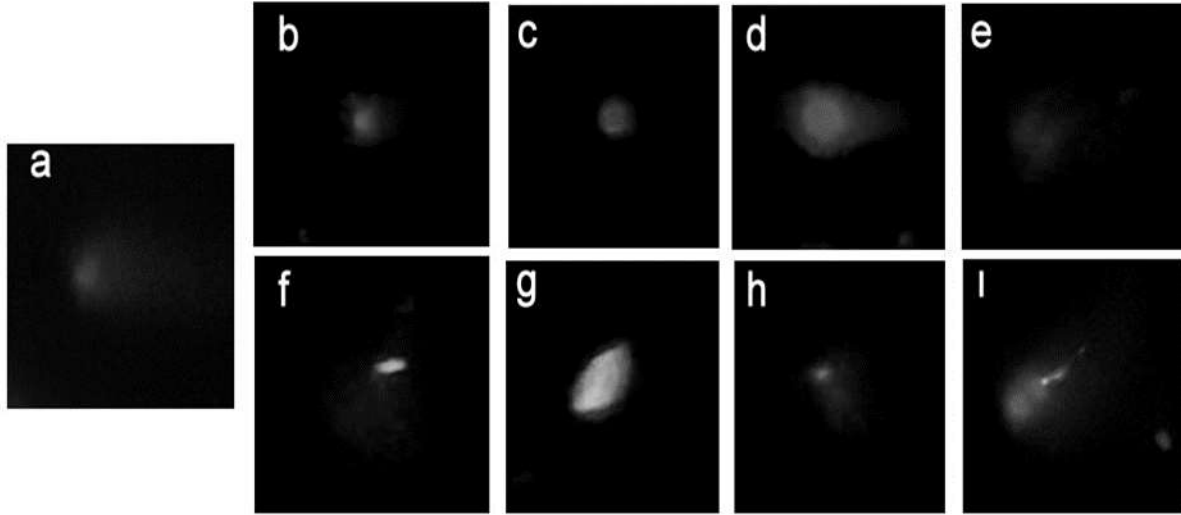
Şekil 7. Kontrol, fungusit ve fungusit + kitosan uygulanan domates fidelerinin kuyruk DNA% değerleri

Kontrol grubu ve uygulamalar sonucunda kuyruk DNA % değerlerinde meydana gelen değişim durumu verilmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. Kuyruk DNA % değerlerinde meydana gelen değişim

Kontrol, fungusit uygulanan ve fungusit + kitosan uygulanan domates fidelerinin DNA hasarının ölçütü olan comet assay görüntüleri verilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. a; kontrol gurubu, b; 400 ppm fungisit uygulaması, c; 500 ppm fungisit uygulaması, d; 400 ppm fungisit + 50 ppm kitosan uygulaması, e; 500 ppm fungisit + 50 ppm kitosan uygulaması, f; 400 ppm fungisit + 100 ppm kitosan uygulaması, g; 500 ppm fungisit + 100 ppm kitosan uygulaması, h; 400 ppm fungisit + 150 ppm kitosan uygulaması, i; 500 ppm fungisit + 150 ppm kitosan uygulaması

4. Tartışma

Günümüzde çevresel streslerin neden olduğu genotoksik etkilere verilen moleküler yanıtlara ilgi giderek artmaktadır. Son zamanlarda bitkilerin stresi tolere etmesi ve bitki savunma mekanizmalarını desteklemek için farklı organik maddeler kullanılmaktadır (Bulut, 2020). Bu organik maddelerden birisi de kitosandır. Kitosanın domates, pirinç ve kolza tohumunda JA (jasmonik asit) sinyal yolu aktivitesi ile bitki bağışıklığının aktive edildiği (Rakwal vd., 2002; Yin vd., 2011), tütün yapraklarında yapılan kitosanın sırasıyla kloroplast, nükleus, sitosol ve hücre membranında NO (nitrik oksit) oluşumunu indükleyerek bazı savunma ile ilgili enzimlerin aktivitelerini düzenleyebildiği (Zhang, vd., 2011) bildirilmiştir.

Çalışmamızda kitosanın fungisit stresine karşı domates fideleri üzerindeki etkisi enzim değerleri ve DNA fiziksel hasarı ile değerlendirilmiştir. Fungisit stresinin domates fidelerinin DNA'larında meydana getirdiği fiziksel hasarın boyutu Tek hücreli jel elektroforezi (Comet assay) ile değerlendirilmiştir. Bu teknik stres altındaki bitki hücrelerinin karakterize edilmesi ve DNA onarımının analizinde kullanılabilir olduğu önceki çalışmalarda kanıtlanmıştır (Hartung vd., 2002; Heitzberg vd., 2004; Kozak vd., 2009; Waterworth vd., 2009; Bohmdorfer vd., 2011; Kamisugi vd., 2012; Donà vd., 2013). Abiyotik streslerin etkisiyle üretilen reaktif oksijen türleri (ROS) DNA çift sarmal kopmaları (DSB'ler), tek sarmal kopmaları (SSB'ler) ve taban hasarına neden olmaktadır (Jeggo, 2010). Tek hücreli jel elektroforezi DNA'nın hareketsiz nükleer DNA'dan göçünü ölçerek DNA zincir kırıklarını ve alkali kararsız bölgeleri saptayabilmektedir (Singh vd., 1988). DNA'nın yapısında meydana gelen tek ve çift iplik kopmaları kuyruk uzunluğu ve kuyruk DNA % değerinde artışa neden olmaktadır.

Çalışmamızın comet analizi sonuçları kontrol gurubu ile karşılaştırıldığında fungisit stresinin uygulanan örneklerde kuyruk uzunluğu ve kuyruk DNA % değerinde artışa neden olduğunu göstermektedir. Fungisit dozu ile kuyruk uzunluğu ve kuyruk DNA % değerinin doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Fungisit uygulamasının DNA tek ve çift iplik kırılmalarına neden olduğu comet analizi ile belirlenmiştir. Bitkilerin reaktif oksijen türlerine karşı ortaya koydukları savunma refleksi antioksidanların seviyelerindeki değişim değerlendirilebilir. Bu çalışmada da SOD, CAT ve MDA enzimlerin ekspresyon değerlerinin fungisit stresine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Özellikle fungisit uygulamasının dozuna bağlı olarak CAT enzim ekspresyonlarının baskılandığı belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda herhangi bir abiyotik stres koşulunda ROS'un detoksifikasyonunda hayati bir rol oynadığı belirtilen (Garg ve Manchanda, 2009) CAT ifade düzeyinin kontrol gurubu örneklerin enzim değeri karşılaştırıldığında azaldığı tespit edilmiştir. SOD enzim ekspresyonunun kontrol gurubuna göre fungisit uygulamalarında artışa neden olduğu, CAT enzimine göre daha öncelikli ve korunaklı ifade edildiği tespit edilmiştir. Literatürde de benzer şekilde SOD'un farklı çevresel

streslerde ROS müdahaleli oksidatif strese duyarlı olan çok etkili bir hücre içi enzimatik antioksidan olarak kabul edildiği bildirilmiştir (Zhang vd., 2020). MDA değerlerinin de fungusit uygulaması ile azaldığı belirlenmiştir. Enzim değerlerindeki değişim domatesteki fungusit stresini ve domatesin bu strese yanıt verme durumunu göstermiştir.

Fungisit stresine karşı bitki savunma mekanizmalarını desteklemek amacıyla uygulanan kitosanın özellikle 100 ppm ve 150 ppm uygulamalarının DNA hasarını azalttığı kuyruk uzunluğunda ve kuyruk DNA % değerinde meydana gelen azalma ile belirlenmiştir. Fungisit uygulanan fideler ile kontrol gurubu fidelerle karşılaştırıldığında 150 ppm kitosan uygulamasının kuyruk uzunluğunda azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Bu durum kuyruk DNA % değerinde de benzer olarak ölçülmüştür. Ancak 50 ppm kitosan uygulamasının fungusit stresinde bariz bir olumlu etkisinin olmadığı, hatta 500 ppm fungusit uygulamasında kuyruk uzunluğunu yani DNA hasarını arttırdığı görülmüştür.

Kitosan uygulamasının SOD değerini özellikle 100 ppm ve 150 ppm uygulamasında arttırdığı belirlenmiştir. 400 ppm fungusit uygulamasında ilave edilen 100 ppm kitosanın SOD değerinde önemli bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. CAT enzim miktarının ekspresyonunda özellikle 500 ppm fungusit + 100 ppm kitosan ve 400 ppm fungusit + 150 kitosan uygulanan örneklerde önemli derecede artış olduğu belirlenmiştir. MDA değerlerinin 100 ppm ve 150 ppm kitosan uygulamasıyla artış görülmüştür.

Kitosan ve kitosan türevlerinin bitkinin; bakterilere (Tikhonov vd., 2006; Rabea ve Steurbaut, 2010) ve mantarlara (Trotel-Aziz vd., 2006) karşı savunmasını artırmak için kullanılabileceğini önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. Kitosanın yer fıstığında pas hastalığına ve portakallarda *Penicillium digitatum*'a karşı kitosanın antifungal özellikteki hidrolazları artırarak dayanıklılık sağladığı (Sathiyabana ve Balasubramanian, 1998), domateste *R. solanacearum*'a karşı farklı konsantrasyonlardaki kitosanın bitki büyümesini desteklediği ve aktif savunma reaksiyonlarını indüklediği (Narasimhamurthy vd., 2022), tütün yapraklarına uygulanan kitosan antioksidan enzim aktivitesinde artışlara neden olduğu (Falcon-Rodriguez vd., 2011), üzüm bağlarına uygulanan kitosanın depolanmış üzümlerde endokitinaz aktivitesini artırdığı ve reaktif oksijen türlerinden hidrojen peroksit içeriğini azalttığı (Feliziani vd., 2013) bildirilmiştir. Çalışmamızın sonuçları, bitki yetiştiriciliğinde hastalık ve streslere karşı kitosanın kullanılabileceği konusunda önceki çalışmaları desteklemektedir.

5. Sonuçlar

Çalışma verileri, fungusit uygulamasının domateste strese neden olduğunu desteklemektedir. Fungisit stresi ile ortaya çıkan enzim değerlerine kitosanın olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir. Kitosan uygulamasının DNA tek ve çift kırılmaları sonucu ortaya çıkan DNA hasarını azalttığı tek hücre jel elektroforez analizi ile belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarımız bitkiler üzerinde fungusit stresinin azaltılması için özellikle 100 ppm ve 150 ppm kitosan uygulamasının yapılabileceğini ortaya koymuştur.

Bundan sonraki çalışmalarda özellikle stres faktörleri ve bunlara karşı olası koruyucu rolü incelenen etkenlerin DNA transkripsiyonunun sonucu olan protein içeriğinin incelenmesi uygulamaların sonuçlarının tespiti için önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından FBA-2021-765 kodlu desteklenen projeden elde edilmiştir. Yazarlar Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederler.

Yazar Katkıları

Hüseyin Bulut: Çalışmayı planlamış ve tasarlamıştır. Çalışmanın verilerini değerlendirmiş ve makaleyi yazmıştır.

Halil İbrahim Öztürk: Çalışmanın uygulamalarını yapmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Belpoggi, F., Soffritti, M., Guarino, M., Lambertini, L., Cevolani, D., Maltoni, C. (2010). Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of ethylene-bis-dithiocarbamate (Mancozeb) in rats, *Ann N Y Acad Sci.* 982:123–136, DOI: 10.1111/j.1749-6632.2002.tb04928.x
- Bohmdorfer, G., Schleiffer, A., Brunmeir, R., Ferscha, S., Nizhynska, V., Kozak, J., Angelis, K.J., Kreil, D.P., Schweizer, D. (2011). GMI1, a structural-maintenance-of-chromosomes-hinge domain-containing protein, is involved in somatic homologous recombination in Arabidopsis, *Plant Journal*, 67, pp. 420-433, DOI: 10.1111/j.1365-313X.2011.04604.x
- Bulut, H. (2020), Mısır (*Zea mays* L.)’ da Tuz Stresine Karşı Humik Asidin Etkisi, *Manas Journal of Agriculture Veterinary and Life Sciences*, Vol. 10-1, 11 – 18.
- Camargo Carniel, L.S., Niemeyer, J.C., Iuñes de Oliveira Filho, L.C., Alexandre, D., Gebler, L., Klauberg-Filho, O. (2019). The fungicide mancozeb affects soil invertebrates in two subtropical Brazilian soils, *Chemosphere*, 232, pp. 180-185, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.179>
- Chance, B., Maehly, A.C. (1955). Assay of catalases and peroxidases. *Methods Enzymol.* 2, 764–775.
- Collins, A.R. (2004). The comet assay for DNA damage and repair: principles, applications, and limitations, *Mol. Biotechnol.*, 26, pp. 249-261, DOI: 10.1385/MB:26:3:249
- Costa-Silva, D.Gd et al. (2018). N -acetylcysteine inhibits Mancozeb-induced impairments to the normal development of zebrafish embryos, *J. Neurotoxicol. Teratol.*, 68, 1-12, <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2018.04.003>
- Donà, M., Confalonieri, M., Minio, A., Biggiogera, M., Buttafava A., Raimondi, E., Delledonne M., Ventura, L., Sabatini, M.E., Macovei, A., Giraffa, G., Carbonera, D., Balestrazzi, A. (2013). RNA-Seq analysis discloses early senescence and nucleolar dysfunction triggered by Tdp1 α depletion in *Medicago truncatula*, *J. Exp. Bot.* <http://dx.doi.org/10.1093/jxb/ert063>.
- Falcon-Rodriguez AB, Costales D, Cabrera JC, Martinez-Tellez MA (2011) Chitosan physico-chemical properties modulate and resistance in tobacco plants against the oomycete *Phytophthora nicotianae*. *Pestic. Biochem. Phys.* 100: 221-228.
- Feliziani E, Smilanick JL, Morgosan DA, Mansour MF, Gu S, Gohil HL, Ames ZR (2013) Preharvest fungicide potassium sorbat or chitosan use on quality and storage decay of table grapes. *Plant Dis.* 97: 307-314.
- Hartung, F., Angelis, K.J., Meister, A., Schubert, I., Melzer, M., Puchta H. (2002). An archaeobacterial topoisomerase homolog not present in other eukaryotes is indispensable for cell proliferation of plants, *Curr. Biol.*, 12, pp. 1787-1791, DOI: 10.1016/s0960-9822(02)01218-6
- Heitzberg, F., Chen, I.-P., Hartung, F., Orel, N., Angelis, K.J., Puchta, H. (2004). The Rad17 homologue of Arabidopsis is involved in the regulation of DNA damage repair and homologous recombination, *Plant J.*, 38, pp. 954-968, DOI: 10.1111/j.1365-313X.2004.02097.x
- Jeggo, P.A. (2010). A break is not the End; insight into the damage response to DNA double strand breaks, *DNA Repair*, 9, pp. 1217-1218, DOI: 10.1016/j.dnarep.2010.09.021
- Jennifer, R., Joan, F., Jeannie, E., Da L. (2017). A systematic review of Mancozeb as a reproductive and developmental hazard, *J. Environ. Int.*, 99, DOI: 10.1016/j.envint.2016.11.006
- Kamisugi, Y., Schaefer, D.G., Kozak, J., Charlot, F., Vrielynck, N., Hola, M., Angelis, K.J., Cuming, A.C., Nogue, F. (2012). MRE11 and RAD50, but not NBS1 are essential for gene targeting in the moss *Physcomitrella patens*, *Nucleic Acids Res.*, 40 pp. 3496-3510, doi: 10.1093/nar/gkr1272
- Kaushik G., Satya S., Naik S.N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review, *Food Research International* 42(1):26-40, DOI: 10.1016/j.foodres.2008.09.009
- Kleinkauf, N., Verweij, P.E., Arendrup, M.C., Donnelly, P.J., Cuenca-Estrella, M., Fraaije, B., et al. (2013). Risk assessment on the impact of environmental usage of triazoles on the development and spread of resistance to medical triazoles in *Aspergillus* species European Centre for Disease Prevention and Control Technical Report, ECDC, Stockholm, DOI: 10.2900/76274
- Kontou, S., Tsipi, D., Tzia, C. (2004). Stability of the dithiocarbamate pesticide maneb in tomato homogenates

- during cold storage and thermal processing, *J. Food Addit. Contam.: Part A*, 21, <https://doi.org/10.1080/02652030400019372>
- Kozak, J., West, C.E., White, C., Costa-Nunes, J.A. da, Angelis, K.J. (2009). Rapid repair of DNA double strand breaks in Arabidopsis is dependent on proteins involved in chromosome structure maintenance, *DNA Repair*, 8, pp. 413-419, DOI: 10.1016/j.dnarep.2008.11.012
- Lenucci, M. S., Cadinu, D., Taurino, M., Piro, G., Dalessandro, G. (2006). Antioxidant Composition in Cherry and High-Pigment Tomato Cultivars, *J. Agric. Food Chem*, 54, 7, 2606–2613, <https://doi.org/10.1021/jf052920c>
- Malerba, M., Cerana, R. (2016). Chitosan effects on plant systems, *International journal of molecular sciences*, 17(7), 996, DOI: 10.3390/ijms17070996
- Narasimhamurthy, K., Udayashankar, A. C., Britto, S.D., et al. (2022). Chitosan and chitosan-derived nanoparticles modulate enhanced immune response in tomato against bacterial wilt disease. *International Journal of Biological Macromolecules*, 220, 223-237. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.054
- Ong, K. (2011). Basic plant pathology training pathogenic agents. *Agi Life Extension Texas*, pp 1.
- Ostling, O., Johansons, K.J. (1984). Microelectrophoretic study of radiation-induced DNA damage in individual mammalian cells, *BBRC*, 123, pp. 291-298, DOI: 10.1016/0006-291x(84)90411-x
- Paoletti, F., Aldinucci, D., Mocali, A. et al.(1986). A sensitive spectrophotometric method for the determination of superoxide dismutase activity in tissue extracts, *Anal. Biochem.* 154, 536–541, DOI: 10.1016/0003-2697(86)90026-6
- Rakwal, R., Tamogami, S., Agrawal, G. K., & Iwahashi, H. (2002). Octadecanoid signaling component “burst” in rice (*Oryza sativa* L.) seedling leaves upon wounding by cut and treatment with fungal elicitor chitosan, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 295(5), 1041-1045, DOI: 10.1016/s0006-291x(02)00779-9
- Sathiyabana M, Balasubramanian R (1998) Chitosan induces resistance components in *Arachis hypogaea* against leaf rust caused by *Puccinia arachidis*, *Speg. Crop Prot.* 17: 307-313.
- Singh, N.P., McCoy, M.T., Tice, R.R., Schneider, E.L. (1988). A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells, *Exp. Cell Res.*, 175, pp. 184-191, DOI: 10.1016/0014-4827(88)90265-0
- Stephenson, O.J., Trombetta L.D. (2020). Comparative effects of Mancozeb and Disulfiram-induced striated muscle myopathies in Long-Evans rats, *Environ. Toxicol. Pharm.*, 74, Article 103300, DOI:10.1016/j.etap.2019.103300
- Sugeng, A.J., Beamer, P.I., Lutz, E.A., Rosales, C.B. (2013). Hazard-ranking of agricultural pesticides for chronic health effects in Yuma County, Arizona, *J. Sci. Total Environ.*, pp. 463-464, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.051
- Tarimorman(2022)https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/DB_Bitki_Koruma_Urunleri/Istatistik/Yillar_Itibariyla_BKU_Kullanim_Miktar_2006-2021.pdf
- Tikhonov, V. E., Stepnova, E. A., Babak, V. G., Yamskov, I. A., Palma-Guerrero, J., Jansson, H. B., et al. (2006). Bactericidal and antifungal activities of a low molecular weight chitosan and its N-2(3)-(dodec-2-enyl)succinoyl- derivatives, *Carbohydr. Polym.* 64, 66–72. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.10.021
- Trotel-Aziz, P., Couderchet, M., Vernet, G., and Aziz, A. (2006). Chitosan stimulates defense reactions in grapevine leaves and inhibits development of *Botrytis cinerea*, *Eur. J. Plant Pathol.* 114, 405–413. doi: 10.1007/s10658-006-0005-5
- TÜİK (2022) <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-2.Tahmini-2022-45503>
- Vasconcelos, M. W. (2014). Chitosan and chitoooligosaccharide utilization in phytoremediation and biofortification programs: current knowledge and future perspectives, *Frontiers in plant science*, 5, <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00616>
- Waterworth, W.M., Kozak, J., Provost, C.M., Bray, C.M., Angelis, K.J., West, C.E. (2009). DNA ligase 1 deficient plants display severe growth defects and delayed repair of both DNA single and double strand breaks, *BMC Plant Biol.*, 9, p. 79, DOI: 10.1186/1471-2229-9-79
- Wise, K. A., Smith, D., Freije, A. S., Mueller, D., Kandel, Y., Allen, T., Bradley, C. A., et al. (2019). Meta-analysis of yield response of foliar fungicide-treated hybrid corn in the United States and Ontario, Canada, *Plosone*, Published: June 5, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217510>

- Yang, M., Xi, X., Wu, X., Lu, R., Zhou, W., Zhang, S., Gao, H. (2015). Vortex-assisted magnetic β -cyclodextrin/attapulgitite-linked ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the fast determination of four fungicides in water samples, *Journal of Chromatography A*, Volume 1381, 13 Pages 37-47, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.01.016>
- Yin, H., Li, Y., Zhang, H. Y., Wang, W. X., Lu, H., Grevsen, K., ... & Du, Y. (2013). Chitosan oligosaccharides–triggered innate immunity contributes to oilseed rape resistance against *Sclerotinia Sclerotiorum*, *International Journal of Plant Sciences*, 174(4), 722-732, <https://doi.org/10.1086/669721>
- Zhang, C., Yi, X., Gao, X., Wang, M., Shao, C., Lv, Z., Chen, J., Liu, Z., Shen, C. (2020). Physiological and biochemical responses of tea seedlings (*Camellia sinensis*) to simulated acid rain conditions, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*192, 110315, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110315>
- Zhang, H., Zhao, X., Yang, J., Yin, H., Wang, W., Lu, H., & Du, Y. (2011). Nitric oxide production and its functional link with OIPK in tobacco defense response elicited by chitooligosaccharide, *Plant cell reports*, 30(6), 1153-1162, DOI: 10.1007/s00299-011-1024-z
- Zou, P., Tian, X., Dong, B., Zhang, C. (2017). Size effects of chitooligomers with certain degrees of polymerization on the chilling tolerance of wheat seedlings, *Carbohydr. Polym.* 160, 194–202, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.12.058



For Loan Processing a Fuzzy Process Mining

Orhan Engin^{1*}, İbrahim Ethem Yazıcı²

^{1,2}Department of Industrial Engineering, Faculty of Natural Science and Engineering, Konya Technical University, Konya, Türkiye

Article History

Received: 19.01.2023

Accepted: 17.04.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – Process mining has been used extensively in recent years to develop the steps of the business and it is an important technique to remove waste and reduce process costs. The aims of this study indicate congestion, workflow which lived a long time, and stuff or system statistics in the banking real estate transaction process. The process mining practice is applied in bank business loans. In the bank process, the most used and complicated business is a bank loan transaction. The process mining implementation pattern is created with sample and flow gains of process development. Then, the new workflow is designed and the pattern is executed. In the first stage of the total loan period, 7.84 hours of earnings are obtained. Visualizations of the process have been affected with the help of fuzzy model algorithms necessary for a huge number of incidents and activities. Workflow analysis and gathering information for studies were to be effortless with the support of fuzzy models. As a result of the analysis based on the flows, the knowledge pool is created by getting the know-how such as the average duration of the process and the deviations in the users or systems. The results indicated that process mining is a significant methodology for developing bank loan transactions and enhancing their performance.

Keywords – Banking loan transaction process, flow visualization, process mining, process pattern, work flow development

1. Introduction

Process mining (PM) is applied to analyze complicated processes in service industries. The bank loan transaction process is the most complicated business in a bank service. Credit transactions, which are the main activities of banking, are differentiated by many variables. In particular, because of the high level of control points and transactions in the loans used by firms, their processes are long and complicated. As these flows are not uniform, output studies cannot be predicted. The data obtained from bank loan processes cannot be used sufficiently in process design and improvement studies and are stored collectively. One of the major points here is the complication of flows and many counts of check and approval operations. PM operates previous bulks of data and supports performing the necessary improvements more efficiently by helping to control whether the process is better readable or not, to desired process. In the banking sector, where workflows and approvals are highly completed to an enterprise, PM plays an important role both in terms of end-to-end flows and effectiveness through the improvement of flows and provided that flows occur in the wanted flow. In recent years, various studies have been carried out in the literature on the stages of PM and how to resolve them with Workflow s. In different sectors, PM acts a great job of decreasing costs, making flow developments, and particularly shortening durations.

There are a few types of research considered about PM to improve the steps of the process in service industries. Li et al. (2011) applied the PM to resolve the info of care data. They constructed a knowledge maintenance process model. They applied this proposed method to the knowledge management system. Fernández-Llatas

¹ oengin@ktun.edu.tr

² ethemyazici@gmail.com

*Corresponding Author

et al. (2013) presented a PM technology for human behavior modeling. They tested this approach using real patients in a nursing home. De Weerd et al. (2013) generated a PM for the multi-faceted analysis of business processes. They made a case study in the financial services industry. Caron et al. (2013) developed a comprehensive rule-based PM approach. They investigated a complete set of enriched process event data. Weber et al. (2013) proposed a framework for analyzing PM algorithms. They considered business processes as probability distributions over traces of activities and mining algorithms in terms of their ability to learn such distributions. Lee et al. (2014) generated an intelligent system. They used fuzzy association rule mining with a recursive PM algorithm. They determined the relationships between production process parameters and product quality. Okoye et al. (2014) developed a novel approach for automated learning. They detected changing trends in learning behaviors and abilities through the use of PM techniques. They applied this approach to the semantic annotation of activity logs within the learning process. Werner (2017) investigated the use of PM to improve the process of financial audits. Huang et al. (2017) developed a service composition approach based on PM. They considered both the practical business and the execution information in the environment between devices and users. Erdogan and Tarhan (2018) introduced a goal-driven process evaluation method based on PM for healthcare processes. They applied the proposed method to the surgery process of a university hospital in Turkey. Orellana et al. (2018) proposed a software component in the Hospital Information System. They integrated the Variants Miner plugin of the ProM tool and the temporal perspective of PM. Roldán et al. (2018) developed a systematic protocol for the application of PM to analyze and improve multi-robot missions. Yazici et al. (2020) emphasized the applicability of the PM methodology in real estate processes and the analysis techniques that can be done. In this study, all real estate processes were handled and the processes were redesigned by performing detailed analyzes and fuzzy model-based visualizations. In addition, process development studies were completed by examining the achievements in detail. Dogan (2021) evaluates eleven process mining technologies using a six-step methodology called spherical fuzzy AHP (SFAHP), which combines the analytic hierarchy process (AHP) with spherical fuzzy sets (SFS). The study ranks the technologies based on eight criteria determined by literature review and expert suggestions, and concludes that Minit is the best alternative technology based on the most relevant criteria: price, process discovery, and process analysis and analytics. The study also considers the effect of changes in the importance level of criteria on alternative rankings by performing a one-at-a-time sensitivity analysis. Valensia et al. (2021) utilized the fuzzy miner algorithm to discover student learning patterns in the Learning Management System (LMS) of Telkom University. They used historical data stored in the system and three tools, Jupyter Notebook, Disco, and ProM, to process and analyze the data. The study highlighted the importance of measuring significance and correlation, with metrics like frequency and correlation, and concluded that the fuzzy miner algorithm can model student learning patterns in LMS well. Arpasat (2022) utilized the Fuzzy Miner and Social Network Miner algorithms to identify process bottlenecks and improve the efficiency of the banking service. The paper provides an overview of process mining and discusses the Fuzzy Miner algorithm, which identifies process patterns and generates a data flow model from an event log by eliminating redundant activities or paths. The paper also introduces the Social Network Miner analysis method, which investigates similar operator paths in each event to identify patterns such as hospitalization or doctor cooperation patterns. Bahaweres et al. (2022) discusses the application of process mining and robotic process automation (RPA) in the context of the purchase-to-pay process. The author uses the Fuzzy Miner Algorithm to analyze event logs and identify repetitive activities that can be automated with RPA. The article also presents a case study of three vendors and calculates the potential ROI of implementing RPA in their processes.

Currently, there is no reported paper on the PM technique for bank real estate transactions. The contributions of the paper are summarized as follows:

- The proposed PM technique is first used in bank loan transactions,
- The Workflow of the bank loan transactions is first defined by the PM technique,
- The resource statistics of the bank loan transactions are first calculated by PM technique,
- The bottlenecks of the bank loan transactions are first determined by PM technique,
- The costs of the bank loan transactions are reduced,
- The bank transactions process is improved and the processing time is shortened.

The paper is organized as follows: Section 2 gives information about PM, and Section 3 showed the application of the PM approach in bank business loans. Furthermore, in Section 3, PM studies are shown, and executing

the fuzzy-model-based Celonis program, the activity log is visualized, in Section 4 gives results and discussion, Section 5 presents the conclusion and future work.

2. Materials and Methods

Each transaction in today's information technologies consists of event data. PM techniques make it easier to access detailed information as it becomes hard to ensure and comment on the essential info from the ever-expanding bulk of data (Castellanos et al., 2009). Later the case of processes from the event log, the relevance of the flow should be checked. In this state, said suitability control, the check of the model, and log, and the control of deviations should be noted (Aalst et al., 2007). Event logs are the most important part of PM. Activities are included many events. When using PM techniques, they are shown other results. For example; transaction start-up times, resource information that initiates and executes the activity, business information that affects events, and so on. PM has 3 steps which are discovery, conformity, and development. The discovery aims at extracting the actual process from the event logs. In the conformity check, the process is compared with the existing processes and the logs are checked to see whether the actual process is in progress. The development step, which is the final implementation step, is to improve the existing model. In these studies, inefficient steps are determined, and the exploration of bottlenecks and service levels are examined. While aiming to convert discovery data from application types to models, conformity control and development methods aim to obtain an output with event logs and models (Force, 2011). The PM methodology is given in Figure 1.

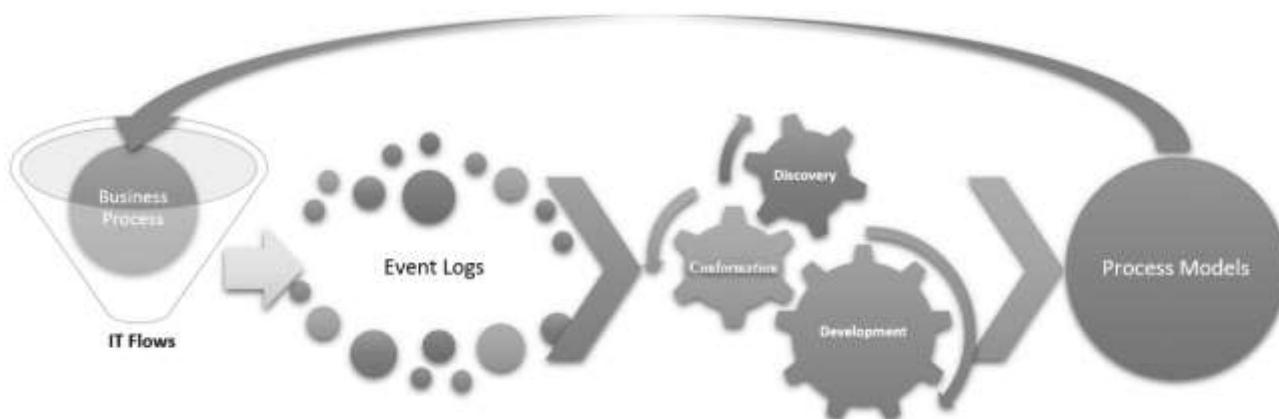


Figure 1. Stages of PM

In this study, the log information of the loan transactions applied in the last 3 months, which are in the bank loans, which are the most used by the bank and are more complex than other jobs, are used. In this context, firstly, work was carried out to obtain the data from the system used and to bring it into a suitable format for process mining. Afterwards, the obtained data was tested and it was checked whether it was suitable for the study. As the data became available, the steps of process mining were applied. In addition to the steps highlighted in the literature, analyzes that can be made from the data obtained were revealed.

3. Experiment

This study aims to show congestion, workflow which lived a long time, and stuff or system statistics by applying PM methodology in bank business loans which are the most used and more complicated than other works. In this context, firstly, the study is carried out to obtain the data from the user system and to bring it into the appropriate format for PM. Afterward, the data obtained are tested and examined for the study. As the data became available, the steps of PM are implemented. In addition to the steps highlighted in the literature, analyzes that could be made from the data obtained were revealed. As a result of these analyzes, a more efficient application of PM is provided.

3.1. Determining the Data Format

The following work has been done to align the layout of the event logs tables with the standards used in PM:

- Each ID is given a unique ID for each project,
- Time spent in off-hours is calculated separately,
- For each station; the start and end dates have been assigned and defined as unique, the process has been defined, and the duration has been calculated.
- Pool times and processing times are separated,
- Virtual stations are created and activities are connected.
- The information columns are added to examine the business information of the transactions,
- It is ensured that the transactions performed in the sub-processes within the business process are shown through a single stream,
- The following format is created as a result of the studies:
 - Case Id
 - Activity
 - State start date
 - State end date
 - Resource
 - Action name
 - Duration
 - User title
 - Branch name
 - Region name
 - Branch no
 - Subflow number
 - Currency code of loan
 - Associated flow number
 - Amount of financing
 - Currency code of financing
 - Type of loan
 - Customer no
 - Suffix no
 - Customer type
 - Person type
 - Product
 - Goods/services type
 - Project status
 - Payment type
 - Guarantee status
 - Processing location,
 - Connected project
 - Commitment
 - Encouragement
 - Proposal number
 - Project number

3.2. Preparation of Sample Data

As a result of the studies carried out with information technologies, sample data sets have been formed to check the conformity of the desired format. These data sets are revised in the changes made after each information technology study. Works have been repeated until the final format conformity.

Testing data

The sample data sets coming from the information technologies unit are taken out from the main banking system with the support of the business units and the findings are determined. According to the findings, decisions are taken and transferred to information technologies. This continued until the final data set.

Within the scope of tests, the following actions are done.

- Compliance with the prepared format is examined,
- Start-up dates are determined,
- Processing times are determined,
- Whether the numbers are singular or not is checked
- The business information is checked,
- The situations in the data are being checked
- Virtual situations are being checked,
- Whether there is a need to separate,
- Whether or not there is no data,
- The data format is checked for deficiencies.

Data analysis

After combining the data in a single file, studies are carried out on which analyzes are to be done, analysis of which platforms could be performed, and data are analyzed.

Determination of analysis items

To obtain standard analysis outputs for each report, the following items have been created.

- General situation: This table indicates opinions about where the issues are, and highlights the points to begin flow design.
- State analysis: the duration of the states in the process is calculated.
- State action analysis: With the actions taken by the states, the steps that have the most impact on the time have been analyzed.
- Transaction based analysis: The results of the case are examined and their durations and periods are revealed. In this work, the end-to-end finishing duration of the incident is calculated.
- Effect of work steps on duration: Resource, waiting between states and idle times are separated and their relations with each other are revealed.
- Resource analysis: Which resources have an impact on the workflow duration is examined.
- Flow-based analysis: Relevant flows and sub-flow that make up the main flow are examined and the flows which took the most time are studied.
- Control of data by users: By checking the average duration of the diverse users doing a similar task, differentiation between the users has been shown.
- State-based analysis of resources: The actions taken by the users of the same state are investigated and their behavior is revealed.
- Pool, user, and waiting time analysis: The times in the flow's congestion, Workflow which lived a long time and stuff or system statistics deployment according to the source, Workflow which waiting a long time and idle times and the most duration depletion ones are shown.
- Path/variant control: Business flows are taken out from the log and the data flow ratio and turn ratio are shown.

3.3. Determination of Analysis Methods

The points on which the calculations can be made and which results can be meaningful are investigated.

These are given as follows,

- | | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ○ Average calculation | ○ Min and max calculation | ○ Zscore calculation |
| ○ Standard deviation calculation | ○ Median calculation | ○ Correlation calculation |
| ○ Count calculation | ○ Quartile calculation | ○ Regression calculation |

Analysis of generated items

The substances are analyzed and presented below.

- General Situation
- Analytical Data Analysis

All the data are evaluated by the analytical team and a T-test is used to determine which parts should be focused on. T-test has been used in the study to compare the average durations for each action. This test is used to determine whether the average durations for each action are significantly different from each other. The results are presented with t-values and p-values for each action. The t-value shows the magnitude of the test statistic, while the p-value indicates the probability of the test statistic being found in a particular distribution. Results are considered significant if the p-value of the test statistic is less than the alpha value. This indicates that the average durations for each action are likely to occur for a different amount of time. The results are given in Figure 2.

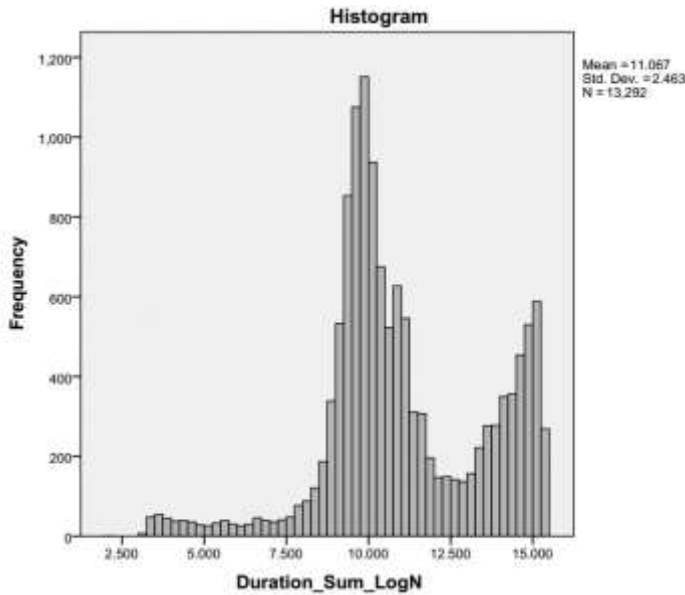


Figure 2. Result of T-Test

When the histogram in Figure 2 generated without any data discrimination is examined, it can be seen that the distribution is not suitable for normal distribution. For the reason of this distribution, all other business columns are tested and the payment type is found to be effective in this distribution.

Therefore, it is focused on the type of payment and confirmed that this breakdown could not be analyzed in a single cluster. The histogram analysis of individual payment types is given in Figures 3 and 4. It is seen that the histogram originates from the right side of the advance type and the left side from the advance payment type.

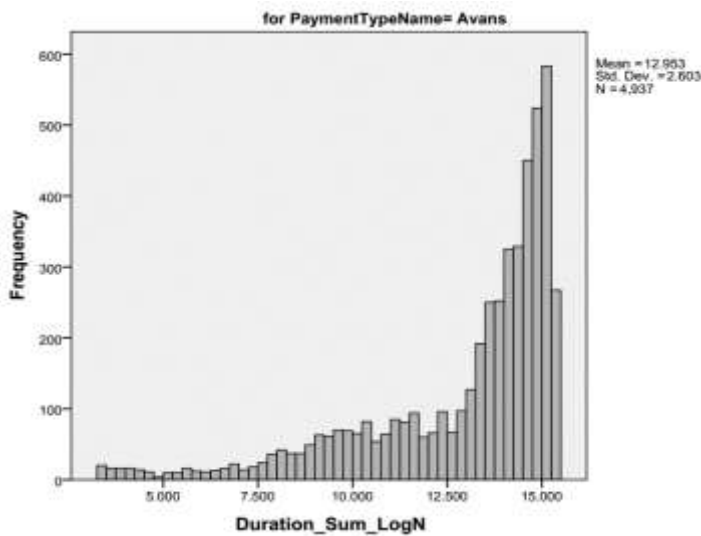


Figure 3. T-Test advance payment result

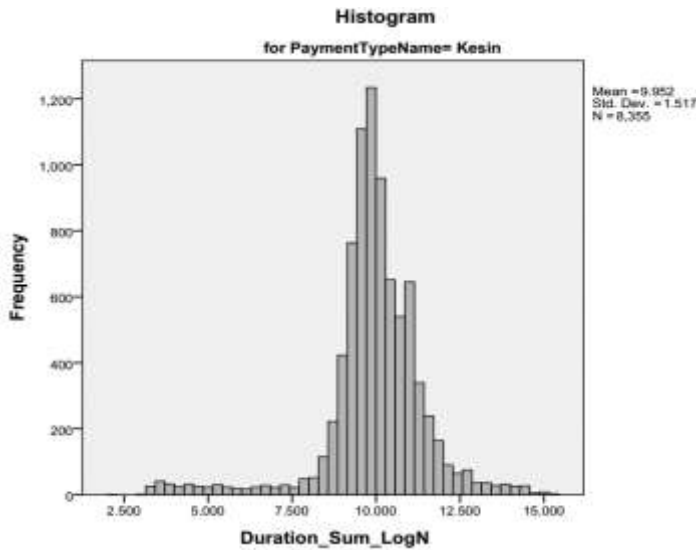


Figure 4. T-Test exact payment result

As a workflow, it is decided that the payment type at the beginning of the project should be examined separately because of the way of doing business. As a result of this analytical study, its accuracy has been tested.

General Situation Dashboard

According to all records, the overhead status of corporate loan flows is given in Figure 5.

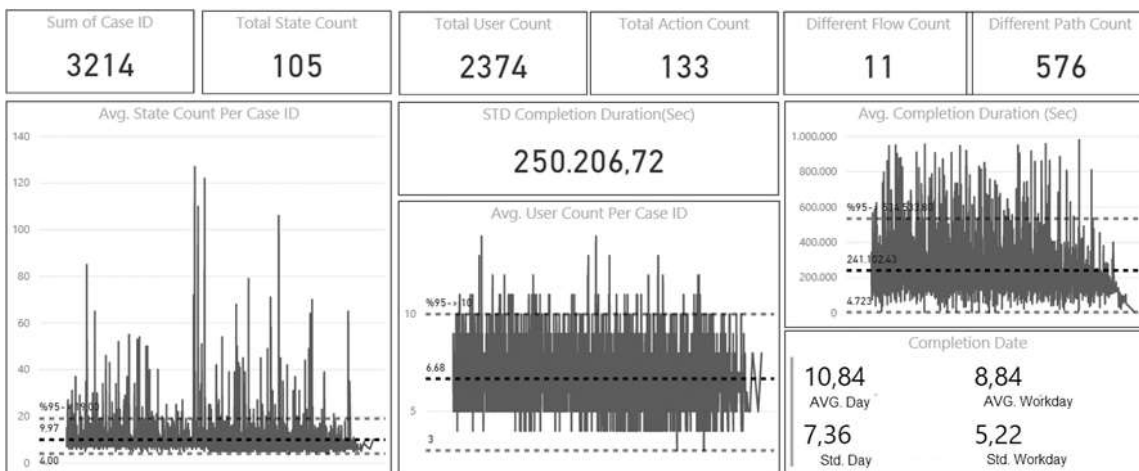


Figure 5. Summary information of Analysis

This table indicates opinions about where the issues are and highlight the points to begin flow control. According to the information obtained from the dashboard, the deviations in the flows are too much. These deviations can be caused by many different users as can be understood from the dashboard. When we pay attention to the number of processes and the number of different paths, we see that a standard flow and variable flow result from a large number of stations. So a path is used on a few average flows. However, when the brief info is analyzed, it can be viewed that the number of various paths is higher than that of 11 various flows. The count of actions can be viewed to be much various and reason for various paths of decision making. Flows and source times for end-to-end average finishing of a flow seem to be 2.78 days, and it can be viewed that the average finishing duration is 8.84 working days. It is also figured out from the table that the average of 10 flows for a stream to be finished and that it has taken 7 users.

3.4. State Analysis

For a total of 130 stations, the average and standard deviations of the trading units are analyzed and the highest deviations are researched. When the dates are analyzed, it can result that the invoice waiting for status for the closing of the loan project in the advance payment cases has caused a lot of deviations in time, however with the wait between the finalizations and how much of the waiting forms are formed. Considering the states in the advance payments cases, it is analyzed that the project creation pool, project creation, and project file closing director approval come to the fore as the time and number. Likewise, when the data is examined in the exact payment cases, the state that causes the most deviation is seen as project creation. However, it is observed that there is an effect on durations in the states were waiting for an interval, order payment between waiting.

3.4.1. State-action Analysis

In this section, the data are regressed analytically and as a result of repetitions, the effects of the highest and lowest state-action have been determined. Some examples are given below.

Advanced payment types

Referring to Table 1. it can be seen that the actions outside the approval of the approval and creation of projects have a much more prolonged effect on time than the other cases. When the first ranks are considered, the rejection / canceling action comes to the fore and their effect on the duration is very high.

As a result of the same table, it is understood that the price approvals of the branch project and general directorate have a time-limiting effect on other cases.

Exact payment types

Table 1 and 2 show that the rejection and cancellation has a significant effect on time, as in the preliminary projects and in the advance payment types. The approval of the general directorate may be determined to have a time-reducing effect, as in the case of advance payment types projects. States descriptions are given in Table 3

Table 1
Maximum and lowest impacts to duration –advance payment cases

State-Action Name	Unstandardized Co-efficients		Standardized Coefficients		Sig.
	B	Std. Error	Beta	t	
Maximum Impacts to Duration					
state1	9.511	1.842	.031	5.163	.000
state2	7.878	0.114	.185	69.405	0.00
state3	7.276	1.307	.011	5.568	.000
state4	6.937	2.018	.007	3.438	.001
state5	6.229	1.841	.007	3.384	.001
state6	6.035	1.848	.007	3.266	.001
state7	6.020	1.305	.009	4.612	.000
Lowest Impacts to Duration					
state8	-4.926	1.916	-.019	-2.571	.010
state9	-4.549	1.948	-.014	-2.335	.020
state10	-2.894	1.106	-.019	-2.617	.009
state11	-2.889	.925	-.067	-3.124	.002
state12	-2.583	.548	-.035	-4.713	.000
state13	-2.520	1.231	-.005	-2.047	.041

Table 2
Maximum and lowest impacts to duration –Exact Payment Cases

State-Action Name	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
Maximum Impacts to Duration					
state14	8.540	1.565	.009	5.456	.000
state15	8.321	1.109	.013	7.504	.000
state16	8.066	.078	.222	102.860	0.00
state17	7.842	1.110	.012	7.067	.000
state18	7.629	.202	.071	37.675	.000
state19	7.308	.646	.019	11.318	.000
state20	7.108	1.565	.008	4.541	.000
Lowest Impacts to Duration					
state21	-4.007	.910	-.081	-4.402	.000
state22	-3.068	1.577	-.012	-1.946	.052
state23	-2.085	.826	-.016	-2.524	.012
state24	-.995	.442	-.031	-2.253	.024
state25	-.590	.325	-.004	-1.816	.069
state26	-.479	.290	-.009	-1.649	.099

3.4.2. Transaction Based Analysis

The payment status of the realized transactions is advance payment type and exact payment type. The difference between mean and standard deviations is determined based on time and processing times between two periods. According to the status of the project, approval, rejection, and cancellation status of the closing process, the standard deviation is shown in Figure 6.

Table 3
States Descriptions

State	State Description
state1	Funding project process-branch approve pool-branch reject
state2	Funding project process-project create- branch cancel
state3	General control project approve process-allocation approve pool for individual-allocation reject
state4	General control project approve process-allocation approve pool for corporate-allocation first level reject
state5	General control project approve process-manager approve pool-branch reject
state6	General control project approve process-general center price approve- project reject
state7	General Control Project Approve Process-Region Price Approve- Project Reject
state8	Funding Proposal Process- General Center Price Approve – Approve Micro Merchant
state9	Funding Project Process-Branch Project Approve-Branch Reject
state10	General Control Project Approve Process-Credit Risk Approve-Reject
state11	Funding Proposal Process- General Center Price Approve – Approve Medium Merchant
state12	Funding Proposal Process- Branch Refund Project-Send Project
state13	Funding Proposal Process- Branch Update Project-Approve
state14	General Control Project Approve Process-Credit Risk Approve-Reject
state15	General Control Project Approve Process-Manager Approve Pool-Branch Reject
state16	Funding Project Process-Project Create- Branch Cancel
state17	General Control Project Approve Process-Region Price Approve- Project Reject
state18	Funding Project Process- Branch Refund Project Pool-Project Cancel
state19	General Control Project Approve Process- Allocation Evaluation Pool-Reject
state20	General Control Project Approve Process-Region Price Approve- Project Reject
state21	Funding Proposal Process- General Center Price Approve – Approve Medium Merchant
state22	Outgoing Transfer Process- Treasure Approve Pool-Approve
state23	Funding Project Process- Branch Refund Project-Send Project
state24	Funding Proposal Process- General Center Price Approve – Approve Small Merchant
state25	General Control Project Approve Process-General Center Price Approve- Approve
state26	General Control Project Approve Process-Region Price Approve- Project Approve

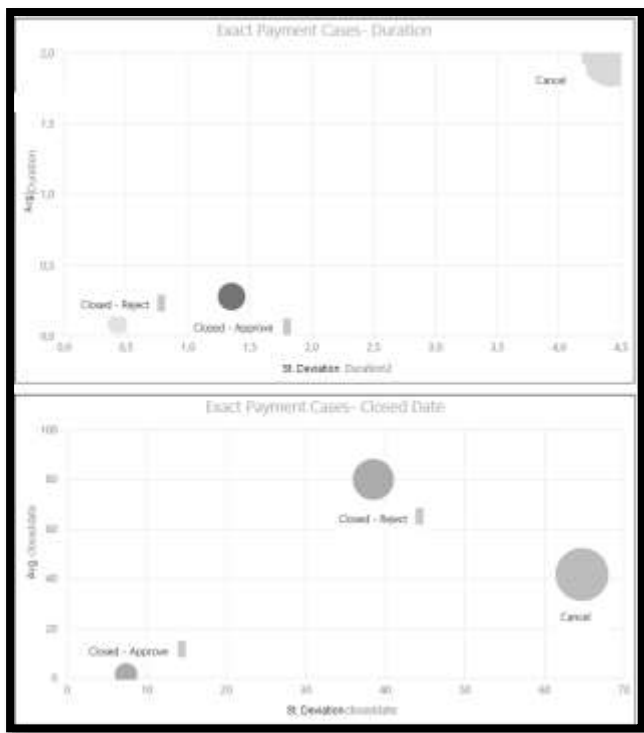


Figure 6. Differentiation of closed cases according to standard deviation –exact payment cases

One of the reasons for time deviations in the general situation table is that the periods of unfinished processes, as seen in Figure 7, are very long and cause resource and time costs. Particularly in the process of cancellation, there is a prolongation of both time loss and systemic date.

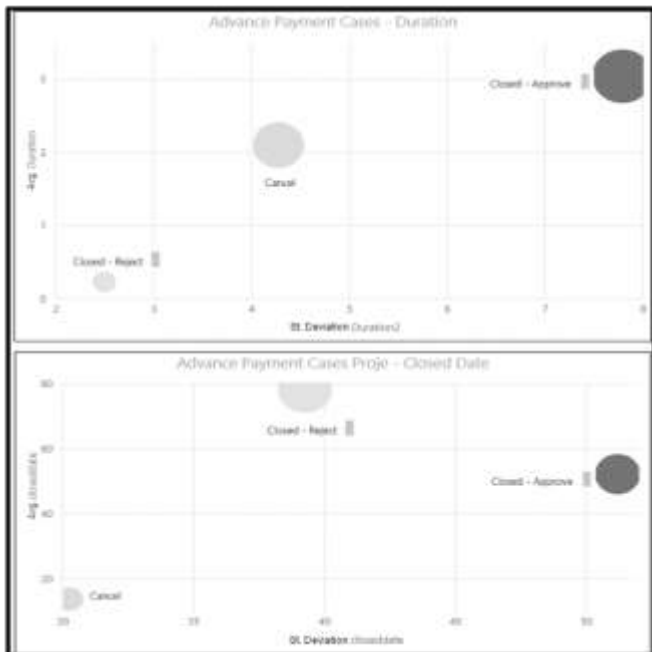


Figure 7. Differentiation of closed cases according to standard deviation –advanced payment cases

In the same way, shown in Figure 7, when the advance payment types projects are examined, it is revealed that the approved and completed flows take a lot of time both in terms of time and date.

3.5. Effect of Work Steps on the Duration

The correlation between the two dates between the pool, waiting, and processing times is shown in Figure 8.

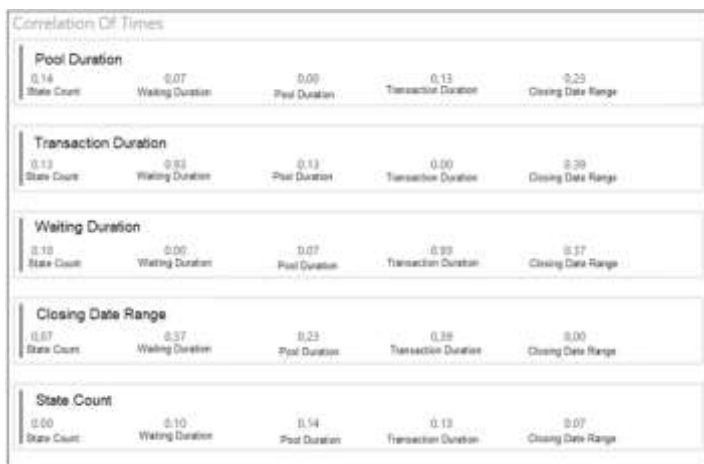


Figure 8. Correlation of time between two dates according to the pool, waiting, and processing times

The correlation test is given in Figure 8, the relationship between the processing time and the waiting time is high. However, the processing time or pool times appear to have little effect on the closing date range. In other words, the operations of the users do not affect the start-up date of the project very much.

3.5.1. Resource Analysis

The effects of the sources on time were calculated analytically and regression was applied. For example, the highest and lowest impact sources are listed in Tables 4 and 5.

Table 4. High and low impact resources-advanced payment type cases

Personal (P)	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
High Impacts to Duration					
P-1	8.094	1.955	.015	4.140	.000
P-2	8.064	3.385	.009	2.382	.017
P-3	7.341	1.701	.016	4.316	.000
P-4	7.165	1.198	.022	5.981	.000
P-5	6.966	1.695	.015	4.111	.000
P-6	6.661	1.384	.018	4.811	.000
P-7	6.256	1.197	.026	5.227	.000
Low Impacts to Duration					
P-1	-4.603	1.760	-.013	-2.615	.009
P-2	-3.855	.999	-.017	-3.857	.000
P-3	-2.539	.896	-.011	-2.835	.005
P-4	-1.290	.570	-.008	-2.264	.024
P-5	-1.018	.401	-.010	-2.538	.011
P-6	-.995	.452	-.008	-2.202	.028

Table 5.
High and low impact resources-exact payment type cases

Personal (P)	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
High Impacts to Duration					
P-1	14.365	2.873	.016	5.000	.000
P-2	13.659	2.873	.015	4.754	.000
P-3	12.880	2.874	.014	4.482	.000
P-4	11.225	2.875	.012	3.905	.000
P-5	10.084	2.876	.011	3.506	.000
P-6	9.412	2.876	.010	3.272	.001
P-7	8.617	2.069	.013	4.165	.000
P-8	8.062	1.175	.021	6.864	.000
Low Impacts to Duration					
P-1	-4.527	1.177	-.016	-3.845	.000
P-2	-1.378	.619	-.024	-2.226	.026
P-3	.174	.068	.011	2.545	.011
P-4	.347	.103	.012	3.365	.001
P-5	.484	.176	.009	2.753	.006
P-6	.487	.137	.014	3.542	.000

In both project types, queue modeling resource assignments can be performed by taking these values into account in the improvements and analytical studies.

3.5.2. Flow Based Analysis

According to the payment status, the flows of the advance and the definitively decomposed transactions are considered in terms of processing times. By calculating the number of processes, the means, the standard deviations, and the z score of the flows are shown in Figure 9. It is done to determine which flows took the most time. When Figure 9 is examined, it can easily be seen that the significant amount of funding projects and the missing document control process have an impact on the average duration in both payment types. In both project types, queue modeling resource assignments can be performed by taking these values into account in the improvements and analytical studies.

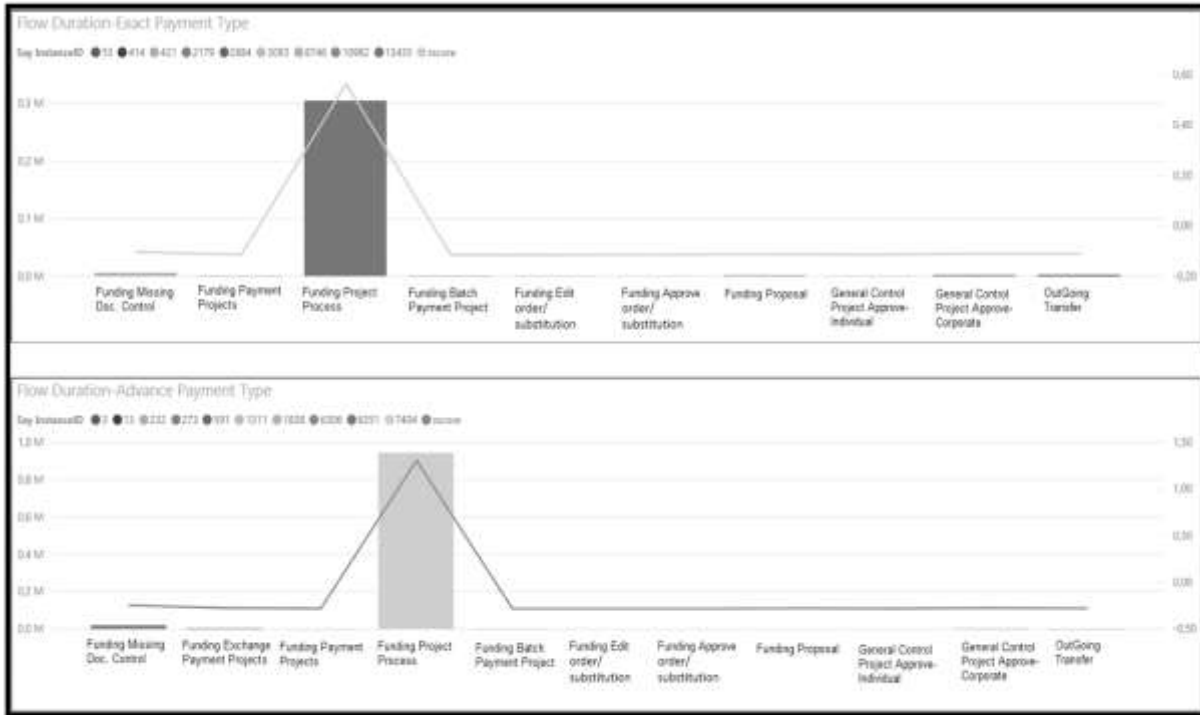


Figure 9. Total process duration of flows

3.6. Analysis of Transactions by Resources

Time and deviation are highlighted by examining the situation, for example, the payment manager approval status is listed in Figure 10.

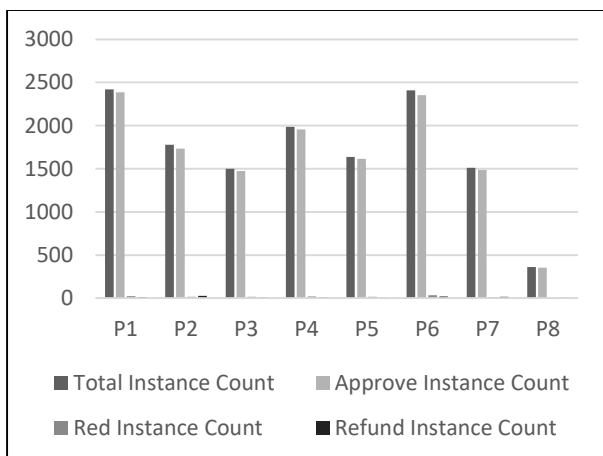


Figure 10. Analysis of transactions by resources

When Figure 10 is analyzed, it is viewed that the count of transactions is very high, but the behaviors of these users in the actions come to the fore. As seen in Figure 10, although the rate of rejections and returns is quite low compared to the number of flows, it is seen that some sources do not take the rejection action at all although the flow number is close.

Pool, user, and waiting time analysis

Pools, user, and waiting times are separated and average times and deviations of these periods are calculated and listed in Figure 11. When the analysis made for the advance payment types cases is analyzed, the average duration and standard deviation of the transactions of the fund allocation process flow, pool times, and user periods become high.



Figure 11. Pool, User, and Waiting Time Analysis

3.7. Stage of Process Visualization

After completing the analysis then the second step of the visualization piece was worked. When the flow visualization is fulfilled from the bulk incident data, the tangle which is another means of is spaghetti process has been formed. When these are used to crude data from less-structured processes, the outcome is generally just as unstructured and difficult to figure out. These “spaghetti” process shapes do not ensure any significant means from the event logs themselves and are for this reason unpractical to process analysts (Günther et al., 2007). The spaghetti process creates that make without using a fuzzy model (Yazici and Engin, 2020).

To realize visual checking and duration-based simulation, Celonis which is a fuzzy pattern-based application was used to get processes from the log bulk and visualized the bulk of the log using edge and node filters. The created data pattern is dedicated to Figure 12 (Yazıcı and Engin, 2018).

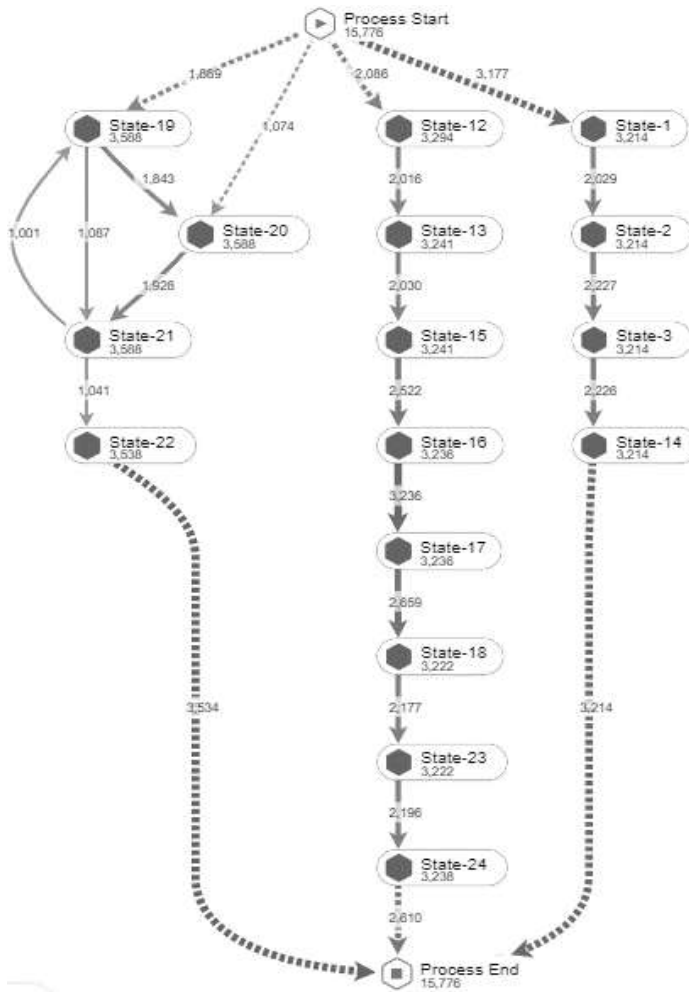


Figure 12. A Visual Structure of Data

Obtained contribution from research

The contribution obtained from the research was measured by using different analysis methods to understand the effects of different factors in the loan process. This study will help banks and researchers better understand the factors affecting the loan process.

In the credit transactions, the contributions obtained as a result of the study for shortening the time are presented below.

- Ensuring that the project is transferred automatically to banking operation and shipped to the next flow by the system in case controls are positive by providing specific information entry to process. That is calculated in the case of a gain. It is given in Table 6 (removal states of branch Project create, project approve)

Table 6.

Removal states of branch Project create, a Project approved

State	Count	Avg. Duration(sec)
Funding Branch Project Create	14588	20045.08
Funding Branch Project Create Pool	14588	6296.165
Funding Branch Project Approve	12801	32.66464
Funding Branch Project Approve Pool	12801	358.7706
Contribution Hour		7.45

- By automating the order/substitution process according to the information entered by the customers, order entry and order director approval activities are removed. The contribution is given in Table 7.

Table 7.

Removal order entry and order director approval state

State	Count	Avg. Duration(sec)
Funding order / substitution entry	13655	0
Funding order / substitution close	13646	0
Funding order / substitution refund	20	589.1
Funding order / substitution refund pool	20	0
Funding order / substitution director approve	13668	328.7109
Funding order / substitution director approve pool	13668	26.75241
Contribution Hour		0.26

- Ensuring control of the amount by the system by matching the invoice amount to the invoice, removing the payment entry, and payment director approval activities are listed in Table 8.

Table 8.

Project Payment State

State	Count	Avg. Duration(sec)
Funding Payment Project director approve	14219	443.6278
Funding Payment Project director approve pool	14219	17.30748
Contribution Hour		0.13

- Removal of situations with very low rejection (general control, project payments status) at the results of the study, 7.84 hours of earnings are obtained.

4. Results and Discussion

The throughputs of the studies and the proposals for development have arisen after the incident logs are ensured. As an outcome of the studies based, the knowledge list has been made, such as the average time of the flows and the deviations in the users and systems. The studies made it feasible to watch out for the points to be improved in the flows. The following improvement suggestions are listed.

- Analysis of the state and flow and regression revealed that the average duration and deviation of the general control process is too high, as well as increasing the duration of the processes. Considering the general control process numbers and return conditions which are examined in detail, the necessity of improvement in the general control process has emerged.

- The results of the state analysis show that the average time and deviation of the transactions from the branch and the control of documents are high. Following the customer's acceptance of the proposal, the branch is expected to advance the transaction and receive general control approvals, if any, and then refer the transaction to credit operations. As result of this information, it is aimed to improve the process by suggesting that the controls made by the branch are made by the system. Thus, it is aimed that the transaction will be transferred to the operator directly with the controls made by the system after the entry of the proposal in the branch and the process will be faster than the branch.
- Within this scope, one of the proposals for quick bidding on the proposal system screen is to reduce and simplify the parameters on the screen. In this way, it is aimed to be able to give quick quotations with minimum information by minimizing unnecessary effort.
- When we examine the event logs on an activity basis and when they are asked together with the business knowledge in the domestic market studies, the main ideology of the project dissemination process is expected to be completed in the branch, while the step of identifying and questioning the trade is expected to be completed at the branch. At the end of the process, the increase in the rate of return increases the processing time in the ordering step. Controls to be made at the beginning of the process with the information obtained by the customer will enable the process to accelerate and reduce returns.
- When the results of the transaction-based analysis and the regression output are considered, it is determined that the cancellation procedures have a high number and duration effect. One of the previously unrecognized areas, the cancel status has to be examined.
- The progress of the transactions with 77 different actions leads to confusion in the workflow. The end of the process with a wide variety of actions also leads to 1041 different paths of advance payment cases for 745 advance payments for the exact payment cases in the flow of transactions. When the detailed analysis of the cancellation status is reached, it was found that the branch requested a refund from the credit operations and extended the transaction periods to return the transaction. The credit operation unit is proposed to give the authority to cancel
- However, the variability of the workload and durations in the sources has also arisen with the standard deviation higher than the average in the analysis results. It is recommended to develop the operation center queue model study to optimize the resources. User training can be given because different people can do the same job at different times.
- Work is required to ensure that the same customer does not pass through the same states. The flow applied to a new customer should not be applied to existing customers.
- A system integration study is required to reduce waiting times.

5. Conclusion

The presented research in the article focuses on the analysis and visualization of bank loan process using fuzzy process mining. The results obtained from the study can be used to optimize and improve the loan process.

One of the significant contributions of this research is proposing a method for visualizing bank loan processes. This method allows banks to monitor and analyze loan processes more effectively.

Furthermore, the findings of the research provide several ways to optimize bank loan processes. For example, removing or modifying certain steps in the loan process can help make the process faster and more efficient.

In this work, the PM implementation sample is made with the flows and flows profits relative to process improvement, and a new flow plan and the steps of PM were applied. The throughputs of the studies and the advice for development are defined after the case logs come by. As an outcome of the studies based on the transactions, the information pool is formed by obtaining the results such as the average duration of the transactions and the deviations in the sources. The analyzes carried out within the content of the study ensured the chance to keep focus on the points to be an improvement in the flows. The outcomes viewed that PM methodology is an efficient technique in business flow improvement and process design works.

In conclusion, this research provides a significant contribution to the analysis and visualization of bank loan processes using fuzzy process mining. The results obtained can help banks better understand and improve their loan processes. For future research, PM methodology may be used for some other service industrial processes.

Acknowledgements

The authors are thanks to the editors and anonymous reviewers for valuable comments.

Author's Contributions

Orhan Engin: Supervision, Investigation, Methodology, Validation, Conceptualization.

İbrahim Ethem Yazici: Investigation, Methodology, Data curation, Writing-original draft, Visualization.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Aalst, W., Reijers, H.A., Weijters, A.J.M.M., Van Dongen, B.F., Alves deMedeiros, A.K., Song, M., and Verbeek, (H.M.W. (2007). Business process mining: An industrial application, *Inf. Syst.*, 32 (5) 713-732, <http://dx.doi.org/10.1016/j.is.2006.05.003>
- Arpasat P. (2022), Data-Driven Analysis of Loan Approval Service of a Bank using Process Mining, *20th International Conference on ICT and Knowledge Engineering*, 1-6.
- Bahaweres R., Amna H., Nurnaningsih D. (2022), Improving Purchase to Pay Process Efficiency with RPA using Fuzzy Miner Algorithm in Process Mining, *2022 International Conference on Decision Aid Sciences and Applications (DASA)*.
- Caron, F., Vanthienen, J., and Baesens, B. (2013) Comprehensive rule-based compliance checking and risk management with process mining", *Decis. Support Syst.*, 54 (3) 1357-1369. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dss.2012.12.012>
- Castellanos, M., Alves de Medeiros, A.K., Mendling, J., Weber, B., and Weijters, A.J.M.M. (2009) Business Process Intelligence. *IGI Global*, 467-491.
- De Weerd, J., Schupp, A., Vanderloock, A., and Baesens, B. (2013) Process mining for the multi-faceted analysis of business processes—A case study in a financial services organization, *Comput. Ind.*, vol. 64 (1)57-67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compind.2012.09.010>
- Dogan O. (2021), Process mining technology selection with spherical fuzzy AHP and sensitivity analysis, *Expert Systems with Applications*, 178, 114999, 1-9.
- Erdogan, T.G., and Tarhan, A. (2018) A goal-driven evaluation method based on process mining for healthcare processes", *Appl. Sci. (Basel)*, 8 (894) 1-22.
- Fernández-Llata, C., Benedi, J.M., García-Gómez, J.M., and Traver, V. (2013).Process mining for individualized behavior modeling using wireless tracking in nursing homes", *Sensors (Basel)*, 13 (11) 15434-15451, <http://dx.doi.org/10.3390/s131115434> PMID: 24225907
- Force, I.T. (2011) Process Mining, *Manifesto Lecture Notes in Business Information Processing*, 1, Springer,.
- Günther, C. W., and Van der Aalst, W. M. P. (2007) Fuzzy Mining – Adaptive process simplification based on multi-perspective metrics, *BPM*, 328-343.
- Huang, C., Cai, H., Li, Y., Du, J., Bu, F., and Jiang, L., (2017) A process mining based service composition approach for mobile information systems", *Hindawi Mobile Information Systems*, 1-14, <http://dx.doi.org/10.1155/2017/3254908>
- Lee, C.K.H., Ho, G.T.S., Choy, K.L., and Pang, G.K.H., (2014) A RFID-based recursive process mining system for quality assurance in the garment industry", *Int. J. Prod. Res.*, 52 (14) 4216-4238, <http://dx.doi.org/10.1080/00207543.2013.869632>
- Li, M., Liu, L. Yin, L. and Zhu, Y. (2011). A process mining based approach to knowledge maintenance, *Inf. Syst. Front.*, vol. 13, no. 3, pp. 371-380, <http://dx.doi.org/10.1007/s10796-010-9287-4>

- Okoye, K., Tawil, A.R.H., Naeem, U., Bashroush, R., and Lamine, E., (2014) A semantic rule-based approach supported by process mining for personalised adaptive learning", *Procedia Comput. Sci.*, 37, 203-210, <http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2014.08.031>
- Orellana, A., Castañeda, L., and Valladares, A. (2018) Analysis of hospital processes from the time perspective using process mining", *Rev. IEEE Am. Lat.*, 16 (6) 1741-1748, <http://dx.doi.org/10.1109/TLA.2018.8444394>
- Roldán, J.J., Olivares-Méndez, M.A., del Cerro, J., and Barrientos, A. (2018) Analyzing and improving multi-robot missions by using process mining", *Auton. Robots*, 42 (6) 1187-1205, <http://dx.doi.org/10.1007/s10514-017-9686-1>
- Valencia L., Andreswari R., and Fauzi R. (2021), Implementation of Process Mining to Discover Student Learning Patterns using Fuzzy Miner Algorithm (Case Study: Learning Management System (LMS) Telkom University), *3rd International Conference on Electronics Representation and Algorithm (ICERA)*, Doi: 10.1109/ICERA53111.2021.953878
- Weber, P., Bordbar, B., and Tiño, P. (2013) A framework for the analysis of process mining algorithms", *IEEE Trans. Syst. Man Cybern. Syst.*, 43(2) 303-317, <http://dx.doi.org/10.1109/TSMCA.2012.2195169>
- Werner, M. (2017) Financial process mining - Accounting data structure dependent control flow inference", *Int. J. Account. Inf. Syst.*, vol. 25, pp. 57-80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.accinf.2017.03.004>
- Yazıcı, I.E., and Engin, O. (2018) Use of process mining in bank loan transactions", *6th International GAP Engineering Conference- GAP2018*, 787-791 Urfa, Turkey
- Yazici, I.E., and Engin, O. (2020) Use of process mining in bank real estate transactions and visualization with fuzzy models", *Proceedings of the INFUS-International Conference on Intelligent and Fuzzy Systems*, 265-272 Istanbul, Turkey, Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23756-1_33



Improving End-Point Position Control in Hydraulic Testing Machines with a Fuzzy Logic Based Approach

Serkan Anlak¹, Ekrem Düven^{2,*}

¹Department of Mechatronics Engineering, Bursa Technical University Graduate School, Bursa, Türkiye

²Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, Bursa, Türkiye

Article History

Received: 15.04.2023

Accepted: 16.06.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – During the repetitive operation of hydraulic testing machines, some undesirable vibration movements and non-compliance with the set value may occur at the piston end-point, which is the output of the system. PID (Proportional-Integral-Derivative) control is widely used in such systems in practical applications. However, the use of a standard (fixed coefficient) PID control alone cannot completely eliminate problems such as endpoint vibration and/or non-compliance of the endpoint position with the set value, caused by dynamic parameter changes in the hydraulic system. In the current state of the applications, when such a situation is encountered, the controller coefficients need to be readjusted by a human operator. In this study, to avoid this need and automatically adjust PID controller coefficients, a fuzzy logic-based computation approach has been developed and applied to the existing control system. A hydraulic system was designed and realized to test the developed method. The end-point position control of the system was established and improved utilizing the developed approach. With this development, an improvement of more than 10% was achieved in the adjustment of the hydraulic testing machine end-point oscillation amplitude to the set value. The use of this method also eliminates the need for human operators to readjust the controller parameters in case of long-term operation of hydraulic test systems.

Keywords – Fuzzy logic, hydraulic test systems, industrial control, PID control, repetitive tasks

1. Introduction

Hydraulic systems are frequently used in many industrial applications because they allow precise positioning even in applications requiring high force, it is easy to produce linear or angular movements, they allow sudden movements in the opposite direction, they occupy less space than mechanical or pneumatic systems, and they work less noisy. The use of electronic applications together with hydraulic systems in control systems supports the continuation of this preference (Demirel, 2016). In addition, power in hydraulic systems can be transmitted to all directions much more easily than mechanical systems, thanks to hydraulic lines (Çınar, 2013).

In a hydraulic system, it can be used sometimes for lifting heavy loads, sometimes for pressing certain loads, and sometimes for performing repetitive sensitive tasks, depending on the form/technique of force applied by the pressure applied to the fluid. Overloads in hydraulic systems can be easily controlled by safety valves. Hydraulic circuits are used in almost all automatic machines, especially those requiring high power density. As typical application areas; machine tools, presses, injection machines, test equipment, industrial robots, automotive industry, lifting and conveying machines (forklifts, etc.), construction machines (concrete pumps, graders, mobile cranes, excavators, etc.), agricultural machinery, dams, turbines, nuclear power plants, ship

¹ anlakserkan@gmail.com

² ekrem.duven@btu.edu.tr

*Corresponding Author

unloading and loading units, ship control systems can be cited as a wide variety of examples (Çınar, Ulaş & Bilgin, 2013; Üçüncü, 2020).

Hydraulic systems are typical nonlinear systems that combine mechanical and hydraulic structures (dynamics) within itself and have parametric uncertainties. Classical control techniques have linear properties, they are insufficient to overcome the non-linearity of hydraulic systems (Wang, Quan, Jiao, & Zhang, 2017). Thus, to improve the performance, researchers have investigated different control methods for hydraulic systems.

PID control is widely used in the control of hydraulic systems, as in many applications in the industry. There are studies in which methods such as fuzzy logic together with PID control are used to control non-linear units such as hydraulic systems more effectively (Jian, Sheng & Shu, 2009). With the use of fuzzy logic, it is possible to easily include non-linear effects such as compressibility, friction and leakage that occur in components such as servo valves, cylinders, and pumps in the hydraulic system. Thus, it is aimed to provide a precise position control in the system (Jones, Dopson & Roskilly, 2000). In addition, studies in the literature show that the use of fuzzy logic based PID controller for position control (both with and without external disturbance input) in non-linear systems is more successful than standard PID controller in reference tracking (Özdemir, Öztürk, Şengül & Kuncan, 2022). Wang et al. developed a method for estimating and compensating for mechanical dynamics uncertainties that cause mismatch problems in hydraulic systems. In this method, a state observer-based nonlinear adaptive control scheme is used to effectively predict and compensate for both hydraulic dynamic uncertainties and mechanical dynamic uncertainties (Wang et al., 2017). In the study of Yılmaz (2012), modelling of a hydraulic system was carried out using artificial neural networks. PID controller is used for the control of the system. To find the optimal values of the PID controller parameters, an optimization was carried out using genetic algorithm and particle swarm optimization. In a similar study; The modelling of the hydraulic system was carried out by artificial neural networks, and the control of the system was provided by using an integral sliding mode algorithm with fuzzy logic support. The basic concept of their methods is the use of fuzzy logic in the process of adjusting the switching gain to reduce chatter, which is the biggest problem of integral sliding mode control (Ak, Yılmaz & Kantarcıoğlu, 2023).

In another study, Young and Kopp focused on creating a control signal by using fuzzy logic in hydraulic systems and developed a hydraulic forging machine working with fuzzy logic based control system (Young & Kopp, 2001). In their experiments, they controlled the movement of the cylinder used in forming (bending) three different workpieces with fuzzy logic. They also showed that there is no need to derive the mathematical model of the system due to the use of fuzzy logic, and as a result of their experiments, they obtained ± 0.6 mm accuracy in sheet bending. In another study, Jian et al. controlled the pump electric motor, which determines the volume of oil sent to a hydraulic press, with the PID-Fuzzy hybrid system (Jian et al., 2009). The results show that the position tracking capability of the self-adjusting PID system has increased. Çınar et al. on the other hand, experimentally investigated the open-loop behaviour of an electro-hydraulic proportional system with fuzzy logic in a laboratory environment (Çınar et al., 2013). In their studies, they first created the rule base that defines the system and determined the input-output membership functions. The piston position information was measured by an LVDT (Linear Variable Differential Transformer) and the measurement results were transferred to Simulink and the required control signal was created by comparing the desired position and the current position of the cylinder in this way.

In this study, similar to the studies mentioned above, by developing a fuzzy logic-based approach, the existing control structure of a hydraulic system was hybridized, thereby improving the system performance (piston end-point position accuracy). An exemplary hydraulic system design and realization was carried out in the laboratory environment to test the improvements made. In this system, Beckhoff industrial control system is used as the traditional controller.

steady state errors or relatively small amplitude oscillations (which do not harm stability) may occur in hydraulic systems.

2.2. Experimental Setup and Standard Control Structure

In a standard application, on a hydraulic test setup, the user initially sets the desired end-point motion frequency and oscillation distance (amplitude) on the industrial controller used in the system. The control system automatically adjusts the required control (PID) coefficients according to these values and keeps these values constant until the end of the operation. No additional correction is made during operation for parameter shifts that may occur as a result of changes in the operating conditions of the system. Similarly, if a new frequency and amplitude value is set, the same procedure must be repeated from the beginning. Otherwise, steady-state errors and/or relatively small amplitude oscillations occur at the system output (at the end-point location). To overcome this problem, a fuzzy logic-based additional adjustment mechanism has been created that performs automatic re-adjustment of the control coefficients without restarting the procedure.

To observe the performance of the mechanism developed in the study, a hydraulic test system realization as in Figure 2 was carried out in the laboratory environment. This design simply consists of a hydraulic pressure pump, a piston, a servo valve that acts on this piston, a digital scale (position sensor) connected to the piston, and a controller unit. The layouts and descriptions of the elements in the structure are as given in Figure 2, according to the nomenclature indicated by letters on the picture taken from the real environment:

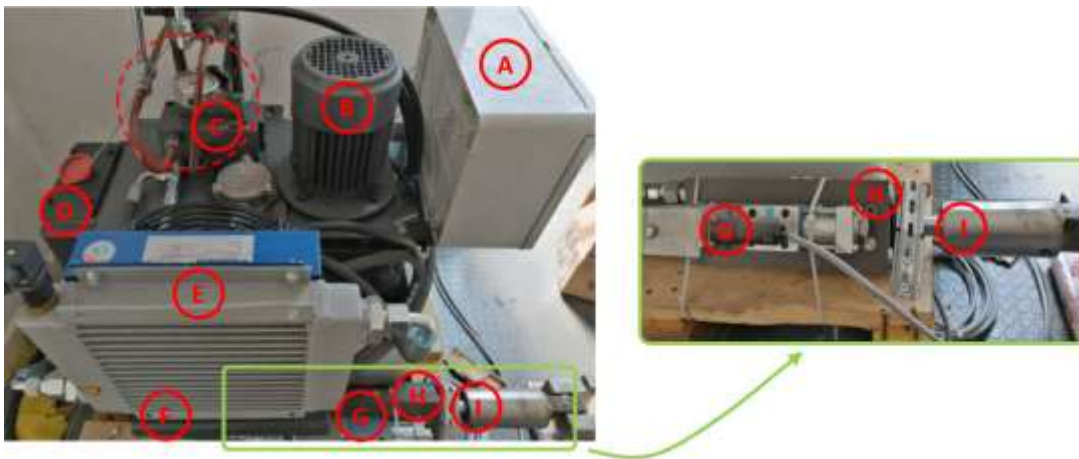


Figure 2. Established experimental hydraulic testing machine assembly

- A.** Control Unit: It includes an industrial controller unit, data reading, acquisition and conversion units, user interface, hydraulic pump, and electromechanical drive and control units of other electrical elements,
- B.** Hydraulic pump: Main pressure source,
- C.** Hydraulic system pressurization valve: Constant hydraulic pressure source that feeds the servo valve,
- D.** Hydraulic (oil) tank and built-in temperature sensor: The hydraulics in the system are stored in this unit. The PT100 sensor, which is used to instantly measure the temperature of the hydraulics, is located inside,
- E.** Hydraulic (oil) cooling system,
- F.** Position sensor: It is the element used to measure the position of the piston in the direction of motion, that is, the amplitude of the oscillating motion,
- G.** Servo valve: It acts as an actuator element that provides the movement of the piston,
- H.** Hydraulic cylinder: It is the unit in which hydraulic pressure turns into horizontal physical movement. It is acted by servo valve.
- I.** Piston rod and connected load: The end-point of this shaft is actually the point where the desired oscillatory movements occur, which is called the system exit. An exemplary load is attached to the shaft.

As mentioned before, an industrial grade control system (manufactured by Beckhoff) is used on the assembly. The output of this system is directly used to drive the servo valve. The frequency and oscillation amplitude values of the piston end-point are applied as input to the control system, and the current position of the piston is used as a feedback signal. For the industrial controller system to perform the required control action, it must use an existing link between these inputs and the output, called the system model. Because of the complex and non-linear nature of hydraulic systems, it is not practical to use a direct mathematical model. Instead, as a solution, the system response (movement of the piston end point) against different input states is observed experimentally and an input-output table is created. These values are complemented by interpolation and a characteristic response curve is created, thus creating a model that covers the entire system (it will act like a look-up table).

To generate a characteristic response curve, a procedure as follows is employed. Firstly, a voltage signal varying within a certain range is applied from the driver circuit to drive the servo valve (actually adjusting the opening of the valve) that moves the piston. It is preferred to apply positive and negative voltages to provide movement in both directions (forward and backward). Thus, an operating zone in the range of \pm maximum voltage value that can be applied to the servo valve is formed. The maximum applied voltage level is indicated by the value $\pm 100\%$ and represents the movement with the highest velocity in both directions. The situation where the piston does not move and has zero velocity (neutral) is represented by 0%. During the operation of the system, the voltage is applied to the servo valve by increasing it in 1% steps within the value range of $[0, \pm 10\%]$. In the $[-10\%, -100\%]$ and $[+10\%, +100\%]$ value ranges, the voltage is applied in increments of 10%. By increasing the number of steps, piston speed information is obtained for each situation. When all this data is placed on a graph, a series of points emerge. If these points on the graph are combined by interpolation, a characteristic curve, a kind of system response, is obtained. An example characteristic curve created by this method is shown in Figure 3. Thus, in order to obtain the desired frequency and amplitude motion, the industrial controller calculates and applies the necessary control (PID) coefficients on itself using the value ranges in this table.

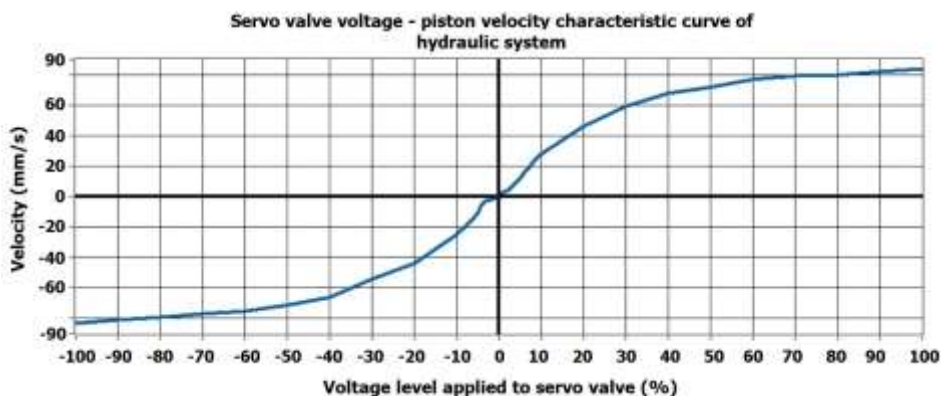


Figure 3. Example characteristic response curve of a hydraulic system showing the variation of piston speed with the level of voltage applied to the servo valve

In cases where the operating values set in the system (frequency and amplitude of oscillation) are changed or there are changes in the operating environment of the system (such as oil temperature, viscosity, value of the load), undesirable shifts occur on the system output (such as the output not oscillating at the desired amplitude). The exemplary output signal in Figure 4 can be considered to explain how such shifts are detected and converted into an operable parameter. As mentioned before, since hydraulic test systems are usually operated in such a way that the output will move in a sinusoidal form, inferences have been made on a sample signal as follows.

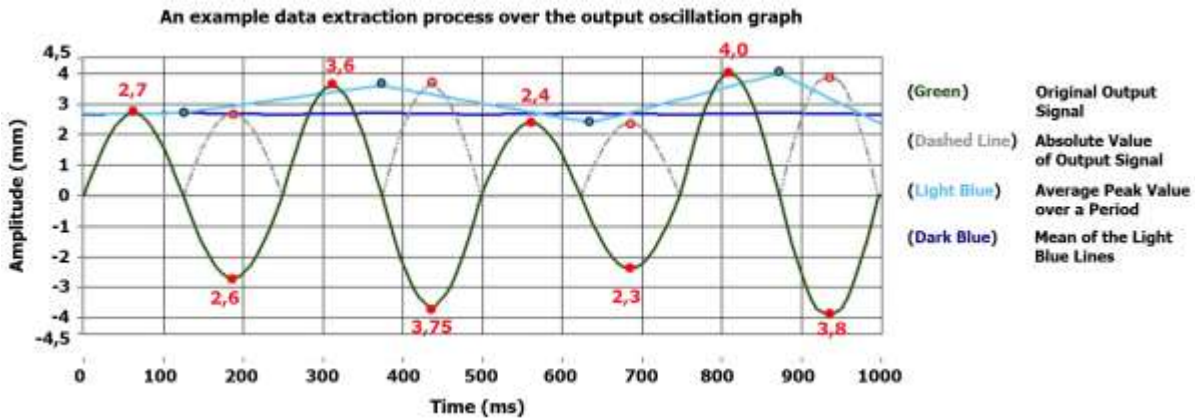


Figure 4. An example data extraction performed on a sample output signal (with an amplitude input of ±3 mm)

Assuming that the output of a system that is expected to oscillate with an amplitude of 3 mm is as in Figure 4;

- First of all, the maximum amplitude values of positive and negative alternance (red filled dots) are determined for each period of the oscillation signal (green colored solid line) obtained from the end point of the piston.
- Then, by taking the absolute value of these points (this is how the dashed line and hollow points are created in the figure), a kind of sign rectification is performed.
- The arithmetic mean of these maximum values (all solid and empty points) for each period is calculated and plotted (indicated by blue dots).
- By combining these points, the peak value oscillation graph of the output signal, which is shown in light blue on the figure, is obtained.
- Finally, a curve that can be defined as the settlement value of the oscillation amplitude is obtained by taking the moving average of these values, which are indicated by the light blue-colored dots. This curve is shown in dark blue on the figure.

After this point, in the graphs given for the comparison of the previous state and the next state, the deviation data of the amplitudes (with light color) and the settlement values (with the dark color) will be given together. Figure 5 shows an example graph given like this:

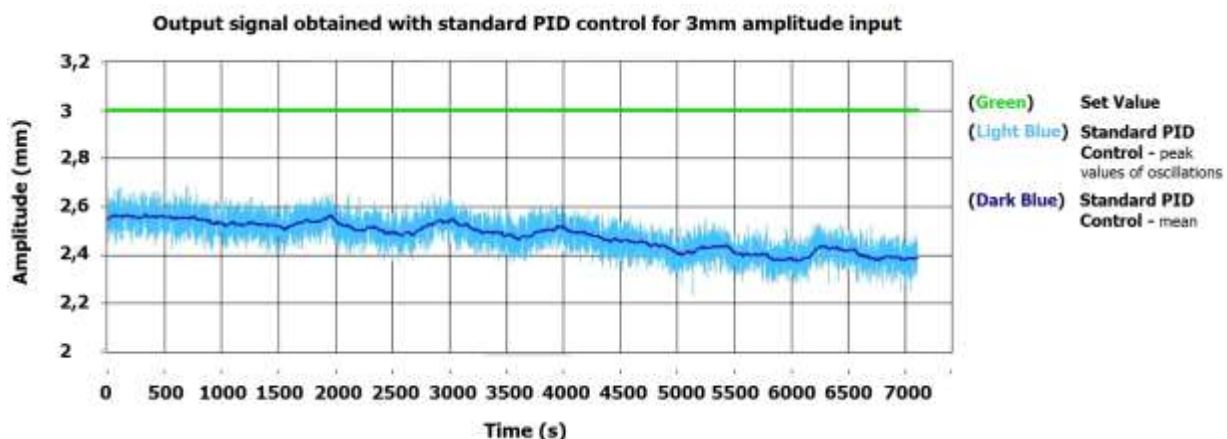


Figure 5. Comparative performance representation of the sample output signal (with an amplitude input 3 mm)

In most cases where shifts similar to those in the figure occur, the industrial control system used in the structure is insufficient to compensate for these changes. As a result, a human operator has to manually adjust the controller coefficients. As a result of the examinations made on the process and the experience gained; First of all, it has been determined that adjusting the proportional gain (K_p) value is quite effective on the result.

Secondly, it has been understood that it is necessary to determine two different values for this gain value (K_p). According to this; Two different parameters are defined, i) $K_{p_forward}$, which is valid in the forward movement of the piston (in the rising part of the sine wave), and ii) K_{p_back} , which is valid in the backward movement (in the falling part of the sine wave). The reason for this is that small amounts of fluid leaks occur in the forward movement of the piston, due to signal interference in servo valve control in hydraulic systems. Due to the leaks, the piston starts to move forward in a slow motion during the operation of the system. In order to keep the piston in its position, it is necessary to apply pressure as much as the leakage in the back direction. Therefore, it has been seen that determining the upper limit values for $K_{p_forward}$ and K_{p_back} parameters to be applied as input to the industrial controller has a positive effect on the result.

After the changes in the dynamic parameters of the system, a new controller coefficient value must be determined by the human operator within certain periods and this value must be presented to the control system manually. In practice, the applicability of such a process is low in such a system that can be operated continuously for 24 hours and days in some cases. For this reason, there is a need to create an additional parameter computation method that can automatically perform the specified operation and produce results in case of parameter changes, without being dependent on a specific mathematical model. At this point, it was preferred to perform the related parameter computation processes with a fuzzy logic-based inference.

2.3. Fuzzy Logic Based Parameter Computation Approach

In our study, fuzzy logic design and implementation on the system were carried out on the LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) program developed by the National Instruments (NI) company. This program was also used in data collection and evaluation processes on our experimental system. Two parameters are applied as input to the fuzzy logic-based computation block we have designed;

- i. The frequency value of the desired movement (oscillation) at the piston end point,
- ii. The amplitude value of the desired movement (oscillation) at the piston end point,

As an output from the fuzzy logic-based computation block, two parameters are obtained that will be input to the industrial control unit of the hydraulic system;

- i. The upper limit value for the proportional gain coefficient $K_{p_forward}$, which is valid in the forward movement of the piston,
- ii. The upper limit value for the proportional gain coefficient K_{p_back} , which is valid in the backward movement of the piston,

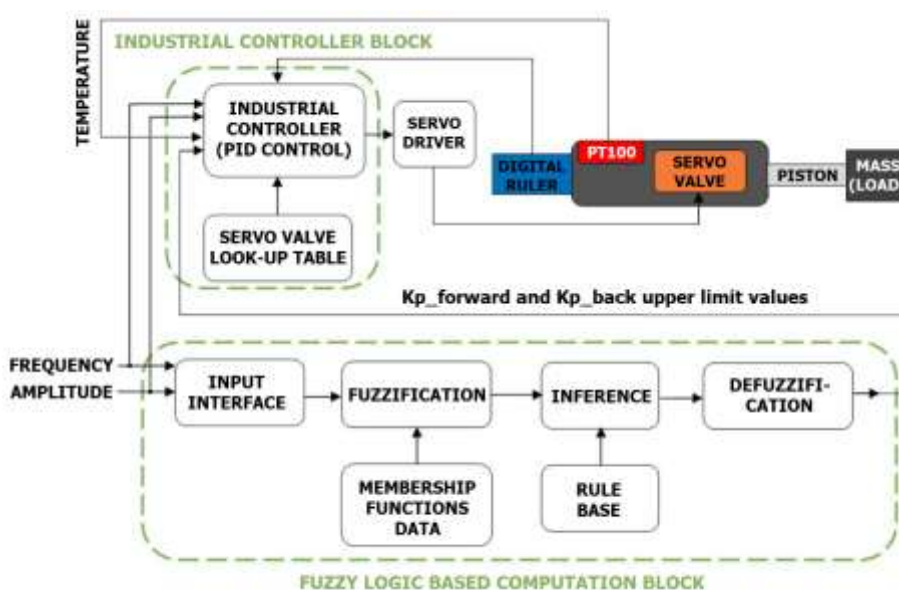


Figure 6. Block diagram of the control function of the hydraulic testing machine experimental setup

After all these definitions, the block diagram for the control of the experimental hydraulic testing machine setup used from the experiments is as in Figure 6.

When the block diagram is examined, two main function blocks stand out. The first of these is the industrial controller (PID) block, which controls the servo valve that provides the movement of the piston in the assembly. The other is a fuzzy logic-based computation block that determines the upper limit value of two different proportional gain coefficients (K_p) valid in this basic controller. The remaining part consists of the system block (containing the servo drive, valve, pump, piston, sensors, and other physical parts).

User inputs (set values determined for frequency and oscillation amplitude values) are presented to the system via an interface and shared with both functional blocks. Thus, the number of input parameters of the fuzzy logic block becomes two as previously stated. $K_{p_forward}$ and K_{p_back} upper limit values, which are the output parameters of the fuzzy logic-based computation block, are also sent to the industrial controller unit as input.

The temperature measurement (parameter) seen in the block diagram is applied as an input to the standard controller in order to stop the system for safety purposes only when the piston oil temperature is out of the defined value range. This parameter has no effect (in this first phase of the study presented) on the end-point position control in the study.

2.3.1. Input Output Parameters and Membership Functions

The value ranges and membership function numbers employed for the input and output parameters belonging to the fuzzy logic part of the general control structure are as indicated in Table 1 and Table 2.

Table 1
Input Parameters and Value Ranges

Parameter	Value Range	Number of Membership Func.
Frequency	0.5 – 5 Hz	5
Amplitude	0.5 – 5 mm	5

Table 2
Output Parameters and Value Ranges

Parameter	Value Range	Number of Membership Func.
$K_{p_forward}$ upper limit	0.1 – 1.75	16
K_{p_back} upper limit	0.1 – 1.98	18

For the input parameter named *frequency*, *trapezoidal* membership functions are employed. The graphical representation and descriptive points of these membership functions are given in Figure 7.

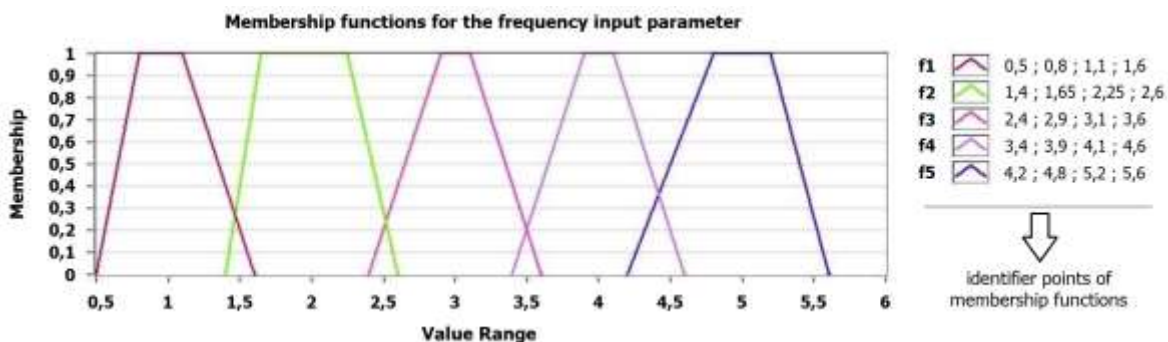


Figure 7. Membership functions and identifier points for the *frequency* input parameter

Similarly, *trapezoidal* membership functions were employed for the input parameter named *amplitude*. Their graphical representation and descriptive points are given in Figure 8.

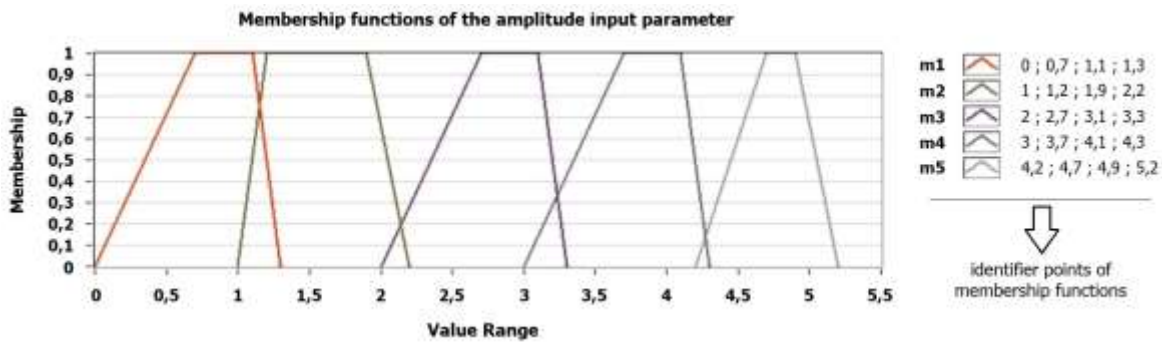


Figure 8. Membership functions and identifier points for the *amplitude* input parameter

Triangular membership functions are employed for *K_p forward upper limit*, one of the output parameters. The graphical representation and descriptive points of these functions are given in Figure 9.

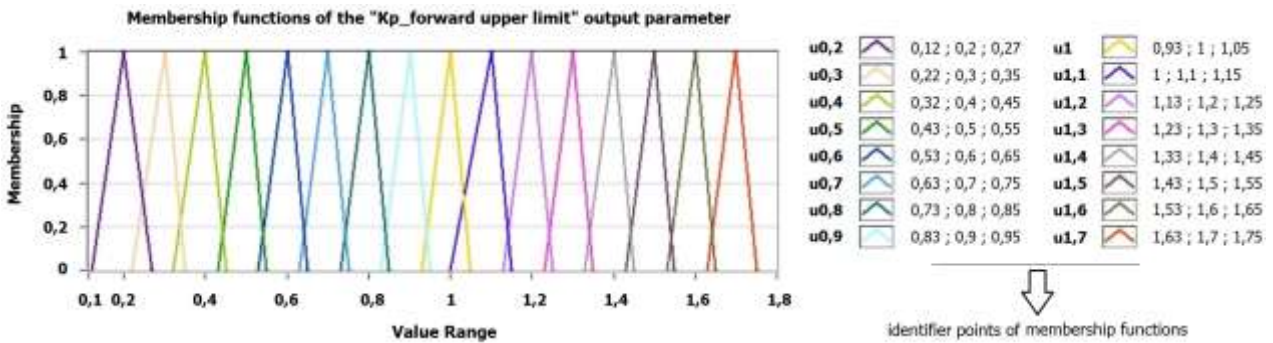


Figure 9. Membership functions and identifier points for the *K_p forward upper limit* output parameter

Similarly, *triangular* membership functions were employed for the *K_p back upper limit* output parameter. Their graphical representation and identifying points are given in Figure 10.

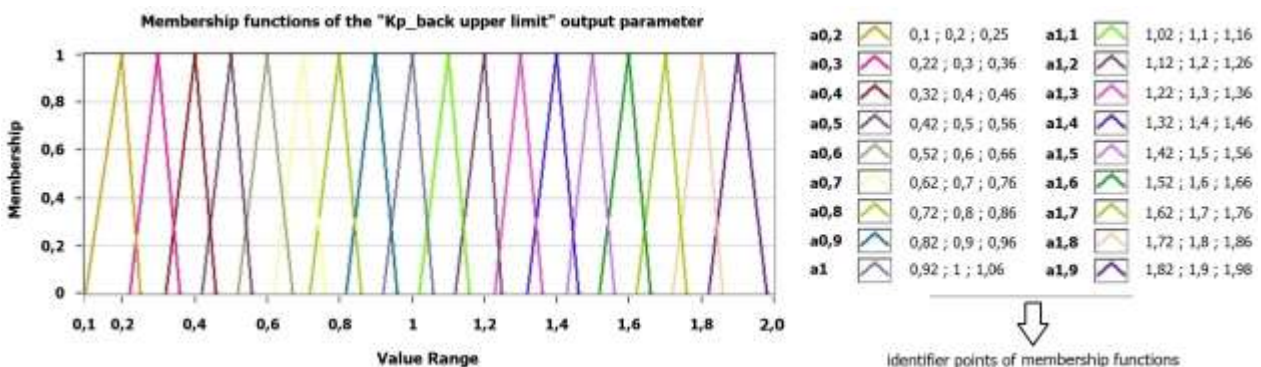


Figure 10. Membership functions and identifier points for the *K_p back upper limit* output parameter

2.3.2. Creating the Fuzzy Rule Base

For the input and output parameters, whose membership functions are as given above, a rule base containing a total of 25 rules has been created. The list of rules showing this rule base can be shown as in Table 3, with only some lines as an example, since the lines that follow each other often proceed in a logical manner.

Table 3
List of Rules Forming the Fuzzy Rule Base

No	Rules
1	IF 'frequency' IS 'f1' AND 'amplitude' IS 'm1' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,2' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,2'
2	IF 'frequency' IS 'f2' AND 'amplitude' IS 'm1' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,4' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,3'
3	IF 'frequency' IS 'f3' AND 'amplitude' IS 'm1' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,5' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,4'
4	IF 'frequency' IS 'f4' AND 'amplitude' IS 'm1' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,7' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,5'
5	IF 'frequency' IS 'f5' AND 'amplitude' IS 'm1' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,7' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,6'
6	IF 'frequency' IS 'f1' AND 'amplitude' IS 'm2' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,6' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,4'
7	IF 'frequency' IS 'f2' AND 'amplitude' IS 'm2' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u0,7' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a0,5'
...
14	IF 'frequency' IS 'f4' AND 'amplitude' IS 'm3' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1,3' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,2'
15	IF 'frequency' IS 'f5' AND 'amplitude' IS 'm3' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1,6' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,6'
16	IF 'frequency' IS 'f1' AND 'amplitude' IS 'm4' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1'
17	IF 'frequency' IS 'f2' AND 'amplitude' IS 'm4' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,2'
...
23	IF 'frequency' IS 'f3' AND 'amplitude' IS 'm3' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1,6' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,8'
24	IF 'frequency' IS 'f4' AND 'amplitude' IS 'm4' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1,7' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,9'
25	IF 'frequency' IS 'f5' AND 'amplitude' IS 'm5' THEN 'Kp_forward upper limit' IS 'u1,7' ALSO 'Kp_back upper limit' IS 'a1,9'

3. Results and Discussion

To compare the performance of the developed fuzzy logic-based computation block, experiments were carried out on the hydraulic testing machine setup with different input parameter values, first for the case where no fuzzy logic was applied (standard PID control application) and then for the case with fuzzy logic added. In these trials, system output data were extracted using the data extraction method described in Section 2.2 from the recorded oscillating motion amplitude data obtained from the end point of the piston in the test setup. In order to reduce the number of extracted data and to distinguish the changes on the plotted graphs, it was recorded as the settlement value formed by the maximum amplitude values observed in positive and negative alternances and the moving average of these values every 10-50 periods. Experiments were carried out by changing the input parameters in two different scenarios on the test setup. In the first scenario, only the standard PID control was used, and in the second scenario, the fuzzy logic-based computation block was added to the PID control. To easily compare the situation before and after the fuzzy logic based computation block addition obtained results are shown together on the following result graphs.

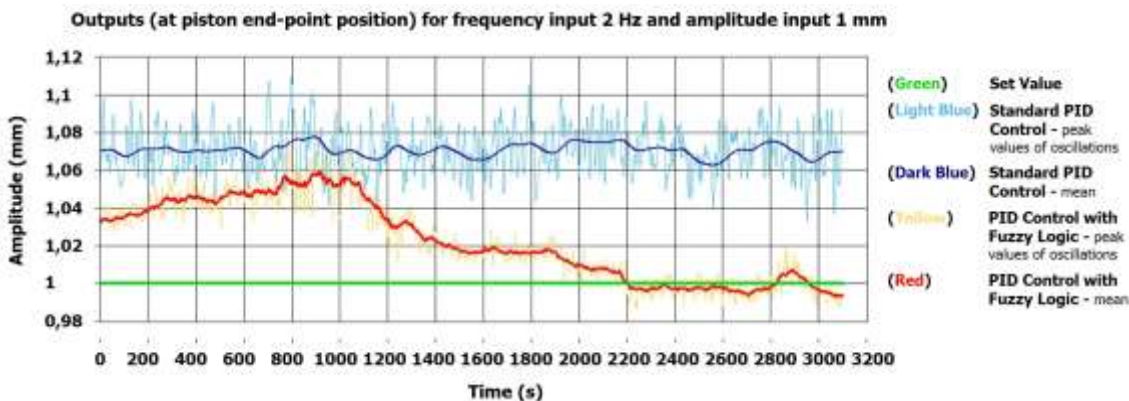


Figure 11. Comparison of output (piston end-point position) data obtained for frequency input 2 Hz, amplitude input ±1 mm

First, the results obtained before and after the fuzzy logic-based computation block addition for the 2 Hz frequency and ± 1 mm amplitude input are shown in Figure 11 together with the set value (an inference is made in 20 periods for data reduction). When the figure is examined; It is seen that before the implementation of the fuzzy logic-based computation part, the system end-point settled to a level higher than 7%, but after the fuzzy logic part was activated, this difference (in the settlement value) improved to remain below the 2% level.

The next result shows the results obtained before and after applying the fuzzy logic-based computation block when the amplitude input is ± 1 mm and the frequency input is increased to 5 Hz. The relevant result graphs are shown in Figure 12 together with the set value (for data reduction, an inference was made in 50 periods). A similar improvement is observed when the results here are compared. In fact, it is seen that a more proportional improvement has been achieved in this new situation.

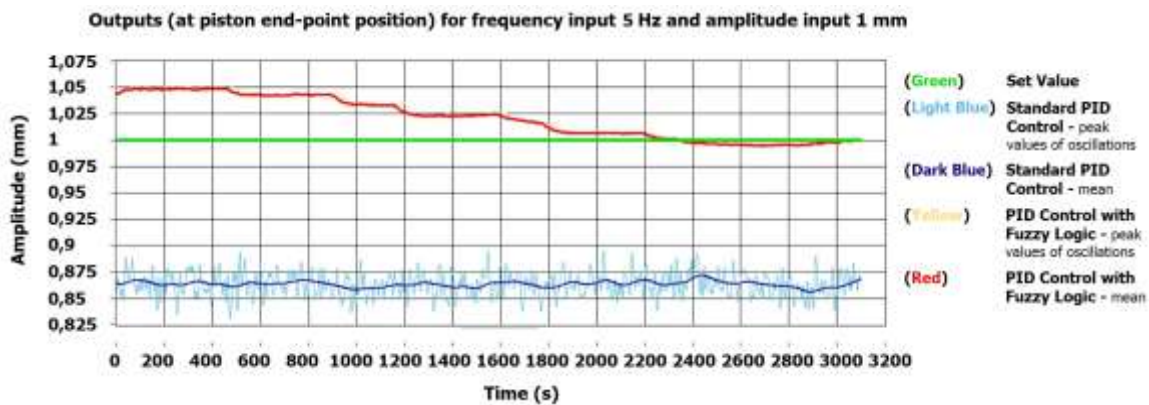


Figure 12. Comparison of output (piston end-point position) data obtained for frequency input 5 Hz, amplitude input ± 1 mm

A third comparison is; It is made for the situation before and after the implementation of the fuzzy logic-based computation block for the input of 4 Hz frequency and ± 3 mm amplitude. The result graphs obtained from here are shown in Figure 13 together with the set value (for data reduction, an inference was made in 40 periods). When the results obtained are examined, it is seen that with the increase of the amplitude parameter, an oscillation of about 15% differs from the desired value in the case before the fuzzy logic addition, and this value shift increases with time. The result obtained after adding fuzzy logic to the control function in the system is quite satisfactory.

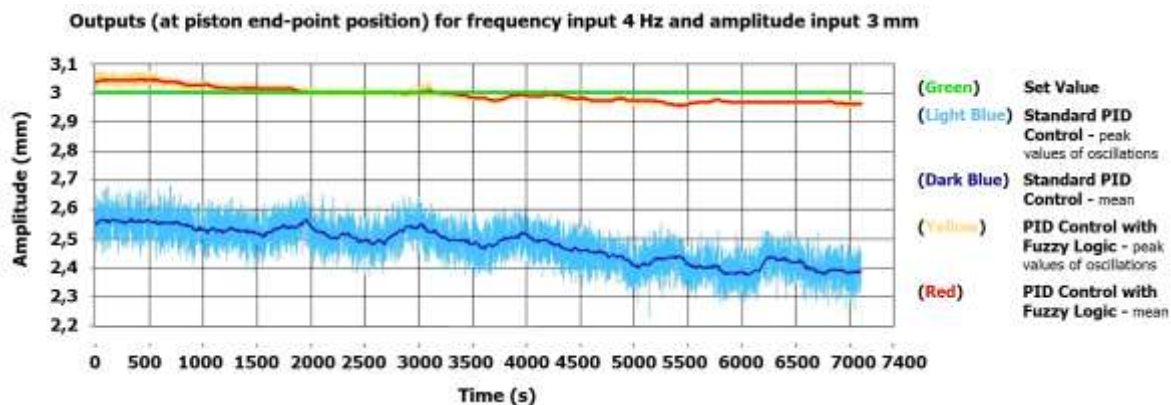


Figure 13. Comparison of output (piston end-point position) data obtained for frequency input 4 Hz, amplitude input ± 3 mm

The output amplitude results and the recovery rates obtained before and after fuzzy logic application for the input sets discussed above and some other input parameter values are summarized in Table 4.

Table 4

Rates of improvement in hydraulic test system performance by applying the fuzzy logic-based approach

Set Values		Average Amplitude Values (mm)		Improvement Relative (%)
Frequency (Hz)	Amplitude (mm)	Before fuzzy logic implementation	After fuzzy logic implementation	
1	1	1.15	1.02	11.3
2	1	1.10	1.06	3.64
5	1	0.80	0.99	23.75
4	3	2.55	3.05	19.61
4	4	3.30	4.03	22.12

As can be seen, closer results were obtained in both experimental groups at a low frequency input such as 1 Hz, or a relatively low amplitude input values such as 1 mm. It is noteworthy that when the frequency or amplitude input parameter increases, the difference between them increases and better results are obtained when the fuzzy logic-based computation block is added.

The results of a longer trial scenario where different input parameters are applied sequentially (continuously) are shown in Figure 14. In this experiment, as in the previous ones, the following results were obtained for the state before fuzzy logic addition (standard PID control application) and after fuzzy logic addition in the system, against 4 Hz frequency and 1 mm, 3 mm, and 4 mm amplitude input values.

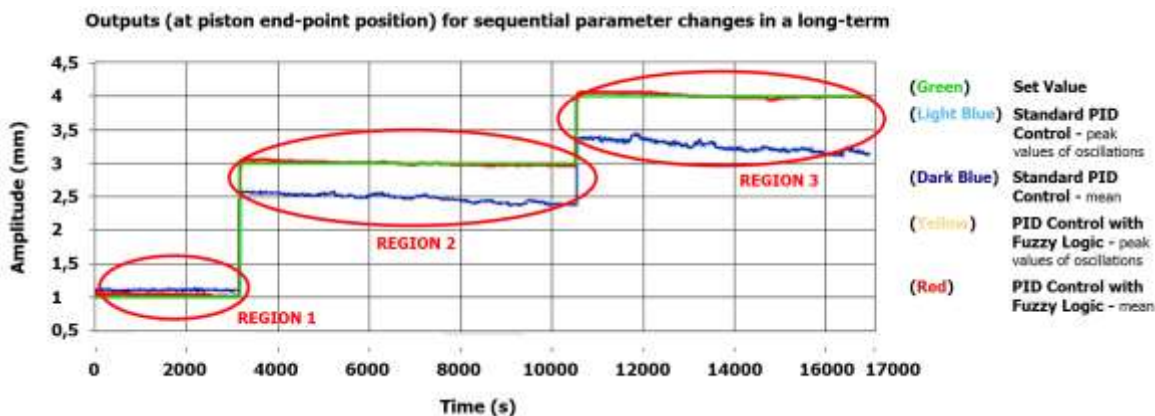


Figure 14. Comparison of output data obtained against sequential parameter changes in a long-term (~300 min) test (frequency input 4 Hz, amplitude input ±1, ±3, and ±4 mm)

If we evaluate these last results; Similar to previous experiments, it is seen that the results are closer to each other for the low amplitude input value (REGION 1). With the increase in the amplitude value, it is seen that there are significant differences between the results obtained before (with standard PID) and after the fuzzy logic based computation block addition (REGIONS 2 and 3), and this situation becomes more evident as the test period gets longer. This proves that a controller parameter readjustment is absolutely necessary as the operating time increases when only the standard PID control structure is used in the system.

When a comparison is made considering all these results; In similar studies, it is seen that complex methods such as artificial neural networks, genetic algorithm and particle swarm optimization algorithm etc. are used in addition to PID control to provide piston end-point position control for hydraulic systems. In our study, the desired performance was achieved by using the fuzzy logic method, which is much simpler to implement, while the operational complexity was kept low. On the other hand, when a comparison is made with other studies using fuzzy logic, the fuzzy logic-based calculation method developed in our study is integrated into the industrial controller used in current applications. Thus, instead of creating a new controller structure from the beginning, it was added to the existing control system and ease of implementation was ensured.

4. Conclusion

In our study, a hydraulic testing machine setup, on which an industrial controller is located, was initially created. When only standard PID control is applied to this structure, the end-point oscillation performance (oscillation amplitude) of the system does not occur in the desired value range. The reason for this problem is that the same controller parameters (determined and applied in the setup of the test system) are used for all different frequency and amplitude set values. It has been determined that the proportional gain coefficient K_p , one of the applied control coefficients, should be adjusted to overcome this negative situation observed at the system output. A fuzzy logic-based computation block has been added to the system so that this parameter determination process can be done automatically. By making such an addition to the existing control system, a structure that adjusts itself against parameter changes has been created. The experiments with different frequency and amplitude values were carried out on the new system obtained after the addition. Looking at the results (as summarized in Table 4); It is seen that determining the upper limits of the K_p coefficients with a fuzzy logic-based inference gives positive results on the system performance. For the deviation of the amplitude set value, the results obtained for the different operating scenarios were mostly below ± 0.1 mm and an average improvement of over 10% was achieved compared to the previous situation.

In the next stage of the study, it is considered to expand the rule bases by using different environment and system parameters such as oil viscosity and load profile. It is expected that this will enable the hydraulic test system to produce even more consistent and stable results.

Author Contributions

Serkan Anlak: Designing and fabricating the experimental test rig. Experimental studies, measurements and theoretical calculations.

Ekrem Düven: All design activities, experimental studies, measurements and theoretical calculations, writing and editing.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Ak, A., Yılmaz, E. & Katrancioğlu, S. (2023). Integral Fuzzy Sliding Mode Controller for Hydraulic System Using Neural Network Modelling. *Gazi University Journal of Science*, 36(3). DOI: <https://doi.org/10.35378/gujs.979370>
- Aydoğdu, Ö. & Çatkafa, A. (2019). Bir hidrolik derin çekme pres makinesinin PLC tabanlı bulanık mantık kontrolü ve endüstri 4.0 uygulaması. *Konya Journal of Engineering Sciences*, 7(3), 573-584. DOI: <https://doi.org/10.36306/konjes.613867>
- Çınar, E. (2013). *Position control of hydraulic cylinder with fuzzy logic method (In Turkish)*, (Master's thesis), Graduate School of Natural and Appl. Sciences, Gazi University, Ankara, Turkey.
- Çınar, E., Ulaş, H. B. & Bilgin, M. (2014). Hidrolik silindirin bulanık mantık yöntemi ile konum kontrolü. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 30(3), 214-229. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/en/pub/erciyesfen/issue/25557/269587>
- Demirel, K. (2016). *Hydraulic and pneumatic (In Turkish)*, Birsen Yayınevi, İstanbul, Turkey.
- Jian, M. Z., Sheng, D. Z. & Shu, G. W. (2009). Application of self-tuning fuzzy PID controller for a SRM direct drive volume control hydraulic press. *Control Engineering Practice*, 17(12), 1398–1404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2009.07.001>
- Jones, E., Dopson, A. & Roskilly, A. P. (2000). Design of a reduced-rule self-organizing fuzzy logic controller for water hydraulic applications. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 214(5), 371-381. DOI: <https://doi.org/10.1243/0959651001540726>

- Kovari, A. (2009). Mathematical model and simulation of electrohydraulic servo systems. *Dunaujváros University Multi-Interdisciplinary Conference Series, Hungary*, [2009, Nov.9-13]. DOI: <https://doi.org/10.13140/2.1.4875.8564>
- Özdemir, C., Öztürk, S., Şengül, Ö. & Kuncan, F. (2022). Position control of the suspended pendulum system with particle swarm optimization algorithm. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 9(2), 669-679. DOI: <https://doi.org/10.31202/ecjse.993313>
- Üçüncü, K. (2020). *Hidrolik ve pnömatik sistemler ders notları*, Faculty of Engineering, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey. Retrieved from: <https://avesis.ktu.edu.tr/resume/downloadfile/kucuncu?key=ac5bff0e-1ff3-4f4b-a805-420301ff2dbc>
- Wang, C., Quan, L., Jiao, Z. & Zhang, S. (2017). Nonlinear adaptive control of hydraulic system with observing and compensating mismatching uncertainties. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 26(3): 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1109/TCST.2017.2699166>
- Yılmaz, E. (2012). *Modelling a hydraulic system using artificial neural networks and controlling with PID algorithm coefficients optimized by genetic and particle swarm algorithms (In Turkish)*, (Master's Thesis), Marmara University Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey.
- Yılmaz, S., Çakır, B., Gedik, A. & Dinçer, H. (1999). Speed control of a conveyor system by means of fuzzy control aided PLC. *ISIE '99 - Proceedings of the IEEE Int. Symposium on Industrial Electronics*, Bled, Slovenia, vol. 3, 1328-1332. DOI: <https://doi.org/10.1109/ISIE.1999.796896>
- Young, H. L. & Kopp, R. (2011). Application of fuzzy control for a hydraulic forging machine. *Fuzzy Sets and Systems*, 118(1), 99-108. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(98\)00464-3](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(98)00464-3)



Küçükçekmece Lagünü'nün Çevre Manyetizması: Son 3900 yıl boyunca paleo-ortam değişimleri

Özlem Makaroğlu^{1*}

^{1,*}Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 02.02.2023

Kabul: 31.05.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada, günümüzden önce (GÖ) 3900 yıl boyunca, Marmara Denizi'nin kuzeyinde yer alan, Küçükçekmece Lagünü'nde depolanan sedimanlarda manyetik mineraloji, mineral yoğunluğu ve tane boyu değişimleri belirlenerek lagünün paleo-ortam koşulları incelenmiştir. Bu amaçla, Küçükçekmece Lagünü'nün 20 ve 17 m. derinliğinden alınan üç adet karotta (KCL12P1, KCL12P2, KCL12P3) manyetik duyarlılık (κ_{IF}), kalıntı mıknatıslanma (anhysteretik ve eş -ısı) şiddetleri ve termomanyetik ölçümleri içeren yüksek çözünürlükte manyetik mineral analizleri yapılmıştır. Manyetik mineral analizleri ve litolojik gözlemlere göre, lagün sedimanlarında üç farklı birim (birim A, B ve C) tanımlanmıştır. Birim A; düşük manyetik duyarlılığa sahip, düşük yoğunlukta ince tane boyulu ferrimanyetik (manyetit) minerallerle birlikte çoğunlukla detritik kökenli paramanyetik minerallerce (siderit) baskın bir birimdir. Birim B; yüksek manyetik duyarlılık, yüksek kalıntı mıknatıslanma değerleri ve termomanyetik analizlerle kolayca ayırt edilen, demir sülfür (greigit) içeriği yüksek olan bir birimdir. Birim C ise kaba taneli ve yüksek koersiviteye sahip ferrimanyetik minerallerce baskın bir birim olarak tanımlanmıştır. Küçükçekmece Lagünü'nün çevre manyetizmasına göre, birim A GÖ 3750-3700, 3600-3350, 3240-1800, 1240-günümüz arasında görece yağmurlu; birim B ve C ise GÖ 3883-3750, 3700-3600, 3350-3240, 1800-1240 yılları arasında kurak iklim koşullarının hâkim olduğu dönemlerde oluşmuştur. Lagünde her kurak dönemin sonuna doğru GÖ 3780-3750, 3620-3600, 3300-3240 ve 1300-1240 yılları arasında, greigit mineralinin yoğunlaştığı birim B oluşmuştur. Bu sonuç, nehir girdisinin azalmasıyla beraber, lagünde Marmara Deniz sularının yoğunlaştığı koşulları desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler – Çevre manyetizması, holosen, kaya manyetizması, Küçükçekmece Lagünü, paleoiklim.

Environmental magnetism of Küçükçekmece Lagoon: Paleoenvironmental changes for the last 3900 years

^{1,*}Department of Geophysical Engineering, Faculty of Engineering, İstanbul University-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye

Article History

Received: 02.02.2023

Accepted: 31.05.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In this study, magnetic mineralogy, mineral concentration, and grain size of sediments deposited in Küçükçekmece Lagoon, located in the northern shoreline of the Marmara Sea were determined and the paleoenvironmental evolution of the lagoon for the last 3900 years were investigated based on environmental magnetism. For this purpose, high-resolution mineral magnetic analyses including measurements of magnetic susceptibility (κ_{IF}), remanent magnetizations (anhysteretic and isothermal), and thermomagnetic analysis were carried out in three cores (KCL12P1, KCL12P2, KCL12P3) taken from 20 and 17 m depths of Küçükçekmece Lagoon. According to mineral magnetic analysis and lithological description, three units (units A, B, and C) which were deposited in lagoon sediments were determined. Unit A is characterized by low magnetic susceptibility and mostly consists of detritic paramagnetic minerals (siderite) and low concentration of fine-grained ferrimagnetic minerals (magnetite). Unit B is dominated by greigit and characterized by distinctively high magnetic susceptibility and remanent magnetization. Unit C is determined as coarse-grained and high-coercive ferrimagnetic minerals. According to the environmental magnetism of Küçükçekmece Lagoon; unit A deposited under humid climatic condition between the years 3750-3700 BP, 3600-3350 BP, 3240-1800 BP, 1240 BP present. Units B and C deposited dry climatic conditions during the years 3883-3750 BP, 3700-3600 BP, 3350-3240 BP, 1800-1240 BP. High greigit concentration in unit B is related to the Marmara seawater intrusion onto fresh-water sediments end of every dry climatic condition between the years of 3780-3750 BP, 3620-3600 BP, 3300-3240 BP, and 1300-1240 BP.

Keywords – Environmental magnetism, holocene, rock magnetism, Küçükçekmece Lagoon, paleoclimate

¹ ozlemm@iuc.edu.tr

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Çevre manyetizması, doğal materyallerin manyetik özelliklerinin ve kökeninin belirlenmesiyle bu materyallerin oluştukları geçmiş ve günümüz ortam koşullarının anlaşılmasını içeren detaylı manyetik mineral analizlerinin bir bütünüdür (Thompson ve Oldfield, 1986; Verosub ve Robert, 1995; Dekkers, 1997; Walden, Oldfield ve Smith, 1999; Maher ve Thompson, 1999; Evens ve Heller, 2003). Çevre manyetizması kapsamında elde edilen manyetik mineral parametreleri, jeofizikten, arkeolojiye çok disiplinli çalışmalarda sıklıkla kullanılmakta ve son yıllarda doyurucu sonuçlar vermektedir. Göllerde yapılan çevre manyetizması çalışmaları karot korelasyonu (Thompson, Batterbee, O'sullivan ve Oldfield, 1975), sedimanların manyetik özellikleri ile kimyasal ve biyolojik karakterlerinin karşılaştırması (Higgitt, Oldfield, Appleby, 1991; Rosenbaum vd., 1996; Williams vd., 1997; Geiss ve Banerjee, 1997; Ortega, Thompson, Urrutia, 2000; Nowaczyk, Melles ve Minyuk, 2007), göl sedimanlarında bulunan manyetik bakterilerin kökeninin belirlenmesi (Blakemore, 1975; Snowball, Sandgren, Peterson, 1999; Haltia-Hovi, Nowaczyk, Saarinen, 2010), iklim değişimlerinin belirlenmesi (Reynold ve King, 1995; Verosub ve Roberts, 1995; Thompson vd., 1980; Peck ve King, 1996; Rosenbaum vd., 1996) gibi farklı konuların anlaşılmasında literatüre önemli katkılar koymuştur.

Göl sedimanları geçmiş ortam değişimlerinin belirlenmesinde doğal arşivleridir ve konu ile ilgili araştırmalarda her geçen gün sıklıkla kullanılmaktadır. Göl sedimanlarında biriken manyetik mineraller atmosferden, havza alandan veya ana kaya gibi farklı kaynaklardan taşınarak veya yerinde kimyasal süreçler altında değişerek göl tabanında çöker. Ortam koşullarındaki değişimler (erozyon, volkanik aktivite, iklim değişimleri, vd.) göllerde biriken manyetik minerallerin yoğunluk, tane boyu ve mineral yapılarında değişimlere neden olur (Thompson ve Oldfield, 1986). Gölsel sedimanların manyetik özellikleri, öncelikle, göl havzasından taşınan kırıntılı malzemelerin kontrolündedir. Buzul dönemlerde veya kurak iklim koşullarında biriken manyetik mineraller oksik ortamlarda daha iyi korundukları için bu dönemlerde güçlü sinyaller verir ve yorumu kolaylaştırarak oluşum ortamları açısından yeterli bilgi sağlayabilirler (Thompson vd., 1980). Ancak, sıcak ve nemli iklim koşulları altında depolanan sedimanlardaki manyetik minerallerin kökeninin yorumu, yüksek organik madde birikimi, diyajenez gibi kimyasal süreçlerden dolayı zorlaşır. Nemli dönemlerde depolanan sedimanlar kurak dönemlerde depolanan sedimanlardan daha düşük manyetik mineral yoğunluğuna (düşük manyetizasyon) sahiptir (Peck ve King, 1996; Nolan vd., 1999; Inoue, Hayashida, Kato, Fukusawa ve Yasuda, 2004; Makaroğlu, Nowaczyk, Eriş ve Çağatay, 2020). Buna rağmen, özellikle Holosen dönemi gibi görece nemli iklim koşulları altında biriken manyetik minerallerdeki düşük manyetizasyon yine de yüksek çözünürlükte paleo-ortam kayıtlarını taşımaktadır. Bu nedenle, manyetik minerallerin kökenini ve oluşum ortamlarının yorumunu içeren çevre manyetizması, son yıllarda, çok disiplinli paleoiklim araştırmalarına da önemli katkı koymaktadır.

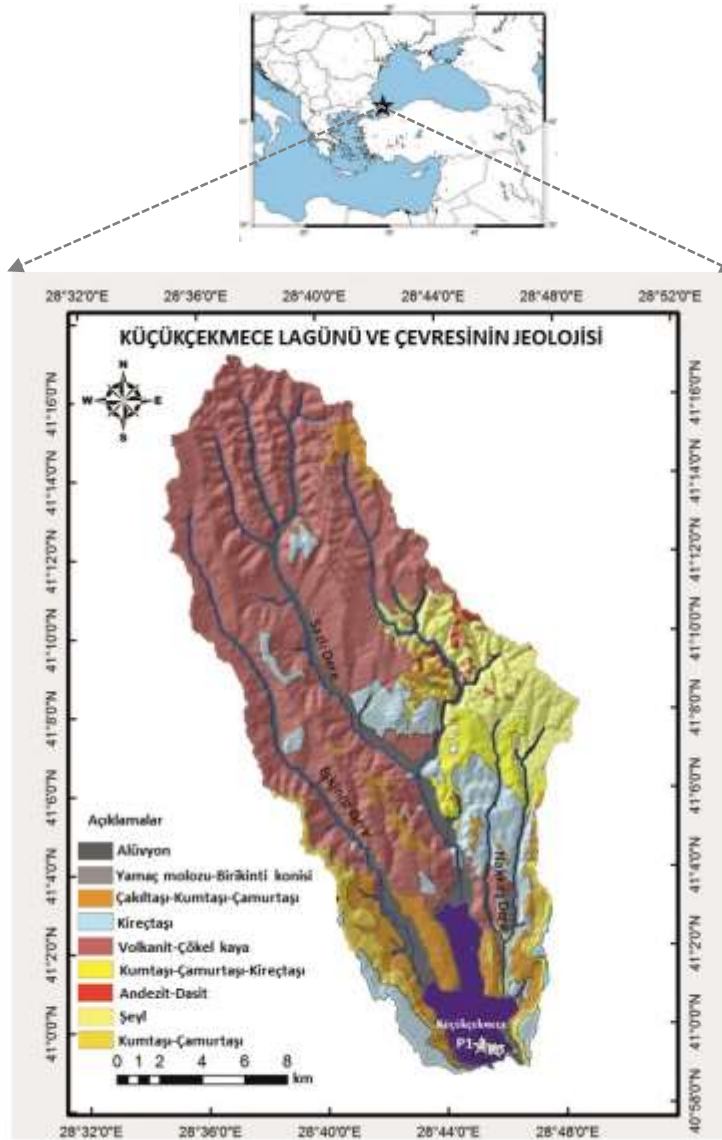
Holosen dönemi kayıtlarını içeren çok sayıda göl içermesi açısından Türkiye son yıllarda bu dönemdeki geçmiş ortam ve iklim değişimlerini ortaya çıkarmak için önemli bir araştırma alanı olmuştur. Batı Anadolu'da bulunan Küçükçekmece Lagünü hem konumu hem de bulunduğu havzanın önemi açısından, jeofizikten arkeolojiye geniş bir yelpazede farklı bilim disiplinleri tarafından ilgi çeken bir araştırma alanıdır. Gölde manyetizma ile ilgili yapılan ilk çalışma Makaroğlu (2021) tarafından gerçekleştirilmiş ve çalışma sonucunda, lagünde sedimantasyon hızı 0.18 cm/yıl bulunarak, günümüzden önce (GÖ) 3900 yıl boyunca paleomanyetik kayıtlar elde edilmiştir. Akçer Ön (2011), Küçükçekmece Lagünü'nde yaptığı detaylı paleoiklim çalışmasında, Küçükçekmece Lagünü'nden elde ettiği iklim kayıtlarının Avrupa'dan elde edilen Orta Çağ ve Küçük Buzul Çağı dönemlerindeki kayıtlar ile benzerlikler gösterdiğini bularak, kurak dönemleri; GÖ 1300-1200 yılları arasında, yağışlı dönemleri ise GÖ 1200-600 yılları arasında tanımlamıştır. Bu sonuçlar lagün sedimanlarının iklim değişimlerine duyarlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, lagünde ve çevresinde jeoloji (Arıç, 1955; Sayar, 1954; Pehlivan ve Yılmaz, 2004) ve kirlilik (Altun, Saçan ve Erdem 2009; Gönenç, Baykal, İnce, Aşıkoğlu, 1997, Kükrer, Çakır, Kaya ve Erginal, 2019) üzerine yapılan çalışmalarla son yıllarda önemli bulgular elde edilmiştir. Lagünden alınan sediman karotlarında, Kuzey Anadolu Fayı'nın batı kolunda meydana gelen büyük depremlerin izleri de bulunmuştur (Altınok, Alpar, Özer ve Aykurt, 2011). Lagün etrafında, Paleolitik dönemden Neolitik döneme kadar birçok arkeolojik yerleşim yeri olduğu bilinmektedir (Arsebük, 1998; Farrand ve McMahon, 1997; Aydingün, Güldoğan, Heyd, Önez ve Planken, 2011). Bu nedenle, lagünde elde edilecek olan paleo-ortam kayıtları sadece geçmiş ortam süreçlerinin açıklanması açısından değil aynı zamanda arkeolojik zamanlar boyunca insan etkinliğinin anlaşılması açısından da oldukça kritiktir.

Bu çalışmada, Küçükçekmece Lagün sedimanlarında son 3900 yıl boyunca biriken manyetik minerallerin türü, kökeni ve oluşum ortamlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşmak için çevre manyetizması disiplini kapsamında; karotların manyetik duyarlılık (K_{LF}), kalıntı mıknatıslanma ölçümleri ve kaya manyetizması deneyleri (termomanyetik analiz) yorumlanarak manyetik minerallerin yoğunluğu, mineralojisi, tane boyu ve domen yapıları belirlenmiştir. Elde edilen tüm veriler ile göl sedimanlarındaki manyetik mineraller detaylıca tanımlanmış ve Makaroğlu (2021) tarafından oluşturulan yaş modeli ile birlikte oluşum ortamları yorumlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Çalışma Alanı

Küçükçekmece Lagünü, Marmara Denizi'nin kuzey kıyısında yaklaşık 15 km²'lik bir bölge içerisinde yer alır (Şekil 1). Yaklaşık 13 bin yıl önce, buzulları erimesi ile birlikte yükselen deniz seviyesi nedeniyle, bölge önce bir koy haline almış ve daha sonra da kum setiyle kapanarak bugünkü lagün haline almıştır. 1.5 m su derinliğine sahip bir kanal ile Marmara Denizi'ne bağlantısı olduğundan dolayı suyu yarı tuzludur (Akçer Ön, Çağatay ve Sakıncı, 2011).



Şekil 1: Küçükçekmece Lagünü'nün konumu ve havza alanının jeolojisi (Akçer Ön, 2011'den değiştirilmiştir). Yıldız karot yerlerini göstermektedir. P1-2 (KCL12P1-KCL12P2), P3 (KCL12P3).

Lagün Sazlı (~10 km), Nakkaş (~36 km) ve Eşkinöz Dereleri (~65 km) ile beslenir. (Meriç, Sakıncı, Özdoğan ve Açkurt, 1988). Lagünün doğusunda yer alan Nakkaşdere ve ona bağlanan Hasanoğlu ile Menekşe

derelerinin çevresinde büyük çoğunlukta Eosen yaşlı kireçtaşları ile Geç Miyosen yaşlı kum ve kireçtaşı gözlenmektedir. Güney doğusunda Marmara Denizi ile birleştiği yerde Geç Miyosen yaşlı kil, marn ve kireçtaşları bulunmaktadır (Sayar, 1954). Lagünün batısında yine Geç Miyosen yaşlı Çukurçeşme üyesi çakıl, kum, silt ve daha genç Güngören üyesi çamurtaşı, kıltaşı bulunmaktadır. Kuzey batısında Eosen yaşlı killi kireçtaşı ile Yarımburgaz kireçtaşı gözlenir (Meriç vd., 1988) (Şekil 1). Buna göre lagünün genel çökel içeriği çamur, kil, silt, kum ve çakıltaşıdır (Akçer Ön vd., 2011). Küçükçekmece Lagünü'nü besleyen derelerden Sazlıdere ve Eşkinöz (Şekil 1) derelerinin lagüne yaklaştığı yerler arkeolojik dönemler boyunca yaşam alanı olarak kullanılmıştır (Aydingün ve Öniç, 2008; Aydingün vd., 2011). Küçükçekmece Lagünü ve çevresi sadece tarihi ve arkeolojik geçmişi ile değil aynı zamanda bulunduğu coğrafik konumu açısından da doğa ve yerbilimleri disiplininde önemli bir çalışma alanıdır. Karadeniz ve Marmara Denizi gibi iki önemli su kütlesi arasında yer alan bu bölgede doğal alanların korunması ve dikkat edilmesi de oldukça kritiktir.

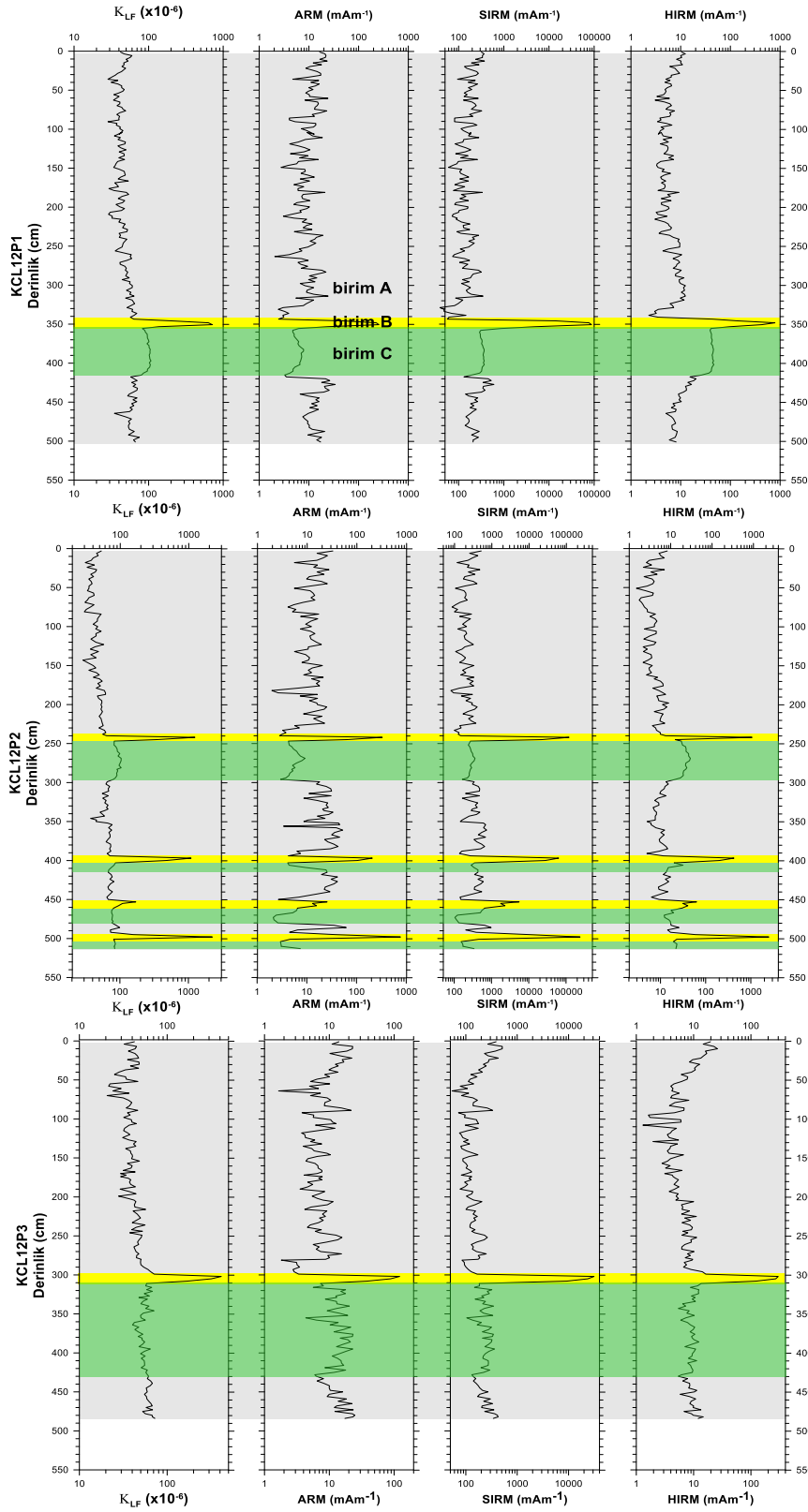
2.2. Örneklem ve manyetik analizler

Karot yerlerinin seçiminde, nehir girdilerinden ve lagün deniz bağlantısından uzak, lagünün en derin yerinden karot alımı amaçlanmıştır. Bu amaçla, 2012 yazında sismik çalışma yapılmış ve ön sonuçlarına göre, 20 ve 17 m arasında değişen su derinliğinden, üç adet piston karotu alınmıştır. Uzunlukları, sırasıyla, 500, 513, 484 cm olan KCL12P1, KCL12P2 ve KCL12P3 karotları arazide 1 m uzunluğunda bölünerek İTÜ-EMCOL laboratuvarında 4 °C'de örneklemeye kadar saklanmıştır. Yarılanan karotlar boyunca, 6 cm³'lük plastik kutular kullanılarak, 2 cm aralıklarla toplam 600 adet yönlü örnekler alınmış ve örnekler bekletilmeden, tüm çevre manyetizması analizleri, Alman Yerbilimleri Merkezi (GeoForschungsZentrum, Potsdam-GFZ), Paleomanyetizma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin manyetik duyarlılık (κ_{LF}) ölçümleri AGICO Kappabridge KLY-3s, kalıntı mıknatıslanma ölçümleri 2G enterprises cryogenic (2G-755-SRM) ve Molyneux Minispin Fluxgate manyetometreleri kullanılarak ölçülmüştür. Anhisteretik kalıntı mıknatıslanma (ARM) 2G Enterprises 600 tek eksen demanyetizasyon aparatı içeren ARM bobini ile maksimum 1 T alanda, eş-ısı kalıntı mıknatıslanma (IRM) 2G Enterprises 660 mıknatıslayıcı kullanılarak 1 T ve -0.3 T alanlarda uygulanmıştır. ARM ölçümlerinden MDF(ARM), κ_{ARM} , κ_{ARM}/κ_{LF} parametre ve oranları; IRM ölçümlerinden SIRM, SIRM/ κ_{LF} , HIRM ve S-oranı parametreleri elde edilmiştir. Manyetik mineralojiyi belirlemek için karot boyunca seçilmiş örnekler için termomanyetik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Göl örneklem aşaması, alt örneklem teknikleri ve parametrelerin yorumu Makaroğlu (2021)'nin yayınında detaylı olarak verilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Küçükçekmece Lagün sedimanlarının manyetik mineral yoğunluğunu belirleyebilmek için, manyetik duyarlılık (κ_{LF}), ARM, SIRM ve HIRM şiddetleri ölçülmüştür (Şekil 2). Manyetik mineral yoğunluğunun belirlenmesindeki öncelikli amaç, lagünün farklı bölgelerinden alınan tüm karotlar arasında bir karşılaştırma yapmak ve karotlar arasındaki benzer seviyeleri belirlemektir. KCL12P1 karotunda en yüksek manyetik duyarlılık 348 cm derinliğinde 850×10^{-6} olarak ölçülmüştür (Şekil 2). KCL12P2 karotunda ise 240, 397, 450 ve 500 cm seviyelerinde 2230×10^{-6} 'ya kadar ulaşan yüksek değerler ölçülmüştür. Bu seviyelerde ARM sırasıyla 200, 150, 22, 700 mAm^{-1} ; SIRM sırasıyla, 10×10^4 , 50×10^3 , 4×10^3 ve 20×10^4 mAm^{-1} ve HIRM sırasıyla, 1000, 450, 50 ve 3000 mAm^{-1} değerlerinde ölçülmüştür (Şekil 2). Karot boyunca ortalama ARM değeri 10 mAm^{-1} , SIRM değeri 210 mAm^{-1} ve HIRM değeri 15 mAm^{-1} 'dir (Şekil 2). KCL12P3 karotu KCL12P1 karotu ile benzer değişimlere sahiptir. Bu karotta da sadece bir seviyede (290 cm) yüksek manyetik mineral yoğunluğu (yüksek κ_{LF} , ARM, SIRM ve HIRM şiddetleri) ölçülmüştür. Karotlardaki en yüksek manyetik mineral yoğunluğunu içeren seviyeler Şekil 2, 3 ve 5'te sarı barla gösterilmiştir. Manyetik duyarlılık (κ_{LF}) manyetik mineral yoğunluğuna bağlı bir parametredir. Dia, para ve ferrimanyetik mineralojinin ayırt edilmesinde sıklıkla kullanılır (Dekkers, 1997; Walden vd., 1999). Manyetik duyarlılık manyetik minerallerin toplam hacim içindeki miktarlarının saptanmasına, manyetik mineral formasyonunun, türünün, taşınma işlemlerinin belirlenmesine, göl ve denizlerden alınan karotlar arasında karşılaştırma yapmaya yarayan oldukça kullanışlı parametrelerdir. Farklı karotlardan elde edilen manyetik duyarlılık değerlerinin karşılaştırılması ile karotlar arasındaki benzer seviyeler bulunur (Dearing, 1999; Thompson and Oldfield, 1986; Makaroğlu, 2021; Makaroğlu, Çağatay, Orbay, Pesonen, 2016; Makaroğlu vd., 2018; Makaroğlu vd., 2020; Makaroğlu vd., 2022). Makaroğlu (2021), manyetik duyarlılık ve S-oranı değişimlerini kullanarak yaptığı karşılaştırmada, KCL12P1, KCL12P2, KCL12P3 karotlarındaki sırasıyla 350, 245 ve 300 cm derinliklerinin benzer seviyeler olduğunu göstermiştir. Bunun dışında karotlarda karşılaştırılabilir diğer

seviyeleri de göstermiştir. Bu sonuç, lagünün sadece yerel etkilere değil aynı zamanda iklim kontrolü altında meydana gelen bölgesel etkilere de duyarlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. KCL12P1-P2-P3 karotlarının derinlik boyunca K_{LF} (Makaroglu, 2021), ARM, SIRM ve HIRM değerlerini içeren manyetik mineral yoğunluğu.

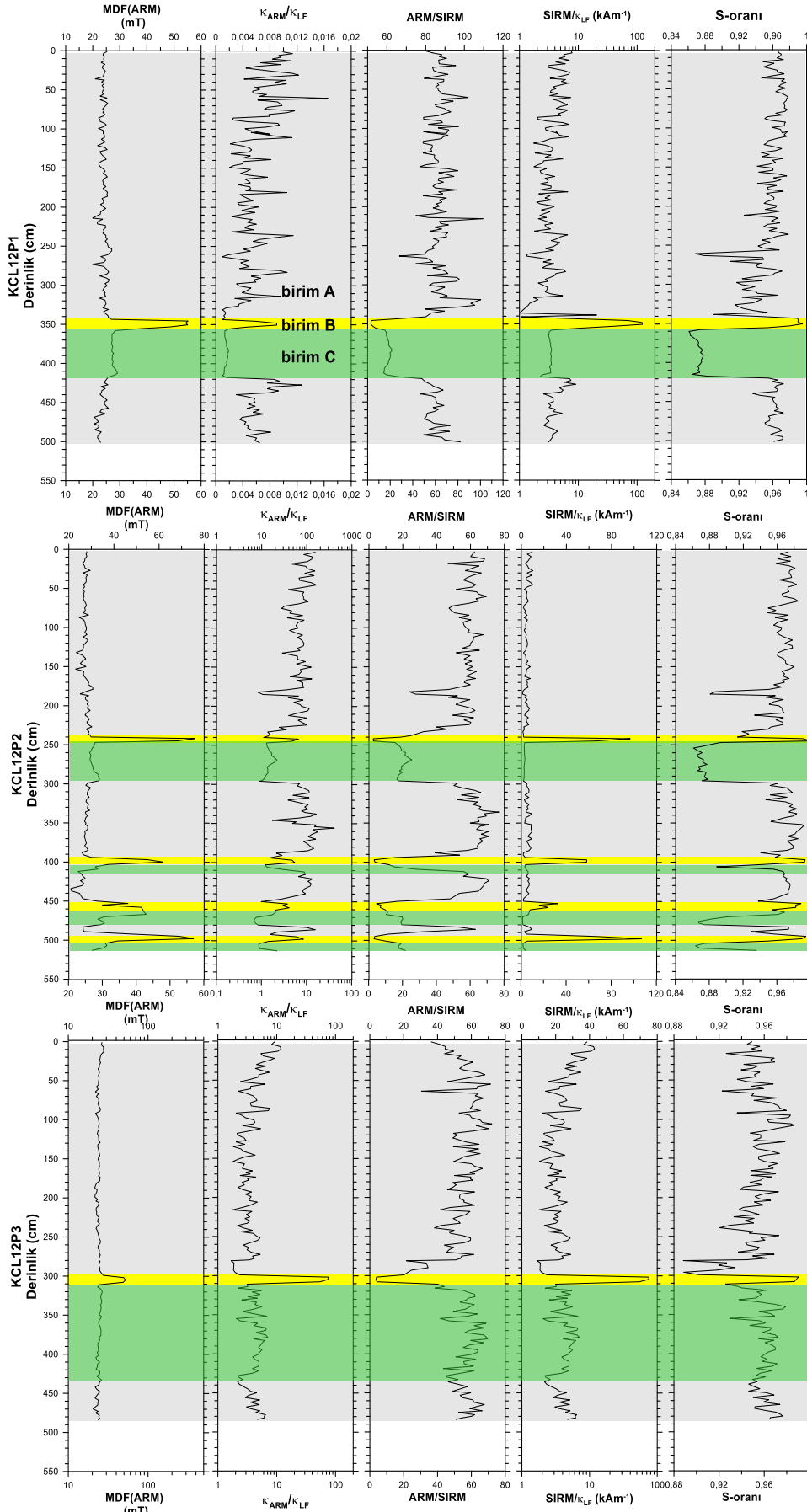
3.1. Manyetik mineral tane boyu

Manyetik mineral analizlerinde K_{ARM} , $K_{ARM/K_{LF}}$, ARM/SIRM ve MDF(ARM) örnek içerisindeki manyetik minerallerin tane boyu değişimlerini gösteren parametrelerdir (King, Banerjee, Marvin ve Özdemir, 1982; Dunlop ve Xu, 1993; Dunlop, 1995). Ayrıca bu parametreler geçmiş iklim değişimlerinin yorumlanmasında önemli birer belirteçlerdir (Snowball, 1993; Rosenbaum vd., 1996; Williams vd., 1997). KCL12P1 karotunun MDF(ARM), $K_{ARM/K_{LF}}$ ve ARM/SIRM değerlerinin derinlikle değişimi Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu karotta 345-355 cm ve 355-417 cm derinliklerinde manyetik minerallerin tane boyutunda belirgin bir değişimin meydana geldiği görülmektedir. MDF(ARM) değeri en yüksek 350 cm derinliğinde 55 mT olarak ölçülmüştür. 350-417 cm derinliğinde ortalama 27 mT değerindedir. Bu iki seviye dışında ise karotun ortalama MDF(ARM) değeri 24 mT'dir. $K_{ARM/K_{LF}}$ ve ARM/SIRM oranlarında da MDF(ARM) değerlerinde de gözlemlendiği gibi değişimler göze çarpmaktadır. 355-417 cm derinliklerinde en düşük ve duyarlı veriler ölçülmüştür. KCL12P2 karotunda ilk 350 cm derinliği KCL12P1 karotunda ölçülen parametrelerle benzerlik göstermektedir. KCL12P2 karotunda dört farklı seviyede belirgin değişimler göze çarpmaktadır. Bu karotta dört seviyede ortalama 59-47 mT arasında değişen yüksek MDF(ARM) değeri ölçülmüştür. Bu seviyeler 242-245 cm, 397-400 cm, 453-455 cm ve 495-498 cm derinliklerindeki seviyelerdir (Şekil 3). Bu seviyelerin dışında ortalama MDF(ARM) değeri 25 mT'dir. En düşük $K_{ARM/K_{LF}}$ değeri ortalama 1.3 olmak üzere 247-296 cm, 403-406 cm, 470-480 cm ve 504-510 cm derinliklerinde ölçülmüştür. KCL12P2 karotundaki ortalama $K_{ARM/K_{LF}}$ değeri ise 6.6'dır. MDF(ARM)'nin yüksek olduğu derinliklerde ARM/SIRM oranı karot boyunca en düşük değerlere sahiptir. Bu derinliklerde ARM/SIRM oranı ortalama 4'tür. Bu derinliklerin dışında ise ortalama ARM/SIRM değeri 54'tür (Şekil 3). KCL12P3 karotunun tane boyu değişimleri manyetik mineral yoğunluğunda da olduğu gibi KCL12P1 nolu karot ile benzerlik göstermektedir. Bu karotta da sadece bir seviyede (305 cm) manyetik parametrelerde ani değişimler ölçülmüştür.

Bir örnek içerisinde tek-domenli (SD) ve yalancı tek domenli (PSD) ferrimanyetik tanelerin yoğunluğunu ve dağılımını belirlemek için ARM ölçümleri sıklıkla kullanılır (Hunter, Moskowitz ve Banerjee, 1995; Verosub ve Roberts, 1995). K_{ARM} , kararlı tek domenli ve ince tane boyulu ferrimanyetik mineral yoğunluğunu belirlemek için oldukça kullanışlıdır (Walden vd., 1999). Bu nedenlerle, MDF (ARM) ve $K_{ARM/K_{LF}}$ oranı yükseldikçe ince taneli manyetik mineraller yoğunlaşmaktadır. Makaroğlu (2021) Küçükçekmece lagün sedimanlarından seçilmiş örnekler için yapmış olduğu manyetik histerezis ölçümlerinde yüksek manyetik momente sahip örneklerin tek domenli, diğerlerinin ise yalancı tek domenli özellikte olduğunu bulmuştur. Histerezis diyagramlarından elde edilen domen yapıları bu çalışmada elde edilen tek domenli yapıyı gösteren yüksek ARM değerleri de uyumludur. Şekil 3'te görülen ve tüm karotlarda elde edilen yüksek ARM değerleri histerezis ölçümleri ile de uyumlu bulunmuş ve tüm bu seviyelerde tek domen yapıda ince taneli manyetik minerallerin baskın olduğu ortaya konulmuştur.

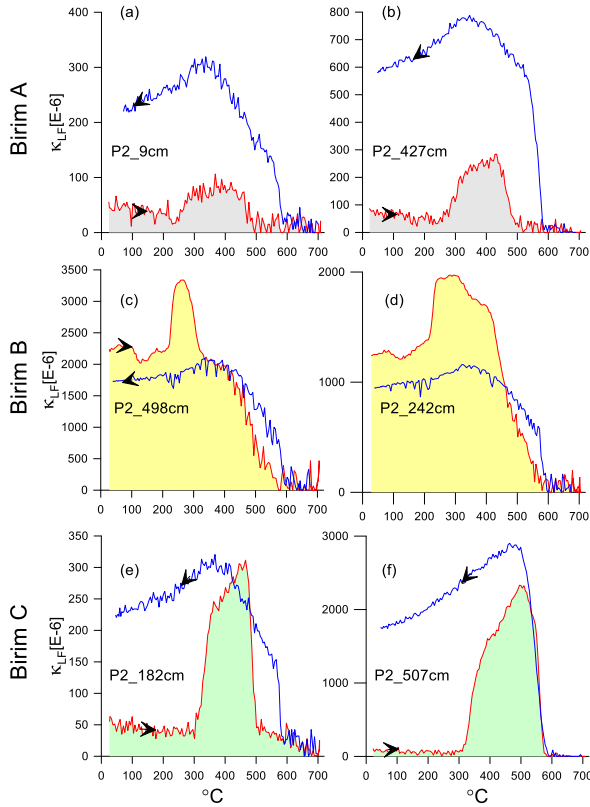
3.2. Manyetik mineraloji

Küçükçekmece lagün sedimanlarında manyetik mineralojiyi belirlemek için yapılan termomanyetik analiz ve IRM ölçümlerinde hesaplanan S-oranı, HIRM parametreleri Şekil 2 ve 3'te verilmiştir. Manyetik mineralojiye bağlı bir parametre olan S-oranı ve HIRM göl sedimanlarında manyetik mineraloji değişimlerine oldukça hassastır. S-oranının 1'e yakın olması magnetit (Fe_3O_4) veya greigit (Fe_3S_4) gibi düşük koersiviteli manyetik minerallerin, 0'a yakın olması ise hematit (Fe_2O_3) veya geotit ($FeOOH$) gibi yüksek koersiviteli manyetik minerallerin varlığını göstermektedir (Bloemendal, King, Hall ve Doh, 1992). KCL12P1 ve KCL12P3 karotlarında sadece bir seviyede, KCL12P2 karotunda ise dört farklı seviyede yaklaşık 0.99 değerinde S-oranı hesaplanmıştır (Şekil 3, sarı bar). Bu seviyelerde düşük koersiviteli manyetik mineraller kolayca ayırt edilebilmektedir. Bu seviyeler dışında da yüksek koersiviteli manyetik minerallerin yoğunlukta olduğu düşük S-oranına (0.86) sahip seviyeler de belirgin olarak görülmektedir (Şekil 3, yeşil bar). HIRM, S-oranının tersine, yüksek koersiviteli manyetik minerallerin varlığında yükselmekte ve tersi durumda ise bu değer düşmektedir. Bu nedenle düşük ve yüksek koersiviteli manyetik minerallerin ayırt edilmesinde S-oranı gibi başarılı sonuçlar vermektedir. Greigit seviyelerinde (sarı bar) S-oranının 1'e yakın olduğu seviyelerde HIRM de yüksek hesaplanmıştır. Burada minerallerin koersivite özelliklerinden yoğunluğunun çok yüksek olması kalıntı miktatsızlanma değerlerini artırmış ve iki parametre de aynı anda yüksek bir anomali göstermiştir (Şekil 2, 3 ve 5).



Şekil 3. KCL12P1-P2-P3 karotlarının derinlik boyunca manyetik mineraloji ve tane boyu değişimi. S-oranı, SIRM/ K_{LF} , MDF(ARM) verileri Makaroğlu (2021)'den alınmıştır.

Tüm manyetik mineral analizlerin sonrasında yüksek manyetik duyarlılığa sahip örnekler seçilerek sıcaklık-manyetik duyarlık ölçümleri yapılmıştır. Termomanyetik analiz olarak da adlandırılan bu ölçümlerin sonuçları Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu analizlerde, sıcaklık altında kalan ferro ve ferrimanyetik cisimlerin elektron spinlerinin yönleri termal titreşimden dolayı bozulur ve belirli bir kritik sıcaklıktan sonra paramanyetik özellik gösterirler. Bu kritik sıcaklık değerine Curie sıcaklığı denir ve manyetik mineraloji hakkında kesin bir bilgi sağlamaktadır (Deng, Zhu, Verosub, Singer ve Vidic, 2004). Örneğin; manyetit'in Curie sıcaklığı 580°C, hematitin 680°C, gregitin ise 380°C'dir (Roberts, Chang, Rowan, Hornig ve Florindo, 2011). Termomanyetik analizlere göre, Küçükçekmece sedimanlarında manyetik mineraloji üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 4). İlk grupta (Şekil 4a, b), yaklaşık 250 °C'den sonra manyetik duyarlılık artmakta ve 480°C'de ise ani olarak düşmektedir. Şekil 4c ve 4d'de gösterilen ikinci grupta ise 360°C'de ve 580°C'de manyetik duyarlılığın düştüğü görülmektedir. Üçüncü grubu temsilen gösterilen örneklerin ise 680 ve 580°C'lerde manyetik duyarlılığını tamamen kaybettiği görülmektedir (Şekil 4e, f).



Şekil 4. Seçilmiş örnekler için uygulanan sıcaklık-manyetik duyarlılık ölçümleri. P2_242 grafiği Makaroğlu (2021)'dan alınmıştır.

3.3. Küçükçekmece Lagünü'nün Çevre manyetizması ve paleo-ortamsal anlamı

Küçükçekmece Lagünü'nün çevre manyetizması analizleri kapsamında belirlenen manyetik mineral yoğunluğu, manyetik mineraloji ve tane boyutuna göre lagün sedimanlarında üç farklı manyetik seviye tanımlanmıştır. Manyetik parametrelerde kolaylıkla ayırt edilen bu manyetik seviyeler, litolojik tanımlamalarla da örtüşmektedir. Bu nedenle, bu seviyeler birim A, birim B ve birim C olarak adlandırılmış ve Şekil 2, 3, 4 ve 5'te sırasıyla, gri, sarı ve yeşil renkte gösterilmiştir. Bu çalışmada tanımlanan bu birimler daha önce KCL12P1 karotunda tüm parametreler için (Makaroğlu, 2017); KCL12P2, KCL12P3 karotlarında ise sadece manyetik duyarlılık ve S-oranı değişimleri temelinde (Makaroğlu, 2021) derinlik boyunca tanımlanmıştır. İlk defa bu çalışma ile tüm karotlardan elde edilen manyetik parametreler bir arada yaş modeli ile birlikte değerlendirilmiştir.

Birim A; Lagün sedimanlarında yoğunlukla bulunan bu birim, litolojik olarak, kahve-gri renkli ince lamine birimlerden oluşmaktadır. Küçükçekmece lagününde yakın lokasyondan aldıkları karotta, Akçer Ön (2011) litostratigrafik olarak bu birime karşılık gelen seviyeleri siltli-az siltli, lamine çamur olarak tanımlanmıştır. Ortalama değerleri dikkate alındığında birim A'da elde edilen düşük manyetik duyarlılık değerlerinin (ort. 69

$\times 10^{-5}$) bu birimde görece paramanyetik minerallerin yoğunlukta olduğunu göstermektedir. Termomanyetik analizde, 480°C 'deki düşüşü gösteren Curie noktası paramanyetik bir mineral olan siderit (FeCO_3) mineralinin varlığını desteklemektedir (Pan, Zhu, Banerjee, Gill ve Williams, 2000; Ellwood, Balsam, Burkart, Long ve Buhl, 1986). Bu paramanyetik minerallerin yanında düşük yoğunlukta da olsa, düşük koersiviteli (yüksek S-oranı, düşük HIRM) ve ince taneli (yüksek $\kappa_{\text{ARM}}/\kappa_{\text{LF}}$) ferrimanyetik minerallerin de (manyetit vb.) göl baseninde çökeldiği bulunmuştur (Şekil 2, 3 ve 5). Küçükçekmece Lagününde yağışlı dönemlerde nehirler ile karbonat taşınması artmaktadır (Akçer Ön, 2011). Lagün sedimanlarında yoğunlukla bulunan, demir karbonat minerali olan sideritin, yağışlı dönemlerde lagün basenine çökeldiği bu nedenle, yağışlı ortam koşulları ile doğrudan ilişkili olduğu ve kökeninin Küçükçekmece havzasında yaygın olarak bulunan Geç Miyosen yaşlı kil, marn ve kireçtaşları (Sayar, 1954) olduğu düşünülmektedir. Gölde tatlı su taşıyan nehirler boyunca her yağışlı dönemde paramanyetik özellikteki siderit minerali (Şekil 4a, b) gölde birikmiştir. Bununla birlikte gölde yapılan paleomanyetizma çalışması bu birimde aynı zamanda düşük yoğunlukta da olsa manyetit (Fe_2O_3) gibi duraylı ve ince taneli ferrimanyetik minerallerin de varlığını ortaya koymuştur (Makaroglu, 2021). Kireçtaşlarındaki düşük yoğunluklu manyetit varlığı uzun yıllardır bilinmektedir (Lowrie and Heller, 1982). Lagün sedimanlarında bulunan manyetit kökeni ve düşük yoğunlukta olması ise havza alanında bulunan kireçtaşları olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar, lagün sedimanlarının çoğunluğunu oluşturan siderit+manyetit minerallerinin detritik kaynaklı olduğunu ve yağış kontrolünde göl tabanında çökeldiğini desteklemektedir.

Birim B; B birimi litolojik olarak homojen siyah rengi ile lagündeki tüm karotlarda belirgin bir şekilde tanımlanmıştır. Yüksek κ_{LF} , ARM, SIRM ve HIRM değerleri ile en fazla manyetik mineral yoğunluğuna sahip olan birim olarak dikkat çekmektedir (Şekil 2, 3 ve 5). Bu birim KCL12P2 karotunda dört seviyede, diğer karotlarda ise sadece bir seviyede bulunmuştur (Şekil 2, 3). Bu birimde yapılan termomanyetik analiz, 380°C 'de ve 580°C Curie sıcaklık değerleri ile sırasıyla greigit ve manyetit minerallerinin yoğunlukta olduğunu göstermektedir. SIRM/ κ_{LF} oranının 10 'dan büyük olması greigit varlığını göstermektedir (Roberts vd., 2011). Birim B'de SIRM/ κ_{LF} oranındaki yüksek değerler açık olarak greigit seviyelerini işaret etmektedir (Şekil 3 ve 5). Tüm manyetik parametreler B biriminde demir sülfür gurubu manyetik minerallerden biri olan greigit (Fe_3S_4) mineralinin yoğunlaştığını göstermektedir. Greigit (Fe_3S_4) gölsel ve denizel ortamlarda sıklıkla oluşur, ortamdaki sülfat yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir (Snowball ve Thompson, 1988; Berner ve Raiswell, 1984; Roberts vd., 2011). Tatlı sularda sülfat içeriği (100 ve $200 \mu\text{Mg}^{-1}$ arasında) deniz suyundan (28 mM kg^{-1}) çok daha düşüktür (Roberts, 2015). Küçükçekmece gölünde sülfat içeriği ortalama 550.5 mg.l^{-1} 'dir (Gürevin, 2010). Birim B seviyesinde bulunan greigit, lagünde belirli dönemlerde sülfür yoğunlaştığını göstermektedir. Kıyı ortamlarında meydana gelen sülfür yoğunluğu çoğunlukla deniz suyu girişi ile ilişkilidir (Berner ve Raiswell, 1984; Ku, Chen, Hsieh, Liu ve Liu, 2001; Bernart vd., 2011). Bu nedenle, birim B lagünde deniz suyu yoğunluğunun artması ile oluşmuş ikincil manyetik mineralleri içermektedir ve deniz girişi ile doğrudan ilişkilidir. Siderit yüzeyinde de greigit gelişebilir (Roberts ve Weaver, 2005; Sagnotti vd., 2005) ve bu süreç 3.1 'de verilen reaksiyon ile tanımlanır (Krupp, 1991).

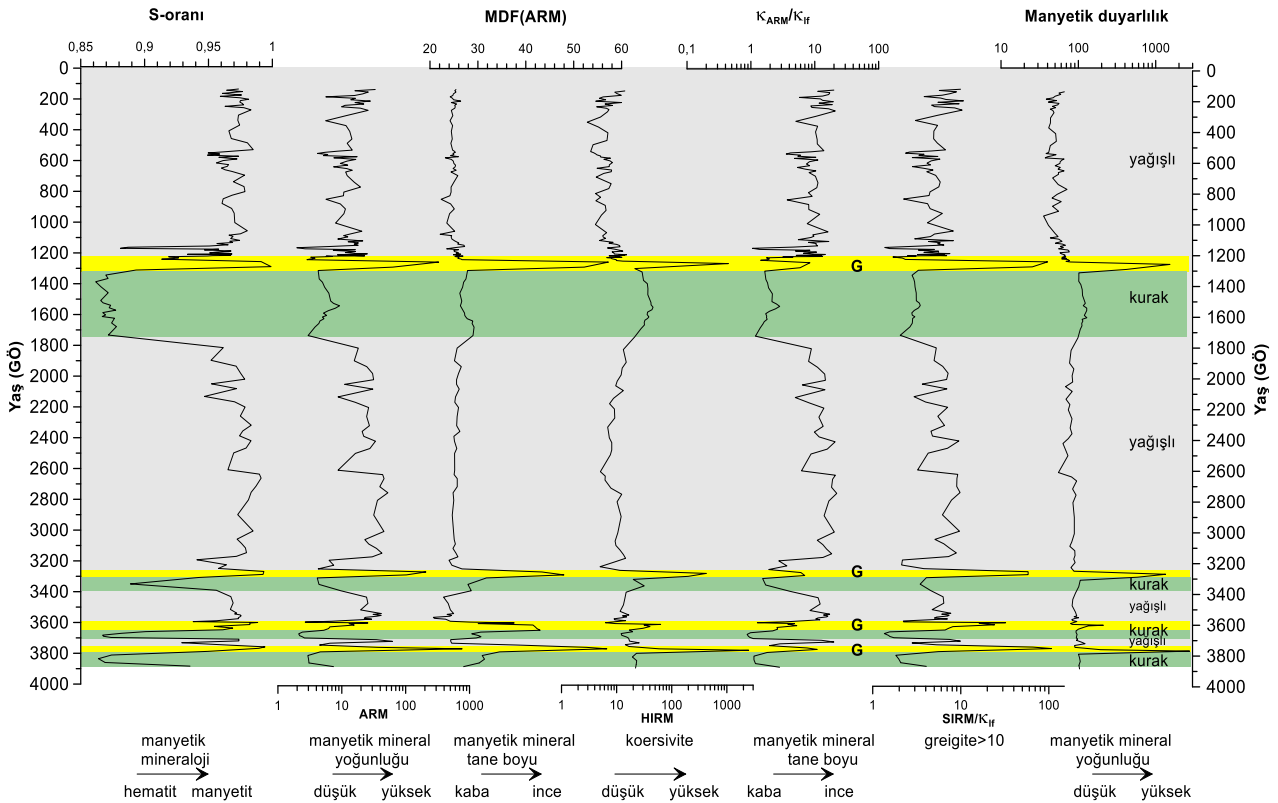


Bu durumda, lagün sedimanlarında yoğun olarak bulunan sideritin deniz suyu ile tepkimesi sonucu demir sülfürlerin oluştuğu düşünülebilir.

Birim C; Homojen, gri renkli C birimi ise yine tüm karotlarda belirgin olarak tanımlanmıştır (Şekil 2, 3 ve 5, yeşil bar). Bu birimde düşük S-oranı ile yüksek koersiviteli manyetik minerallerin yoğunluğu göze çarpmaktadır. Yüksek HIRM ve SIRM seviyeleri, hematit veya geotit gibi yüksek koersiviteli manyetik minerallerin bu seviyelerde yoğunlaştığını göstermektedir. Yüksek HIRM ve düşük ARM/SIRM oranı kaba taneli manyetik minerallerin varlığını desteklemektedir. Rüzgar etkisinin güçlü olduğu kurak dönemler boyunca göl havzasında bulunan kayalarda fiziksel aşınma da yüksek olabilir. Bu aşınma süreçleri sonucunda, ana kaya ayrışırken ince taneli manyetik mineraller de tahrip olur ve seyrelir. Dinamik etkilere daha dayanıklı olan kaba taneli manyetik mineraller ise tam terine yoğunlaşır. Bunun sonucunda yağışlı dönemlerde ince taneli manyetik mineraller yoğunlaşırken kurak dönemlerde ise yüksek koersiviteli, kaba taneli manyetik mineraller rüzgar etkisi ile birlikte daha yoğun olarak göl tabanına çökler (Rosenbaum vd., 1996; Peck ve King, 1996). Bu nedenle, C biriminin kurak dönemlerde lagünde depolanan manyetik minerallerden oluştuğu düşünülmektedir.

3.4. Küçükçekmece Lagünü'nde son 3900 yıl boyunca geçmiş ortam ve iklim değişimleri

Karotların yaş modeli Makaroğlu (2021) tarafından radyokarbon, bölgesel belirteçlerin karşılaştırılması (Ca ve $\delta^{18}O$) temelinde yapılmıştır. KCL12P2 karotunda üç farklı derinlikte radyokarbon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda 66, 138 ve 231 cm derinliklerinde sırasıyla, GÖ 529±16, 894±62 ve 1221±41 yaşları elde edilmiştir. KCL12P1, P2 ve P3 karotlarından elde edilen yüksek çözünürlükteki birleştirilmiş paleomanyetik veriler, jeomanyetik modellerle ve yakın bölgedeki paleomanyetik verilerle de uyumlu bulunmuştur. Bu nedenle yaş modeli hassas ve güvenilirdir. Makaroğlu (2021) çalışmasında, üç karottan elde ettiği paleomanyetik veriler (D, I ve J) arasında veri yığını (stack) işlemi sonucunda en son güvenilir paleomanyetik verinin yaşını GÖ 3800 yıl olarak bulmuştur. Bu nedenle, Makaroğlu (2021)'de paleomanyetik veriler GÖ 3800 yıl olan bir yaş modeli altında tartışılmıştır. Ancak, KCL12P2 karotunun Ca- $\delta^{18}O$ izotop karşılaştırmasında son derinliğe karşılık gelen yaş GÖ 3880'dir. Bu nedenle, bu çalışmada elde edilen KCL12P2 karotuna ait tüm manyetik mineral parametreleri (vektörel değişimlerden bağımsız) GÖ 3883 yıllık bir zaman için yorumlanabilmiştir. Lagün sedimanlarında tanımlanan manyetik birimlerin geçmiş değişimleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Buna göre; Birim A; GÖ 3750-3700, 3600-3350, 3240-1800, 1240-günümüz yılları arasında yağışlı koşullarda birikmiştir. Birim B ve C ise GÖ 3883-3750, 3700-3600, 3350-3240, 1800-1240 yılları arasında kurak iklim koşullarının hakim olduğu dönemlerde oluşmuştur. Lagünde her kurak dönemin sonuna doğru GÖ 3780-3750, 3620-3600, 3300-3240 ve 1300-1240 yılları arasında birim C oluşmuştur. Bu dönemler manyetik birimlerin oluşum ortamları ve iklimsel anlamlarıyla birlikte yorumlandığında Küçükçekmece Lagünü'nde son 3900 yıl boyunca farklı ortam ve iklim değişimlerinin meydana geldiğini açık olarak görülmektedir.



Şekil 5: Küçükçekmece Lagünün son 3900 yıl boyunca çevre manyetizması. Birimler (A, B ve C) manyetik mineral değişimleri temelinde ayırt edilmiştir. Birim A (gri) yağışlı, birim B (sarı) ve C (yeşil) ise kurak iklim koşullarında oluşmuştur. G= greigit (Fe_3S_4).

GÖ 3750-3700, 3600-3350, 3240-1800, 1240-günümüz yılları arasında lagünde ince taneli, detritik manyetik minerallerin yoğunlaşması yağışlı koşulları desteklenmektedir (Şekil 5). Küçükçekmece Lagünü'nden elde edilen paleoklim kayıtları, GÖ 600-1200 ve GÖ 2350-2600 yılları arasında yağışlı koşulları göstermiştir (Akçer Ön, 2011). Bu çalışmadan elde edilen GÖ 1240-günümüz ve GÖ 3240-1800 yağışlı dönemleri Akçer

Ön (2011) paleoiklim kaydı ile uyumludur. GÖ 1240-günümüz yağışlı dönemi, Nar Gölü'nden (Jones, Roberts, Leng ve Türkeş, 2006) elde edilen GÖ 950-550 yılları arasındaki yağışlı koşullarla da uyumlu görülmektedir.

Küçükçekmece Lagünün çevre manyetizması analizleri, GÖ 3883-3750, 3700-3600, 3350-3240, 1800-1240 arasındaki dönemlerde kurak iklim koşullarının egemen olduğunu göstermiştir (Şekil 5). Bu dönemde biriken yüksek koersiviteli manyetik mineraller yüksek Ca/Ti oranında desteklediği gibi (Makaroglu, 2021) kurak iklim koşullarının bir ürünüdür. Bu çalışmada elde edilen GÖ 1800-1240 yılları arasındaki kurak iklim koşulları, Soreq Mağarasından (Orland vd., 2009) elde edilen GÖ 1850-1250 yılları, Nar krater Gölü'nde (Niğde) (Jones vd., 2006) elde edilen GÖ 1650-1450 yılları ve Batı Türkiye'den elde edilen GÖ 1500-1200 (Akçer Ön vd, 2011) yılları arasındaki kurak dönemler ile oldukça uyumlu bulunmuştur.

GÖ 3780-3750, 3620-3600, 3300-3240 ve 1300-1240 yılları arasında ise lagünde 20 ile 60 yıl arasında oldukça kısa süren, sülfür zenginleşmesine bağlı olarak, demir sülfürler birikmiş ve bunlar kurak dönemlerin en son ürünü olarak lagünde deniz girdisinin bir işareti olarak değerlendirilmiştir (Şekil 5). Kıyı alanlarda sülfür minerallerindeki artışın nedeni bir deniz transgresyonunun/deniz suyu girişinin varlığına işarettir (Berner ve Raiswell, 1984; Ku vd., 2001; Bernart vd., 2011). Her kurak dönemin sonunda oluşan demir sülfür minerallerinden biri olan greigit (Fe_3S_4) mineralinin varlığı, bu kurak dönemler boyunca nehirlere gelen tatlı su girişinin azaldığını bu nedenle de sülfür içeriği daha fazla olan Marmara Deniz sularının yoğunlaştığını göstermektedir. Bu durum, ayrıca, kurak iklim koşullarında lagünde düşük tatlı su girişi nedeniyle biriken kaba taneli manyetik minerallerin varlığı ile de desteklenmektedir. Bu dönemlerde Marmara Denizi'nde bir transgresyonun olduğu ve buna bağlı olarak greigit minerallerinin meydana gelebileceği de bir diğer yaklaşımdır.

Manyetik mineraller havza alanlardan ayrılarak göl basenine taşınır ve depolanırlar. Bu nedenle, göl sedimanlarındaki manyetik mineral değişimleri havza alanındaki şartlarla doğrudan ilişkilidir (Verosub ve Roberts, 1995). Göl sedimanlarındaki manyetik minerallerin yoğunluğu, kökeni ve mineralojisi iklim değişimleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu ilişki Küçükçekmece Lagünü'nde de bu çalışma ile desteklenmiş ve lagünde geçmiş 3900 yıl boyunca baskın olan iklim koşulları manyetik mineral değişimleri temelinde ilk defa tartışılmıştır. Küçükçekmece Lagünü'ndeki manyetik minerallerin kökeni gölün akaçlama havzasında bulunan jeolojik birimlerle doğrudan ilişkilidir. Yağışın yüksek olduğu yüksek enerjili dönemlerde havza alanda bulunan paramanyetik (siderit) ve ferromanyetik (manyetit) mineraller içeren kayalar yağış etkisi ile doğrudan göl sedimanlarında birikirler. Bu sırada ana kaya içerisindeki ince taneli manyetik mineraller kimyasal bir değişime uğramadan korunduğu için lagünde ince taneli manyetik mineraller yoğunlaşmıştır. Kurak dönemlerde ise düşük akarsu girişi nedeniyle, havza kayalarda kurak iklim koşullarında ince taneli manyetik mineraller ayrıştığı için lagünde kaba taneli manyetik mineraller yoğunlaşmıştır. Lagünde son 3900 yıl süresince, 90 ile 460 yıl arasında değişen kurak iklim koşulları sonrasında greigit mineralinin yoğunlaşması, akarsu girişinin azalmasıyla birlikte lagünde deniz suyunun yoğunlaşmış olduğunu göstermektedir. Göl sedimanlarında, yüksek manyetik duyarlılık değerleri, çoğunlukla, yağışlı dönemler boyunca detritik kaynaklı birincil manyetik minerallerin (ferrimanyetikler) yoğunlaşması nedeniyledir. Ancak bu durum bazı koşullarda değişkenlik gösterebilir. Bu çalışma ile de ortaya koyulduğu gibi, yüksek manyetik duyarlılık sadece detritik kaynaklı olmayıp göl kimyasındaki değişimlerle de ilişkilidir. Küçükçekmece Lagünü'nde, yüksek manyetik duyarlılık değerlerinin kurak dönemlerde oluşmuş, otojenik kökenli ikincil manyetik minerallerden olan greigit mineralinden kaynaklanması bunun çok güzel bir örneğidir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Küçükçekmece Lagünü'nden alınan üç adet sediment karotunun (KCL12P1- KCL12P2- KCL12P3) yüksek çözünürlükte manyetik mineral analizleri yapılarak lagünün çevre manyetizması tartışılmıştır. Karotların karşılaştırılması sonucunda, karotlar arasında manyetik mineral yoğunluğu ve manyetik tane boyu değişimlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuç, lagün sedimanların yerel etkilerden iklim gibi bölgesel etkilerin kontrolünde biriktiğini desteklemektedir. Manyetik duyarlılık, ARM, S-oranı, HIRM manyetik koersivite ve mineraloji değişimini; MDF(ARM), K_{ARM}/K_{LF} manyetik mineral tane boyutunu ve SIRM/ K_{LF} ise greigit mineralinin varlığını gösteren parametreler olarak kullanılmıştır. Manyetik mineral analizleri, Küçükçekmece Lagünü'nde üç farklı birimin (Birim A, B ve C) çökeldiği göstermiştir. Birim A; yağışlı dönemlerde havza alandan taşınan ince taneli ve düşük koersiviteli ferromanyetikler

(manyetit) ile sideritçe zengin paramanyetik minerallerden oluşmaktadır. Birim B, manyetik duyarlılığın en yüksek ölçüldüğü, tek domenli, ince tane boyunda olan greigitçe zengin birimdir. Birim C ise kurak iklim koşulları ile ilişkili hematit gibi yüksek koersiviteli ve kaba taneli manyetik minerallerden oluşmaktadır. Tüm birimler, yaş modeli ile birlikte değerlendirildiğinde, birim A GÖ 3750-3700, 3600-3350, 3240-1800, 1240-günümüz arasında görece yağışlı; birim B ve C ise GÖ 3883-3750, 3700-3600, 3350-3240, 1800-1240 yılları arasında kurak iklim koşullarının hakim olduğu dönemlerde oluşmuştur. Lagünde her kurak dönemin sonuna doğru GÖ 3780-3750, 3620-3600, 3300-3240 ve 1300-1240 yılları arasında, demir sülfür grubu manyetik minerallerden olan greigit mineralinin yoğunlaştığı birim B oluşmuştur. Kıyı ortamlarında meydana gelen sülfür yoğunluğu deniz suyu girişinin varlığına işaretler. Sonuçlar, kurak dönemler boyunca, lagünde nehir girdisinin azaldığı bunun yerine sülfür içeriği daha fazla olan Marmara Denizi sularının lagünde yoğunlaştığı ortam koşullarını desteklemektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 22799, 45018, 41415, 30199, 23013 numaralı projelerle desteklenmiştir. Manyetik analizler süresince laboratuvar desteği için Norbert Nowaczyk'e; çalışma süresince gösterdikleri değerli katkıları için Namık Çağatay, Sena Akçer Ön ve Bora Ön'e; karot örnekleme sırasındaki desteklerinden dolayı Dursun Acar, Nurcan Kaya, Melda Küçükdemirci ve Umut Barış Ülgen'e teşekkür ederim. Makalenin değerlendirme sürecindeki değerli katkıları için editör ve hakemlere teşekkürlerimi sunarım.

Çıkar Çatışması

Yazar çıkar çatışması bildirmemiştir.

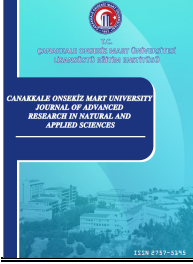
Kaynaklar

- Akçer Ön, S. (2011). *Küçükçekmece Lagünü, Yeniçağa, Uludağ Buzul Ve Bafa Gölleri'nin (Batı Türkiye) Geç Holosen'deki İklim Kayıtları: Avrupa Ve Orta Doğu İklim Kayıtları İle Karşılaştırılması*. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Akçer Ön, S., Çağatay, N. ve Sakıncı, M. (2011). "Küçükçekmece Lagünü'nde (İstanbul) "Küçük Buzul Çağı" ve "Orta Çağ Ilık Dönemi" çökel kayıtları", *İTÜ Dergisi/D Mühendislik*, 10: 4, 131-140.
- Altınok, Y., Alpar, B.Ş., Özer, N. ve Aykurt, H. (2011). Revision of the Tsunami Catalogue affecting Turkish coasts and surrounding regions. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 11: 273-291. doi: <https://doi.org/10.5194/nhess-11-273-2011>
- Altun, Ö., Saçan, M.T. ve Erdem, A.K. (2009). "Water quality and heavy metal monitoring in water and sediment samples of the Küçükçekmece Lagoon, Turkey (2002–2003)", *Environ Monit Assess*, 151, 345–362. doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0276-8>
- Arıç, C. (1955). *Haliç ve Küçükçekmece Gölü bölgesinin Jeolojisi: İTÜ Maden Fak. Doktora Tezi*, 48 s.
- Arsebük, G. (1998). Pleistosen Arkeolojisi İle İlgili Son Çalışmalara 1997 Gözüyle Özet Bir Bakış. *TÜBA-AR Türkiye Bilimler Akademisi Arkeoloji Dergisi*, (1), 9-25
- Aydınün, Ş. ve Öviz, H. (2008). "İstanbul-Küçükçekmece Kıyıları Arkeolojik Yüzey Araştırması, 12 Sualtı Altı Ve Bilim Teknolojileri Toplantısı", SBT, Bildiri kitapçığı, 38.
- Aydınün, Ş., Güldoğan, E., Heyd, V., Öviz, H. ve Planken, Ü.Y. (2011). "Küçükçekmece Göl Havzası İlk Dönem Kazı Çalışmaları (2009 Yılı)", 32.Kazı Sonuçları Toplantısı, 32. Kazı, Araştırma ve Arkeometri Sempozyumu, 1, 46-57.
- Berner, R. ve Raiswell, R. (1984). C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, 12 (6): 365–368. doi: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1984\)12<365:CMFDFD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1984)12<365:CMFDFD>2.0.CO;2)
- Bertrand, S., Doner, L., Akçer Ön, S., Sancar, U., Schudack, U., Mischke, S., Çağatay, M. N. ve Leroy, S. (2011). Sedimentary record of coseismic subsidence in Hersek coastal lagoon (Izmit Bay, Turkey) and the late Holocene activity of the North Anatolian Fault. *Geochem. Geophys. Geosyst.*,12/6. doi: <https://doi.org/10.1029/2011gc003511>
- Blakemore, R. P. (1975). Magnetotactic bacteria. *Science*, 190, 377-9.
- Bloemendal, J., King, J.W., Hall, F.R. ve Doh, S.H. (1992). Rock magnetism of late Neogene and Pleistocene deep-sea sediments: Relationship to sediment source, diagenetic processes, and sediment lithology. *J. Geophys. Res.*, 97, 4361–4375. doi: <https://doi.org/10.1029/91JB03068>
- Dearing, J. (1999). Magnetic susceptibility. In, Environmental magnetism: a practical guide, In: Walden, J.,

- Oldfield, F., Smith, J., (Eds). Technical guide, No. 6. *Quaternary Research Association*, London, pp. 35-62.
- Dekkers, M.J. (1997). Environmental magnetism: an introduction. *Geologie an Mijnbouw*, 76, 163-182. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1003122305503>
- Deng, C., Zhu, R., Verosub, K.L., Singer, M.J. ve Vidic, N.J. (2004). Mineral magnetic properties of loess/paleosol couplets of the central loess plateau of China over the last 1.2 Myr. *J. Geophys. Res.*, 109/B1, B01103. doi: <https://doi.org/10.1029/2003JB002532>
- Dunlop D.J. ve Xu, S. (1993). A comparison of methods of granulometry and domain structure determination. *EOS*, 74, Fall meeting supplement, 203.
- Dunlop, D.J. (1995). Magnetism in rocks. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2161-2174 doi: <https://doi.org/10.1029/94JB02624>
- Ellwood, B.B., Balsam, W., Burkart, B., Long, G.J. ve M.L. Buhl. (1986). Anomalous magnetic properties in rocks containing the mineral siderite: paleomagnetic implications. *J. Geophys. Res.*, 91, 12779-12790. doi: <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12779>
- Evens, M.E. ve Heller, F. (2003). *Environmental Magnetism Principles and Applications of Enviromagnetics*. Amsterdam: Academic Press. ISBN-10 : 0124112439
- Farrand W. R. ve McMahon J.P. (1997). History of the Sedimentary Infilling of Yarimburgaz Cave, Turkey. *Geoarchaeology: An International Journal*, Vol. 12, No. 6, 537-565. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6548\(199709\)12:6<537::AID-GEA3>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6548(199709)12:6<537::AID-GEA3>3.0.CO;2-%23)
- Geiss, C.E. ve Banerjee, S.K. (1997). A multi parameter rock magnetic record of the last glacial-interglacial paleoclimate from south-central Illinois. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 152, 203-216. doi: [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00133-7)
- Gönenç, İ. E., Baykal, B.B., İnce, O. ve Aşıkoğlu, O. (1997). Ecosystem Modelling of Coastal Lagoons for Sustainable Management - A Case Study: Küçükçekmece Lagoon, Turkey, *International Journal of Salt Lake Research*, 6(2), 91-105. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02441887>
- Gürevin, C. (2010). *Küçükçekmece Gölü sedimanından besin tuzu salınımının doğal ve laboratuvar ortamında karşılaştırılması olarak incelenmesi*. Doktora tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Haltia-Hovi, E., Nowaczyk, N. ve Saarinen, T. (2010). Holocene palaeomagnetic secular variation recorded in multiple lake sediments cores from eastern Finland. *Geophys. J. Int.*, 180, 609-622. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04456.x>
- Higgitt, S.R., Oldfield, F. ve Appleby, P.G. (1991). The record of land use change soil erosion in the Holocene sediments of the Petit Lac d'Annecy, Eastern France. *The Holocene*, 1, 14-28. doi: <https://doi.org/10.1177/095968369100100104>
- Hunt, C.P., Moskowitz, B.M. ve Banerjee, S.K. (1995). *Magnetic properties of rocks and minerals*. Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants, 3, 189-204.
- Inoue, S., Hayashida, A., Kato, M., Fukusawa, H. ve Yasuda, Y. (2004). Environmental magnetism of brackish-water sediments from Lake Tougo-ike on the Japan Sea coast. *Quat. Int.*, 123-125, 35-41. doi: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2004.02.006>
- Jones, M.D., Roberts, C.N., Leng, M.J. ve Türkeş, M. (2006). A high-resolution late Holocene lake isotope record from Turkey and links to North Atlantic and monsoon climate. *Geology* 34(5): 361-364. doi: <https://doi.org/10.1130/G22407.1>
- King, J., Banerjee, S.K., Marvin, J. ve Özdemir, Ö. (1982). A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 59, 404-419. doi: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(82\)90142-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(82)90142-X)
- Krupp R.E. (1991). *Smythite, greigite, and mackinawite: new observations on natural low-temperature iron sulfides*. M. Pagel, J.L. Leroy (Eds.), Source, transport and deposition of metals, Balkema, Rotterdam. 193-195.
- Ku, H., Chen, Y., Hsieh, C., Liu, T. ve Liu, J.C. (2001). Paleoenvironment study at Yihju, southwestern Taiwan: A case on geochemical analysis of sulfur and carbon. *West. Pac. Earth Sci.*, 1(2), 175-186.
- Kükrer S., Çakır, Ç., Kaya H. ve Erginal, A. E. (2019). Historical record of metals in Lake Küçükçekmece and Lake Terkos (Istanbul, Turkey) based on anthropogenic impacts and ecological risk assessment. *Environmental Forensics*, 20:4, 385-401. doi: <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1657985>
- Lowrie W ve Heller F. (1982). Magnetic Properties of Marine Limestones. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20 (2):171-192 doi: <https://doi.org/10.1029/RG020i002p00171>.
- Maher, B.A. ve Thompson, R. (1999). *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. 390 pp,

- Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press.
- Makaroğlu Ö., Çağatay M. N., Orbay N. ve Pesonen L. J. (2016). The radiocarbon reservoir age of Lake Van, eastern Turkey. *Quaternary International*, cilt.408, ss.113-122, doi: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.11.008>.
- Makaroğlu, Ö. (2017). *Küçükçekmece Lagünü'nün Çevre Manyetizması ve Paleoklimsel Yorumu*. İstanbul Küçükçekmece Göl Havzası Kazıları (Bathonea). Editor. Aydıngün, Ş. Arkeoloji ve Sanat Yayınları. ISBN: 978-605-396-453-7
- Makaroğlu, Ö., Çağatay M. N., Nowaczyk N. R., Pesonen L. J. ve Orbay N. (2018). Discrimination of Holocene tephra units in Lake Van using mineral magnetic analysis. *Quaternary International*, 486, 44-56. doi: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.03.012>
- Makaroğlu Ö., Nowaczyk N. R., Eriş K. K. ve Çağatay M. N. (2020). High-resolution palaeomagnetic record from Sea of Marmara sediments for the last 70 ka. *Geophysical Journal International*, 222/3, 2024-2039. doi: <https://doi.org/10.1093/gji/ggaa281>
- Makaroğlu Ö. (2021). A Holocene paleomagnetic record from Kucukcekmece Lagoon, NW Turkey, *Turkish Journal of Earth Science*. 30/5, 639-652. doi: <https://doi.org/10.3906/yer-2102-13>
- Makaroğlu Ö., Küçükdemirci M., Karloğlu Kılıç N., Acar D., Gürel A., Yılmaz Dağdeviren R., et al. (2022). Holocene sedimentary history of South Danamandıra Lake: a peatland in west of İstanbul, Çatalca Peninsula, NW Turkey. *Turkish Journal of Earth Science*, cilt.31, sa.1, ss.410-423, 202. doi: <https://doi.org/10.55730/1300-0985.1809>
- Meriç, E., Sakıncı, M., Özdoğan, M. ve Açıktur, F. (1988). *Yarımburgaz Mağarası Kazılarında Gözlenen Mollusk Kavkaları Hakkında*. Arkeoloji ve Sanat, 40/41, 28-32.
- Nolan, S.R., Bloemendal, J., Boyle, J.F., Jones, R.T., Oldfield F. ve Whitney, M. (1999). Mineral magnetic and geochemical records of late Glacial climatic change from two northwest European carbonate lakes. *Journal of Paleolimnology*, 22, 97-107. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1008097518004>
- Nowaczyk, N., Melles, M., Minyuk, M. (2007). A revised age model for core PG1351 from Lake El'gygytgyn, Chukotka, based on magnetic susceptibility variations tuned to northern hemisphere insolation variations. *J. Paleo. Limnol.*, 37, 65-76. doi: <https://doi.org/10.1007/s10933-006-9023-8>
- Orland, I., Bar-Matthewes, M., Kita, N.,T, Ayalon, A., Matthews, A., Valley, J.W. (2009). Climate deterioration in the Eastern Mediterranean as revealed by ion microprobe analysis of a speleothem that grew from 2.2 to 0.9 ka in Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, 71, 27-3. doi: <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2008.08.005>
- Ortega Guerrero, B., Thompson, R., Urrutia Fucugauchi, J. (2000). Magnetic properties of lake sediments from Lake Chalco, central Mexico, and their palaeoenvironmental implications. *Journal of Quaternary Science*, 15, 127-140. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1417\(200002\)15:2<127::AID-JQS474>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1417(200002)15:2<127::AID-JQS474>3.0.CO;2-Z)
- Pan, Y., Zhu, R., Banerjee, S., Gill, J ve Williams, Q. (2000). Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: Behavior and interpretation. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. B1, Pages 783-794. doi: <https://doi.org/10.1029/1999JB900358>
- Peck, J.A. ve King, J.W. (1996). Magnetofossils in the sediment of Lake Baikal, Siberia. *Earth and Planetary Science Letters*, 140, 159-171. doi: [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00027-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00027-1)
- Pehlivan, R. ve Yılmaz, O. (2004). Geochemistry and mineralogy of bottom sediments in the Küçükçekmece Lake, İstanbul, Turkey. *Geochemistry International*, 42, 1099-1106.
- Reynolds, R.L. ve King, J.W. (1995). Magnetic records of climate change. *Reviews of Geophysics*, 33/S1, 101-110. doi: <https://doi.org/10.1029/95RG00354>
- Roberts, A.P. ve Weaver, R. (2005). Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe₃S). *Earth and Planetary Science Letters*, 231, 3-4, 263-277. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.11.024>
- Roberts AP (2015). Magnetic mineral diagenesis. *Earth Science Review* (151): 1-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.09.010>
- Roberts, A.P., Chang, L., Rowan C.J., Horng, V-S. ve Florindo, F. (2011). Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄): an update. *Reviews of Geophysics*, Vol. 49, RG1002. doi: <https://doi.org/10.1029/2010RG000336>
- Rosenbaum, J.G., Reynolds, R.L., Adam, D.P., Drexler, J., Sarna-Wojcicki, A.M., Whitney, G.C. (1996). A middle Pleistocene climate record from Buck Lake, Cascade range, southern Oregon-Evidence from

- sediment magnetism, trace-element geochemistry and pollen. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 108, 1328–1341. doi: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1996\)108<1328:ROMPCC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1996)108<1328:ROMPCC>2.3.CO;2)
- Sagnotti L., Roberts A.P., Weaver, R., Verosub, K., Florindo F., Pike, C.R., Clayton, T. ve Wilson, G.S. (2005). Apparent magnetic polarity reversals due to remagnetization resulting from late diagenetic growth of greigite from siderite. *Geophysical Journal International*, 60, 89–100. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2005.02485.x>
- Sayar, A.S. (1954). Haliç_Küçükçekmece Gölü arasındaki bölgenin Jeolojik Haritası.
- Snowball, I. F. ve Thompson R. (1988). The occurrence of greigite in sediments from Loch Lomond, *J. Quat. Sci.*, 3, 121–125. doi: <https://doi.org/10.1002/jqs.3390030203>
- Snowball, I.F. (1993). Geochemical control of magnetite dissolution in sub-arctic lake sediments and the implications for environmental magnetism. *Journal of Quaternary Science*, 8, 339-346. doi: <https://doi.org/10.1002/jqs.3390080405>
- Snowball, I.F., Sandgren, P. ve Peterson, G. (1999). The mineral magnetic properties of an annually laminated Holocene lake sediment sequence in northern Sweden. *The Holocene*, 9, 353–362. doi: <https://doi.org/10.1191/095968399670520633>
- Thompson, R., Batterbee, R.W., O'sullivan, P.E., Oldfield, F. (1975). Magnetic susceptibility of lake sediments. *Limnology and Oceanography*, 20, 687-698. doi: <https://doi.org/10.4319/lo.1975.20.5.0687>
- Thompson, R., Bloemendal, J., Dearing, J.A., Oldfield, F., Rummery, T.A., Stober, J.C., Turner, G.M. (1980). Environmental Application of Magnetic Minerals. *Science*, 207, 481-485. doi: <https://doi.org/10.1126/science.207.4430.481>
- Thompson, R. ve Oldfield, F. (1986). *Environmental Magnetism*. London: Allen & Unwin.
- Verosub, K.L. ve Roberts, A.P. (1995). Environmental Magnetism: Past, present and future. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2175-2192. doi: <https://doi.org/10.1029/94JB02713>
- Walden, J., Oldfield, F., Smith, J. (1999). *Environmental Magnetism: A Practical Guide, Technical Guide No. 6*, London, Quaternary Research Association, 0-907780-42-3. doi: <https://doi.org/10.1016/016366000561060>
- Williams, D.F., Peck, J.A., Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Kravchinsky, V.A. (1997). Lake Baikal Record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 million yrs. *Science*, 278, 1114– 1117. doi: <https://doi.org/10.1126/science.278.5340.1114>



An Educational Approach to Higgs Boson Hunting Using Machine Learning Classification Algorithms on ATLAS Open Data

Ayşe Bat^{1,2,*}

¹Bandırma Onyedi Eylül University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Engineering Sciences Department, 10200, Bandırma, Balıkesir, Türkiye

²Erciyes University, Faculty of Science, Department of Physics, 38280, Kayseri, Türkiye

Article History

Received: 26.01.2023

Accepted: 17.05.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In this study, the performance of several classification algorithms that are used to separate the $H \rightarrow \tau\tau$ signal from background is investigated. The data set came from the publicly available ATLAS data, which was utilized for the Machine Learning (ML) competition. The data was obtained from a full ATLAS simulation and originated from proton-proton collisions. There are 250 thousand events in the data set, and 70% of them were used to train the algorithms. The primary objective of this research is to identify the signal events from the background events by using various ML methods in the context of high-energy physics. In order to discover a solution to the binary classification problem that was discussed earlier, six distinct classification algorithms were utilized. This article also compares the performance of these classification algorithms, including Linear Support Vector Machines (SVM), Radical SVM, Logistic Regression, K-Nearest Neighbours, XGBoost Classifier, and the AdaBoost Classifier. The best results were obtained using the XGBoost Classification method, which had an AUC of $0.84 \pm 1.9 \times 10^{-3}$ followed by the AdaBoost Classifier with an AUC of $0.82 \pm 2.5 \times 10^{-3}$.

Keywords – ATLAS Experiment, binary Classification, LHC, machine Learning, XGBoost classifier.

1. Introduction

ATLAS (Armstrong et al., 1994) is a general-purpose particle physics experiment located at the Large Hadron Collider (LHC) at CERN. The detector consists of many-layered subdetectors that are centered around the collision point to record particle kinematic properties. The ATLAS studies a wide range of physics topics to search for the exotic particles coming from proton-proton (pp) collisions at the center of the detector. One of these research leads to the discovery of the Higgs boson, which is the LHC's overarching goal. This discovery completed much of the missing part of the Standard Model (SM), and thus the theory that explained how matter initially gained mass was confirmed. ATLAS (Aad et al, 2012) and CMS (Chatrchyan et al, 2012) made public the discovery of the Higgs, also known as the God particle, about a decade ago. After all, simply discovering the Higgs is not the end of the story; researchers will continue to examine the Higgs in depth in order to evaluate the features it has. (A detailed map of Higgs boson, 2022; A portrait of the Higgs boson, 2022).

The Higgs bosons produced during the high-energy collisions at the LHC decays immediately to other fundamental particles. As a result, the detector is designed in such a way that the signature of the Higgs boson cannot be detected directly; instead, the detector observes and analyzes the decay products of the Higgs boson. In the LHC, the Higgs boson can decay in the bosonic decay channel ($\gamma\gamma$ WW, ZZ) (Aaboud et al., 2018a; 2018b; 2019a) or fermionic decay channel ($\tau\tau, b\bar{b}$) (Aaboud et al., 2019b) depending strongly on its mass (Flechl, 2015). Although the Higgs to tau-tau ($H \rightarrow \tau\tau$) decay channel is the most sensitive channel among leptonic Higgs boson decays, due to its high branching rate. This decay channel is experimentally difficult to study two reasons; first, the presence of neutrinos (ν) in the final state makes it difficult to estimate the mass of the Higgs

¹ abat@bandirma.edu.tr

*Corresponding Author

candidate, as the detector is not sensitive enough to measure ν . Second, the Z boson also decays into two τ , which is far more common than the Higgs decay, and their masses are close to each other, which makes it difficult to separate them (Aad, 2012).

As part of the research, Machine Learning (ML) techniques were developed to distinguish signal events in which the Higgs boson decays into two τ from background events. The open data that was provided as part of the ATLAS ML competition will serve as the data set that is used for this research (ATLAS Collaboration, 2014). The dataset consists of $H \rightarrow \tau\tau$ labeled as signal events, and three different background events labeled as background that can mimic a signal in this channel. The topology is considered in signal events in which the Higgs decays into two τ : events in which one of the τ decays into an electron (e) or a muon (μ) and two ν , and the other τ decays into hadrons and a ν . The following is a list of background events that were taken into consideration throughout the simulation (Adam-Bourdarios, 2015).

- Z boson decays into two τ ,
- Events involving a pair of top quarks (q), which can decay into a lepton and a hadronic τ ,
- Events involving the decay of the W boson, in which an e or μ and a hadronic τ can occur simultaneously, this can occur only through defects in the particle identification procedure.

The process for mass generation of fermions in the SM can only be observed by the direct decay of the Higgs boson into fermions (Aad et al., 2015). The fermionic decay channels with the highest branching rates of the Higgs boson are states where it decays into a pair of b -quarks, $H \rightarrow bb$, and a pair of τ leptons, $H \rightarrow \tau\tau$. Although it is quite difficult to eliminate the $H \rightarrow bb$ channel background events, the $H \rightarrow \tau\tau$ decay channel is the most promising decay channel for measuring Higgs boson coupling to fermions (Aad & Abbott, 2022). Besides, the decay channel $H \rightarrow \tau\tau$ (Aad et al., 2022; Tumasyan et al., 2022) is used for direct measurements of Yukawa coupling of Higgs into fermions and to understand the CP violation nature of the Higgs thanks to angle distributions of the decay products of τ leptons (Aad et al., 2020).

In this study, $H \rightarrow \tau\tau$ signal events, and background events were identified using multiple ML classification techniques using ATLAS open data. A comprehensive analysis of the data is provided in the next section of the article. Information on the data may be found in Section 2.2. Exploratory data analysis is discussed in Section 2.2. Data pre-processing steps are explained in Section 2.3. The evaluation of the solution to the problem is discussed in Section 2.4, along with the ML algorithms and parameters that were employed in the evaluation. In the third chapter, the results are presented together with the corresponding interpretations.

2. Data and Machine Learning Model

2.1. Data

The ATLAS full detector simulations were used to generate the dataset. After the initial phase of the simulation, which involves simulating collisions between protons, the simulated particles are then followed through a model of a virtual detector. As an outcome of this, one generates a dataset of simulated events with statistical attributes that are equivalent to those of real events (Adam-Bourdarios et al., 2015). There are thirty feature vectors that each represent an event that was produced by the collider, and the dataset has a total of two hundred and fifty thousand events. The initial name PRI stands for the raw data measured by the detector, such as the speed of the particles. The initial name DER stands for the properties found by processing this raw data. Each of the detailed feature vector descriptions can be found in the reference (ATLAS Collaboration, 2014).

In terms of the ML approach, the problem can be solved as a binary classification problem. Here, the challenge of separating the signal events specifically, the decays of $H \rightarrow \tau\tau$ from the background was investigated.

2.2. Exploratory Data Analysis

Exploratory Data Analysis (EDA) is the first and most crucial step before implementing ML algorithms, which may help us identify patterns by statistically and visually examining the data. Figure 1 in the left shows the estimated mass of the Higgs boson (m_H) candidate. This estimate was obtained through a probabilistic phase space integration. Figure 1 in the middle shows the absolute value of the pseudorapidity (η) separation

between the two jets ($|\eta_{jet1} - \eta_{jet2}|$). If there is only one jet or none, then the value of this variable is undefined. Figure 1 in the right shows the ratio of the transverse momenta (p_T) of hadronic τ and the lepton. On the left side of Figure 2 is a representation of the invariant mass of the two jets. The invariant mass of the 4-momentum sum is used to calculate the invariant mass of two particles. Figure 2 in the center shows the R separation between the hadronic τ and the lepton ($\sqrt{(\eta_\tau - \eta_l)^2 + (\phi_\tau - \phi_l)^2}$), and Figure 2 on the right shows the sum of the p_T of the hadronic τ , the lepton, and the leading jet. Figure 3 illustrates the pseudorapidity (η), phi (ϕ), and p_T ($\sqrt{p_x^2 + p_y^2}$) of the leading jet (Fernow, 1983), respectively. Figure 4 shows the η , ϕ , and p_T of the hadronic τ , respectively. Figure 5 shows the η , ϕ , and p_T of the lepton respectively.

The jets are sprays of particles that arise when a parton (quark or gluon) undergoes hadronization in a pp collision. The leading jet is referred to as the one with the largest p_T . Different techniques are used to reconstruct jets, which are defined by calorimetry and tracking data. Cones are used by the reconstruction algorithm to iteratively go over each particle in the detector and combine them according to a set of criteria (Atkin, 2015). All methods employ the cone of radius R to rebuild jets, while various algorithms may have different criteria. With careful consideration, this value was established for the CMS experiment as well as for ATLAS for calculating the mass and energy of the jet. Determining a larger jet radius (R) is crucial for effectively collecting enough of the hadronized particle. R separation is important for jet definition since it provides for a distinct separation of particles that are and are not part of the jet. This is significant because it improves in distinguishing the signal (particles created by the high-energy parton) from the background (particles produced by other sources such as the underlying event or pile-up collisions (Butterworth, 2008).

Among the features in the dataset, some selected distributions that contribute the most to signal and background separation are shown in the figures. The plots shown here separate signal and background event distributions on these features. The units for energy, mass, and momentum are all GeV, although there are no units specified for any of the other variables. The azimuthal angle ϕ is defined as the angle formed by the $-\pi$, and $+\pi$ ranges.

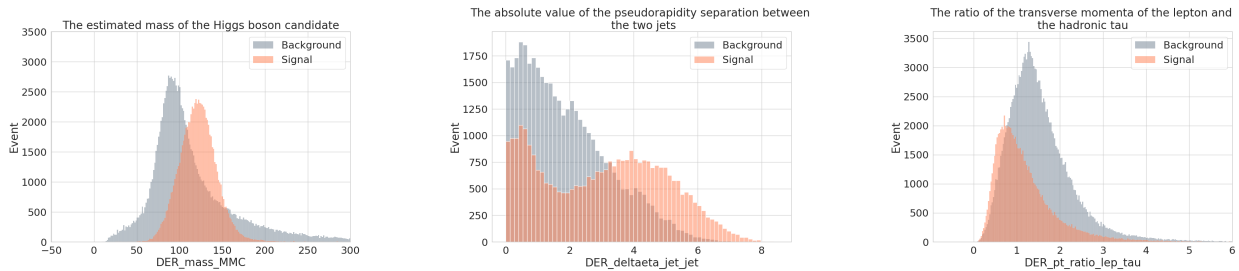


Figure 1. The estimated m_H candidate (left), the absolute value of the η separation between the two jets (middle), and the ratio of p_T of the lepton and the hadronic τ (right). The signal events are depicted in orange, while the background events are shown in gray.

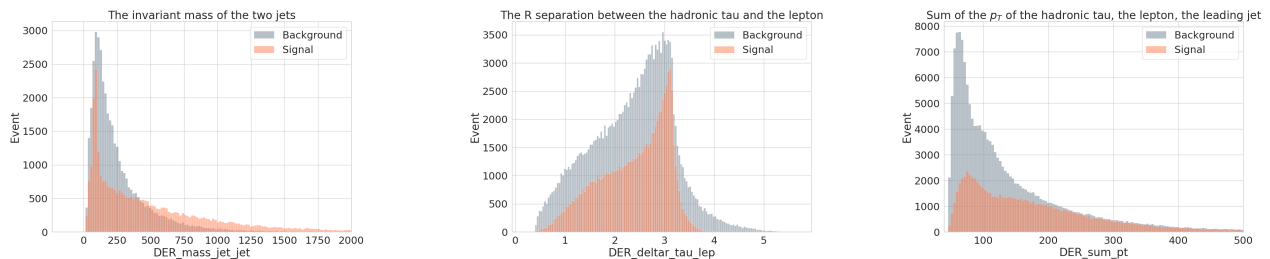


Figure 2. The invariant mass of the two jets (left), the R separation between the lepton and hadronic τ (middle), sum of the p_T of the leading jet, the lepton, and the hadronic τ (right). The signal events are depicted in orange, while the background events are shown in gray.

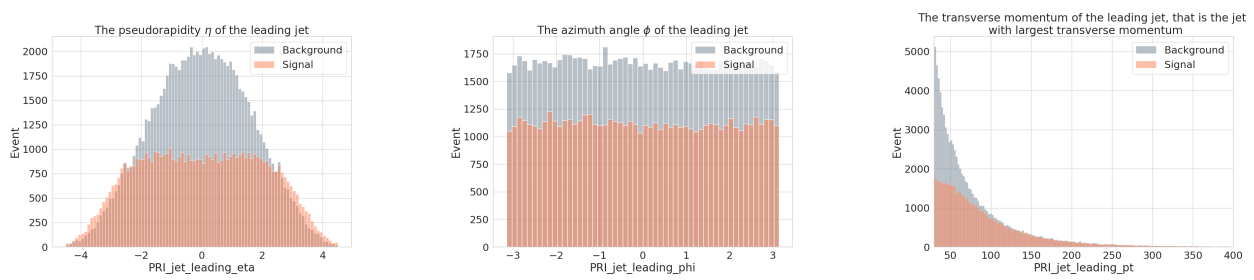


Figure 3. The η (left), ϕ (middle) and the p_T of the leading jet (right). The signal events are depicted in orange, while the background e events are shown in gray

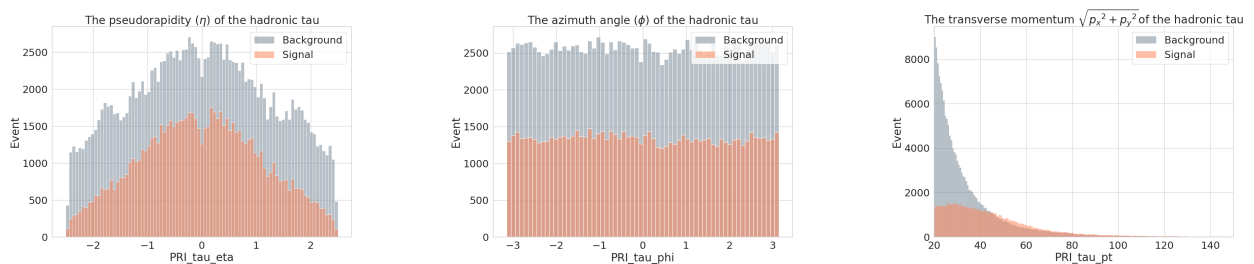


Figure 4. The η (left), ϕ (middle) and the p_T of the hadronic τ (right). The signal events are depicted in orange, while the background events are shown in gray.

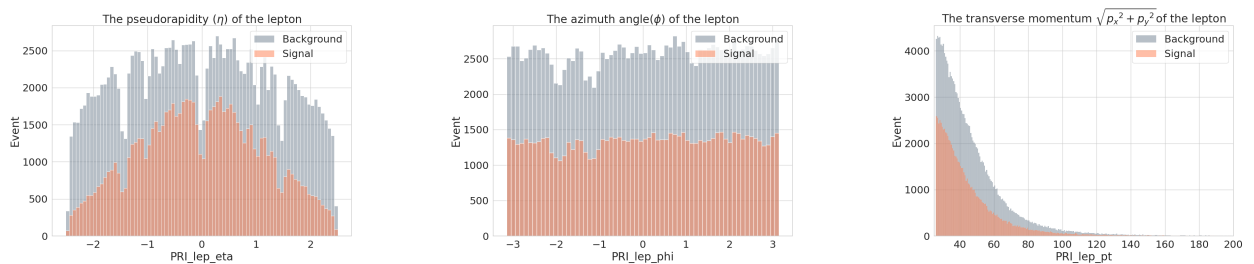


Figure 5. The η (left), ϕ (middle) and the p_T of the lepton (right). The signal events are depicted in orange, while the background events are shown in gray.

2.3. Data Pre-processing

The process of ML begins with the study of missing data and continues with the removal of chunks of data from the dataset. Both processes are essential. The handling of missing data may be done in a few different ways. The most common practice is to replace the missing data with a proper value. In the data set, there is a data group that expresses the number of jets (PRI_jet_num) produced in the events, as well as other data groups that represent the properties of these jets. Since there cannot be a "leading jet" in the absence of a jet (PRI_jet_num = 0) the primitive quantities associated with the jet are structurally undefined, as well as in properties derived from them (η, ϕ, p_T). So, the missing values in the dataset originated from the event that has no jet in it. The missing data is defined in the dataset as a large meaningless number (-999), and those definitions do not subsequently affect the ML classification (Müller, 2016).

A data point that significantly deviates from the rest of the data is referred to as an outlier. Outliers change the mean, standard deviation, and median because they throw off how the data are usually spread out statistically. Extreme values may be deleted from the data set to provide algorithms with more conventional information. The interquartile range approach was used to display the data and identify outliers using a box plot (Müller, 2016). The data was cleaned up by eliminating outliers highlighted by the boxplot. The Table 1 shows the summary of the cut implemented to remove the outlier. This process led to the deletion of 0.12% of the original data set.

Table 1

The table displays the cut implemented following the outlier procedure.

DER_mass_transverse_met_lep < 300
DER_pt_ratio_lep_tau < 12
Der_pt_tot < 400
DER_mass_MMC < 800
DER_mass_vis < 500
DER_ph_h < 700
PRI_tau_pt < 400

Before ML techniques can be used, the data must be changed into a suitable format. When looking at the information for this purpose, it becomes clear that transforming the feature that displays the number of jets into a category would be more helpful. Using the Sklearn library's OneHotEncoding function (Pedregosa, F., et al, 2011), one can classify the feature showing the number of jets in each event by altering the data type. This method creates new features in as many categories as there are, and their existence or absence is denoted by 1 or 0. To encode ML category properties, this function is by far the most popular choice. For the reason that it enables the discovery of patterns in the data collection. For the remaining numerical values in the data set, the Sklearn library's StandardScaler transformation was used. StandardScaler removes the feature's mean value from each feature variable and scales it to the feature's standard deviation (Scikit Learn, 2023b). Normalizing the dataset is a common step for ML estimators, and the resulting data looks like standard normally distributed data. The label data in the data set is denoted by 's' and 'b'. Using the Sklearn library's LabelEncoder (Scikit Learn, 2023a), signal events are encoded as 1 and background events as 0. The entire data set contains around 40% signal events and 60% background events.

Feature engineering is a good way to figure out which characteristics are best for a given classification system (Müller, 2016). For each model of classification, the estimated mass of the Higgs boson has been seen as the most important candidate. In addition to this, the number of jets in an event, the transverse mass (m_T) between missing transverse energy (MET) and the lepton, the invariant mass of the hadronic τ and the lepton, the R separation between the hadronic τ and the lepton, and the hadronic features all show strong separation power. For feature selection, the correlation between each characteristic in the data set was analysed. The Pearson correlation coefficient technique (Nettleton, 2014), which is a typical methodology, essentially displays the linear relationship between two characteristics. If the correlation is too strong, the data may become overfit. The Figure 6 shows Pearson correlation coefficient for each feature vector. It is discovered that there is a high correlation in a few parameters related to jets and p_T . As a result, these strongly correlated characteristics were not implemented to train the model. Figures 7 to 13 are three-dimensional representations of selected features in the space of the estimated m_H and number of jets. The m_H gives the best separation power, and the number of jets is used as a categorical variable in the training data, which is the only categorical feature in the data set. Looking at the selected features in this two-feature space could help with understanding the separation power. The figures are also plotted for background and signal to see the different distributions for the selected feature.

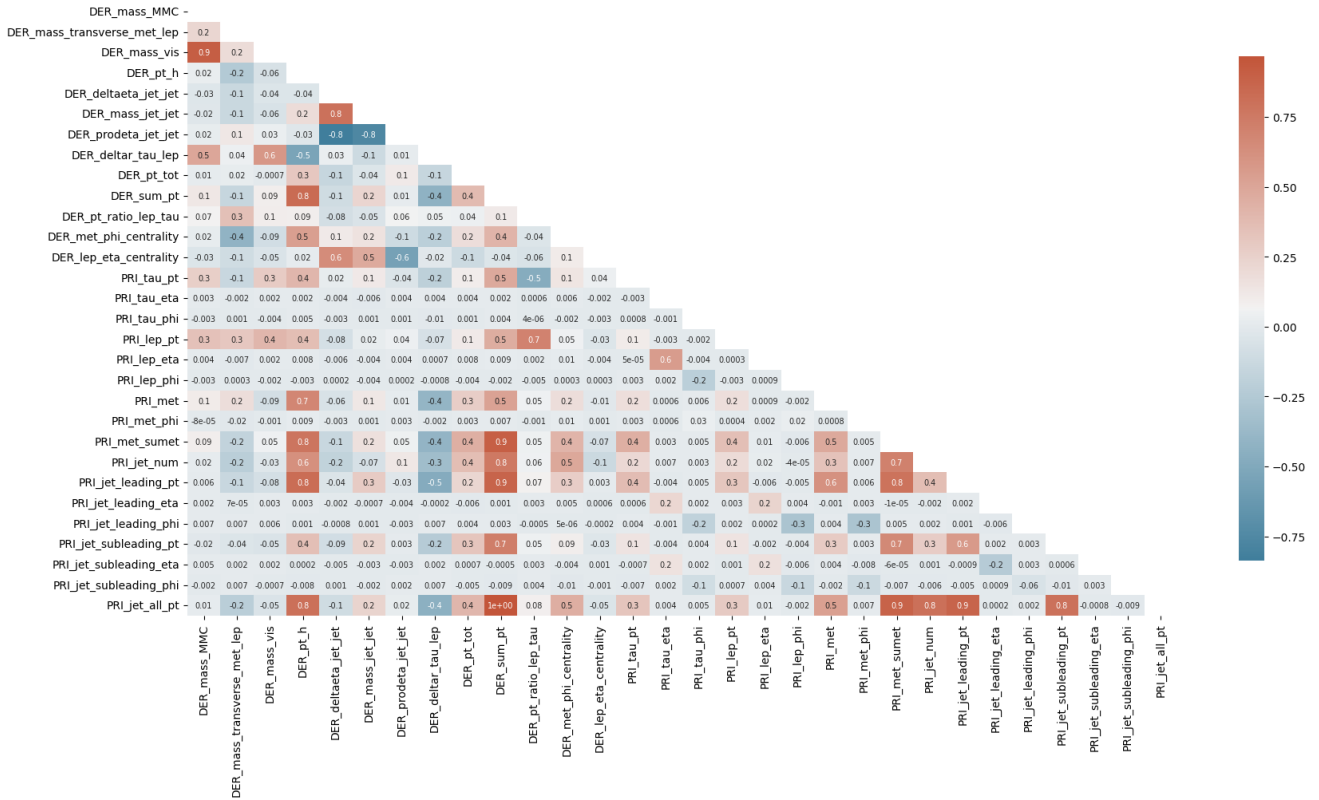


Figure 6. The figure shows Pearson correlation coefficient between each feature vector.

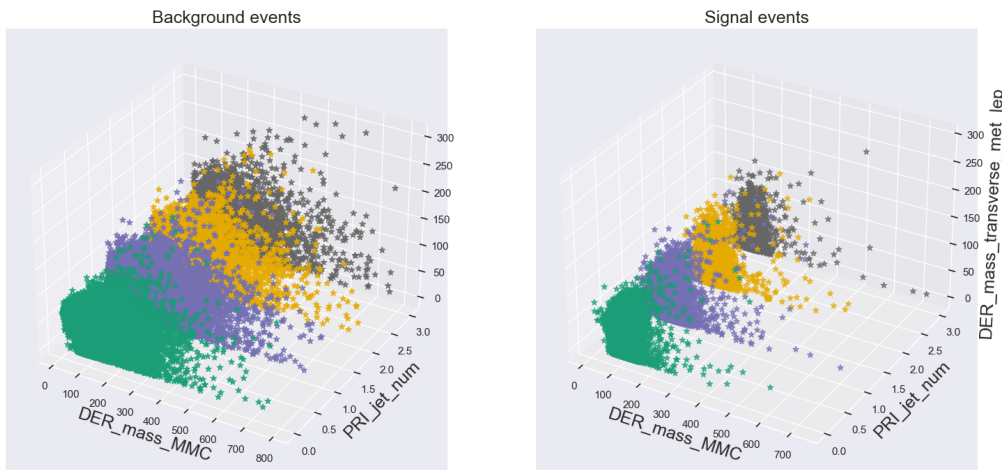


Figure 7. The m_T between MET and lepton feature is examined in the space of the estimated m_H and number of jets.

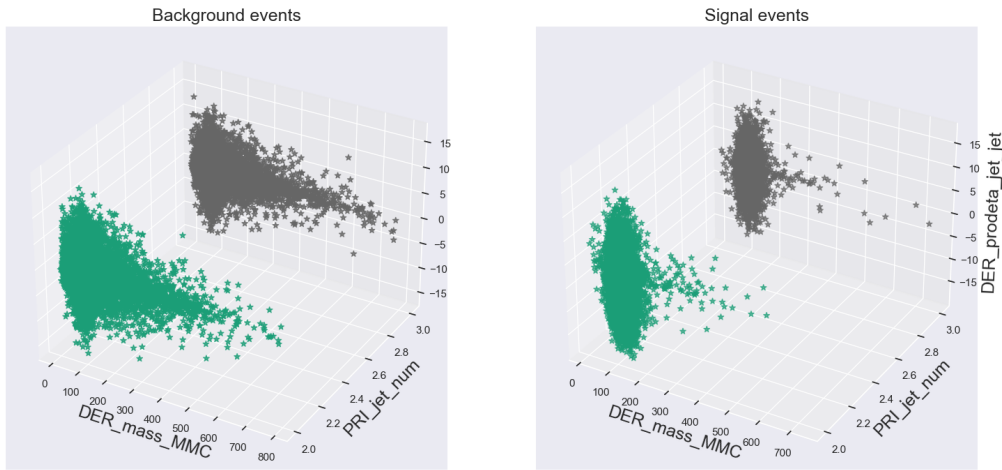


Figure 8. The yield of the η of the two-jets feature is examined in the space of the estimated m_H and number of jets.

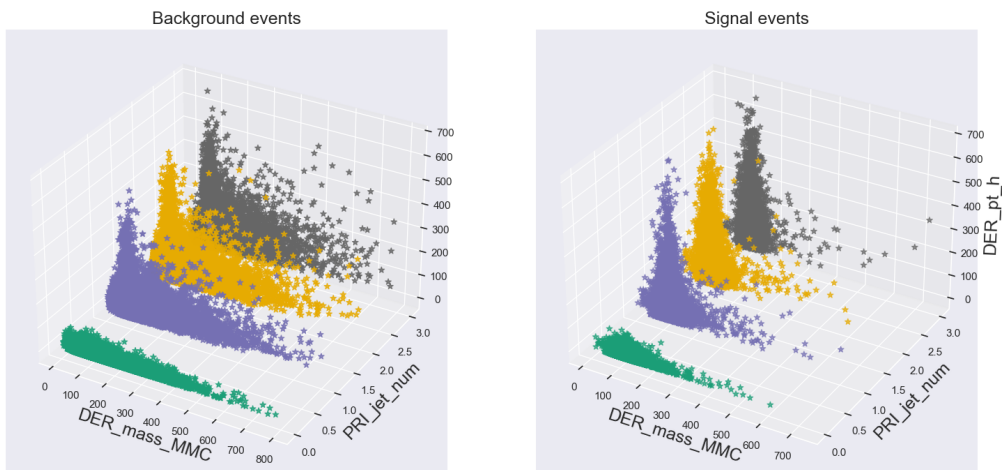


Figure 9. The vector sum of the p_T of the lepton, the hadronic τ , and the MET vector. This feature is examined in the space of the estimated m_H and number of jets.

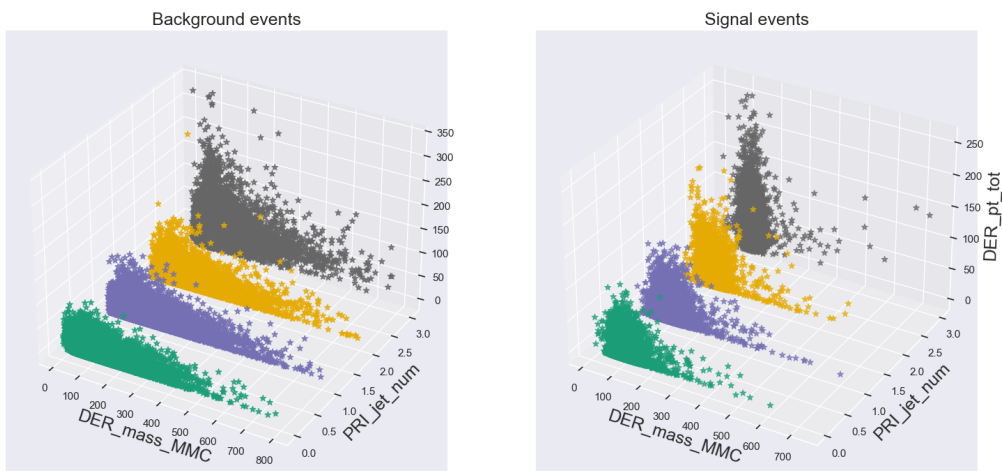


Figure 10. Total p_T , taking into account the missing p_T and p_T of the lepton, and hadronic τ . The leading jet is included if there are more than one jets, and the subleading jets are included if there are more than two jets. Total p_T feature is examined in the space of the estimated m_H and number of jets.

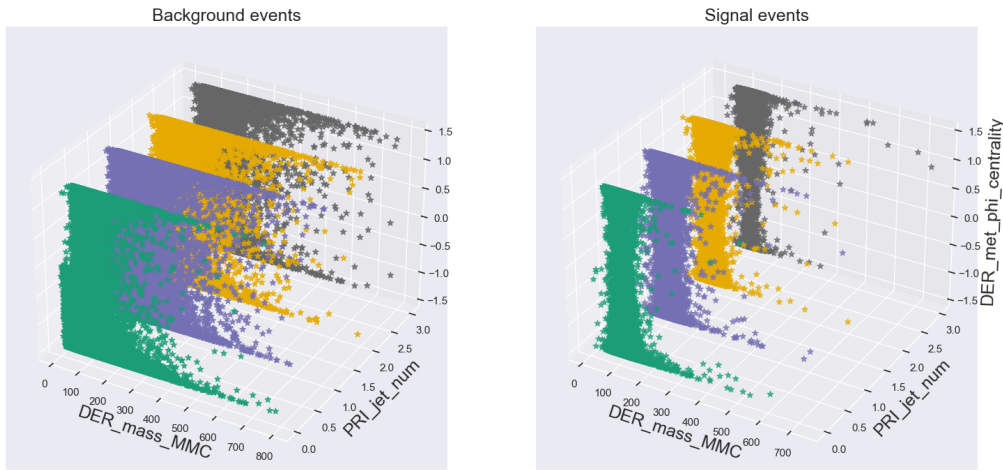


Figure 11. The features represent the ϕ of MET vector in relation to the hadronic τ and the lepton. The figure shows this feature in the space of the estimated m_H and number of jets.

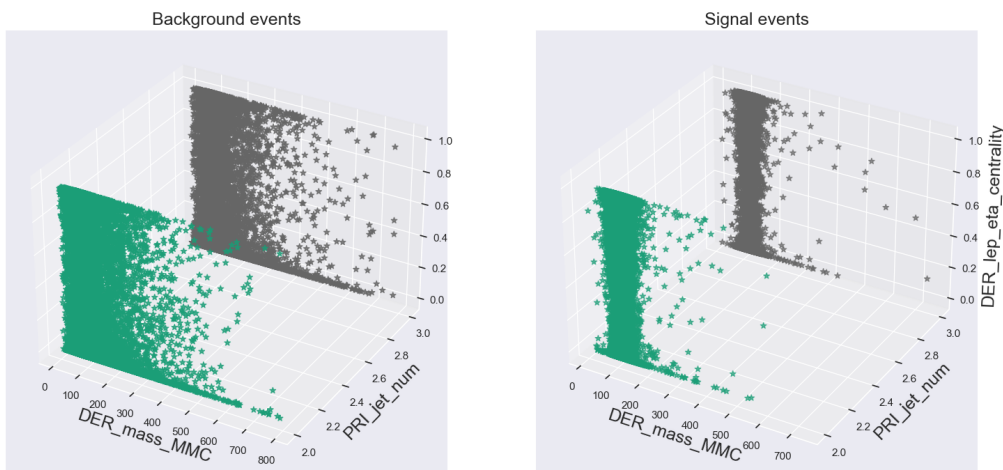


Figure 12. The features represent the η of MET vector in relation to the hadronic τ and the lepton (undefined if $PRI_jet_num \leq 1$). The figure shows this feature in the space of the estimated m_H and number of jets.

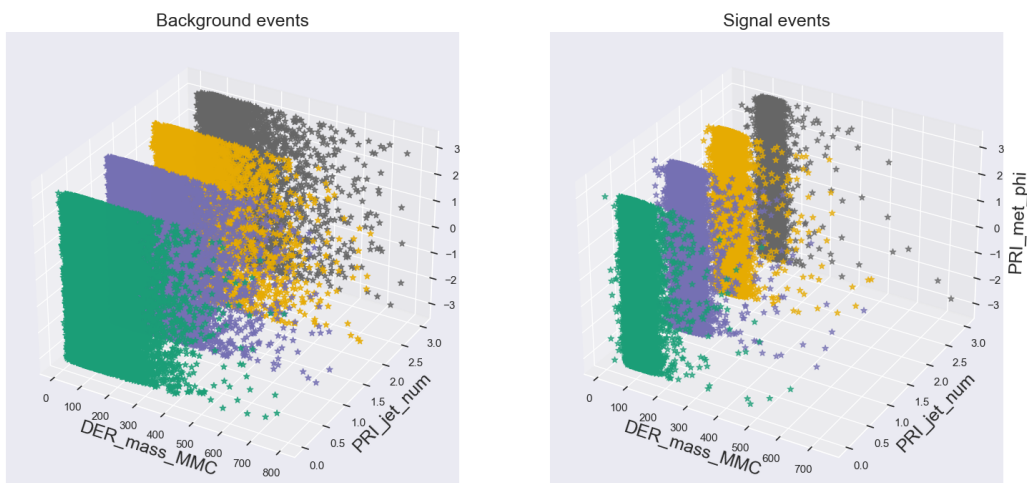


Figure 13. The ϕ of the MET feature in the space of the estimated m_H and number of jets.

Firstly, EDA studies on feature vectors were used to evaluate the data set. The outlier data values have been excluded from the data set at this particular stage. To identify the relationship between the feature vectors, the Pearson correlation coefficient technique was utilized. When training the models, features with a strong correlation were not implemented. Each feature in the estimated m_H and jet number space was examined before these features were selected and the process proceeded with features that had strong signal and background separation abilities. When training the models, the feature vectors listed in the Table 2 are taken into account.

Table 2

The features of the vectors that were selected for training the model.

'DER_mass_MMC', 'DER_mass_transverse_met_lep', 'DER_prodeteta_jet_jet', 'DER_pt_h', 'DER_delta_tau_lep', 'DER_pt_tot', 'DER_pt_ratio_lep_tau', 'DER_met_phi_centrality', 'DER_lep_eta_centrality', 'PRI_tau_pt', 'PRI_tau_eta', 'PRI_tau_phi', 'PRI_lep_pt', 'PRI_lep_eta', 'PRI_lep_phi', 'PRI_met_phi', 'PRI_jet_num', 'PRI_jet_leading_pt', 'PRI_jet_subleading_eta', 'PRI_jet_subleading_phi', 'PRI_jet_leading_eta', 'PRI_jet_leading_phi'

2.4. Machine Learning Model

The goal of applying classification algorithms to training data is to group together pre-labeled features that are like one another. To achieve this goal, data training is performed with the use of supervised learning algorithms. These algorithms make use of predefined classifications within the data. This article makes use of the following classification algorithms: Logistic regression, Linear Support Vector Machines (SVM), Radial SVM (Cortes & Vapnik, 1995), K-Nearest Neighbours (KNN) (Mucherino, 2009), XGBoost Classifier (Chen & Guestrin, 2016), and AdaBoost Classifier. The models such as Decision Trees and Gaussian Naive Bayes were also tested, both of which are great candidates for addressing classification issues; nonetheless, the models did not yield results that were as good as those achieved by other techniques. Because of this, we decided to concentrate on the aforementioned six classification methods. With the use of physics data, the purpose of this article is to experiment with various ML algorithms and then describe how to choose a statistically stable model based on how the results are interpreted. This is the overarching objective of the project.

The logistic regression model learns a linear relationship from the submitted dataset and then delivers a non-linear relationship using a sigmoid function, allowing for categorizing data. This classification issue is simple to implement and identifies classes quickly; however, it uses linear bounds. The reason we present a comparison to the other model is to evaluate whether there is any nonlinearity in the dataset. The SVM functions to find a hyperline that splits the data into classes. This approach is commonly used for categorization. The algorithm provides a kernel option for implementing nonlinear data. The "RBF" kernel option makes it possible to utilize the model with nonlinear data. Both linear and radial SVMs are used to demonstrate how model training performs in both kernel selection scenarios. The "linear" kernel option of SVM was expected to perform similarly to Logistic regression. KNN is a distance-based classifier and begins by defending an unknown data point. Then, compute the distance between this unknown data and every instance of train data. The goal is to discover the closest data point and proclaim it as the nearest neighbour. The shorter the distance, the more related they are. This approach was used to see how distance-based classifiers performed on the data. However, employing and working with excessive parameter optimization may lead the machine to function to the extreme. The first results of this method performed rather well, but not well enough to suggest a detailed hyperparameter adjustment. XGBoost is an effective ensemble approach that combines numerous decision tree-based algorithms to enhance accuracy. The approach also employs parallel computing, which is an ensemble method in which learners are created simultaneously. The power of the method is derived from the combination of the decision tree algorithm, although this may result in an overfitting problem. The L1 and L2 regulation options are provided to avoid overfitting, which adds a penalty term to the loss function to avoid overfitting. L1 regularization, also known as "lasso regression," adds the "absolute magnitude" of the coefficient as a penalty term, whereas L2 regularization, also known as "ridge regression," adds the "squared magnitude" of the coefficient. AdaBoosting is an ensemble approach that employs sequential ensemble methods. As a result, the learners are created progressively, with each learner impacting the next. In general, the ensemble technique combines several separate models to form a master model. AdaBoosting is a model that helps to increase the

accuracy of weak models; however, it is typically used to classify text and pictures rather than binary classification issues. Because outliers and noisy datasets have a negative impact on the model, the method must be carefully prepared for model training.

A confusion matrix (CM) included in the Sklearn package will be utilized to assess the accuracy of the predictions made by a classification algorithm. The true positives, false positives, true negatives, and false negatives are the metrics used to evaluate model performance. These metrics, which are also shown in Figure 14, have been interpreted according to the solution of the problem to be concluded with this article. In the case described here, signal events are considered positive cases.

- True Positives (TP): Signal events predicted as a signal.
- False Positives (FP): Background events predicted as a signal.
- True negatives (TN): Signal events predicted as background.
- False Negative (FN): Background events predicted as background.

The parameters to be calculated with the classification report are precision, recall, and f1-score. Each class's predictions require a unique calculation of these parameters, which are done independently. While the precision shows the ratio of true signal events within the predicted signal events ($TP/TP+FP$), the recall shows the ratio of true signal events to all signal events ($TP/TP+FN$). The f1 score uses to compare classification models and calculated as a weighted harmonic mean of precision and recall ($2 * \text{precision} * \text{recall} / (\text{precision} + \text{recall})$) (Bonnin, 2017).

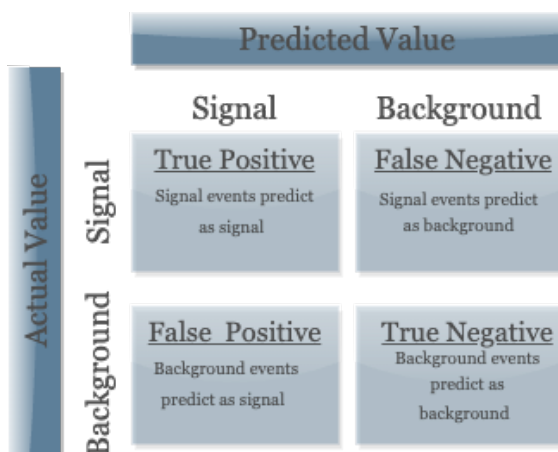


Figure 14. A CM is used to evaluate the performance of the classification models.

2.4.1. Hyper Parameter Tuning

Hyperparameter tuning is the process of identifying an optimum set of parameters for models in order to reach a final optimized model output. The *GridSearchCV* package is used for this, and *CV* stands for cross-validation (Scikit Learn, 2023c). This library searches a grid of hyperparameter values for the optimal collection of hyperparameters. As a result, each model was trained for each permutation of a particular parameter. It took a lengthy time to compute the entire set of parameters. The table 3 provides the parameter set that delivers the hyperparameter space as well as the parameter sets that give the best accuracy result. The KNN model caused the overfitting problem, so the most basic parameter set, the default values, was used to train the model. As a result, the default variables for the KNN model are $n_neighbors=5$, $weights=uniform$, $algorithm=auto$, $leaf_size=30$, $p=2$, and $metric=minkowski$. Though the model is simple, the algorithm tends to overfit. In other words, the supplied train set estimates the train more accurately than the test data since it learns so much. Hyperparameter adjustment for the KNN model is not done because of this issue.

Table 3

Hyper parameter list for each model and final parameter set used for the train the models.

Model Name	Hyperparameter Space	Selected Parameter
Logistic Regression	'solver': 'penalty' 'lbfgs': ['l2', None]	'C': 10.0 'penalty': 'l2'
Linear SVM	'liblinear': ['l1', 'l2'] 'newton-cg': ['l2', None] 'newton-cholesky': ['l2', None] 'sag': ['l2', None] 'saga': ['elastic net', 'l1', 'l2', None] 'C': [used to numpy logspace function create a logarithmically spaced 21 points between 10^{-10} and 10^{+10}]	'C': 100, 'gamma': 0.1, 'kernel': 'linear'
Radical SVM	'C': [0.1, 1, 10, 100] 'gamma': [0.01, 0.1, 1]	'C': 100, 'gamma': 0.01, 'kernel': 'rbf'
XGBoost	'eta': [0. 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0] 'max_depth': [6, 8, 10] 'gamma': [0.5, 1, 2, 5]	eta: 0.2 max_depth: 6 gamma: 5
AdaBoost	'n_estimators': [10, 50, 100, 200, 500] 'learning_rate': [0.0001, 0.01, 0.1, 1.0, 1.5]	'learning_rate': 1.0, 'n_estimators': 500

3. Result

In this study, the classification algorithms Linear SVM, Radical SVM, Logistic Regression, KNN, XGBoost, and AdaBoost Classifier were utilized to distinguish signal events from background events. The performance of these classification algorithms was assessed by calculating their Area Under Curve (AUC) scores, as well as their Receiver Operation Characteristics (ROC), CM and classification reports.

The AUC score represents the classification powers of each algorithm, whereas ROC is a probability curve. The "*predic_proba*" function from Sklearn libraries was utilized for model prediction, which returns the likelihoods associated with a classification label (Bruce, 2020). After that, these predictions are compared with the actual classification. Each algorithm's trained models are used to separately predict the class in the test dataset and the training dataset. Test dataset model results are taken into consideration as model performance as they were not previously used to train the model, whereas train dataset model results are used to assess overfitting. Furthermore, cross-validation (CV) was used to demonstrate that the AUC score is statistically consistent and to prevent overfitting (Browne, 2000). In this approach to resampling, the dataset is broken up into ten several distinct sections that are then used to test and train a model at various iterations. CV uses nine samples to train the data and one sample as the test sample. The XGBoost Classifier has provided the highest value with $0.84 \pm 1.9 \times 10^{-3}$ its AUC value compared to the other classification methods that were employed. AdaBoost Classifier comes in second with an AUC score of $0.82 \pm 2.5 \times 10^{-3}$, while Radical SVM comes in third with an AUC value of $0.81 \pm 2.7 \times 10^{-3}$. The AUC, ROC, and CV performance, along with its statistical variation, are presented in Table 4 for every classification algorithm. The train and test values for each algorithm are shown separately for both AUC, ROC, and CV. Only the KNN model showed a tendency to overfitting. Although the default model is used, the model seems to have learned a lot from train data. This problem can be solved by adding more data to the dataset. A model that was trained using train data yields results that are comparable when predicting the train and test data. This is a sign that the training model's results is acceptable.

Table 4

The AUC, ROC, and CV score for train and test sample of classification models. The CV displays the model's accuracy mean value of the ten fold and standard deviation.

Model Name	AUC		ROC		Cross-Validation	
	Train	Test	Train	Test	Train	Test
Logistic Regression	74.08	73.8	79.7	79.5	$0.74 \pm 2.97 \times 10^{-4}$	$0.74 \pm 2.7 \times 10^{-3}$
Linear SVM	73.5	73.2	78.9	78.6	$0.73 \pm 3.94 \times 10^{-4}$	$0.73 \pm 3.4 \times 10^{-3}$
Radial SVM	80.7	80.3	87.2	86.7	$0.81 \pm 2.50 \times 10^{-4}$	$0.81 \pm 2.7 \times 10^{-3}$
KNN	84.0	76.4	91.5	81.6	$0.84 \pm 2.82 \times 10^{-4}$	$0.77 \pm 2.1 \times 10^{-3}$
XGBoost Classifier	85.3	83.8	92.5	90.7	$0.85 \pm 3.97 \times 10^{-4}$	$0.84 \pm 1.9 \times 10^{-3}$
AdaBoost Classifier	81.9	81.7	88.6	88.2	$0.82 \pm 3.29 \times 10^{-4}$	$0.82 \pm 2.5 \times 10^{-3}$

The Figure 15 shows the the ROC curve for the classification algorithms. The TP rate is plotted along the y-axis of the ROC curve, while the FP rate is plotted along the x-axis of the curve. The area below this curve shows the AUC value. In addition to this, it illustrates the model in its optimal state, in which the real positive value approaches 1 and the false positive value approaches 0. Classifiers that produce curves more nearby to the top-left region perform better. The figure 16 shows the ROC curve that indicates that the XGBoost Classifier performs best, with the AdaBoost Classifier coming in second. The figure16 shows the CV accuracy values for each fold from the CV study. In the CV investigation, a total of ten kFolds were applied. In other words, the data was separated into ten equal pieces, with one serving as a test. In the data separation section, stratified Kfold was employed (Scikit Learn, 2023d). to make sure the proportional distribution of signal and background events is taken into account. This process was performed ten times. Consequently, each model yielded ten distinct findings. The figure16 depicts the min, max, and mean values for this outcome. The difference between the min and max values and the large box are interpreted as statistically more uncertainty in the model. The XGBoost model results in the most accurate and most consistent results. AdaBoost Classifier is the second-best model and produces more consistent results than Radical SVM, which comes in third place behind AdaBoost Classifier.

The final step was to interpret the outcomes of the algorithms using the CM and classification report. The CM allows for the evaluation and comparison of TP, FP, FN, and TN results, and the classification report shows the result for the precision, recall, and f1-score parameters. When the outcomes of these parameters are compared, conclusions can be drawn about which models are more beneficial for distinguishing between signals and which are more useful for distinguishing between backgrounds. Figure 17 shows the result of the CM for each classification model. The positive case indicated here is background events. XGBoost and Radial SVM are the models that classify background events as background and so get the best results for the TP measure. Again, this pair of models have the smallest possible margin of error when it comes to classifying FN. By a wide margin, the XGBoost model has the best FP. In other words, this algorithm is the one that recognizes signals from background events with the least amount of mistakes possible. Finally, the XGBoost has the highest performance for TN values that symbolize the signal predicted as a signal.

The precision, recall, and f1-score values obtained by classification reporting are shown in Table 5. Precision represents the model's accurate predictive capacity since it is the ratio of true positive events to all positive predictions. The recall is defined as the proportion of TP cases to actual positive events. Since the f1-score is the harmonic average of these two parameters, it can be used to evaluate model performance. Table 5 shows the results of each parameter for signal and background separately. According to these outcomes, each model's ability to separate background events is greater than its ability to separate signal events. The XGBoost classifier outperformed all other classifiers in distinguishing signal and background events. When the AUC score, the results of the ROC curve, and the classification report that was provided earlier are examined, it can be observed that the XGBoost method has the best classification power for resolving this problem.

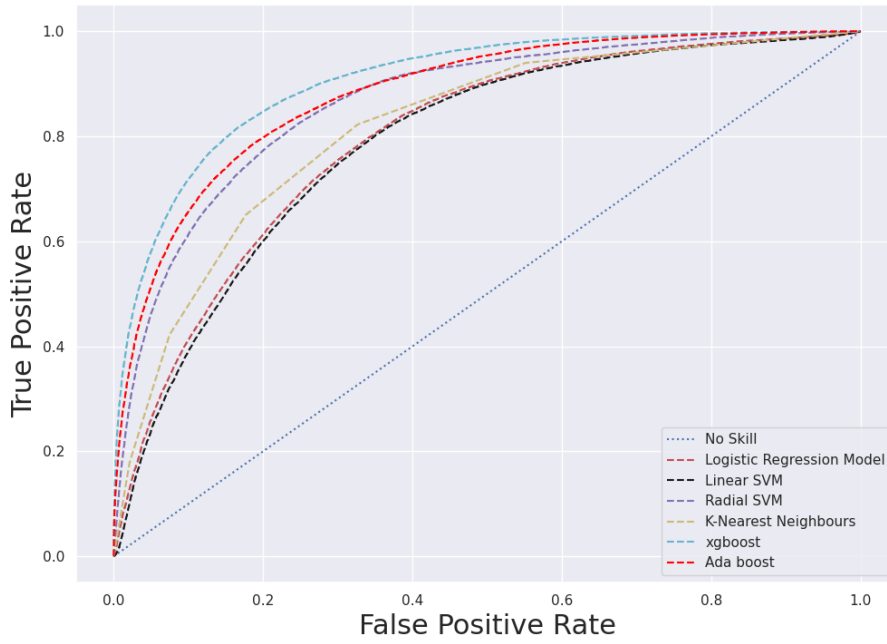


Figure 15. The Receiver Operation Characteristics curve for the classification algorithms.

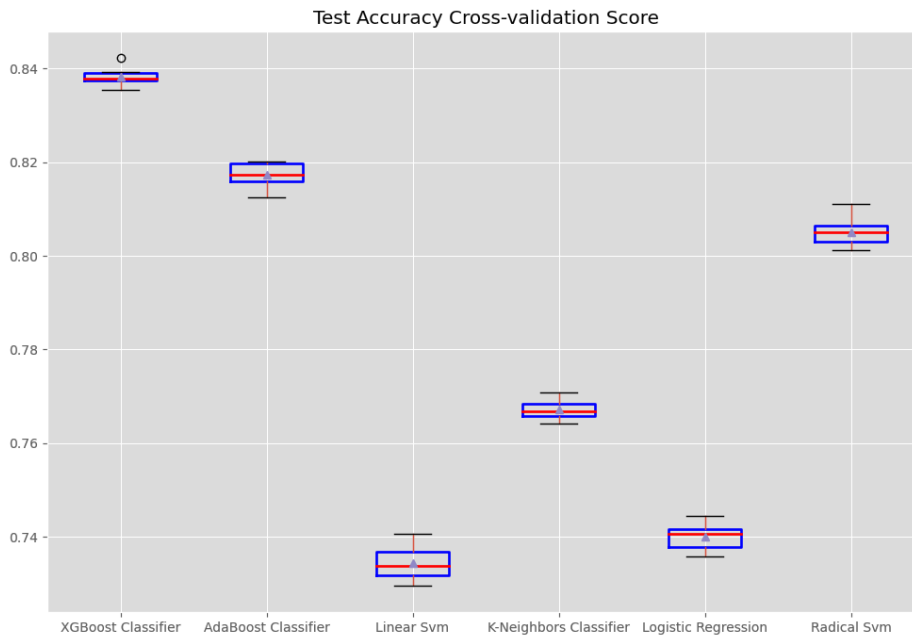


Figure 16. The cross-validation accuracy values for each fold from the cross-validation result. The red line indicates the mean of all result of accuracy.

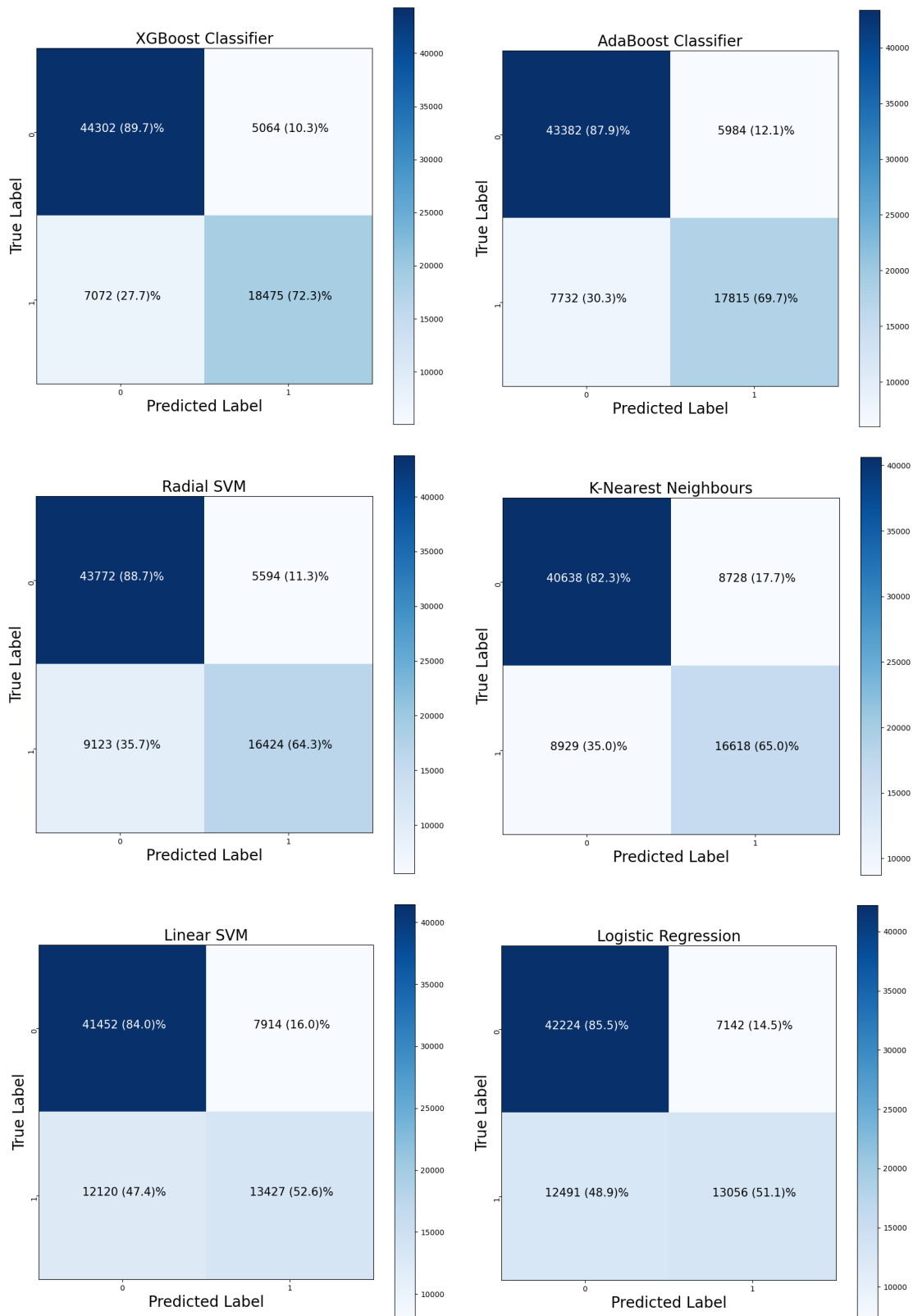


Figure 17. The result of each algorithm is according to the CM. TP at the bottom right, FN on the bottom left, FP on the top right, and a TN on the top left. The value shows how many instances of each parameter in a particular parameter were predicted.

Table 5

The table shows the performance of each classification model in terms of precision, recall, and f1-score. The table displays the findings for train and test data separately.

Model Name	Prediction Type	Precision		Recall		F1-Score	
		Train	Test	Train	Test	Train	Test
Logistic Regression	Background	0.77	0.77	0.86	0.86	0.81	0.81
	Signal	0.66	0.65	0.51	0.51	0.58	0.57
Linear SVM	Background	0.77	0.77	0.84	0.84	0.81	0.81
	Signal	0.64	0.63	0.53	0.53	0.58	0.57
Radial SVM	Background	0.83	0.83	0.89	0.89	0.88	0.86
	Signal	0.78	0.75	0.75	0.64	0.76	0.69
KNN	Background	0.87	0.82	0.89	0.82	0.88	0.82
	Signal	0.78	0.66	0.75	0.65	0.76	0.65
XGBoost Classifier	Background	0.87	0.86	0.91	0.90	0.89	0.88
	Signal	0.78	0.78	0.75	0.72	0.78	0.75
AdaBoost Classifier	Background	0.85	0.85	0.88	0.88	0.87	0.86
	Signal	0.76	0.75	0.70	0.70	0.73	0.72

4. Conclusion

This study uses the ML based data set from the ATLAS experiment at CERN to distinguish between background and signal events, namely those in which the Higgs boson decays into two tau particles. In this analysis, a variety of ML techniques were used, including a linear support vector machine, a radial support vector machine, a logistic regression, a k-nearest neighbours classifier, an XGBoost classifier, and an AdaBoost classifier. The performance of such classification algorithms may be measured by reports, ROC curves, and AUC score results. With an AUC of $0.84 \pm 1.9 \times 10^{-3}$, the XGBoost Classifier achieved the best accuracy, consistency, and stability, followed by the AdaBoost Classifier with an AUC of $0.82 \pm 2.5 \times 10^{-3}$. This research highlights the significance of selecting proper ML algorithms for high-energy physics classification tasks and demonstrates the use of the XGBoost and AdaBoost algorithms in this context. The research also looks at the models' performance in terms of true positive, false positive, false negative, and true negative metrics. The XGBoost Classifier has been shown to be the best efficient at distinguishing signals from background events while making the minimum of mistakes possible. Overall, the findings of this study attempt to develop a practical technique for working with high energy physics data using a ML approach.

Acknowledgements

The machine learning calculations reported in this paper were fully performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Aaboud, M., et al. (ATLAS Collaboration). (2018a). Measurement of the Higgs boson mass in the $H \rightarrow ZZ^* \rightarrow 4\ell$ and $H \rightarrow \gamma\gamma$ channels with $\sqrt{s}=13$ TeV pp collisions using the ATLAS detector. *Physics Letters B*, 784,345-366. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2018.07.050>
- Aaboud, M., et al. (ATLAS Collaboration). (2018b). Measurement of the Higgs boson coupling properties in the $H \rightarrow ZZ^* \rightarrow 4\ell$ decay channel at $\sqrt{s}=13$ TeV with the ATLAS detector. *J. High Energ. Phys.*, 95. [https://doi.org/10.1007/JHEP03\(2018\)095](https://doi.org/10.1007/JHEP03(2018)095)
- Aaboud, M., et al. (ATLAS Collaboration). (2019a). Measurements of gluon-gluon fusion and vector-boson fusion Higgs boson production cross-sections in the $H \rightarrow WW^* \rightarrow e\nu\mu\nu$ decay channel in pp collisions at $\sqrt{s}=13$ TeV with the ATLAS detector. *Physics Letters B*, 789, 508-529. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2018.11.064>

- Aaboud, M., et al. (ATLAS Collaboration). (2019b). Cross-section measurements of the Higgs boson decaying into a pair of τ leptons in proton-proton collisions at $\sqrt{s}=13$ TeV with the ATLAS detector. *Phys. Rev. D*, 99,072001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.99.072001>
- Aad, G., et al. (ATLAS Collaboration). (2022). Measurements of Higgs boson production cross-sections in the $H \rightarrow \tau^+ \tau^-$ decay channel in pp collisions at $\sqrt{s}=13$ TeV with the ATLAS detector. *JHEP*, 08, 175. [https://doi.org/10.1007/JHEP08\(2022\)175](https://doi.org/10.1007/JHEP08(2022)175)
- Aad, G. et al. (ATLAS Collaboration). (2020). Test of CP invariance in vector-boson fusion production of the Higgs boson in the $H \rightarrow \tau\tau$ channel in proton-proton collisions at $\sqrt{s}=13$ TeV with the ATLAS detector. *Phys. Lett. B*, 805, 135426. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2020.135426>
- Aad, G. et al. (ATLAS Collaboration). (2015). Evidence for the Higgs-boson Yukawa coupling to tau leptons with the ATLAS detector. *JHEP*, 117. [https://doi.org/10.1007/JHEP04\(2015\)117](https://doi.org/10.1007/JHEP04(2015)117)
- Aad, G., et al. (ATLAS Collaboration) (2012). Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC. *Physics Letters B*, 716(1), 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.020>
- Adam-Bourdarios, C., Cowan, G., Germain, G., Guyon, I., Kegl, B., Rousseau, D., (2015). The Higgs boson machine learning challenge. 664, s. 072015. *J. Phys.: Conf. Ser.*, DOI 10.1088/1742-6596/664/7/072015
- Armstrong, W., et al. (ATLAS Collaboration). (1994). *ATLAS: technical proposal for a general-purpose pp experiment at the large hadron collider at CERN*. ATLAS Collaboration. doi:Retrieved from: doi: 10.17181/CERN.NR4P.BG9K.
- ATLAS Collaboration. (2014). *Dataset from the ATLAS Higgs Boson Machine Learning Challenge 2014. January 2022 tarihinde opendata*. Open Data. Retrieved January 16, 2023, from <http://opendata.cern.ch/record/328>.
- ATLAS Collaboration. (2022). A detailed map of Higgs boson interactions by the ATLAS experiment ten years after the discovery. *Nature*, 607, 52–59. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04893-w>.
- Atkin, R. (2015). Review of the reconstruction algorithms. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 645 012008. DOI: 10.1088/1742-6596/645/1/012008
- Bonnin, R., (2017). *Machine Learning for Developers: Uplift your regular applications with the power of statistics, analytics, and machine learning*. Packt Publishing (First publish).
- Butterworth, J.M., Davison, A.R., Salam, G.P., (2008). Jet Substructure as a New Higgs-Search Channel at the Large Hadron Collider. *Phys. Rev. Lett.*, 100,242001. doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.242001
- Browne, M.W. (2000). Cross-Validation Methods. *Journal of Mathematical Psychology*. 44-p 108-132. <https://doi.org/10.1006/jmps.1999.1279>.
- Bruce, P., Bruce, A., Gedeck, P., (2020). *Practical Statistics for Data Sciences* (Nicole, T.). (Second Edition). O'Reilly Media.
- Chatrchyan, S., et al. (CMS Collaboration) (2012). Observation of a New Boson at a Mass of 125 GeV with the CMS Experiment at the LHC. *Phys. Lett. B*, 716, 30--61. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.021>
- Chen, T., & Guestrin, C. (2016). XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. In Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD. *International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, (pp. 785–794). New York, NY, USA: ACM. <https://doi.org/10.1145/2939672.2939785>
- CMS Collaboration. (2022). A portrait of the Higgs boson by the CMS experiment ten years after the discovery. *Nature*, 607, 60–68. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04892-x>
- Cortes, C., Vapnik, V., (1995). Support-vector networks. *Machine Learning*, 20, 273–297. <https://doi.org/10.1007/BF00994018>
- Flechl, M., (2015). Higgs physics: Review of recent results and prospects from ATLAS and CMS. *J. Phys. Conf. Ser.*, 631(1), 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/631/1/012028>
- Fernow, R.C., (1983). Introduction to Experimental Particle Physics. *Cambridge University Press*. DOI: 10.1017/9781009290098.
- Mucherino, A., Papajorgji, P.J., Pardalos, P.M. (2009). k-Nearest Neighbor Classification. In: *Data Mining in Agriculture. Springer Optimization and Its Applications, vol 34*. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88615-2_4
- Müller, A.C., Guido, S. (2016). *Introduction to Machine Learning with Python*. O'Reilly. ISBN: 9781449369897.
- Nettleton, D. (2014). *Commercial Data Mining-Chapter 6 - Selection of Variables and Factor Derivation*. p 79-104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416602-8.00006-6>

- Pedregosa, F., et al., (2011). Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*. 12, p2825-2830. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0490>
- Rao, A. S., Vardhan, B. V., and Shaik, H. (2021). Role of Exploratory Data Analysis in Data Science. *6th International Conference on Communication and Electronics Systems (ICCES)*, Coimbatre, India, 2021, pp. 1457-1461. <https://doi.org/10.1109/ICCES51350.2021.9488986>
- Schapire, R. E. (2013). Explaining AdaBoost. In: Schölkopf, B., Luo, Z., Vovk, V. (eds) *Empirical Inference*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-41136-6_5
- Scikit Learn. (2013a). *sklearn.preprocessing.LabelEncoder*. Sklearn. Retrived January 16 , 2023, <https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.preprocessing.LabelEncoder.html>.
- Scikit Learn. (2013b). *sklearn.preprocessing.StandardScaler*. Sklearn. Retrived January 16, 2023, from <https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.preprocessing.StandardScaler.html>.
- Scikit Learn. (2013c). *sklearn.model_selection.GridSearchCv*. Sklearn. Retrived January 16, 2023, https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.GridSearchCV.html (Accessed: May 2023)
- Scikit Learn. (2013d). *sklearn.model_selection.StratifiedKfold*. Sklearn. January 16 Retrived, 2023, https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.StratifiedKFold.html
- Tumasyan, A. a. (2022). Measurement of the inclusive and differential Higgs boson production cross sections in the decay mode to a pair of τ leptons in pp collisions at $\sqrt{s}=13$ TeV. *Phys.Rev.Lett.*, 128, 081805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.128.081805>
- Vinutha, H.P., Poornima, B., Sagar, B.M. (2018). Detection of Outliers Using Interquartile Range Technique from Intrusion Dataset. In: Satapathy, S., Tavares, J., Bhateja, V., Mohanty, J. (eds) *Information and Decision Sciences. Advances in Intelligent Systems and Computing*, vol 701. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7563-6_53



Laurencia obtusa (Hudson) J.V. Lamouroux, 1813'nin Besin İçeriğindeki Mevsimsel Değişimler

Melek Ersoy Karaçuha^{1*}, Gökhan Yıldız², Ali Karaçuha³

¹İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye
^{2,3}Temel Bilimler Bölümü, Su Ürünleri Fakültesi, Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 02.10.2022

Kabul: 06.06.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Bu çalışmada, kırmızı deniz makroalglerinden *Laurencia obtusa* (Hudson) J.V. Lamouroux, 1813'nin besin içeriğindeki mevsimsel değişimler ve ekolojik değişkenler ile olan ilişkisi incelenmiştir. Çalışma materyali Sinop kıyılarındaki üç farklı noktadan mevsimsel olarak toplanmıştır. Bu çalışmada kül ve yağ değerleri açısından en verimli dönemin sonbahar, protein açısından ise en verimli dönemin kış olduğu tespit edilmiştir. Sonbaharda saptanan ortalama kül (%26.26±6.75) ve karbonhidrat (%64.47±6.06) değerleri ile diğer mevsimlere ait değerler karşılaştırıldığında farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). Deniz suyunun fizikokimyasal parametreleri ile besin kompozisyonunu arasında yapılan korelasyon analizine göre fizikokimyasal parametrelerden tuzluluk, pH, iletkenlik ve yoğunluk ile sıcaklık arasında pozitif bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tuzluluk, elektriksel iletkenlik ve çözünmüş madde arasında da pozitif korelasyon gösterdiği saptanmıştır. Biyokimyasal parametrelerin korelasyonu incelendiğinde sadece iletkenlik ile kül oranı arasında pozitif ve iletkenlik ile karbonhidrat oranı arasında negatif bir korelasyon tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilerin *Laurencia obtusa*'nın en kullanışlı dönemlerinin tespitinde önemli bir veri kaynağı olacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler – Karadeniz, karbonhidrat, kimyasal içerik, *Laurencia obtusa*, protein

Seasonal Variations in the Nutritional Content of *Laurencia obtusa* (Hudson) J.V. Lamouroux, 1813

¹Department of Occupational Health and Safety, Faculty of Health, Sinop University, Sinop, Türkiye
²Department of Basic Science, Faculty of Fisheries, Sinop University, Sinop, Türkiye

Article History

Received: 02.10.2023

Accepted: 06.06.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In this study, the relationship of *Laurencia obtusa* (Hudson) J.V. Lamouroux, 1813, a red marine macroalgae, with seasonal changes in nutrient content and ecological variables was investigated. The study material was collected seasonally from three different points on the Sinop coast. In this study, it was observed that the most productive period for species in terms of ash and oil values was autumn, and the most productive period in terms of protein was winter. When the mean ash (26.26±6.75%) and carbohydrate (64.47±6.06%) values found in autumn were compared with the values of other seasons, the differences were found to be statistically significant (p<0.05). According to the correlation analysis between the physicochemical parameters of sea water and the nutrient composition, a positive correlation was found between the physicochemical parameters salinity, pH, conductivity and density, and temperature. There is also a positive correlation between salinity, electrical conductivity and dissolved matter. When the correlation of biochemical parameters was examined, only a positive correlation was found between conductivity and ash ratio and a negative correlation between conductivity and carbohydrate ratio. It is thought that the data obtained as a result of this study will be an important source of data in identifying the most useful periods of *Laurencia obtusa*.

Keywords – Blacksea, carbohydrate, chemical content, *Laurencia obtusa*, protein

¹ melekery57@hotmail.com

² gokhanyildiz41@gmail.com

³ ali_karacuha@hotmail.com

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

İnsanlığın başlıca sorunlarından olan yetersiz beslenme ve açlık durumu halen günümüzün önemli konularından biri olarak yer almaktadır. Doğal kaynakların kirlenmesi ve dünyada artan nüfusa orantılı olarak besin ihtiyacının da artması nedeniyle gelecek yıllarda kıtlık tehlikesinin ortaya çıkması konusunda kaygıları artırmaktadır. Bu durum ülkeleri alışılmadık dışında iç su ve denizlerin canlı kaynaklarından yararlanmaya ve mevcut kaynakları geliştirmeye yöneltmiştir (Alçay, Bostan, Dinçel ve Varlık, 2017). Ülkemizde makro ve mikro algler yeterince bilinmemesine karşın İngiltere, Kanada Çin, Japonya ve Kore gibi ülkelerde uzun yıllardır bilinmekte (Gressler vd, 2010; Cirik, Cirik ve Conk-Dalay, 2011) ve kayıtlara göre deniz yosunlarının gıda olarak kullanımları Çin'de M.Ö. 2700'e kadar uzanmaktadır (Perez vd., 2010). Günümüzde Batı ülkelerinde kültürel sebepler ve tüketim alışkanlıkları nedeniyle doğrudan insan tüketimi yerine ana kullanım şekli gıda endüstrisinde koyulaştırıcı ve jelleştirici ajanlardır (Souza vd., 2012). Ancak insan gıdası için gerekli birçok besin maddesini bünyesinde bulunduran alglerin çevre şartlarının uygun olması durumunda günlük olarak ağırlıkları 2-3 katına çıkarabilmesi, atık maddeleri kullanmasından dolayı çevreci canlılar olarak tanımlanmaları ve üretimlerinin kolay olması gibi sebeplerle gelecekte beslenme ihtiyacını karşılama konusunda önemli bir yer edinebilir (Alçay vd., 2017). Dünya genelinde bakıldığında toplam 43 ülkede üretilmekte olan 28 milyon ton deniz %94 kadar kısmı kültüre edilerek yetiştiricilikle edilmektedir (Ak, 2015).

Besin maddesi olarak tüketilen algere ait protein içeriğinin, karasal besinlerle eşdeğer nitelikte olduğu bilinmektedir (Jeon, Lee ve Ryu, 1980). Bugün karbonhidrat, protein, mineral ve vitamin varlığı sebebiyle sos, salata, çorba gibi şekillerde değerlendirilebilen algler, konbu amonani, kanten, asoksanari, vb. isimlerle satışa sunulmaktadır (Soeder, 1976). Gıda amacıyla ülkemiz denizlerinde *Laurencia*, *Rhodymenia*, *Porphyra*, *Gelidium*, *Ulva* cinsi alglerin bulunduğu bildirilmektedir (Kaba ve Çağlak, 2006). Yenilebilir algler içerisinde bilinen en ünlüsü kırmızı alglerden *Porphyra* spp.'dir ve bu tür çeşitli ülkelerde nori, ziaccain, laver ve gim adları ile bilinmektedir (Alçay vd., 2017). Ayrıca yapılan araştırmalar çeşitli kanser hücrelerine karşı bu algin antitümöral etkili olduğunu göstermiştir (Orhon, 2009). Deniz yosunları arasında kırmızı alglerin yüksek miktarda karbonhidrat, protein ve mineral içermesi dikkat çekicidir (Rupérez, Ahrazem, Leal, 2002). Eşsiz bileşimleri nedeniyle Rhodophyta proteinleri/peptidleri ve polisakkaritlere spesifik fonksiyonel özellikler atfedilmiştir. Gerçekten de bu polisakkaritler, kara bitkilerinden önemli ölçüde farklı olan kimyasal yapıya ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir (Urbano ve Goñi, 2002). Örneğin Kırmızı deniz yosunları ve bileşenleri, prebiyotik, antioksidan veya immünomodülatör özelliklerinden dolayı "mukozal bağırsak bariyer fonksiyonu" bileşenlerini avantajlı bir şekilde modifiye edebilen fonksiyonel gıdalar olarak değerlendirilebilir (Cian, Drago, Sanchez de Medina ve Martínez-Augustin, 2015).

Ülkemizde makro alglerle üzerine akademik çalışmalar yapılmasına rağmen ticari olarak kültürü (Ak, 2015) ve kimyasal bileşiminin tespitine yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Deniz yosunlarının dağılımı gibi besinsel bileşiminin de tür, coğrafi sıcaklık, besin tuzları, bölge, mevsim, tuzluluk, dip yapısı, ışık, sedimentasyon, dalga hareketleri ve kirliliğe göre değiştiği bilinmektedir (Jensen, 1993; Gómez Pinchetti, del Campo Fernández, Moreno Díez ve Reina, 1998). Deniz makroalglerinin kimyasal bileşiminin bilgisi, olası insan tüketimi ve deniz otçulları için besin değerinin bilinmesi bakımından önemlidir (Hawkins ve Hartnoll, 1983). Bu çalışma Karadeniz'in Sinop kıyılarında dağılım gösteren *Laurencia obtusa* türünün besin içeriğindeki (kül, protein, yağ ve karbonhidrat) mevsimsel değişimlerin tespit edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Sinop kıyılarında dağılım gösteren *Laurencia obtusa* (Rhodophyta) 2014 yılında üç istasyonun (Hamsilos, Aklıman ve Karakum) üst infralittoral bölgesinde mevsimsel olarak 0-1 derinlikler arasındaki kayalık substratlardan elle toplanmıştır (Şekil 1). Toplanan örnekler deniz suyu içerisinde plastik poşete alınarak laboratuvara getirilip temizlendikten sonra distile su ile yıkanmış ve tayinleri Furnari ve Cormaci (1990)'e göre yapılmıştır. Örnekler fazla suyun uzaklaştırılması amacıyla öncelikle kurutma kâğıdı üzerine alınmış ve ardından

etüvde 48 saat 60°C’de tutulmuştur (Zhuang ve Zhang, 2001; Yeşilova, Balkıs ve Taşkın, 2017; Moustafa ve Batran, 2014). Kurutulmuş materyal analizler için öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiştir. Örneklerin biyokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla kül, protein, yağ analizleri üç tekerrürlü olarak yapılmıştır. Kimyasal analizler için Hanna marka HI 9829 model su ölçüm cihazı, Mikrotest marka çeker ocak, Santez marka SE-65 model etüv, Radwag marka hassas terazi, Buchi marka R-3000 model Dinamik Rotary Evaporatör Seti, KNF marka N022 AN 18 model vakum pompası, Eflab marka destilasyon ünitesi, Kjeldahl marka yakma ünitesi ve Protherm marka kül fırını cihazları kullanılmıştır. Protein analizi Kjeldahl metoduna (AOAC, 1995) göre yapılmıştır. Bunun için homojen hale getirilen yaklaşık olarak 1g bitki örneği tartılarak kjeldahl tüpü içerisine alınıp üzerlerine 15 ml %97’lik H₂SO₄ ile Kjeldahl tableti (CuSO₄) eklenerek yakma ünitesine yerleştirilmiştir. Çeker ocak altında vakum açılarak 420 °C’de 1.5-2 saat yakma işlemi gerçekleştirilmiş ve çözeltinin rengi yeşil-açık maviye döndüğünde yakma işlemi sonlandırılmıştır. Daha sonra tüpler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş üzerine distile sudan 75 ml eklenmiştir. Bu işlemi takiben destilasyon ünitesine alınan tüpler içerisine %40’lık NaOH çözeltisinden 50 ml çekilmiştir. Erlenler içerisine %4’lük borik asit çözeltisinden 25 ml ve metilen mavisi-metilen kırmızısından ikişer damla eklendikten sonra destilasyon işlemi yaklaşık 7 dakika süre ile yapılmıştır. Son olarak 0.1N HCl çözeltisi kullanılarak titrasyon işlemi yapılmıştır. Sarfiyat kaydedilerek aşağıdaki eşitliğe göre azotun yüzdesi bulunmuştur. Protein miktarı hesaplanan yüzde azot miktarının analizi yapılan numunenin faktörü ile çarpılması (6.25) ile elde edilmiştir.

$$N (\%) = \frac{0.014 \times N \times (V1 - V2) \times 100}{m} \quad (2.1)$$

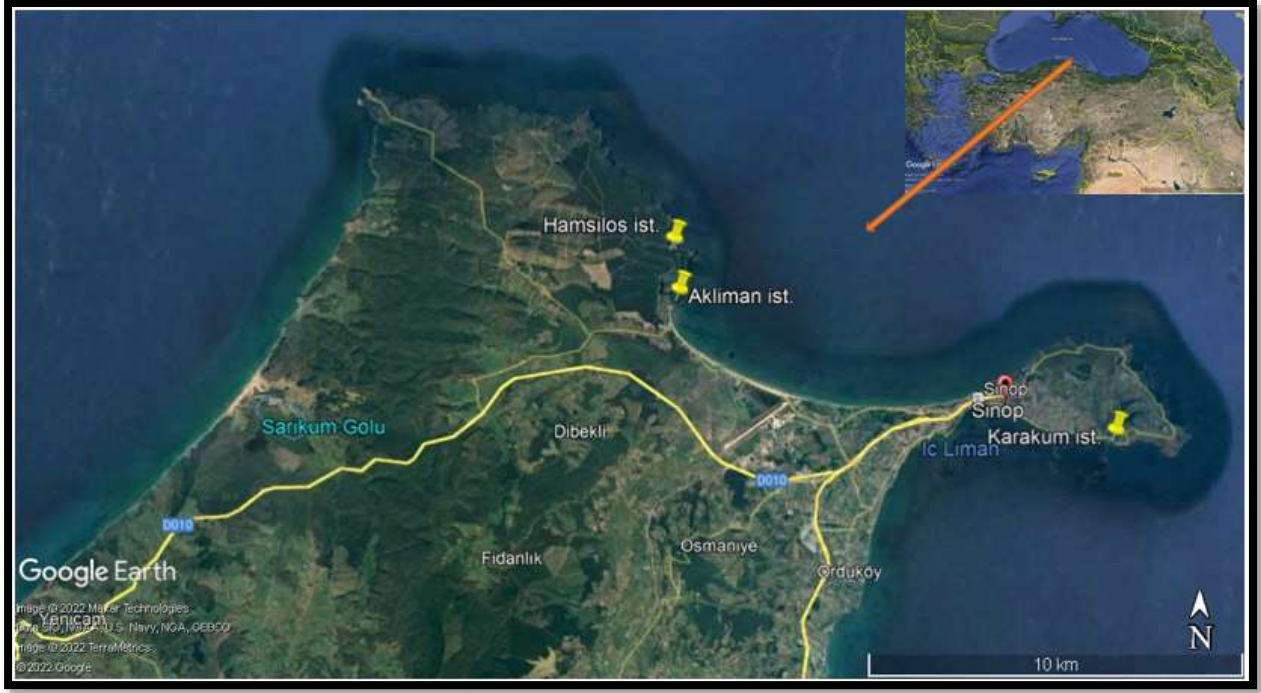
Yağ tayininde Bling ve Dyer (1959) yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle yaklaşık 5 gr öğütülmüş örnek, 2:1 oranındaki kloroform/methanol çözeltisi (30 ml) ile 3 dakika kadar homojenize edilerek filtre kağıdından bu çözelti darası alınmış (M1) balonlara süzdürülerek alınmıştır. Daha sonra filtre kağıdı muhtemel yağların yüzeyde kalmaması için kloroform/methanol çözeltisi ile 2-3 kere daha yıkanmıştır. Örneklerin üzerine %0.4’lük CaCl₂ solusyonundan 20 ml ilave edilerek balonlar ağzı hava almayacak şekilde kapatılıp karanlık bir ortamda 1 gece bekletilmiştir. Bu işlemden sonra bir ayırma hunisi vasıtasıyla metanol-sudan oluşan üst tabaka alınmıştır. Balonların içinde kalan kloroform ise rotary evaporatör kullanılarak 60°C’de su banyosunda uçurulmuştur. Daha sonra balonlar 60°C’lik etüvde 1,5 saat bekletilerek geriye kalan kloroform da uçurularak bir desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve en son 0,0001 mg duyarlı hassas terazide tartılmıştır (M2). Lipit oranının hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Ham yağ (\%)} = \frac{(M2 - M1) \times 100}{m} \quad (2.2)$$

İnorganik madde miktarı (kül) analizi de AOAC (1984) metoduna göre belirlenmiştir. Bu metoda göre kuru toz halindeki alg örneklerinden 1g porselen krozeler içinde tartılmışlardır. Ön yakma işleminden sonra yaklaşık 7 saat kül fırın içinde 550°C de, açık gri rengi oluncaya kadar yakılarak desikatörde soğutulmuş ve daha sonra tartılmıştır. Ham kül oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ham Kül (\%)} = \frac{\text{Kül ağırlığı}}{\text{Örnek ağırlığı}} \times 100 \quad (2.3)$$

Karbonhidrat miktarı, toplam ağırlık ile nem, protein, lipid ve kül içeriği miktarlarının toplamı arasındaki ağırlık farkları olarak hesaplanmıştır (Murakami, Yamaguchi, Sugawa-Katayama ve Katayama, 2012). Araştırma sonunda elde edilen veriler ise % kuru ağırlık üzerinden verilmiştir. Ayrıca örnekleme alanlarına ait deniz yüzey suyunun fiziko-kimyasal parametrelerinden çözünmüş oksijen, sıcaklık, iletkenlik, tuzluluk, yoğunluk, pH, TDS değerlerinin mevsimsel olarak tespitinde Hanna marka HI 9829 model ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 1. Örnekleme alanı (Google Haritalar)

İstatistiksel analizler, SPSS sürüm 24.0 programı ile hesaplanmıştır. Tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) sonucuna göre TUKEY'in çoklu karşılaştırma testleri kullanılmıştır. *L. obtusa* türünün besin içerikleri (kül, protein, yağ ve karbonhidrat) ile toplandığı istasyonlardaki fiziko-kimyasal parametreler arasındaki ilişkileri mevsimsel olarak ortaya çıkarmak için two-tailed Pearson Korelasyon katsayı matrisi "r" yöntemi kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Toplanan örneklere ait kimyasal içerik (kül, protein, yağ ve karbonhidrat) değerleri ile istasyon ve mevsimler arasında gerçekleştirilen tek yönlü varyans analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1

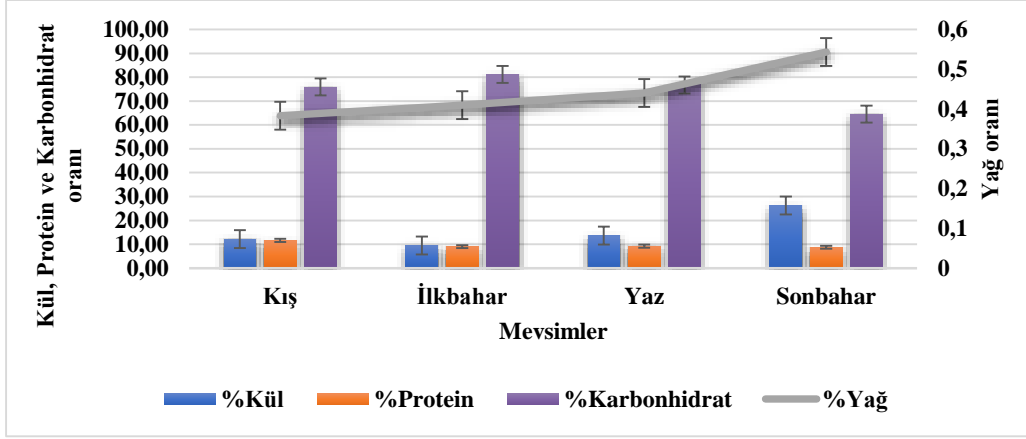
Laurencia obtusa'da kül, protein, yağ ve karbonhidrat yüzde oranların istasyon ve mevsimlere dağılımı ile tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA; 3 tekrarlı grup) (H: Hamsilos, A: Akliman, K: Karakum)

	İstasyon	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar
Kül	H	10.09±0.87 ^{Bb}	7.96±1.17 ^{Ba}	13.36±2.01 ^{Ba}	21.41±2.24 ^{Ab}
	A	12.98±0.06 ^{Ba}	11.5±1.65 ^{Ba}	12.58±1.93 ^{Ba}	23.40±0.70 ^{Ab}
	K	13.45±0.42 ^{Ba}	8.85±0.18 ^{Ca}	14.88±0.44 ^{Ba}	33.97±1.72 ^{Aa}
Protein	H	12.95±0.48 ^{Aa}	7.18±0.10 ^{Cb}	8.03±0.28 ^{Cb}	9.78±0.58 ^{Ba}
	A	10.63±0.07 ^{Aa}	7.15±0.03 ^{Cb}	7.60±0.09 ^{BCb}	8.26±0.37 ^{Ba}
	K	11.16±1.89 ^{ABa}	12.70±0.43 ^{Aa}	11.93±0.39 ^{ABa}	8.14±0.30 ^{Ba}
Yağ	H	0.32±0.04 ^{Bb}	0.64±0.07 ^{Aa}	0.56±0.08 ^{Aa}	0.54±0.02 ^{ABa}
	A	0.49±0.03 ^{ABa}	0.28±0.06 ^{Bb}	0.40±0.03 ^{Ba}	0.68±0.12 ^{Aa}
	K	0.34±0.03 ^{Ab}	0.31±0.04 ^{Ab}	0.36±0.05 ^{Aa}	0.41±0.05 ^{Aa}
Karbonhidrat	H	76.65±0.35 ^{Ba}	84.22±1.13 ^{Aa}	78.05±0.65 ^{ABab}	68.28±2.80 ^{Ca}
	A	75.90±0.16 ^{Aa}	81.07±1.56 ^{Aab}	79.42±1.87 ^{Aa}	67.66±1.00 ^{Ba}
	K	75.06±1.44 ^{ABa}	78.14±0.29 ^{Ab}	72.84±0.01 ^{Bb}	57.48±1.38 ^{Cb}
İstasyon Ortalamaları	Kül	12.17±1.82 ^B	9.44±1.84 ^B	13.61±1.17 ^B	26.26±6.75 ^A
	Protein	11.58±1.22 ^A	9.01±3.20 ^A	9.19±2.39 ^A	8.73±0.91 ^A
	Yağ	0.38±0.09 ^A	0.41±0.20 ^A	0.44±0.11 ^A	0.54±0.14 ^A
	Karbonhidrat	75.87±0.80 ^A	81.14±3.04 ^A	76.77±3.47 ^A	64.47±6.06 ^B

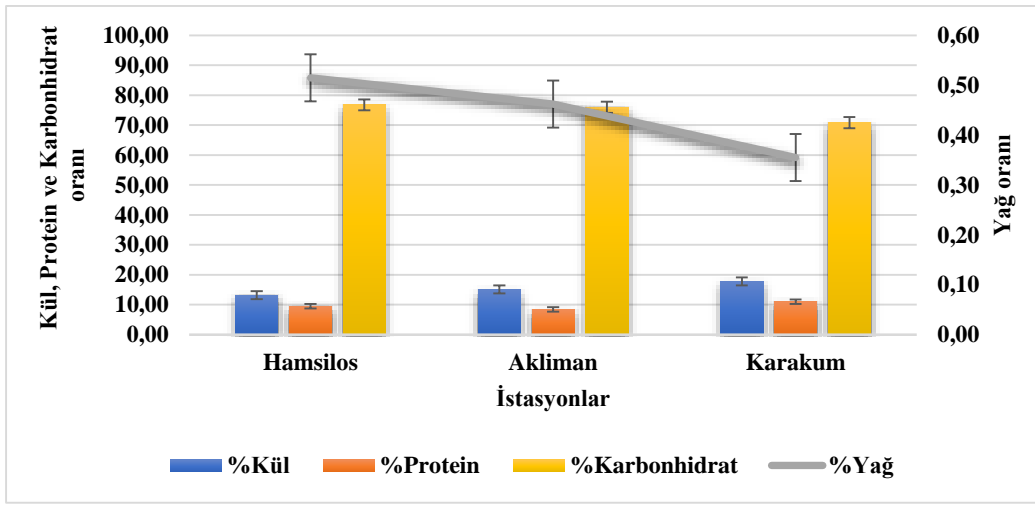
* Her bir parametre için farklı üssel harflerle ifade edilen değerler (mevsimler arası; A, B, C ve istasyonlar arası a, b, c birbirinden farklıdır (P<0.05)).

Bu çalışmada *L. obtusa* için mevsimsel olarak istasyonlar genelinde ortalama kül ve yağ değerleri açısından en verimli dönemin sonbahar, protein açısından ise en verimli dönemin kış olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1, Şekil 2b). Sonbaharda saptanan ortalama kül (%26.26±6.75) ve karbonhidrat (%64.47±6.06) değerleri ile diğer mevsimlere ait değerler karşılaştırıldığında istatistiki olarak önemli bulunmuştur (p<0.05). İstasyonlar arasında mevsimsel ortalama olarak en yüksek kül (%17.79±9.60) ve en yüksek protein içeriği (%10.98±1.73) Karakum istasyonundan; en yüksek yağ (%0.52±0.12) ve en yüksek karbonhidrat içeriği (%76.80±5.68) ise Hamsilos istasyonundan elde edilmiştir (Tablo 1, Şekil 2a).

Sinop kıyılarında yapılan bu araştırmanın aksine Çetingül (1993), *L. obtusa* türün kül içeriğinin sonbahar ve yaz mevsimlerinde azaldığını bildirmiştir. Bununla beraber Munda ve Gubenšek (1986), kanalizasyon sularından etkilenen bölgeye kıyasla temiz alanlarda bulunanların *L. obtusa* türlerinin daha yüksek kül içeriğine sahip olduğunu saptamıştır. Fakat elde edilen sonuçlara göre istasyonlarda yazın artan nüfus artışıyla birlikte ortaya çıkması beklenen kirliliğin bu tür bir etkisine rastlanmamıştır. *L. obtusa* türün ortalama ham protein ve ham yağ miktarı açısından istatistiki olarak mevsimler arasındaki fark önemsiz bulunmuştur (p>0.05). Ayrıca Orhon (2009), *L. obtusa* türün protein miktarının mevsimsel olarak fazla değişiklik göstermediğini, yaz mevsiminden itibaren değerlerin nispeten arttığını saptamıştır. Çetingül (1993) ise İzmir Körfezinde yayılış gösteren *L. obtusa* türün protein içeriğine ait en düşük değeri sonbaharda, en yüksek değeri ise ilkbaharda tespit etmiş ancak bu sonuçların bu çalışmadan elde edilen veriler ile örtüşmediği görülmüştür. Deniz alglerinin azot bileşiklerindeki farklılıkların alglerin fizyolojik aktivitelerinden, yaşama koşulları ve anatomik yapılarındaki değişikliklerden dolayı meydana geldiği şeklinde açıklanmaktadır (Munda ve Gubenšek, 1986). Benzer şekilde Kaliaperumal, Ramalingam, Kalimuthu ve Ezhilvalavan (2002) *L. obtusa* ile aynı aileden *Palisada perforata* (Bory) K.W.Nam türünün protein, karbonhidrat ve yağ içeriğinde çok fazla mevsimsel değişikliğin bulunmadığını saptamışlardır. Ayrıca Gür (2015) de başka bir kırmızı alg olan *Jania rubens* türünün lipid içeriğinde mevsimsel varyasyonun çok az olduğunu bildirmiştir. Fleurence (1999) ise makroalglerin protein ve lipid içerikleri açısından hem dönemsel hem de türler arasında farklılıklar gösterebildiği bildirmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2. *Ulva intestinalis*'in besin kompozisyonundaki yüzde oranların mevsimsel ortalamalarının istasyonlara göre dağılımı (a) ve istasyon ortalamalarının mevsimlere dağılımı (b)

Sinop kıyılarında gerçekleştirilen bu çalışmada *L. obtusa* türüne ait verilerin yıllık ortalaması incelendiğinde; %15.37±7.44 kül, %9.63±2.17 protein, %0.44±0.13 yağ ve %74.56±7.21 oranında karbonhidrat bulunmuştur. Çetingül (1993). *L. obtusa* türünde ortalama %22.78 kül ve %14.88 total protein olduğunu saptamıştır. Yapılan diğer bir çalışmada ise Turan, Ozgun, Sayın ve Ozyılmaz (2015) tarafından İskenderun Körfezi alglerinden *L. obtusa* türünün %20.25±0.36 oranında kül, %29.28±0.27 kuru madde ve 142.94±3.24 mg/g total protein içerdiği, *Palisada perforata* türünde ise protein miktarının çok daha düşük bulunmakla birlikte kül miktarının %23.33±0.45 olduğu rapor edilmiştir. Rhodomelaceae ailesine ait diğer türlerle yapılan analiz sonuçları incelendiğinde; Sumile, Orbita, Mag-aso ve Orbita (2015)'a göre Iligan Körfezi (Filipinler) alglerinden *P. perforata* türünün %78.95 oranında karbonhidrat ve %7.91 oranında protein içerdiği tespit edilmiştir. Kaliaperumal vd., (2002), Hindistan kıyılarından topladıkları *P. perforata* türün yıllık ortalama protein içeriğini %12.3 olarak bulmuşlardır. Mehdipour (2015), Hazar Denizi kırmızı alglerinden *Laurencia caspica* A.D.Zinova & Zaberzhinskaya türün yüksek oranda protein (%22.22±0.4), karbonhidrat (%25.5±0.20) ve kül (%26.82±0.31) içerdiğini, yağ miktarının ise düşük (%0.03±0.05) olduğunu bildirmiştir. Mwalugha, Wakibia, Kenji ve Mwasaru, (2015) tarafından yapılan diğer bir çalışma sonucunda %12.40±1.16 oranında ham protein, *Laurencia intermedia* türünün %30.32±1.65 oranında kül, %55.77±9.46 oranında karbonhidrat ve %1.51±0.15 oranında yağ içerdiği tespit edilmiştir. McDermid ve Stuercke (2003) *Laurencia mcdermidiae*'nin ortalama; %3.7±0.2 toplam protein, %31.0±0.2 kül ve %2.1±0.1 toplam yağ içerdiğini bildirmişlerdir. Gür (2015) ise başka bir kırmızı alg olan *Jania rubens* için lipit değerinin %0.78-%0.25 arasında değiştiğini belirtmektedir. Yapılan araştırmalar alglerin kimyasal içeriklerinin sıcaklık, ışık, habitat, besleyici elementler tuzluluk ve genetik farklılıklar gibi faktörlerden etkilenebileceğini ve ortam koşullarındaki değişikliklerin algin besin

bileşen oluşumunu çabuklaştırabileceği gibi sınırlandırabildiğini de rapor edilmiştir (Levring, Hoppe ve Schmid, 1969; Munda, 1972; Benjama ve Masniyom, 2011; Gür, 2015).

Tablo 2

Mevcut çalışma ile karşılaştırmalı olarak *Laurencia obtusa*'nın biyokimyasal içerikleri (ort.)

Türler	Kül (%)	Protein (%)	Yağ (%)	Karbonhidrat (%)	Kaynak
<i>L. obtusa</i>	11.52	11.20	-	-	Orhon (2009)
<i>L. caspica</i>	26.82±0.31	22.22±0.4	-	25.5±0.20	Mehdipour (2015)
<i>L. obtusa</i>	22.78	14.88	-	-	Çetingül (1993)
<i>L. intermedia</i>	30.32±1.65	12.40±1.16	1.51±0.15	55.77±9.46	Mwalugha vd. (2015)
<i>L. obtusa</i>	20.25±3.24	142.94±0.36 (mg/g)	-	-	Turan vd. (2015)
<i>L. mcdermidiae</i>	31.0±0.2	3.7±0.2	2.1±0.1	-	McDermid ve Stuercke (2003)
<i>L. majuscula</i>	42.2	12.5	5.1	-	Renaud ve Luong-Van (2006)
<i>L. obtusa</i>	15.37±7.44	9.63±2.17	0.44±0.13	74.56±7.21	Mevcut çalışma (ort)

Sinop kıyılarında gerçekleştirilen bu çalışmada deniz suyu sıcaklık 8.36-22.18°C; tuzluluk ‰17.16-18.53; Ç.O. (çözünmüş oksijen) 5.25-8.44 mg/L, pH'ın 8.1-8.73; EC (elektriksel iletkenlik) 27.03-29.82 mS/cm; TDS (Toplam çözünmüş katı madde) 12.7-15.78; yoğunluk (Sigma-t) 11.4 ile 13.1 arasında bulunmuştur (Tablo 3). Sıcaklık arttıkça gazların sudaki çözünürlüğü azaldığından bu çalışmada da su sıcaklığının artışı ile çözünmüş oksijen miktarının azaldığı saptanmıştır. Tuzluluk ise buharlaşma ve vertikal karışımlar ile artarken; yağış ve derindeki daha az tuzlu su tabakalarıyla olan karışımlar sonucu azalmakta ve çok değişiklik arz etmektedir. Bu nedenle Sinop'un özellikle kış ve ilkbaharda bol yağış alması yanında tatlı su girişleri gibi sebeplere bağlı olarak tuzluluk miktarı diğer mevsimlere göre daha düşük bulunmuştur. TDS değeri genellikle iletkenlikle ilişkilendirilmekte ve suların tuzluluğunun, kirliliğin ya da iyon yükünün değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Doğal olarak yapılan TDS ölçümleri iletkenlik ile paralellik göstermiştir (Tablo 3).

Tablo 3

Deniz yüzey suyuna ait bazı fizikokimyasal parametrelerin istasyonlara göre mevsimsel değişimi (K: kış; İ: ilkbahar; Y: yaz)

Parametreler↓	Hamsilos				Akliman				Karakum			
	K	İ	Y	S	K	İ	Y	S	K	İ	Y	S
Sıcaklık (°C)	8.36	11.39	21.71	18.18	8.7	12.66	21.51	18.97	9.05	13.17	22.18	19.51
Tuzluluk (ppt)	17.16	17.35	18.32	18.07	17.42	17.62	18.52	17.88	18.08	17.99	17.61	18.53
pH	8.33	8.22	8.62	8.33	8.1	8.38	8.57	8.28	8.19	8.42	8.56	8.38
Ç.O. (mg/l)	7.49	6.46	5.35	7.13	7.02	5.85	5.25	6.49	8.44	5.67	5.32	6.01
İletkenlik (mS/cm)	27.61	27.13	29.55	29.13	28.33	27.57	28.86	29.06	29.05	27.03	28.51	29.82
TDS (ppt)	14.6	12.57	15.78	14.45	12.64	13.79	14.03	14.94	14.1	13.52	14.26	14.38
Yoğunluk (σt)	11.5	11.4	12.7	12.3	11.9	11.8	12.4	12	12.3	12.2	13.1	12.4

L. obtusa'nın besin kompozisyonu ile yaşadığı deniz suyunun ekolojik değişkenleri arasındaki ilişki Pearson Korelasyonu ile ölçülmüştür ve korelasyon katsayıları mevsimlere göre Tablo 4 'te verilmiştir. Buna göre fizikokimyasal parametrelerden tuzluluk, pH, iletkenlik ve yoğunluk ile sıcaklık arasında pozitif bir korelasyon tespit edilmiştir. Sularda pH derecesini belirleyen en önemli etken karbondioksit, karbonat ve bikarbonat dengesidir ve doğal suların pH dengesi 4-9 arasında değişmektedir (Yalçın ve Gürü, 2002). Bu bağlamda sıcaklıkla artan algal aktivitenin sonucu olarak sudaki CO₂'in kullanılması ve pH seviyesinin yükselmesi doğal bir sonuçtur. Özyurt, Bayarı, Doğdu ve Arıkan, 2001 çözünmüş oksijen miktarının iyon içeriği ve su sıcaklığı ile ters bununla birlikte atmosferik kısmi basınç ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak azalan çözünmüş oksijen arasındaki negatif korelasyon, bu çalışmada korelasyon analizi ile de saptanmıştır. Tuzluluk, elektriksel iletkenlik ve çözünmüş madde arasında pozitif korelasyon vardır. Öyle ki çözünmüş madde ile tuzluluk ölçümlerinde iletkenlik ölçüm cihazları da kullanılabilir. Tuzluluk miktarlarının düşük olması, elektriksel iletkenlik ve TDS değerlerinin de düşük olmasına neden olmaktadır.

Tablo 4

Laurencia obtusa'nın örneklemelerinden elde edilen inorganik madde (kül), protein, yağ ve karbonhidrat (%) değerler ile ekolojik değişkenler arasındaki ilişkinin Pearson Korelasyon Matrisi (K: karbonhidrat; Pr: protein; Y: yağ; Tuz: tuzluluk; İletk: iletkenlik; Yoğ: yoğunluk; Ç.O.: çözülmüş oksijen)

Parametreler	Sıcaklık	Tuzluluk	pH	ÇO	İletkenlik	TDS	Yoğunluk	Kül	Protein	Yağ	Karbonhidrat
Sıcaklık (°C)	1	,647*	,777**	-,710**	,594*	,576	,746**	,471	-,366	,255	-,380
Tuz. (ppt)		1	,483	-,333	,704*	,454	,599*	,523	-,353	,019	-,434
pH			1	-,786**	,229	,583*	,657*	,001	-,118	-,201	,038
Ç.O. (mg/l)				1	,001	-,152	-,442	-,012	,355	,003	-,094
İletk. (mS/cm)					1	,628*	,602*	,743**	-,274	,272	-,689*
TDS (ppt)						1	,486	,380	-,035	,080	-,382
Yoğ. (σt)							1	,314	,115	-,139	-,356
Kül								1	-,254	,233	-,959**
Protein									1	-,483	-,030
Yağ										1	-,114
Karbonhidrat											1

Korelasyon *0.05 düzeyinde; ** 0.01 düzeyinde önemlidir.

Yapılan yoğunluk (sigma-t) ölçümlerinin tuzluluk ve elektriksel iletkenlik ile paralellik gösterdiği ve en yüksek değerlerin yaz mevsiminde olduğu saptanmıştır. Deniz suyu yoğunluğu tuzluluk, sıcaklık ve basınç etkisiyle değişebilen fiziksel bir özellik olup su sıcaklığı 5°C'den yüksek olduğu durumlarda yoğunluk üzerindeki 1°C'lik sıcaklık farkın 0.1 psu tuzluluk değişiminin etkisinden büyüktür ve bu sebeple sıcaklık artışına paralel olarak yoğunluğun düşmesi beklenmektedir. Fakat yapılan bu çalışmadan elde edilen veriler bu bilgi ile örtüşmemektedir. Bunun nedeninin mevsimler arasında önemli oranda yağış farklılıkları bulunması ve bunun tuzluluk değişimini meydana getirmesi olabilir. Bu çalışmada, meydana gelen tuzluluk farkının deniz yüzey suyu yoğunluğuna etkisinin, mevsimsel sıcaklık farkının etkisinden daha yüksek olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde Özyurt vd. (2001), deniz suyu yoğunluğuna ait en yüksek değerlerin yaz mevsiminde bulunduğunu rapor etmişlerdir. *L. obtusa*'nın inorganik madde (kül), protein, yağ ve karbonhidrat içerikleri ile deniz suyunun ekolojik değişkenleri arasında yapılan korelasyon analizi sonucunda, fizikokimyasal parametrelerden sadece iletkenlik ile kül oranı arasında pozitif ve iletkenlik ile karbonhidrat oranı arasında ise negatif korelasyonun olduğu saptanmıştır (Tablo 4). Bu durum sıcaklık, tuzluluk ve iletkenlik arasındaki pozitif korelasyonun dolaylı bir sonucu olarak açıklanabilir.

4. Sonuçlar

Denizel floranın primer üreticilerinden olan deniz yosunları ekolojik öneminin yanı sıra kullanım alanlarının artışına bağlı olarak ekonomik olarak da önemi artmaktadır. Ülkemizin sahip olduğu deniz alglerini en iyi şekilde değerlendirerek ülke ekonomisine katkı sağlanmalı ve istihdam arttırılmalıdır. Bu nedenle kıyılarımızın yeterince korunması, ekonomik alglerin tespit edilmesi ve bunların toplanma ve yetiştirilme tekniklerinin araştırılması büyük önem arz etmektedir. Makroalglerin kimyasal içeriklerinin zaman, mekân ve türe özgü farklılardan etkilendiği bilinmektedir. Sinop kıyılarında gerçekleştirilen bu çalışma ile *L. obtusa*'nın besin içeriğinin hem mevsimsel hem de mekânsal olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte kimyasal içerik açısından aynı tür ile ülkemizde gerçekleştirilen benzer çalışmalar arasında da farklılık gösterdiği saptanmıştır. Elde edilen verilere göre *L. obtusa*'da kül ve yağ değerleri açısından en verimli dönemin sonbahar, protein açısından ise kış mevsimi olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda, analiz edilen tüm örneklerde karbonhidrat içeriği önemli bir oranda protein değerlerinden yüksek bulunmuştur. Elde edilen bu yüksek karbonhidrat içeriği çalışılan türdeki fotosentetik aktivitenin yıl boyunca yüksek olduğu sonucunu düşündürmektedir. Ayrıca ilkbahar örneklemede elde edilen karbonhidrat bulgularının en yüksek değerde olması da bu tezi doğrulamaktadır. Bununla birlikte, deniz suyunda pH derecesini belirleyen en önemli etkenin karbondioksit, karbonat ve bikarbonat dengesi olması ve sıcaklıkla artan algal aktivite sonucu olarak da sudaki CO₂'in kullanılması ve pH seviyesinin yükselmesi de beklenen bir sonuçtur. Çalışmamızda elde edilen

fizikokimyasal parametrelerden sıcaklık ile pH arasında pozitif bir korelasyon bununla birlikte çözülmüş oksijen miktarı ile negatif korelasyon olduğunun tespit edilmiş olması sucul sistemlerdeki pH değerinin fotosentez ve solunum yoluyla kontrol edildiğinin sonucuna da düşündürmektedir. Araştırma sonucunda *L. obtusa*'da en yüksek karbonhidrat içeriği Hamsilos istasyonundan elde edilmiştir. Hamsilos istasyonunda en yüksek pH ve karbonhidrat, en düşük çözülmüş oksijen değerlerinin yaz mevsiminden elde edilmiş olması da pH, çözülmüş oksijen ve karbonhidrat miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. Bu sonuçlar makroalglerdeki kimyasal içeriğin mevsimsel, bölgesel ve çevresel farklılıklardan etkilendiğini doğrulamaktadır. Sonuç olarak alglerin kimyasal içeriklerinde meydana gelen dönemsel değişimlerin daha geniş alanda ve daha sık periyodlarla yapılacak çalışmalarla daha iyi anlaşılacağı düşünülmektedir. Ülkemizin sahip olduğu deniz alglerini en iyi şekilde değerlendirme noktasında açığa çıkan bu bilgiler doğrultusunda ülke ekonomisine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma ikinci yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Yazar Katkıları

Melek Ersoy Karaçuha: Araştırmanın istatistiksel analizleri ve makale yazımını yapmıştır.

Gökhan Yıldız: Verilerin toplaması, analizlerin yapılması ve makale yazımında görev almıştır.

Ali Karaçuha: Çalışmanın planlanması, verilerin toplanması ve makale yazımında görev almıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarların çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

- Ak, İ. (2015). Sucul ortamın ekonomik bitkileri; makro algler. *Dünya Gıda Dergisi*, 12, 88-97. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/290315581_Sucul_Ortamın_Ekonomik_Bitkileri_Makro_Algler
- Alçay, A. Ü., Bostan, K., Dinçel, E., & Varlık, C. (2017). Alglerin insan gıdası olarak kullanımı. *Aydın Gastronomi*, 1(1), 47-59. Erişim adresi: [https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/356875#:~:text=%C3%87o%C4%9Funlu%2D%20%C4%9Fu%20Phaeophyceae%20ve%20Phodophyceae,sos%2C%20baharat%20%C5%9Feklinde\)%20t%C3%BCketilmektedir](https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/356875#:~:text=%C3%87o%C4%9Funlu%2D%20%C4%9Fu%20Phaeophyceae%20ve%20Phodophyceae,sos%2C%20baharat%20%C5%9Feklinde)%20t%C3%BCketilmektedir).
- AOAC (1984). *Official methods of analysis 14th. ed. Association Analytical Chemists*, Washington, DC.
- AOAC (1995). *Association of Official Analytical Chemists*, Arlington, VA.
- Benjama, O., & Masniyom, P. (2011). Nutritional composition and physicochemical properties of two green seaweeds (*Ulva pertusa* and *U. intestinalis*) from the Pattani Bay in Southern Thailand. *Sonklanakarın Journal of Science and Technology*, 33(5), 575. Erişim adresi: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1078.8872verep=rep1vetype=pdf>
- Bling, E. G., ve Dyer, W. J. (1959). A rapid methods of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37, 911-917. DOI: <https://doi.org/10.1139/o59-099>
- Cian, R. E., Drago, S. R., Sanchez de Medina, F., ve Martínez-Augustin, O. (2015). Proteins and carbohydrates from red seaweeds: evidence for beneficial effects on gut function and microbiota. *Marine Drugs*, 13(8), 5358-5383. <https://doi.org/10.3390/md13085358>
- Cirik, Ş., Cirik, S., ve Conk-Dalay, M. (2011). *Su bitkileri II (İçsu Bitkilerinin Biyolojisi, Ekolojisi, Yetiştirme Teknikleri)*. Ege Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Çetingül, V. (1993). *Ekonomik değerdeki bazı deniz alglerinin kimyasal içeriklerinin saptanması* (Doktora Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Fleurence, J. (1999). Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends in Food Science ve Technology*, 10(1), 25-28. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00015-1)

- Furnari, G., ve Cormaci, M. (1990). A sister taxon of *Laurencia minuta* in the Mediterranean: *L. minuta* ssp. *scammacca* ssp. nov. (Rhodophyta). *Phycologia*, 29, 532-536. <https://doi.org/10.2216/i0031-8884-29-4-532.1>
- Gómez Pinchetti, J. L., del Campo Fernández, E., Moreno Díez, P., ve Reina, G.G. (1998). Nitrogen availability influences the biochemical composition and photosynthesis of tank-cultivated *Ulva rigida* (Chlorophyta). *Journal of Applied Phycology*, 10(4), 383-389. <https://doi.org/10.1023/A:1008008912991>
- Gressler, V., Yokoya, N. S., Fujii, M. T., Colepicolo, P., Mancini Filho, J., Torres, R. P., ve Pinto, E. (2010). Lipid, fatty acid, protein, amino acid and ash contents in four Brazilian red algae species. *Food Chemistry*, 120(2), 585-590. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.028>
- Gür, İ. (2015). *İskenderun Körfezi'nde dağılım gösteren bazı makroalg türlerinin pigment, antioksidan ve besin bileşenlerinin mevsimsel olarak incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Hawkins, S.J., ve Hartnoll, R.G. (1983). Grazing on rocky shores. *Oceanography and Marine Biology An Annual Review*, 21, 195-282.
- Jensen, A. (1993). Present and future needs for algae and algal products. *Hydrobiologia*, 260, 15-23. <https://doi.org/10.1007/BF00048998>
- Jeon, Y. H., Lee, K. H., ve Ryu, H. S. (1980). Studies on the Extraction of Seaweed Proteins Extraction of Water Soluble Proteins in Unexploited Seaweeds. *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 9(1), 15-22. Erişim adresi: <https://koreascience.kr/article/JAKO198003042248458.pdf>
- Kaba, N., ve Çağlak, E. (2006). Deniz Alglerinin İnsan Beslenmesinde Kullanılması. *Su Ürünleri Dergisi*, 23(2), 243-246. Erişim adresi: <http://www.egejfas.org/tr/download/article>
- Kaliaperumal, N., Ramalingam, J. R., Kalimuthu, S., ve Ezhilvalavan, R. (2002). Seasonal changes in growth, biochemical constituents and phycocolloid of some marine algae of Mandapam coast. *Seaweed Research and Utilisation*, 24(1), 73-77.
- Levring, T., Hoppe, H.A., ve Schmid, O. J. (1969). *Marine algae: a survey of research and utilization*. Hamburg: Cram.
- McDermid, K. J., ve B. Stuercke. (2003). Nutritional composition of edible Hawaiian seaweeds. *J. Appl. Phycol.*, 15, 513-524. <https://doi.org/10.1023/B:JAPH.0000004345.31686.7f>
- Mehdipour, N. (2015). Biochemical composition of the Caspian Sea red macroalga, *Laurencia caspica*. *J. Marine Sci Res Dev.*, 5, 2. <https://doi.org/10.4172/2155-9910.S1.011>
- Moustafa, Y., ve Batran, A. (2014). Lipid chemistry of green macroalgae *Ulva* sp. a potential resource for biotechnological applications in the Southern Mediterranean Sea Coast, Alexandria shore, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 18(4), 9-20. DOI: <https://doi.org/10.12816/0011084>
- Munda, I. (1972). On the chemical composition, distribution and ecology of some common benthic marine algae from Iceland. *Botanica Marina*, XV, 1-45. <https://doi.org/10.1515/botm.1972.15.1.1>
- Munda, I. M., ve Gubenšek, F. (1986). The amino acid content of some benthic marine algae from the Northern Adriatic. *Botanica Marina*, 29, 367-372. <https://doi.org/10.1515/botm.1986.29.4.367>
- Murakami, K., Yamaguchi, Y., Sugawa-Katayama, Y., ve Katayama, M. (2016). Effect of water depth on seasonal variation in the chemical composition of Akamoku, *Sargassum horneri* (Turner) C. Agardh. *Natural Resources*, 7(04), 147. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.74015>
- Mwalugha, H. M., Wakibia, J. G., Kenji, G. M., ve Mwasaru, M. A. (2015). Chemical composition of common Seaweeds from the Kenya Coast. *Journal of Food Research*, 4(6), 28-35. <http://doi.org/10.5539/jfr.v4n6p28>
- Orhon, O. (2009). *Çeşme Yarımadası bazı denizel alg türlerinin kimyasal içerikleri ve besin değerleri* (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Özyurt, N. N., Bayarı, C. S., Doğdu, M. Ş., ve Arıkan, A. (2001). Akkuyu körfezi (Mersin) deniz suyunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen süreçler. *Yerbilimleri*, 24, 113-126. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/145508>
- Perez, A. A., Perez, L. B., Strobl, A. M., Camarda, S., Farias, S. S., López, C.M., ve Fajardo M. (2010). Variación estacional de arsénico total en algas comestibles recolectadas en el Golfo de San Jorge (Chubut, Argentina) Rev. Latinoam, *Biotechnol Ambient Algal*, 1:16-30. Erişim adresi: <file:///C:/Users/PC/Downloads/13-1-48-1-10-20170424.pdf>
- Renaud, S. M., ve Luong-Van, J. T. (2006). *Seasonal variation in the chemical composition of tropical Australian marine macroalgae*. In Eighteenth International Seaweed Symposium (pp. 155-161). Springer, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/s10811-006-9034-x>

- Rupérez, P., Ahrazem, O., ve Leal, J. A. (2002). Potential antioxidant capacity of sulphated polysaccharides from the edible marine brown seaweed *Fucus vesiculosus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 840–845. <https://doi.org/10.1021/jf010908o>
- Sumile, K. C., Orbita, M. L., Mag-aso, A. V., ve Orbita, R. R. (2015). Proximate Composition and agar content of selected red seaweeds in Initao, Misamis Oriental, Mindanao, Philippines. *Advances in Agriculture ve Botany*, 7(2), 115-121. DOI: <http://www.aab.bioflux.com.ro/docs/2015.115-121.pdf>
- Soeder, C. J. (1976). Zur verwendung von mikroalgen für ernährungszwecke. *Die Naturwissenschaften*, 63(3), 131-138. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00600487>
- Souza, B. W., Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Martins, J. T., Teixeira, J. A., . ve Vicente, A. A. (2012). Chemical characterization and antioxidant activity of sulfated polysaccharide from the red seaweed *Gracilaria birdiae*. *Food Hydrocolloids*, 27(2), 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.10.005>
- Urbano, M. G., ve Goñi, I. (2002). Bioavailability of nutrients in rats fed on edible seaweeds, Nori (*Porphyra tenera*) and Wakame (*Undaria pinnatifida*), as a source of dietary fibre. *Food Chemistry*, 76(3), 281-286. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00273-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00273-4)
- Turan, F., Ozgun, S., Sayın, S ve Ozyılmaz (2015). Biochemical composition of some red and green seaweeds from Iskenderun Bay, the northeastern Mediterranean coast of Turkey. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 21(3), 239-249. https://blackmedjournal.org/wp-content/uploads/1.FUNDA_TURAN-1.pdf
- Yalçın, H., ve Gürü, M. (2002). *Su Teknolojisi*. Palme Yayıncılık, Ankara, 504 s.
- Yeşilova, K., Balkıs, N., ve Taşkın, E. (2017). Seasonal investigation of the protein, carbohydrate and lipid contents of dominant macroalgae on the western coast of the Black Sea, *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(1), 46-55. Erişim adresi: [file:///C:/Users/PC/Downloads/KubraetalFEB-MESAEP_16_019%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/PC/Downloads/KubraetalFEB-MESAEP_16_019%20(2).pdf)
- Zhuang, S.H., ve Zhang, M. (2001). *Biodiversity investigation. II. The biodiversity in intertidals of Yantai littoral regions*. Shandong Map Publisher, Jinan.



Gemicilik Performans Faktörlerinin Gemi Türlerine Etkisinin Bulanık DEMATEL ve ANP Yöntemleriyle İncelenmesi

Murat Yorulmaz¹, Yusuf Baykan^{2,*}

^{1,2}Denizcilik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

Makale Tarihi

Gönderim: 27.12.2022

Kabul: 05.04.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Uluslararası rekabet ve düzensiz piyasa döngülerine sahip denizcilik sektöründe, rekabet üstünlüğü kurmak isteyen gemicilik işletmeleri için önemli unsurların başında *gemicilik performansı* gelmektedir. Gemicilik performansları, günümüzde BIMCO tarafından yönetilmekte olan gemicilik anahtar performans göstergeleri/faktörleri (Shipping KPIs) projesi kapsamında sunulan kritik performans göstergeleri kullanılarak değerlendirilebilmektedir. Gemicilik işletmelerinin, gemilerin ve gemi filolarının performans ölçüm ve değerlendirmelerini yaparak mevcut uygulamalarındaki eksiklikleri belirlemesi ve bu eksiklikleri gidererek optimum performansa ulaşılması rekabette avantaj sağlayacaktır. Bu kapsamda, gemicilik işletmeleri açısından, gemicilik performansına etki eden faktörlerin önem derecelerini, aralarındaki etkileşim düzeylerini ve bu faktörlerin gemi türlerine olan etkilerini ortaya çıkartmak amacıyla yapılan bu çalışmada, çok kriterli karar verme yöntemlerinden FDEMATEL ve ANP yöntemleri kullanılmıştır. Sekiz temel Shipping KPIs ile gemicilik performansının değerlendirilmesinde önemli oldukları düşünülen “bilgi yönetim performansı ve dijitalleşme performansı” faktörleri değerlendirmeye alınmıştır. Araştırma bulguları, gemicilik performansı faktörleri arasında en önemli ve diğer faktörlerle etkileşimi yüksek olan faktörlerin sırasıyla “F7-teknik”, “F4-seyir emniyeti” ve “F5-operasyonel” performans olduğunu ve performans açısından da “S3-konteyner gemilerinin” en yüksek performansa sahip gemi türü olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada Shipping KPIs faktörlerine yeni faktörler ilave edilerek Shipping KPIs faktörlerinin önem düzeyleri, aralarındaki nedensel ilişkiler ve bu faktörlere göre gemi türlerinin performansları, çok kriterli bulanık bütünsel bir modelle ilk kez incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler – Gemicilik performansı, gemi yönetim, performans göstergeleri, ANP, FDEMATEL

Investigation of the Effects of Shipping Performance Factors on Ship Types by Fuzzy DEMATEL and ANP Methods

^{1,2}Faculty of Maritime, Kocaeli University, Kocaeli, Türkiye

Article History

Received: 27.12.2022

Accepted: 05.04.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In the maritime sector, which has international competition and irregular market cycles, shipping performance is one of the most important factors for shipping companies that want to establish a competitive advantage. Shipping performances can be evaluated using critical performance indicators presented within the scope of the shipping key performance indicators/factors (Shipping KPIs) project currently managed by BIMCO. Determining the deficiencies in current practices by making performance measurements and evaluations of shipping companies, ships and ship fleets and reaching optimum performance by eliminating these deficiencies will provide competitive advantage. In this context, FDEMATEL and ANP methods, which are multi-criteria decision-making methods, were used in this study, which was carried out to reveal the importance of the factors affecting shipping performance, the level of interaction between them and the effects of these factors on ship types in terms of shipping companies. Eight basic Shipping KPIs and "information management performance and digitalization performance" factors, which are thought to be important in the evaluation of shipping performance, were evaluated. Research findings show that the most important factors among the shipping performance factors and the factors with high interaction with other factors are "F7-technical", "F4-cruise safety" and "F5-operational" performance, respectively, and "S3-container ships" in terms of performance. show that the ship type with the highest performance. In this study, by adding new factors to Shipping KPIs factors, importance levels of Shipping KPIs factors, causal relationships between them and the performance of ship types according to these factors were investigated for the first time with a multi-criteria fuzzy integrated model.

Keywords – Shipping performance, ship management, performance indicators, ANP, FDEMATEL

¹ murat.yorulmaz@kocaeli.edu.tr

² yusufbaykan1988@gmail.com

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Uluslararası ticaretin önemli bir kısmına ulaşım yolu sağlayan deniz ve okyanuslar, yeryüzünün yaklaşık %70'ini kaplamaktadır ve oldukça yüksek olan bu oran, denizyolu taşımacılığını her geçen gün önemli hale getirmektedir. 2020 yılı verilerine göre dünya ticari taşımacılığının %83'ü denizyolu ile gerçekleştirilmiş olup (Clarkson Research Services, 2020), Deniz Ticaret Odası verilerine göre bu oran 2021 yılında %87 olarak tespit edilmiştir. Aynı raporda 2022 yılında bu oranın %85 olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (Denizcilik Sektör Raporu, 2022). Türkiye İstatistik Kurumu'nun paylaştığı ithalat verilerine göre 2022 yılında yapılan 363.7 milyar dolarlık toplam ithalatın 193,7 milyarlık bölümü denizyolu ile yapılan ticaret ile sağlanmaktadır. Aynı kurumun ihracat rakamları göz önüne alındığında ise, toplam 254,2 milyar dolarlık işlem hacminin 150,3 milyar dolarlık bölümü denizyolu taşımacılığı ile karşılanmaktadır (Türkiye İstatistik Kurumu, 2022). Diğer taşıma türlerine karşı sahip olduğu üstünlükler denizyolu taşımacılığını en çok tercih edilen taşımacılık şekli yapmaktadır. Bu üstünlüklerin başında denizler ve okyanuslar ile ayrılan kıtalar arasında karayolu ve demiryolu ile ulaşılamayacak bölgelere ulaşılabilmesi gelmektedir. Kıtalar arası ulaşım engelini kaldıran bu özellik sayesinde denizyolu taşımacılığı karayolu ve demiryoluna göre bir adım öne çıkmaktadır. Kıtalar arası taşımacılığa imkân sağlayan bir diğer taşımacılık şekli havayolu taşımacılığıdır. Denizyolu taşımacılığının havayolu taşımacılığına karşı üstünlüğü ise büyük hacimlerde ve tonajlarda yüklerin taşınabilmesine olanak sağlamasıdır. Sahip olduğu yüksek taşıma kapasitesi ve ölçek ekonomisini kullanarak maliyetleri düşürmesi ile denizyolu taşımacılığı havayolu taşımacılığından avantajlı hale gelmektedir. Denizyolu taşımacılığının bir diğer rakibi olan boru hattı taşımacılığına karşı üstünlüğü, taşınabilen yük çeşidi yelpazesinin oldukça geniş olmasıdır. Boru hattı taşımacılığı ile taşınabilen yüklerin tamamı denizyolu ile kıtalararası mesafede taşınabilmektedir. Rakiplerine karşı bahsedilen temel üstünlükleri, dünyanın büyük çoğunluğunun denizlerden oluşması, en düşük maliyetli ve güvenli taşımacılık şekli olması gibi etkenler denizyolu taşımacılığının tercih edilme sebebinin açıklamaktadır (Yorulmaz ve Birgün, 2017). Denizyolu taşımacılığının temel yapı taşı olan gemiler ile ilgili 2021 yılında tespit edilen ve 2022 yılında paylaşılan istatistiksel verilere bakıldığında, dünya ticaret filosu içerisinde 300 GT ve üzeri gemi sayısı 56.899 ve bu gemilerin oluşturduğu toplam gemi tonajı 2,03 milyar DWT'dir (Deniz Ticaret Odası, 2021). Türk Deniz Ticaret Filosunun 2023 yılı Mart ayı değerlerine bakıldığında ise 300 GT ve üzeri gemi sayısı 1.113 ve bu gemilerin oluşturduğu toplam gemi tonajı 6.8 milyon DWT'dir (Deniz Ticaret Odası, 2023). Gemiler, denizyoluyla yük ve yolcu taşımacılığında sahip oldukları taşıma aracı özellikleriyle ve taşıma kapasiteleriyle denizyolu taşımacılığının vazgeçilmezleridir.

Ülkelerin gelişmişliklerinde ve kalkınmalarında son derece önemli olan deniz taşımacılığının başarısında sahip olunan gemi sayısı ve bu gemilerin oluşturduğu toplam taşıma kapasitesi etkili bir faktör olsa da asıl önemli olan mevcut gemi filosunun nasıl yönetildiğidir. Bu noktada, gemilerin teknik, ticari ve personel açısından denize ve yüke elverişli halde bulundurulması ile alakalı bir uzmanlık alanı olan gemi işletmeciliği ve yönetimi kavramı ortaya çıkmaktadır. Gemi işletmeciliği ve yönetimi basit bir şekilde, deniz ticaretinde faaliyet gösteren gemilerin bir noktadan diğer bir noktaya hareket ettirilebilmesi için gerçekleştirilen işlemlerin tümü olarak ifade edilebilir (Aksu, 1987). Diğer bir tanımla, gemi işletmeciliği ve yönetimi, gemilerin ihtiyaçlarının tedarik edilmesi, gemi insanlarıyla donatılması, bakım-tutum ve onarımlarının yapılması, klas ve sigorta işlemlerinin gerçekleştirilmesi, yük bağlanması ve neticede geminin olabilecek en uzun süre çalışabilir durumda bulundurulması şeklinde açıklanabilir (Panayides ve Gray, 1997). Teknolojinin ve iletişim kaynaklarının yetersiz ve gemi ile kara arasındaki bağlantının zayıf olduğu dönemlerde gemilerin yönetimiyle ilgili bu faaliyetler gemi kaptanları tarafından gerçekleştirilmekteydi. Zamanla teknolojinin ve iletişim kaynaklarının gelişmesiyle gemi işletmeciliği ve yönetimi ile ilgili işlemler, gemi sahiplerinin karadaki ofisleri tarafından yönetilmeye başlanmıştır (Panayides, 2001; Panayides ve Gray, 1997). Hedeflere ve başarıya ulaşmada en önemli faktörlerden birinin yönetim olduğu düşünüldüğünde, gemi işletmeciliği ve yönetimi titizlik ve dikkat isteyen bir konudur. Deniz taşımacılığının dünya ticaretindeki yeri göz önünde bulundurulduğunda, gemi işletmeciliği ve yönetiminde gösterilen performansın küresel çapta bir etkiye sahip olacağı söylenebilir.

Sahipliği, yönetim şekli ve hizmet verdiği sektör ne olursa olsun bir işletmede temel amaç yüksek bir performans sergileyerek etkinlik, verimlilik ve karlılığın sağlanmasıdır (Tunçer, 2013). Basit bir tanımla performans, bir işin başarıma düzeyidir. İşletmelerin performanslarının artırılabilmesi için öncelikle önemli performans faktörlerinin saptanarak geçmiş performansın bu göstergelere göre değerlendirilmesi gerekir. Performans değerlendirilmesi yaparak eksiklerini görme ve bu eksiklikleri giderecek tedbirler alma şansına sahip olan işletmeler, gelecekte performanslarını geliştirme imkânı bulmaktadırlar (Bayyurt, 2007). Bu sebeple

performanslarını arttırmak isteyen gemicilik işletmelerinin de gerek işletme gerekse filo ve gemi düzeyinde performans değerlendirmeleri yaparak mevcut uygulamalarındaki eksikliklerini görmeleri ve bu eksiklikleri gidermeleri faydalı olacaktır.

Gemicilik performansı, gemicilik işletmelerinin, gemi filolarının ve gemilerin performanslarının ölçülmesi ve değerlendirilmesi ile ilgilidir. Gemicilik performansı 2011 yılında piyasaya sürülen ve günümüzde BIMCO (Baltic and International Maritime Council) tarafından yönetilip Soft Impact tarafından düzenlenen gemicilik anahtar performans göstergeleri/faktörleri (Shipping KPIs) kullanılarak ölçülebilmekte ve gemi sahiplerine/gemi işletmelerine, filolarının ve gemilerinin performanslarını izleme ve kıyaslama olanağı sunmaktadır (BIMCO, 2021). Bu göstergeler gemicilik performans ölçümlerinde kullanılması zorunlu olmayan fakat kullanımı tavsiye edilen göstergelerdir. Son dönemlerde artan rekabetin de etkisiyle performans geliştirme amacıyla anahtar performans göstergeleri (KPIs) kullanılarak yapılan performans ölçümleri, iş dünyasında popüler bir uygulama haline gelmiştir (Duru, Bulut, Huang, ve Yoshida, 2013). Konsta ve Plomaritou (2012) çalışmalarında, gemicilik işletmelerinin ortak bir KPIs kümesi kabul etmesinin ve bunları uygulamasının gerekliliğini belirtmektedirler. Shipping KPIs gemicilik performans ölçümünün bir standart haline gelmesi konusunda atılmış önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir. Bu kapsamda çalışmanın amacı, gemicilik işletmeleri açısından gemicilik performansına etki eden faktörlerin önem düzeylerini, aralarındaki etkileşimi ve bu faktörlerin gemi türlerine etkilerini ortaya çıkartmaktır. Bu amaca yönelik olarak da Türkiye’de faaliyet gösteren 10 gemi işletmesinde yönetici düzeyindeki 10 uzman ile gemicilik performansı faktörlerinin önem derecelerinin ve aralarındaki ilişkilerinin belirlenmesine yönelik anket uygulanmış ve sonrasında gemi işletme uzmanlarının bulunduğu 9 kişilik farklı bir gruba da söz konusu faktörlerin, gemi türlerine göre performans ölçümleri için ayrı bir anket yapılmıştır. Toplamda 19 gemicilik sektörü uzmanından elde edilen veriler, çok kriterli karar verme (MCDM) yöntemlerinden Bulanık DEMATEL ve ANP yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Gemicilik performansı ile ilgili literatür incelendiğinde, çevresel performansı, organizasyonel performansı ve finansal performansını KPIs dışında yöntemler kullanarak ölçen (Gong, Wu ve Lou, 2019; Lun, Lai, Wong ve Cheng, 2015; Woo ve Moon, 2014; Yang, Marlow ve Lu, 2009; Kuo, Lin ve Lu, 2016; Lu vd., 2009; Jenssen ve Randoy, 2007; Yuen, Thai, Wong ve Wang, 2018; Wang, 2014), finansal performansı, KPIs performans ölçümünde kullanılabilirliğini ve 3.taraf gemi işletmelerinin performanslarını KPIs kullanarak ölçen (Dragomir, Parsons, Choi ve Estimo, 2018; Çaylan ve Palamut, 2016; Konsta ve Plomaritou, 2012; Duru vd., 2013) ve performans kriterlerinin önem derecelerini KPIs dışındaki yöntemler kullanarak ölçen (Alemdağ, 2006), organizasyonel performansı ve 3.taraf gemi yönetimi işletmelerinin performansını KPIs kullanarak ölçen (Palamut, 2015) gibi çalışmalara rastlansa da özellikle gemicilik performansının ve gemicilik performans faktörlerinin detaylı olarak incelendiği başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın gemicilik performansını bir bütün olarak ele alması, gemicilik performansı göstergelerine yeni olarak “bilgi yönetimi ve dijitalleşme performansı” gibi iki faktör daha ilave etmesi, performans faktörlerinin önem düzeylerini, aralarındaki etkileşimi ve gemi türlerine etkilerinin ölçmesi ve gemicilik performansının değerlendirilmesinde Bulanık DEMATEL ile ANP’ nin bütünleşik bir model olarak kullanılması nedeniyle özgün bir çalışma olduğu söylenebilir. Dolayısıyla bu çalışmanın hem literatüre hem de gemilerin işletilmesi ve yönetilmesine yönelik katkı yapması beklenmektedir.

2. Literatür İncelemesi

2.1. Performans Kavramı

Performans kavramı Fransızca, İngilizce ve Romence sözlüklerde “sonuç”, “ulaşılacak hedef”, “kalite” ve “etkililik ve verimlilik” anlamlarına gelmektedir (Ion & Criveanu, 2016). Performans, belli bir amaca yönelik planlanmış faaliyetlerin sonucunda ulaşılan nitel ve nicel olarak ifade eden bir kavram olarak tanımlanabilir (Cihangir, 2014). Diğer bir tanımla performans, bireylerin ya da grupların yetenekleri ile uygun teknolojiler kullanarak hedeflerine ulaşmak için sarf ettikleri gayret ve koordinasyonun bir sonucudur (Biçer, 1997). Rolstadas (1998), performansın kendisini oluşturan yedi temel unsura bağlı olduğunu ve bu unsurlar dışında performansın net bir tanımının yapılamayacağını savunmaktadır. Bu yedi unsur etkililik, verimlilik, kalite, üretkenlik, çalışma hayatının kalitesi, inovasyon ve karlılıktır. Performans, performans hedefleri olarak nitelendirilebilecek bu yedi verimlilik unsuruna ulaşılmasıyla yakından ilişkilidir.

Rolstadas (1998)’in da belirttiği gibi performans kavramı birçok farklı unsurun birleşiminden meydana gelmektedir. Bu unsurlar, işletmenin hizmet verdiği sektöre, üretilen ürün veya hizmetin özelliklerine göre farklılaşabilmektedir. Aynı zamanda, performansı oluşturan unsurlardan bazıları zamanla değer kazanıp ön plana

çıkarmakta, bazıları değerini yitirip yok olmakta ve bazı unsurlar ise yeni yeni türemektedir. Durum ne olursa olsun, geçmişten günümüze performansın değişmeyen unsurları olarak kabul edilen unsurlar “etkinlik”, “verimlilik” ve “ekonomiklik” tir (Özer, 2009). Etkinlik; üretim sürecinde kullanılan hammadde, malzeme ve iş gücü gibi girdilerin işletme hedefleri doğrultusunda ne ölçüde aktif ve yeterli kullanıldığını gösteren bir değerlendirme ölçütüdür. Etkinlik, gerçekleşen performansın planlanan performansı ne ölçüde karşıladığıyla ilgilidir (Yükçü ve Atağan, 2009). Verimlilik, üretim esnasında kullanılan girdiye göre çıktı oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle verimlilik, üretim faaliyetleri sonucunda elde edilen mal ve hizmet ile bu üretimin gerçekleşebilmesi için kullanılan kaynaklar arasındaki ilişkidir (Beridze, 2020; Sharpe, 2002). Ekonomiklik ise, işletmenin amacına ulaşabilmesi için gerekli olan kaynakları en düşük maliyetle temin etmek ve işletme amaçlarına en uygun sürede ulaşmak olarak açıklanabilir (Özer, 2009). Performans, bu üç unsurdan bağımsız bir kavram olarak düşünülemez.

Literatürde yapılan performans konulu çalışmalara bakıldığında, bu çalışmaların temelde üç konu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bunlar; işletme-örgüt performansı, çalışan performansı ve insan kaynakları yönetimi uygulamalarının performansa etkileridir (Aydoğan, 2020). İşletme performansının tanımı konusunda farklı görüşler bulunmakta ve bu kavram birçok yazar tarafından farklı şekillerde tanımlanmaktadır (Yılmaz, 2006). Noye (2002) işletme performansını, işletme hedeflerini bireysel hedefleri haline getiren çalışanların gerçekleştirdikleri faaliyetler sonucunda elde edilen kazanımlar olarak tanımlamaktadır. Noye’ye (2002) göre, performans yalnızca ulaşılan bir sonuç değil, belirlenen hedefler ile ulaşılan sonuçların karşılaştırılmasıdır. Daft (2001) işletme performansını, işletmenin sahip olduğu kaynakları etkili ve verimli bir şekilde kullanarak amaçlarını başarabilme becerisi şeklinde açıklamıştır. Porter (1991) ise çalışmada bu kavramı, üretim süreci sonunda belirlenen işletme stratejileriyle hedeflenen çıktılara ulaşılabilir derecesi olarak ifade etmiştir. Bernadın (1995) stratejik hedefler, müşteri memnuniyeti ve ekonomik kazanımlar ile performans arasında çok güçlü bir ilişki olduğunu ifade etmiş ve bu sebeple işletme performansının bir iş sonucunda elde edilen çıktıların toplamı olarak değerlendirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Literatür incelendiğinde işletme performansının; üretim performansı, inovasyon performansı, pazarlama performansı, finansal performans, lojistik performansı, yönetim performansı, çevre performansı gibi performans türlerini kapsadığı görülmektedir. Çalışan Performansı, çalışanın işlerini başarabilme yetkinliğinin bir ifadesidir. Bir çalışanın performansı işinde elde ettiği çıktıların kalitesini ve miktarını, işyerinde kendini gösterebilme düzeyini, uzlaşmacı ve yardımcı doğasını ve işleri zamanında yerine getirebilme yeteneğini içerir (Shahzadi, Javed, Pirzada, Nasreen ve Khanam, 2014). İnsan kaynakları yönetimi, işletmelerin amaçlarına ulaşmada ihtiyaç duyacağı uygun sayıda ve nitelikte personelin işe alınması, bu personele işe yönelik eğitimler verilerek yeteneklerinin ve işe yatkınlıklarının geliştirilmesi, çalışma süreci içerisinde motivasyonlarının sağlanması ve performanslarının değerlendirilmesi faaliyetidir (Öcal, 2020). İnsan kaynakları yönetimi uygulamalarının başarısı işletme performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu sebeple insan kaynakları yönetim uygulamalarının işletme performansına ve işletme hedeflerine ulaşmada etkisi literatürde performansla ilgili sıkça ele alınan konular arasında yer almaktadır (Türen, Gökmen ve Tokmak, 2013).

Yönetim fonksiyonlarından biri olan denetim fonksiyonunun, yöneticilere yüklediği en önemli sorumluluk, performans ölçme ve değerlendirmedir (Coşkun, 2005). “Ölçemediğinizi yönetemezsiniz” düşüncesiyle, işletme hedeflerini gerçekleştirmek ve yüksek performansa sahip olmak isteyen yöneticilerin performans ölçümlerini ve değerlendirmelerini başarılı bir şekilde yerine getirmeleri gerekmektedir (Akal, 2000). Performans ölçümü, işletmelerde operasyonların ve süreçlerin takip edilmesini ve analiz edilerek anlaşılmasını sağlayan bir araçtır (Kocaman, 2017). İşletmeler performans ölçümü sayesinde; çalışmalarındaki hatalarını görebilmekte ve bunları düzeltebilmekte, performansı etkileyen ölçütleri belirleyip yönetebilmekte, kaynaklarını doğru yönlendirebilmekte, gelecekte gerçekleşmesi mümkün gerçeğe uygun hedefler kurabilmekte ve bu hedeflere daha emin adımlarla ulaşabilmektedirler (Bayyurt, 2007). İşletme için önemli performans faktörlerinin belirlenerek işletme performansının ölçülüp değerlendirilmesi, işletmelerin başarıya ulaşmalarında, varlıklarını sürdürebilmelerinde ve rekabette avantaj elde edebilmelerinde son derece önemlidir.

2.2. Gemicilik Performansı

Gemilerle yapılan taşımacılık, yük taşımacılığının uluslararası ticaretteki ana yollarından biridir (Bao, Xie ve Long, 2017). Gemicilik faaliyetlerinin gerçekleştirilmesinde artan maliyetler (yüksek yakıt giderleri, mürettebat masrafları vb.) ve toplumsal sorunlar (enerji verimliliğine odaklılık, emisyonlara dair katı kurallar vb.) gibi birtakım zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu zorluklar, oldukça düzensiz piyasa döngülerine ve yoğun ulus-

lararası rekabete sahip denizcilik piyasasında hayatta kalabilmek ve rekabet üstünlüğü elde etmek isteyen gemicilik işletmelerine zorlayıcı bir ortam yaratmaktadır (Railland vd., 2014). Her işletmede olduğu gibi gemicilik işletmelerinde de ana hedef en etkin performansı yakalamaktır (Chou ve Liang, 2001). Belirlenen işletme stratejilerinin performansa etkilerinin tespit edilebilmesi ve stratejilerdeki eksiklik ve hataların giderilerek en etkin performansa ulaşmada bir yol haritası oluşturulabilmesi için gemicilik işletmeleri performans değerlendirmelerini eksiksiz bir şekilde yapmaya özen göstermelidirler (Panayides, 2003). Gemicilik işletmelerinin performans ölçümleri yaparak mevcut performanslarını değerlendirilmesi, kurumsal rekabet gücünün artırılması için sahip olunması gereken yönetim yeteneğini ortaya koymaktadır.

Performans değerlendirmesinde kullanılan klasik yöntemlerden bazıları; finansal değerlendirme, EVA (Economic Value Added), KPIs (Key Performance Indicators) ve BSC (Balanced Score Card)'dir (Bao vd., 2017). KPI'lar, işletmelerin mevcut ve gelecekteki başarısı için kritik olan performans yönlerine odaklanan göstergelerdir (Parmenter, 2010). Bu göstergeler performans değerlendirilmesi yapan işletmenin faaliyet gösterdiği bir alanda beklenen sonuç seviyesini karşılama becerisiyle ilgili ölçülebilir ifadeleri temsil eder (KPI 101, 2021). Dolayısıyla KPIs kullanılarak işletmelerin performansları ölçülebilmekte ve değerlendirilebilmektedir. Gemicilik KPIs ise gemicilik işletmelerinde performansla ilgili bilgilerin tanımlanabileceği, ölçülebileceği ve raporlanabileceği küresel çapta kullanılacak ortak bir sistem kurulması amacıyla 2011 yılında gemicilik piyasasına sunulmuştur (Railland, Nesheim, Norbeck ve Rodseth, 2014; BIMCO Shipping KPIs, 2021). Uygulamaya konulduğu ilk yıllarda Intermanager tarafından yönetilen gemicilik KPIs projesi 2015 yılından itibaren BIMCO tarafından sürdürülmekte ve "BIMCO Shipping KPIs" adıyla anılmaktadır. Projenin amacı, gemicilik işletmelerinin, gemi filolarının ve gemilerin performanslarının ölçülebileceği ve değerlendirilebileceği standart haline gelmiş bir gemicilik performans göstergeleri seti oluşturmaktır. Bu göstergeler, gemicilik işletmelerinin toplam performanslarının değerlendirilmesinde kullanılabilse de temel olarak gemi odaklı performans göstergeleridirler (BIMCO Shipping KPIs, 2021). Gemicilik KPIs kullanarak gemicilik işletmelerinin, gemi filolarının ve gemilerin performans ölçümlerinin ve değerlendirmelerinin yapılması ve elde edilen sonuçlara göre kıyaslama yapılarak iyileştirilmelere gidilebilmesi mümkün olmaktadır.

Gemicilik KPIs üç basamaklı hiyerarşik bir yapıda oluşturulmuştur. Bu hiyerarşik yapının ilk basamağında Performans Göstergeleri (PIs), ikinci basamağında Anahtar Performans Göstergeleri (KPIs) ve üçüncü basamağında ise Anahtar Performans Göstergeleri Grupları (KPI grupları) yer almaktadır. BIMCO gemicilik KPI standartlarına göre ilk basamakta bilgileri doğrudan bir gemiden ya da gemiyi yöneten işletmeden alınan 63 adet PIs bulunmaktadır. PIs, KPs kullanılarak yapılan performans ölçüm ve değerlendirmelerinin temel yapı taşlarını oluşturmaktadırlar. PIs direkt olarak gemilerle ilgilidir ve yönetilen her bir gemi için gözlemlenebilir parametrelerdir. Bu göstergelerin karşılık geldiği değerler, gemiler tarafından toplanarak rapor edilir. Bir üst basamakta ise değerleri PIs kullanılarak hesaplanan 33 adet KPIs bulunur. KPIs, PIs kullanılarak hesaplandığı için ilk ve ikinci basamak arasında matematiksel bir ilişki olduğu söylenebilir. PIs ile yapılan hesaplamalar sonucunda KPIs 0-100 arasında bir değer alır. 0'ın düşük performansı ve 100'ün üstün performansı temsil ettiği bu ölçeklendirme sayesinde farklı özelliklere ve farklı verilere sahip gemiler karşılaştırılabilmektedir. En üst basamakta ise KPI Grupları yer alır (The Shipping KPI Standard V4.0, 2020). Bu seviyede herhangi bir matematiksel hesaplama yapılmadan sonuçları elde edilen KPIs kategorilere ayrılır. Bu işlem, elde edilen sonuçların görsel anlamda daha anlaşılır olmasını sağlamak ve yorumlama yapmayı kolaylaştırmaktadır. KPI Grupları toplamda sekiz faktörden oluşmaktadır. Bunlar; *çevresel performans*, *sağlık ve emniyet yönetimi performansı*, *insan kaynakları yönetimi performansı*, *seyir emniyeti performansı*, *operasyonel performans*, *güvenlik performansı*, *teknik performans* ve *liman devleti kontrolü performansı*dir (BIMCO Shipping KPIs, 2018). Bu çalışmada, belirtilen sekiz KPI Grubu ile *bilgi yönetim performansı* ve *dijitalleşme performansı* da gemicilik performansının değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken faktörler olduğu düşünülmüş ve bu iki faktör de çalışmaya dâhil edilmiştir. Bimco Shipping KPIs'de belirtilen ve firma tarafından faktörlere yönelik açıklamalar aşağıda verilmekte olup (BIMCO Shipping KPIs,2018), çalışmaya dahil edilen iki faktöre yönelik açıklamalarda aşağıdaki gibidir:

2.2.1.Çevresel Performans

Çevresel performans, işletmelerin yönettikleri gemilerin operasyonlarından (seyir, yük elleçleme ve manevra vs.) kaynaklanan sızıntıları engelleme ve emisyonları azaltma yetenekleri olarak açıklanmaktadır. Burada amaç, gemi operasyonlarından kaynaklanan çevresel kirliliği en aza indirmektir. Çevresel performans her bir gemi için ayrı ayrı raporlanır.

2.2.2. Sağlık ve Emniyet Performansı

Sağlık ve emniyet yönetimi performansı, işletmenin gemide görev alan gemi adamlarının sağlık ve can emniyetlerini başarılı bir şekilde sağlayabilme ve gemilerini emniyetli yönetebilme kabiliyetini açıklar.

2.2.3. İnsan Kaynakları Yönetimi Performansı

İnsan kaynakları yönetimi performansı, işletmenin yönettiği gemilerin operasyonlarını güvenli ve verimli bir şekilde gerçekleştirebilmek için ihtiyaç duyduğu yetenekte ve sayıda personeli işe alma, personel memnuniyetini sağlayarak bu personelleri elde tutabilme, personel yeteneklerini gerekli eğitimler ve yönlendirmelerle geliştirebilme ve bu personeli etkili yönetebilme kabiliyetidir.

2.2.4. Seyir Emniyeti Performansı

Seyir emniyeti performansı, geminin sevk ve idaresi ile ilgili gerekliliklerin eksiksiz bir şekilde yerine getirilerek emniyetli bir seyir gerçekleştirebilme kabiliyetini ifade eder.

2.2.5. Operasyonel Performans

Operasyonel performans, geminin operasyonel faaliyetlerinde (yükleme/boşaltma, bütçeleme, geminin her an yola, yüke ve denize elverişli bulundurulması gibi) gösterdiği etkinliği ifade eder.

2.2.6. Güvenlik Performansı

Güvenlik performansı, işletmenin yönetiminde bulunan gemilerin dış tehditlere, deniz haydutluğuna ve terör saldırılarına karşı güvenliğini sağlayabilme kabiliyetidir.

2.2.7. Teknik Performans

Teknik performans, gemilerin faaliyetlerini yerine getirebilmeleri için gerekli olan her türlü ekipmanın bakım onarımlarının düzenli olarak yapılması, gemi donanımlarının güvenli bir şekilde çalışır durumda bulundurulması ve çıkabilecek aksaklıkların en aza indirilme becerisini ifade eder.

2.2.8. Liman Devleti Kontrolü Performansı

Liman devleti kontrolü performansı, işletmenin yönettiği gemilerin bulunduğu limanlardaki ilgili liman devleti kontrolleri ve denetlemeleri gibi yasal düzenlemeleri etkin bir şekilde yerine getirebilme kabiliyetidir.

2.2.9. Bilgi Yönetimi Performansı

Bilgi yönetimi performansı, işletmenin filosundaki gemileri ile ilgili gerekli bilgiyi üretme, bulma, elde etme, işletme içinde ilgili birimlere, gemilere yayma ve harekete geçirme stratejilerinde ve süreçlerindeki başarısını ifade eder.

2.2.10. Dijitalleşme Performansı

Dijitalleşme performansı, işletmenin gemilerin yönetilmesi için gerekli olan dijital teknolojileri ve uygulamaları takip edebilme, gemilerinde ve gemilerin yönetiminde kullanabilme yeteneğidir.

2.3. Denizcilik Sektöründe Gemicilik Performansı ve Dematel Yöntemi Kullanılarak Yapılmış Çalışmalar

Gemicilik işletmelerinin nasıl daha yüksek bir performans elde edilebileceğine, mevcut sistemdeki hataların neler olduğunun ve nasıl tespit edilebileceğine, etkin bir iyileştirme yapabilmek için uygulamadaki stratejilerde nelerin değiştirilmesi gerektiğine ve gemicilik performansının değerlendirilmesinde en uygun yöntemlerin neler olduğuna yönelik sorduğu sorular, bu alanda yapılan bilimsel çalışmaları da etkilemiştir. Bu gibi soruların cevaplarına ulaşılabilme amacıyla, literatürde gemicilik performansı farklı açılardan ele alınmıştır.

Alemdağ (2006) tarafından yapılan çalışmada, gemicilik işletmelerinin kurumsal performans değerlendirme ölçütlerinin önem sıralamasının belirlenmesi amacıyla 21 gemi yönetim firmasının üst düzey yöneticileri ile bir anket çalışması yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda performans değerlendirme ölçütlerinde en önemli görülen ölçütün *maliyet odaklılık* olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bunu sırasıyla *farklılaşma*, *rakip yönlülük* ve

pazar odaklılık ölçütleri takip ettiği raporlanmıştır. Yazar çalışmasında ortaya çıkan bu sonucun yabancı çalışmaların sonuçlarından farklı olduğunu ifade etmiş ve performans değerlendirme ölçütlerinin önem sıralamasının yabancı firmalar ve yerli firmalar arasında farklılık gösterdiğini belirtmiştir.

Jenssen ve Randoy (2007), inovasyonun işletme performansına etkilerinin tespit edilmesi amacıyla Norveçli 46 gemicilik işletmesi ile gerçekleştirdikleri anket çalışmasında, gelişmiş inovasyon yeteneklerinin işletme performansı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, işletmenin bilinçli bir temel üzerine kurduğu stratejiler, bu stratejilere işletmenin iç paydaşlarının katılımı ve işletmenin dış çevresiyle olan olumlu ilişkileri gibi faktörler inovasyon yeteneklerini geliştirmekte gelişen inovasyon yetenekleri de işletme performansını arttırmaktadır. Yang ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ise Jenssen ve Randoy (2007)'un çalışmalarında elde ettikleri sonuçtan farklılık göstermektedir. Yang vd. (2009) konteyner taşımacılığı hizmeti veren gemicilik işletmelerinde; *kaynaklar, lojistik hizmet kapasitesi, inovasyon yeteneği* ve işletme performansı arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla Tayvan'da faaliyet gösteren gemicilik işletmeleri ile yapısal eşitlik modellemesi kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yang vd. (2009) bu çalışmalarında, gemicilik işletmesinin kaynaklarının inovasyon yeteneği ve lojistik hizmet kapasitesini, lojistik hizmet kapasitesinin de işletme performansını olumlu yönde etkilediğini tespit etseler de inovasyon yeteneğinin işletmenin performansı üzerinde önemli derecede olumlu bir etkiye sahip olmadığını belirtmişlerdir.

Lu vd. (2009), Kurumsal Sosyal Sorumluluk (KSS) ve kurumsal performans arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla, Tayvan'da konteyner taşımacılığı hizmeti veren gemicilik işletmeleri ile bir anket çalışması gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, KSS *toplum katılımı ve çevre, şeffaflık ve çalışan ve müşteri menfaatleri* olarak üç boyutta ve performansı *finansal ve finansal olmayan performans* olmak üzere iki ayrı başlıkta incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar, *toplum katılımı ve çevre ve şeffaflık* boyutlarının finansal performans üzerinde, *çalışan ve müşteri menfaatleri* boyutunun ise finansal olmayan performans üzerinde olumlu etkilerini ortaya çıkarmıştır.

Konsta ve Plomaritou (2012), PIs'nın gemi performansının ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılabilirliğini ve uygunluğunu ölçmek amacıyla 14 Yunan tanker gemi işletmesiyle bir anket çalışması yapmışlardır. KPIs'nın gemicilik piyasasındaki rolünü, tanımını, amacını ve önemini okuyucuya sunmak için yapılan bu çalışmada, elde edilen sonuçlar, araştırmaya katılan tanker taşımacılığı işletmelerinin %72'sinin KPI'ların önemine inanmasına rağmen bu işletmelerden yalnızca %22'sinin KPI'lar kullanılarak performans ölçüm ve değerlendirmesi yaptığını ortaya çıkarmıştır. Çalışma sonucunda ayrıca, KPI'ları kullanan işletmelerin %69'unun büyük, %27'sinin orta ve %4'ünün küçük ölçekli gemicilik işletmeleri olduğu belirtilmiştir.

Duru vd. (2013), KPI'ların 3.taraf gemi yönetimindeki kullanımını, KPI'ların Gemicilik KPI'ya katkısını ve gemicilik KPI'da belirtilen öncelikli kriterlerinin armatör beklentilerine uygunluğunu incelemek amacıyla Quality Function Deployment (QFD) yöntemi kullanarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elde edilen bulgular, Gemicilik KPI'da performansın öncelikli kriterleri olarak değerlendirilen ölçütlerin armatörlerin öncelikli beklentileriyle uyuşmadığını göstermiş ve Gemicilik KPI'ların önceliklerinin yeniden belirlenmesi gerektiği belirtilmiştir.

Woo ve Moon (2014), gemilerin seyir hızının ve gemi boyutunun işletme performansı ve çevresel performansa etkilerini incelemek amacıyla yaptıkları simülasyon çalışmasında seyir hızının düşürülmesinin çevresel performans üzerinde olumlu etkisi olsa da işletme performansı üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı sonucuna varmışlardır. Çalışmada ayrıca gemi boyutunun büyütülmesinin her gemi çeşidinde çevresel performans açısından olumlu sonuçlar gösterdiğinin fakat işletme maliyetleri ve işletme performansı açısından olumsuz sonuçlandığının altı çizilmiştir.

Çaylan ve Palamut (2016), çalışmalarında Türkiye'de hizmet vermekte olan bir gemicilik işletmesinin performansını gemicilik KPI kullanarak ölçmüş ve değerlendirmişlerdir. Çalışmada performansı değerlendirilen firma, seyir emniyet performansı ve güvenlik performansı konularında mükemmel düzeyde; çevresel performans, sağlık ve emniyet yönetimi performansı ve operasyonel performans konularında birtakım eksiklikleri olsa da iyi düzeyde; teknik performans konusunda ise yetersiz düzeyde bulunmuştur. Çalışmanın sonunda yazarlar, KPI'ların kullanımının karlılık ve performans üzerindeki etkisini vurgulamış ve özellikle Türk armatörlerin performans değerlendirmesi konusuna daha fazla önem vermesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Dragomir vd. (2018), gemicilik işletmelerinin ve gemilerdeki karma cinsiyetli mürettebat yapısının performansının ölçülebilmesi için temel performans göstergesi seti geliştirmeyi amaçladıkları çalışmalarında GE-CAMET projesi kapsamında dört aşamalı bir araştırma yöntemi kullanarak, karma yapılu mürettebatın ve gemicilik işletmelerinin performansının değerlendirilebileceği 55 adet temel performans göstergesi sunmuşlardır. Bu çalışma gemi mürettebatında cinsiyet çeşitliliğini göz önünde bulundurarak performans değerlendirilmesinin tasarlandığı ilk çalışmadır.

Yorulmaz (2019), çalışan algılarına yönelik bir gemi performans ölçeği geliştirmek amacıyla Kasım-Aralık 2018 tarihlerinde İstanbul'da faaliyet gösteren 27 gemi işletmesinin 215 çalışanın katılımıyla yapısal eşitlik modellemesi yöntemi kullanarak bir ölçek geliştirme çalışması gerçekleştirmiştir. Doğrudan filo yönetiminde görev alan çalışanlardan veri toplanarak gerçekleştirilen çalışmada, geçerli ve güvenilir bir ölçek olduğu tespit edilen, seyir ve yük performansı olmak üzere iki boyuttan ve toplam sekiz maddeden oluşan gemi performans ölçeği geliştirilmiştir. Geliştirilen bu ölçek, gemi performansını çalışanların bakış açılarına göre ölçmesi sebebiyle, gemi performansını nicel göstergelere göre ölçen geçmiş çalışmalardan ayrılmaktadır.

Keleş ve Kum (2019), kurum içi yönetim şekliyle yönetilen gemiler ile dış kaynak kullanılarak yönetilen gemilerin performanslarını karşılaştırarak 3.taraf gemi yönetiminin kullanılabilirliğini ölçmek amacıyla bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Türk koster filosuna bağlı iki adet gemicilik işletmesi tarafından yönetilen ve iki adet 3.taraf gemi yönetim işletmeleri tarafından yönetilen toplam dört gemi ile gerçekleştirilen çalışmalarında, ilişkisel tarama yöntemi ve gemicilik KPI kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgulara göre iki yönetim şekli arasında 3.taraf gemi yönetim işletmelerinin, gemi yönetiminde daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda yazarlar gemi yönetiminde uzmanlaşmış ve bu alanda hizmet veren 3.taraf gemi yönetim işletmeleri tarafından yönetilen gemiler daha yüksek performans gösterse de Türk koster armatörlerinin yönetiminde dış kaynak kullanımına olumlu bakmadığını belirtmişlerdir.

Literatürde çok sayıda gemicilik performansı üzerine çalışma bulunmakla birlikte, denizcilik sektöründe yapılan çalışmalara bakıldığında, DEMATEL ve ANP (Analitik Ağ Süreci) yöntemi kullanılan çalışmalara da rastlamak mümkündür.

Polat ve Merdivenci (2020), dış ticaret firmalarının liman yeri seçimini etkileyen kriterler üzerine yapmış olduğu Antalya vaka çalışmasında, bulanık DEMATEL metodundan faydalanmış olup, liman yeri seçiminde etkili olan kriterleri belirlemiş, aynı zamanda kriterlerin birbiri ile ilişkilerini ölçmüştür. Analiz sonucunda, iç nakliye masrafı, limanın konumu, malın teslim şekli ve nakliye bağlantı noktası sahipliğinin birbiri ile en yüksek düzeyde etkileşimde yer aldığı, liman yeri seçimindeki en önemli kriterlerin ise iç nakliye masrafı ile limanın konumu kriterlerinin olduğu belirlenmiştir.

Bucak ve Demirel (2018), uluslararası deniz taşımacılığının geleceği ve temel problemlerini ele aldığı çalışmasında DEMATEL yöntemine başvurmuş, belirlemiş olduğu deniz taşımacılığının potansiyel problemlerinin önem ağırlıklarını belirlemek istemişlerdir. Uzmanlar tarafından verilen yanıtların, DEMATEL yöntemi ile analiz edilmesi sonucunda, limanların mega gemilerin gelişim hızına yetişememesi problemi en önemli problem olarak karşımıza çıkarken, bu problemi siber saldırı riski probleminin takip ettiği sonucuna varılmıştır. Denizcilik sektöründeki problemlerden en fazla etkilenen problemin ise navlun fiyatlarındaki değişken yapı olduğu çalışma sonucunda yazarlar tarafından ortaya konulmuştur.

Korucuk ve Memiş (2019), yapmış olduğu çalışmada yeşil liman uygulamalarına ait performans kriterlerini incelemiş ve kriterleri değerlendirirken DEMATEL yönteminden faydalanmıştır. Çalışmada karar kriterlerinin belirlenmesi için literatür taraması gerçekleştiren yazarlar, 13 farklı anket uygulaması gerçekleştirmiştir. Anketlere verilen yanıtların analizi sonucunda, yeşil liman uygulamaları performans kriterleri göz önüne alındığında sürdürülebilir çevre yönetimi ve kirlilik ile israfın minimize edilmesi kriterleri en önemli kriterler olarak karşımıza çıkmaktadır.

3. Yöntem

3.1. Bulanık DEMATEL Yöntemi

Bu çalışmada gemilerin performansının belirlenmesine yönelik kriterler belirlenmiş olup, belirtilen kriterlerin önem ağırlıkları hesaplanmıştır. Kriter ağırlıklarının hesaplanmasında FDEMATEL yöntemi kullanılmış olup, bu yöntem anket yolu ile elde edilen nitel verilerin nicelleştirilmesi yolu ile kriter ağırlıklarının hesaplanmaktadır. Kriterlerin birbiri ile olan önem düzeylerinin karşılaştırılması ile önem ağırlıkları belirlenirken,

aynı zamanda hangi kriterin diğer kriterlerden etkilendiği, hangi kriterlerin ise diğer kriterleri etkilediği sonucuna da Bulanık DEMATEL yöntemi ile ulaşılabilmektedir. Bulanık mantık, birçok alanda kullanılan ve insan mantığına yönelik bir felsefe olarak izlenmektedir ve ifadeler kesin ve net sınırlar içerisinde olmayıp, eş anlamlılık olgusu ile yaklaşmaktadır. Bulanık mantıkla birlikte olabirlik kullanımı ortaya çıkmış olup, bulanık kümeler ve sayılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bulanık kümeler, tanım sınırları içerisinde değişik üyelik derecelerine sahip olan nesnel topluluğu olarak tanımlanabilir ve bulanık bir kümenin elemanlarının kümeye üyelik fonksiyonları eşit derecede olmak zorunda değildir. Klasik kümede, küme elemanlarının alabilecekleri üyelik fonksiyonu değerleri sadece ikili üyelik fonksiyonu (0,1) olabilir. Eğer, bir nesne ilgili klasik kümeye aitse "1", değilse "0" değerinde üyelik fonksiyonuna sahip olabilir. Ancak bulanık bir kümede, bulanık kümenin elemanları ikili üyelik fonksiyonu sistemi ile gösterilemez. Doğası gereği, [0,1] tam değerlerine ek olarak, bu iki değer arasındaki tüm değerleri de alıp, yine bulanık kümenin elemanı olabilirler. Buna aynı zamanda olabirlik de denilmektedir (Özkan,2018).

Bu çalışma kapsamında gemicilik işletmelerinde görev yapan 10 yöneticiye, Gemicilik KPIs faktörlerine ilave edilen iki yeni faktörle birlikte Tablo 1'de gösterilen 10 farklı faktörün önemi ve birbiri ile olan ilişkilerini belirlemek için anket uygulanmış ve elde edilen veriler Bulanık DEMATEL yöntemi ile analiz edilmiştir.

Tablo 1
Faktörler ve kısaltmaları

Kısaltmalar	Faktörler
F1	Dijitalleşme Performansı
F2	Sağlık ve Emniyet Performansı
F3	İnsan Kaynakları Yönetimi
F4	Seyir Emniyeti Performansı
F5	Operasyonel Performans
F6	Güvenlik Performansı
F7	Teknik Performans
F8	Liman Devleri Kontrolü Performansı
F9	Bilgi Yönetim Performansı
F10	Çevresel Performans

Uygulanan Bulanık DEMATEL adımları ve kullanılan denklemler aşağıda sıralanmıştır (Chen, Chang, Lin ve Kan, 2015; Başhan ve Demirel, 2019).

Adım 1- Karar için problemin belirlenmesi ve bulanık ölçeğin uygulanması: Bulanık DEMATEL kapsamında ilk adım problemin tanımlanmasıdır. Problem tanımının sonrasında uzmanlar tarafından yapılacak olan ikili karşılaştırmalar değerlendirmeye alınmalıdır. Burada klasik DEMATEL yönteminde kriterler arasındaki etkileşimin net olarak ifade edilememesi nedeni ile bulanık dilsel ölçek kullanılarak bu belirsizliğin önüne geçilir. Dilsel ölçek terimleri, Tablo 2'de gösterildiği gibi üçgen bulanık sayılar ile belirtilmektedir (Türker, Murat ve Türker, 2015).

Tablo 2
Bulanık Ölçek ve Üçgen Bulanık Sayılar

Dilsel İfade	Üçgen Bulanık Sayılar
Etkisiz	(0; 0; 0.25)
Çok Az Etkili	(0; 0.25; 0.50)
Az Etkili	(0.25; 0.50; 0.75)
Fazla Etkili	(0.50; 0.75; 1)
Çok Fazla Etkili	(0.75; 1; 1)

Adım 2-Bulanık Direkt İlişki Matrisinin Oluşturulması: Anket sonucunda elde edilen değerlerin ortalamalarına karşılık gelen bulanık sayı değerleri MS Excel programına girilerek bulanık direkt ilişki matrisi oluşturulur

Adım 3-Normalize Bulanık Direkt İlişki Matrisinin Oluşturulması: Bu aşamada üçgen bulanık sayılara küçükten büyüğe karşılık gelen l, n, u parametreleri her bir bulanık sayı kümesini temsil edecek şekilde girişi yapılır. Her faktörün altında yer alan ilgili parametre hücrelerinin ortalaması alınarak yeni bir matris elde edilir. Bu matriste her değer yer aldığı sütunda bulunan en yüksek değer tespit edilir. Sonraki adımda eşitlik (3.1) ve (3.2) den yola çıkarak, her değer içinde bulunduğu grubun (l, n, u) bulunan en büyük değerine bölünerek elde edilen matris bulanık direkt ilişki matrisi olarak karşımıza çıkmaktadır.

$$\tilde{x}_{ij}^k = \frac{z_{ij}^k}{r^k} = \left(\frac{l_{ij}^k}{r^k}, \frac{n_{ij}^k}{r^k}, \frac{u_{ij}^k}{r^k} \right) \quad (3.1)$$

$$r^k = 1 < i < n \left(\sum_{j=1}^n (l, n, u)_{ij}^k \right) \quad (3.2)$$

Adım 4-Toplam Bulanık İlişki Matrisinin Oluşturulması: Bu aşamada elde edilen normalize bulanık direkt ilişki matrisinde işlemi yapmayı kolaylaştırmak için her bir l, n ve u değerlerine ait olan 3 farklı matris oluşturulur. Elde edilen ve u parametrelerine ait matrislerin her biri, eşitlik (3.3)'te gösterildiği gibi, kendisinin birim matristen çıkarıldıktan sonra tersinin alınması ile elde edilen matris ile çarpılmıştır. Eşitlikte yer alan I , birim matrisi ifade etmektedir. Bu işlemden sonra değerler birleştirilerek toplam bulanık ilişki matrisi oluşturulmuştur.

$$\tilde{T} = X(I - X)^{-1} \quad (3.3)$$

Adım 5-Faktörlerin Etkisinin Belirlenmesi: Bu aşamada üçgensel bulanık sayıların yardımı ile (l, n, u) bulunan matriste yer alan değerlerin ilgili olduğu değerler ile toplanarak satır (D) ve sütun (R) değerlerinin toplamı hesaplanır. İşlemlerin akabinde her bir l, n ve u değeri için $(D+R)$ ve $(D-R)$ değerleri bulunur. Bu aşamada bulunan değerlerde $(D-R)$ değeri pozitif olan faktörler etkileyen değerler olup, negatif olan değerler ise etkilenen faktörler olarak ifade edilir. $(D+R)$ değerleri içerisinde yer alan en yüksek değer ise, diğer faktörlere en çok etki eden faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

Adım 6-Durulaştırma ve Faktör Öneminin (w) Belirlenmesi: Bu aşamada üç farklı değer olarak ortaya konulan l, n ve u ya göre düzenlenmiş farklı değer bulunması nedeni ile eşitlik (3.4) ve (3.5) kullanılarak durulaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki işlem ise, eşitlik (3.6) ve eşitlik (3.7) kullanılması ile faktörlerin önem ağırlıklarının hesaplanmasıdır.

$$D_i + R_i = \frac{1}{4}(l + 2n + u) \quad (3.4)$$

$$D_i - R_i = \frac{1}{4}(l + 2n + u) \quad (3.5)$$

$$W_i = \{(D_i + R_i)^2 + (D_i - R_i)^2\}^{1/2} \quad (3.6)$$

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (3.7)$$

3.2. ANP Yöntemi

Çok kriterli karar verme yöntemlerinden biri olan Analitik Ağ Süreci (ANP) yöntemi yapı olarak Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) yöntemine oldukça benzer bir yapı içermektedir. AHP sürecinden ayrılan en önemli özelliği ise karar problemi bir ağ ile modellenmiş olup, kriterlerin ve alt kriterlerin birbiri ile olan bağımlılıklarını da dikkate alması nedeni ile daha kapsamlı bir analiz olmasıdır. Thomas L. Saaty tarafından geliştirilen yöntem, tedarikçi seçimi, kuruluş yeri seçimi, personel seçimi gibi birçok karar verme probleminde kullanılmaktadır. ANP, AHP'den daha kapsamlı olup, tespit edilen kriter ve alt kriterlerin birbirleri arasındaki ilişkiye de modelde yer vermektedir. ANP, AHP'de olduğu gibi amaç, kriterler ve alt kriterler hiyerarşisine sahiptir. Fakat bu yöntemde farklı olarak kriterlerin birbiri ile ilişkisini ortaya koyan bir ağ yapısı kurmakta mümkündür. ANP süreci kapsamında kriterlerin birbirlerine görece önem düzeylerinin belirtilmesinde Tablo 3'te gösterilen sayılar (Saaty, 2008) kullanılmıştır.

Tablo 3
Önem Dereceleri

Önem Derecesi	Tanım
1	Eşit Önemli
3	Zayıf Önemli
5	Fazla Önemli
7	Çok Fazla Önemli
9	Kesin Önemli
2, 4, 6, 8	Ara Önem Dereceleri

ANP yöntemi hesaplamasında Super Decision v3.2 paket programından faydalanılmıştır. Bu kapsamda problemin belirlenmesinden sonra amaç, kriterler ve alternatiflerin paket programa girişi sağlanmıştır. Her bir kriter ile amaç ve alternatif arasında ağ bağlantısı kurulmuş olup, AHP yönteminden farklı olarak birbiri ile karşılaştırılmasına karar verilen kriterlerinde birbiri ile etkileşimi üzerine ağ modeli kurulmuştur. Ağ modelinin kurulmasından sonra, farklı karar vericilerin aynı iki faktörün karşılaştırılması üzerine verdiği yanıtların geometrik ortalaması alınarak, karar verici sayısı teke düşürülmüştür. Elde edilen karar anketinde yer alan cevapların önem skalasında karşılık gelen değerler paket programa girişi yapılarak ikili karşılaştırma ve karar verme süreci uygulanmıştır. Programda kriter ağırlıkları olarak manuel giriş yapılmış ve çalışmamızın ilk bölümünde Bulanık DEMATEL yöntemi ile bulunan ağırlıklardan faydalanılmıştır. Veri giriş işleminin tamamlanmasından sonra Süper matris oluşturulmuş olup, elde edilen öncelikler verisi ile önemli olan kriter ve seçim yapılacak olan alternatifler belirlenmiştir. Öncelikler tablosunda yüksek olan değer en iyi alternatif olarak tespit edilmiştir.

4. Uygulama

Çalışma kapsamında gemicilik performansını etkileyen faktörler ortaya koyulmuş olup, faktörlerin önem derecelerini ve aralarındaki etkileşimi tespit etmek amaçlanmıştır. Faktörlerin önem derecesini belirlemek için gemicilik sektöründe görev yapan üst düzey yöneticilerden oluşan 10 kişilik (2 kişi yönetim kurul üyesi, 4 kişi genel müdür, 4 genel müdür yardımcısı, 7 kişi lisans, 2 kişi yüksek lisans, 1 kişi de doktora mezunu, sektöründeki deneyimlerinin ortalaması 23 yıl, yaş ortalamaları ise 53'tür) uzman gruba anket uygulanmış olup, verilerin analizinde Bulanık DEMATEL yönteminden faydalanılmıştır. Analiz sonucunda kriterlerin önem dereceleri ve ağırlıkları belirlenmiştir. Gemicilik performansı faktörlerine göre performansı en yüksek olan gemi türünü belirlemek için de gemicilik işletmelerinin operasyon departmanlarında çalışan, denizcilik fakültesi mezunu 9 uzmana (3 kişi operasyon müdürü, 6 kişi gemi operasyon sorumlusu, sektördeki deneyimlerinin ortalaması 16 yıl ve yaş ortalamaları da 42'dir) ikinci bir anket uygulanmıştır. Bu anketin analiz sürecinde Bulanık Dematel analizi sonucunda elde edilen önem ağırlıkları ve ikinci anket yanıtları SuperDecisions paket programına girilmiştir. Analitik ağ sürecinde faktörlerin birbiri ile olan ilişkisi de göz önüne alınmış olup, ikili kıyaslama yanıtları ile birlikte, Bulanık Dematel süreci sonunda elde edilen faktörlerin önem ağırlıklarından da faydalanılmıştır. ANP çıktısı sonucunda faktörlere göre performansı en yüksek olan gemi türünün tespiti amaçlanmaktadır.

Anket soruları ikili karşılaştırmayı sağlayacak, kriterlerin birbirlerine yönelik önemlerini mukayese edecek şekilde belirlenmiştir. Anket yanıtlarının değerlendirme aşamasında, psikolojik ölçmenin söz konusu olduğu her anket uygulamasında olduğu gibi verilen yanıtların tutarlı ve güvenilir olduğu yönünde testlere ihtiyaç duyulmuştur. Literatürde yer alan anket uygulamalarında çok sayıda güvenilirlik testi bulunmakta olup, çalışmada iç tutarlılık hakkında bilgi veren ve güvenilirlik kanıtı olarak kullanılan katsayılarından biri olan Cronbach alfa katsayısı kullanılmıştır. Bulanık DEMATEL yönteminin uygulaması için MS Excel paket programına girişleri sonucunda elde edilen durulaştırılmış matris üzerinde Cronbach Alfa katsayısı belirlenerek, alfa değeri 0,9869 olarak tespit edilmiştir. Alpha değerinin yüzde 70 ve üzeri olmasının anket için güvenilirlik anlamında yeterli olması nedeni ile bu sonuç testimizin güvenilirlik derecesinin yeterli olduğunu sonucunu vermektedir. Cronbach alfa katsayısının belirlenmesinde kullanılan formül aşağıdaki gibidir (Amuridin, Nasution ve Suppar, 2021).

$$a = \left(\frac{K}{K-1} \right) \left(1 - \frac{\sum V_i}{V_T} \right) \quad (4.1)$$

Formülde yer alan a değeri Cronbach alfa katsayısını, K testteki soru sayısını, V_j her bir maddenin varyansını, V_T ise testin varyansını belirtmektedir.

Çalışmanın sonucunda, gemicilik performansını etkileyen faktörlerin önem dereceleri, faktörlerin birbiri üzerine etkileri belirlenmiş ve gemi türlerine göre performans faktörlerinin etkisi ile gemilerin performansları karşılaştırılmıştır. Her iki uzman grubunda yer alan karar vericiler, Türkiye’de faaliyet gösteren, farklı tipte gemilerin işletmeciliği yapan, uluslararası gemicilik işletmelerden non-probabilistic sampling yöntemiyle seçilmiş ve veriler uzmanlardan Haziran-Eylül 2022 tarihleri arasında anket tekniği ile elde edilmiştir. Araştırmanın etik kurul izni, Kocaeli Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Etik Kurulunun 06.06.2022 tarih ve 2022/13 no’lu toplantısında alınan 4 sıra sayılı karar ile alınmıştır.

5. Bulgular ve Tartışma

Gemicilik performansına etki eden faktörleri incelemek üzere yapılan Bulanık DEMATEL analizi sonucunda, faktörler arasındaki en yüksek etki değerine sahip olan faktörler ve bu faktörlerin ağırlıkları bulunmuştur. Bulanık DEMATEL yöntemine yönelik çalışmamızda yer verdiğimiz tüm adımlar uygulanarak, durulaştırma işleminden sonraki adımda önem ve etki düzeyleri belirlenmiştir ve bu değerler Tablo 4’te gösterilmiştir.

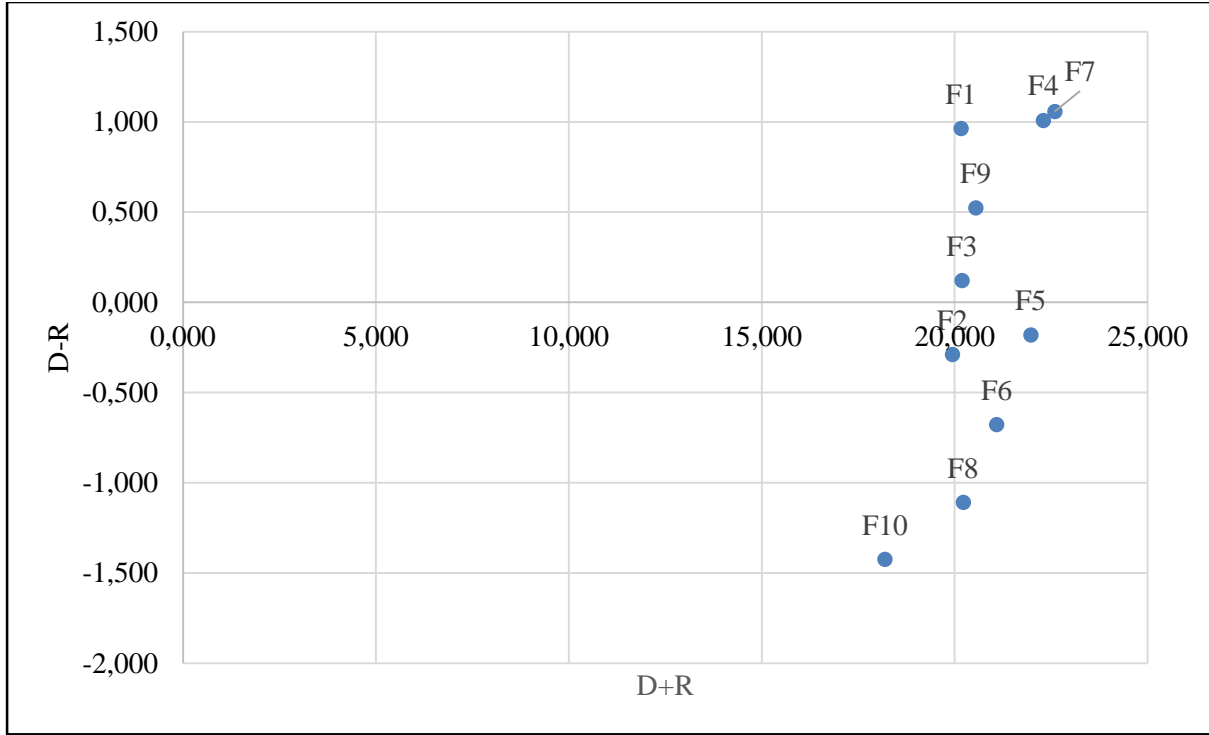
Tablo 4.

Faktörlerin Önem ve Etkileşim Düzeyleri

Faktörler	D+R	D-R	w	W	Faktör Öncelikleri
F1	20,161	0,964	20,184	0,097	8.
F2	19,939	-0,289	19,941	0,096	9.
F3	20,188	0,121	20,218	0,097	7.
F4	22,299	1,009	22,299	0,108	2.
F5	21,971	-0,180	21,972	0,106	3.
F6	21,089	-0,677	21,100	0,102	4.
F7	22,598	1,058	22,598	0,109	1.
F8	20,219	-1,108	20,250	0,098	6.
F9	20,544	0,524	20,603	0,099	5.
F10	18,192	-1,424	18,247	0,088	10.

Bulanık DEMATEL analizinde elde edilen D+R değerleri, faktörler arasındaki ilişki düzeyini göstermektedir. Bu kapsamda ilişki düzeyi en yüksek olan faktör diğer faktörlerle daha yüksek ilişkiye, ilişki düzeyi düşük olan faktör ise daha düşük ilişkiye sahiptir. Tablo 4’ten D+R değerlerine göre, gemicilik performansı faktörleri arasında ilişki düzeyi yüksek olan faktörlerin sırasıyla F7, F4 ve F5 faktörleri olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca en düşük ilişkiye sahip olan faktörler ise sırasıyla F10 ve F2 olarak tespit edilmiştir. Bulanık DEMATEL yöntemine göre elde edilen D-R değerleri içinde pozitif değere sahip olan faktörler, diğer faktörleri etkileyen faktörler iken, D-R değeri negatif olan faktörler ise diğer faktörler tarafından etkilenen faktörler olarak ortaya çıkmaktadır. Tablo 4’ten görüldüğü gibi etkileyen grupta yer alan F7 faktörünün sistemi en fazla etkileyen, F10 faktörünün ise sistemde en fazla etkilenen faktör olduğu ortaya çıkmıştır. Bunlarla birlikte önem dereceleri açısından, en önemli faktörlerin sırasıyla F7, F4 ve F5 olduğu Tablo 4’ten anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Kriterlerin Etki Diyagramı

Gemicilik performansını etkileyen faktörlere yönelik elde edilen D-R ve D+R değerlerini içeren diyagram Şekil 1’de gösterilmiştir. Şekil 1’den, faktörlerin beş tanesi etkilenen grupta yer aldığı, beş tanesinin de etkileyen grupta yer aldığı anlaşılmakta olup, bu faktörler Tablo 5’te gösterilmiştir. Ayrıca etkileyen grupta yer alan F7, F4, F9, F3 ve F1, gemicilik performansını bütünsel olarak doğrudan etkilemektedir. Çaylan ve Palamut (2016) yaptıkları çalışmada, Gemicilik KPIs kullanarak inceledikleri gemicilik işletmesinin, seyir emniyet performansı ve güvenlik performansı konularında mükemmel düzeyde, çevresel performans, sağlık ve emniyet yönetimi performansı ve operasyonel performans konularında bazı eksiklikleri olsa da iyi düzeyde, teknik performans konusunda ise yetersiz düzeyde olduğunu tespit etmişlerdir. Teknik performansının düşük bulunması ve operasyonel performansının da yetersiz seviyede çıkması, çalışmamızın bulguları ile paralellik göstermektedir.

Tablo 5

Etkilenen ve Etkileyen Faktörler

Etkilenen	Etkileyen
F2-Sağlık ve Emniyet Performansı	F1-Dijitalleşme Performansı
F5-Operasyonel Performans	F3-İnsan Kaynakları Yönetimi Performansı
F6-Güvenlik Performansı	F4-Seyir Emniyeti Performansı
F8-Liman Devleti Kontrolü Performansı	F7-Teknik Performans
F10-Çevresel Performans	F9-Bilgi Yönetim Performansı

Çalışmada, durulaştırılmış toplam ilişki matrisindeki değerlere bakılarak, tüm değerlerin ortalaması alınmış, çıkan ortalama değerinden büyük değerlerin olduğu hücreler anlamlı veri olarak tanımlanmıştır. Matristeki hücrelerin ortalaması alındığında ortalama eşik değer (Threshold) $\alpha=1,035$ olarak hesaplanmıştır. Eşik değerinden (α) yüksek olan durulaştırılmış değerlerin bulunduğu hücrelerin birbirleri ile ilişkileri anlamlıdır (Tablo 6’da koyu renkle belirtilmiş olan değerler). Çalışmamızda yer alan gemicilik faktörlerinin birbirleri üzerine etkilerinin gösterildiği Tablo 6’daki durulaştırılmış değerler matrisi incelendiğinde, faktörler arasında en güçlü etkinin F7 faktörü tarafından, F4 ve F5 faktörleri üzerine olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 6
Durulaştırılmış Toplam İlişki Matrisi

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
F1	0,903	1,032	0,972	1,159	1,158	1,111	1,163	1,079	1,002	0,983
F2	0,921	0,884	0,917	1,062	1,054	1,048	1,080	1,015	0,903	0,941
F3	0,988	1,059	0,903	1,146	1,152	1,129	1,178	1,111	0,976	1,006
F4	1,044	1,098	1,027	1,104	1,208	1,188	1,229	1,152	1,031	1,077
F5	1,020	1,072	1,009	1,185	1,073	1,159	1,209	1,121	1,014	1,033
F6	0,952	1,003	0,965	1,110	1,099	0,987	1,113	1,058	0,935	0,984
F7	1,061	1,111	1,039	1,233	1,225	1,195	1,134	1,183	1,044	1,084
F8	0,890	0,943	0,890	1,043	1,019	1,016	1,059	0,905	0,868	0,924
F9	1,057	1,078	1,022	1,196	1,201	1,164	1,207	1,148	0,933	1,042
F10	0,762	0,834	0,795	0,899	0,886	0,884	0,912	0,892	0,786	0,734

Gemicilik performansı faktörlerine göre, performansı yüksek olan gemi türünü belirlemek için Super Decision v3.2 programı yardımıyla yapılan ANP analizinden elde edilen bulgular, Tablo 7’de gösterilmiştir. Tablo 7’den görüldüğü gibi gemicilik performansı faktörlerine göre, gemilerin performansı incelendiğinde, en yüksek performansın “S3- Konteyner Gemileri” olduğu, en düşük performansın ise “S1- Kuru Yük Gemileri” olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 7
Gemi Alternatifleri

	Alternatifler	Normalized by Cluster	Limiting
S1	Kuru Yük Gemileri	0.088	0.074
S2	Tankerler	0.252	0.209
S3	Konteyner Gemileri	0.660	0.547

Gemilerdeki navigasyon, haberleşme ve kargo işlemlerinde kullanılan dijital teknoloji ve uygulamalarının, gemilerin performanslarını ve emniyetini olumlu yönde etkilediği (Yılmaz ve Önaçan, 2019; Yorulmaz ve Alnıpak, 2020) ve kazaların azaldığı (Hetherington, Flin, ve Mearns, 2006) bildirilmiştir. Çünkü gemicilik sektöründe dijitalleşmenin ve bilgi yönetiminin, gemilerdeki operasyonel süreci hızlandırması, hata payını minimize etmesi, işletme maliyetinin düşürülmesi ve enerji kullanımı ile emisyon oranının düşürülmesi gibi sektörde yer alan önemli kalemlere direkt olarak etkisi bulunmaktadır. Gemicilik sektöründeki uygulamalara baktığında, bilgi yönetimi ve dijitalleşme sadece gemi performansını etkilemekle kalmayıp, aynı zamanda Gemicilik KPIs’de yer alan faktörleri de etkilemektedir. Bu çalışma daha önce kullanılan Gemicilik KPIs ait performans faktörlerinin, bulanık bütünleşik bir modelle gemicilik sektöründe yer alan uzmanlar tarafından farklı bir yaklaşımla değerlendirilmesini içeren bir çalışmadır. Gemicilik KPIs dışında, bilgi yönetim performansı ve dijitalleşme performansı başlığı altında iki ayrı gemicilik faktörünün de varlığına dikkat çekmekte olup, analiz sonucunda bu iki faktörün, gemicilik performansını etkileyen performans faktörleri olduğu ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda, ilk kez Gemicilik KPIs ait performans faktörlerinin önem düzeylerini, aralarındaki sebep sonuç ilişkisini ve gemi türlerine göre söz konusu faktörlerinin etkisi çok kriterli karar verme yöntemleri ile incelenmiştir. Literatürde mevcut olan sekiz Gemicilik KPIs’larına, bilgi yönetimi performansı ile dijitalleşme performansı faktörleri de ilave edilerek, Gemicilik KPIs’ları geliştirilmiştir. Dolayısıyla bu yönüyle literatürde, çalışmamıza benzer bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Gerek gemilerin dijitalleşmeden faydalanması gerekse gemicilik işletmelerinin operasyonel süreçlerinde dijitalleşmeye yer vermesi, Endüstri 4.0’ın etkisinin gemicilik sektörüne yansımaları olarak görülmektedir. Gemicilik işletmeleri kullandıkları yeni dijital teknolojiler ile kar maksimizasyonunu hedeflerken, diğer yandan işletme maliyetlerini düşürmekte ve gemi ve işletme performansını optimize etmeyi amaçlamaktadırlar. Çaylan ve Palamut (2016), çalışmalarında Türkiye’de hiz-

met vermekte olan bir gemicilik işletmesinin performansını gemicilik KPI kullanarak ölçmüş ve değerlendirmişlerdir. Türkiye’de ki gemicilik performansı faktörlerinden teknik performans konusunda ise yetersiz düzeyde bulunmuştur. Yapmış olduğumuz çalışmada ise uzman yanıtlarına bakıldığında önem derecesi en yüksek faktörün F7-Teknik Performans olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durum sektörün teknik performans açısından gelişmesi gerektiğini, bu durumun gemi performansını doğrudan etkilediğini ortaya koymaktadır. Duru vd. (2013) yılında yaptığı çalışmada elde ettiği sonuca göre, gemicilik performansının değerlendirilmesinde performans faktörlerinin yeterli olmadığını, gemi performansına etki eden faktörlerin artırılması gerekliliğini vurgulamıştır. Yapmış olduğumuz çalışmada değerlendirmeye aldığımız Bimco Shipping KPIs dışında kalan iki faktör olan *bilgi yönetim performansı* ve *dijitalleşme performansı* faktörlerinin, uzman görüşlerinin analizi sonucunda diğer faktörleri etkileyen faktör olarak tespit edilmesi de her iki çalışma ile paralel sonuç vererek, performans tanımında daha fazla faktöre ihtiyaç olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın en önemi kısıtı, gemicilik performansı faktörlerinin gemicilik işletmeleri/armatör işletmeleri açısından ele alınmasıdır. Dolayısıyla ileriki araştırmalarda, gemi yönetim işletmeleri veya taşıtan açısından da gemicilik performansı faktörleri değerlendirilebilir. Ayrıca farklı analiz teknikleri ile de gemicilik performansı faktörleri incelenebilir. Bunlarla birlikte araştırmada, deniz taşımacılığı yapısal olarak ayrılmamış, diğer bir deyişle liner veya tramp taşımacılığı özelinde gemicilik performansı incelenmemiştir. Buna göre ileriki araştırmalarda her iki deniz taşımacılık türüne göre de gemicilik performansı faktörlerinin değerlendirilmesi de araştırmacılara önerilmektedir.

6. Sonuçlar

Çalışmada gemicilik performansı üzerine yapılan analizler sonucunda, faktörlerin önem dereceleri ve birbirleri arasındaki ilişki düzeyleri belirlenmiştir. Buna göre önem derecesi en yüksek olan faktörün F7-Teknik Performans olduğu, bu faktörü sırası ile Seyir Emniyeti Performansı ve Operasyonel Performans faktörünün izlediği tespit edilmiştir. Faktörler arasında Çevresel Performans ve Sağlık performansı en düşük ilişkiye sahip olan performans olarak ortaya çıkmaktadır. Faktörler içinde diğer faktörleri en çok etkileyen faktör olan Teknik performans faktörünün, en büyük etkiyi Seyir Emniyeti Performansı ve Operasyonel Performans üzerinde gösterdiği tespit edilmiştir. Faktörlerin etkileyen ya da etkilenen faktör olduğu tespiti sonucunda, etkileyen grupta yer alan “Teknik performans”, “Seyir emniyeti performansı” “Bilgi yönetimi performansı”, “İnsan kaynakları yönetimi performansı” ve “Dijitalleşme performansı”, gemicilik performansını bütünsel olarak doğrudan etkilemekte olduğu neticesine ulaşılmıştır. Çalışma mevcut faktörler haricinde bilgi yönetim ve dijitalleşme performansını da incelemiş olup, analizler sonucunda bu faktörlerin gemicilik performansını etkileyen performans faktörleri olduğu ortaya çıkmıştır. Analiz bölümünün ikinci kısmında uygulanan ANP yöntemi sonucunda, gemicilik performansı faktörleri açısından, gemi türlerine göre gemicilik performansı yüksek olan gemilerin sırasıyla “Konteyner gemileri, Tanker ve Kuru yük gemileri” olduğu tespit edilmiştir. Çalışma faktörlerin önem derecesi, birbirleri üzerine etkisi ve gemilerin performans düzeylerinin tespitini ortaya koymakta olup, sektörde yer alan işletmelere yol gösterici bir çalışmadır.

Yazar Katkıları

Murat Yorulmaz: Çalışmada kullanılan analizi planlamış ve tasarlamıştır. Çalışmada kullanılan verileri toplamış, istatistiksel analizlerini yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Yusuf Baykan: Çalışmada kullanılan analizi planlamış ve tasarlamıştır. Çalışmada kullanılan verileri toplamış, istatistiksel analizlerini yapmış ve makaleyi yazmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynakça

- Akal, Z. (2000). *İşletmelerde performans ölçüm ve denetimi*. Ankara: Milli Prodüktivite Merkezi.
- Aksu, M. (1987). *Gemi işletmeciliğinde yatırım kararları ve proje değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi. İstanbul.
- Alemdağ, A. (2006). *Gemi yönetiminde strateji ve performans: Türkiye analizi*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Sakarya.

- Amirrudin, M., Nasution, K., & Supahar, S. (2021). Effect of variability on Cronbach alpha reliability in research practice. *Jurnal Matematika, Statistika dan Komputasi*, 17(2), 223-230.
- Aydoğan, E. (2020). *Denizcilik işletmelerinde insan kaynakları yönetim uygulamalarının işletme performansına etkileri*. Doktora Tezi. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Bao, T., Xie, X., Long, P. (2017). Shipping enterprise performance evaluation under uncertainty base on multiple-criteria evidential reasoning approach. *World Conference on Transport Research*, 25, 2757-2768. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2017.05.220>
- Başhan, V., Demirel, H. (2019). Application of fuzzy DEMATEL technique to assess most common critical operational faults of marine boilers. *Journal of Polytechnic*, 2019; 22 (3) 545-555. <https://doi.org/10.2339/politeknik.426644>
- Bayyurt, N. (2007). İşletmelerde performansın değerlendirmenin önemi ve performans göstergeleri arasındaki ilişkiler. *Sosyal Siyaset Konferansları Dergisi*, (53), 577-592. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/iusskd/issue/898/10090>
- Beridze, J. (2020). *Gürcistan bankacılık sektöründe etkinlik ve verimlilik analizi: Veri zarflama analizi uygulaması*. Yüksek Lisans Tezi. Bursa Uludağ Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Bursa.
- BIMCO Shipping KPIs (2021). 14.03.2021 tarihinde <https://www.shipping-kpi.org/about> adresinden ulaşıldı.
- BIMCO Shipping KPIs (2018). The Shipping KPI Standard V3.0. 20.03.2021 tarihinde <https://www.shipping-kpi.org/book/pages/introduction> adresinden ulaşıldı.
- BIMCO Shipping KPIs (2020). The Shipping KPI Standard V4.0. 16.03.2021 tarihinde <https://www.shipping-kpi.org/book/pages/introduction> adresinden ulaşıldı
- Biçer, T. (1997). Güçlü insan güçlü şirket. *Human Resources*, 1(7), 12-14.
- Bilici, A. (2012). *Gemi adamlarının işe alımı, eğitimi ve performans değerlendirmelerinin .net teknolojisi ile geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Bucak, A. G. U., & Demirel H. (2018) Uluslararası Deniz Taşımacılığının Geleceği Ve Temel Problemlerinin Dematel Yöntemiyle Değerlendirilmesi. IV. INTERNATIONAL CAUCASUS-CENTRAL ASIA FOREIGN TRADE AND LOGISTICS CONGRESS Eylül, 7-8, Didim/AYDIN
- Chen, W. C., Chang, H. P., Lin, K. M., Kan, N. H. (2015). An efficient model for NPD performance evaluation using DEMATEL and fuzzy ANP—Applied to the TFT-LCD Touch Panel Industry in Taiwan. *Energies*, 8(10), 11973-12003. <https://doi.org/10.3390/en81011973>
- Chou, T.-Y., Liang, G.-S. (2001). Application of a fuzzy multicriteria decision-making model for shipping company performance evaluation. *Maritime Policy & Management*, 28(4), 375-392. <https://doi.org/10.1080/03088830110049951>
- Cihangir, E. (2014). Kurumsal performans yönetimi ve yüksek performanslı organizasyonların özellikleri. *Marmara Sosyal Araştırmalar Dergisi*, (5), 37-54. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/2282>
- Clarkson Research Services (2021). Service. 24.03.2021 tarihinde <https://www.clarksons.com/> adresinden erişildi
- Çaylan, D. Ö., Palamut, M. (2016). Gemi işletmeciliğinde etkinlik ve performans göstergeleri: gemi sahibi işletmede bir uygulama. *Verimlilik Dergisi*, (1), 49-83. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/verimlilik/issue/24178/256449>
- Deniz Ticaret Odası, DTO (2020). Denizcilik sektör raporu. 25.03.2021 tarihinde <https://www.denizticaretodasi.org.tr/tr/yayinlarimiz/sektorraporu> adresinden erişildi
- Dragomir, C., Parsons, J., Choi, J., Estimo, E. (2018). Key performance indicators (KPI) for evaluating economic efficiency of gender policies in shipping companies with mixed crews. *Constanta Maritime University Annal*, 27(223), 131-136.
- Duru, O., Bulut, E., Huang, S., Yoshida, S., (2013). Shipping Performance Assessment and the Role of Key Performance Indicators (KPIs): 'Quality Function Deployment' for Transforming Shipowner's Expectation. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2195984>
- Gong, X., Wu, X., Luo, M. (2019). Company performance and environmental efficiency: A case study for shipping enterprises. *Transport Policy*, 82, 96-106. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2018.04.008>
- Hetherington, C., Flin, R., Mearns, K. (2006). Safety in shipping: The human element. *Journal of safety research*, 37(4), 401-411. <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2006.04.007>
- Jenssen, J., Randoy, T. (2007). The performance effect of innovation in shipping companies. *Maritime Policy & Management*, 33(4), 327-343. <https://doi.org/10.1080/03088830600895485>

- Keleş, M. Ö., Kum, S. (2019). Türk koster işletmeciliğinde “üçüncü taraf” ve “tam kurum içi” yönetimler arası gemicilik performans endekslerine dayalı karşılaştırma. *Journal of ETA Maritime Science*, 7(1), 65-77. <https://doi.org/10.5505/jems.2019.32154>
- Kocaman, G. (2017). *Lojistik performans, işletme performansı, işgören performansı ve işgören memnuniyeti ilişkisi: Turizm işletmelerinde bir uygulama*. Doktora Tezi. Kastamonu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Kastamonu.
- Konsta , K., Plomaritou, E. (2012). Key Performance Indicators (KPIs) and Shipping Companies . *International Journal of Business and Management*, 7(10), 142-155. <http://dx.doi.org/ijbm.v7n10p142>.
- Korucuk, S., & Memiş, S. (2019). Yeşil Liman Uygulamaları Performans Kriterlerinin DEMATEL Yöntemi İle Önceliklendirilmesi: İstanbul Örneği. *AVRASYA Uluslararası Araştırmalar Dergisi*, 7(16), 134-148.
- Kuo, S.-Y., Lin, P.-C., Lu, C.-S. (2017). The effects of dynamic capabilities, service capabilities, competitive advantage, and organizational performance in container shipping. *Transportation Research Part A*, 95, 356-371. <https://doi.org/10.1016/j.tra.2016.11.015>
- Lun, Y., Lai, K.-H., Wong, C., Cheng, T. (2015). Environmental governance mechanisms in shipping firms and their environmental performance. *Transportation Research*, 78, 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.tre.2015.01.011>
- Noye, D. (2002). *Manager les performances [Managing Performance]*. Paris: Insep Consulting Editions.
- Öcal, M. (2020). *İnsan kaynakları yönetimi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Uzaktan Eğitim Merkezi Ders Notları. Samsun.
- Özer, M. (2009). Performans yönetimi uygulamalarında performansın ölçümü ve değerlendirilmesi. *Sayıştay Dergisi*, 20(73), 3-29. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/sayistay/issue/61529/918970>
- Özkan, M. (2018). BULANIK ÇIKARIM SİSTEMİ İLE BİREYSEL PERSONEL PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİNDE BİR UYGULAMA. *Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 19(2), 372-388.
- Panayides, P. M., Gray, R. (1997). Marketing the professional ship management service. *Maritime Policy and Management*, 24(3), 233-244. <https://doi.org/10.1080/03088839700000028>
- Panayides, P. M. (2001). *Professional ship management: Marketing and strategy*. England: Ashgate Publishing Ltd.
- Panayides, P. M. (2003). Competitive strategies and organizational performance in ship. *Journal of Maritime Policy & Management*, 20(2), 123-140. <https://doi.org/10.1080/0308883032000084850>
- Parmenter, D. (2010). *Key performance indicators developing, implementing, and using winning KPIs*. Canada: Wiley.
- Polat, Ç., & Merdivenci, F., (2022). Dış Ticaret Firmalarının Liman Seçim Kriterleri Üzerine Bulanık Dematel Yaklaşımı: Antalya Vaka Çalışması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Denizcilik Fakültesi Dergisi* , 14(1), 122-150.
- Porter, M. E. (1991). Towards a dynamic theory of strategy. *Strategic Management Journal*, 12, 95-117. <https://doi.org/10.1002/smj.4250121008>
- Rialland, A., Nesheim, D., Norbeck, J., Rodseth , O. (2014). Performance-based ship management contracts using the shipping KPI standard. *WMU Journal of Maritime Affairs* , 13(2), 191-206. <https://doi.org/10.1007/s13437-014-0058-9>
- Saaty, T. L. (2008). Decision making with the analytic hierarchy process. *International Journal of Services Sciences*, 1(1), 83-98.
- Shahzadi, I., Javed, A., Pirzada , S., Nasreen, S., Khanam, F. (2014). Impact of employee motivation on employee performance. *European Journal of Business and Management* , 6(23), 159-167.
- Sharpe, A. (2002). Productivity concepts, trends and prospects: on overview. *The Review of Economic Performance and Social Progress 2002: Towards a Social Understanding of Productivity*, 2, 29-56.
- The KPI Institute (2021). *KPI 101*. 18.03.2021 tarihinde <https://smartkpis.kpiinstitute.org/kpi-101/metrics-kpis-kris-and-analytics> adresinden erişilmiştir
- Tunçer, P. (2013). Örgütlerde performans değerlendirme ve motivasyon. *Sayıştay Dergisi*, (88), 87-108. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/sayistay/issue/61543/919093>
- Türen , U., Gökmen , Y., Tokmak , İ. (2013). İnsan kaynakları yönetimi uygulamalarının işletme performansına etkisi: İşletmelerin sahip oldukları bilgi ve iletişim teknolojileri kabiliyetlerinin aracılık rolü. *Business and Economics Research Journal*, 4(4), 103-129.

- Türker, T., Murat, E. T. Ö. Z., & Türker, Y. A. (2016). Determination of effective critical factors in successful efficiency measurement of university departments by using fuzzy DEMATEL method. *Alphanumeric Journal*, 4(1).
- Türkiye İstatistik Kurumu, TÜİK (2020). Taşıma şekillerine göre dış ticaret. 19.03.2021 tarihinde <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Dis-Ticaret-Istatistikleri-Subat-2021-37414> adresinden erişilmiştir
- Wang, Y.-J. (2014). The evaluation of financial performance for Taiwan container shipping companies by fuzzy TOPSIS. *Applied Soft Computing*, 22, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2014.03.021>
- Woo, J.-K., Moon, D.-H. (2014). The effects of slow steaming on the environmental performance in liner shipping. *Maritime Policy & Management*, 41(2), 176-191.
- Yang, C.-C., Marlow, P., Lu, C.-S. (2009). Assessing resources, logistics service capabilities, innovation capabilities and the performance of container shipping services in Taiwan. *International Journal of Production Economics*, 122(1), 4-20. <https://doi.org/10.1080/03088839.2013.819131>
- Yılmaz, Ö. (2006). *İşletmelerde dış kaynaklardan yararlanma ve işletme performansı üzerindeki etkileri*. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Balıkesir.
- Yılmaz, F., Önaçan, M. B. K. (2019). Otonom gemi teknolojisine dair gelişmeler ile Türk denizcilik ve gemi inşa sektörüne etkileri üzerine nitel bir araştırma. *Dokuz Eylül Üniversitesi Denizcilik Fakültesi Dergisi*, 11(1), 57-86. <https://doi.org/10.18613/deudfd.614836>
- Yorulmaz, M., Birgün, S. (2017). Maritime transport logistics service capabilities impact on customer service and financial performance: an application in the Turkish maritime sector. *Journal of Business Research*, 3(9), 468-486.
- Yorulmaz, M. (2019). Çalışan algısına göre gemi performansı ölçeğinin geliştirilmesi: geçerlilik ve güvenilirlik çalışması. *Avrasya Uluslararası Araştırmalar Dergisi*, 7(16), 1053-1065. <https://doi.org/10.33692/avrsyad.543658>
- Yorulmaz, M., Alnıpak, S. (2020). Yönetici düzeyindeki gemi adamlarının elektronik seyir teknolojileri kullanımının teknoloji kabul modeli ile incelenmesi. *OPUS International Journal of Society Researches*, 16(29), 1928-1954. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/opus/issue/56333/689259>
- Yuen, K., Thai, V., Wong, Y., Wang, X. (2018). Interaction impacts of corporate social responsibility and service quality on shipping firms' performance. *Transportation Research Part A*, 113, 397-409. <https://doi.org/10.1016/j.tra.2018.04.008>
- Yükçü, S., Atağan, G. (2009). Etkinlik, etkililik ve verimlilik kavramlarının yarattığı karışıklık. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 23(4), 1-13. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/atauniiibd/issue/2671/34982>



Effect of Atypical Antipsychotic Usage at Therapeutic Doses on Daytime Sleepiness

Meltem Alan ¹, Tugba Nurcan Yuksel ^{2,*}, Birol Topcu ³

¹Department of Neurology Intensive Care, Tekirdağ Namık Kemal University Education and Research Hospital, Tekirdağ, Türkiye

²Department of Pharmacology, Faculty of Medicine, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Türkiye

³Department of Biostatistic, Faculty of Medicine, Tekirdağ Namık Kemal University, Tekirdağ, Türkiye

Article History

Received: 22.07.2022

Accepted: 09.03.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – The aim of this study is to determine the effect of using atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses on daytime sleepiness. One hundred twenty volunteers who met the inclusion-exclusion criteria were divided into two equal groups. Group 1: patient group (60 patients volunteers used atypical antipsychotic in therapeutic doses and hospitalized in the psychiatry clinic of Tekirdağ Namık Kemal University Hospital and Group 2: control group (60 control volunteers). Socio-demographic and Clinical Information Form consist of 14 questions was administration all volunteers. Also, Epworth Sleepiness Scale which is a survey that determines the degree of sleepiness in eight different situations during the day was administered to all volunteers. Atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses significantly increased patients' daytime sleepiness compared to the control group. Among the atypical antipsychotic drugs usage in therapeutic dose, the drug that caused the most daytime sleepiness was clozapine. Also, using of atypical antipsychotic drugs in therapeutic doses markedly decreased patients' life quality compared to the control group. Atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses could cause daytime sleepiness and reduce patients' quality of life.

Keywords – Atypical antipsychotic, daytime sleepiness, epworth sleepiness scale, life quality, sedation

1. Introduction

Atypical antipsychotics is used in the treatment of many diseases such as bipolar disorder-mania, psychotic depression, resistant depression, schizophrenia, anxiety disorder, organic mental disorders, borderline personality disorder, antisocial personality disorder, and post-traumatic stress disorder. It exerts its effects by selectively blocking dopaminergic D2 receptors and serotonergic 5-HT_{2A} receptors in A 10 neurons in the limbic system (Çetin & Turgay 2002).

Antipsychotic drugs cause extrapyramidal syndrome symptoms such as parkinsonism, muscle rigidity, bradykinesia, akinesia, dystonia, akathisia and tardive dyskinesia (Weiden, 2007). Atypical antipsychotic drugs can cause cognitive disorders such as psychomotor slowdown, impaired attention and memory (Cankorur, 2013), sedation and daytime sleepiness (Ahnaou, Megens & Drinkenburg, 2003). Sedation causes hypersomnia, wich is a sleep disorder characterized by daytime sleepiness / excessive daytime sleepiness (Ak et al., 2022).

Daytime sleepiness is defined as the inability to stay awake or wake up during the daytime (Selvi, Kandeğer & Sayın et al. 2016). An individual's daytime sleepiness may be mild only during rest; it can also be seen during driving, eating and other daily activities (Sürücü & Özvurmaz 2020). People with daytime sleepiness may experience life-threatening road or work accidents, decrease in occupational performance, and social incompatibility. The use of drugs is among the most common causes of daytime sleepiness. Drugs cause sedation by antagonizing $\alpha 1$ adrenergic receptors, muscarinic cholinergic receptors, histamine H1 receptors or serotonin

¹ malan@nku.edu.tr

² tnyuksel@nku.edu.tr

³ btopcu@nku.edu.tr

* Corresponding Author

5-HT_{2A} receptors, inhibiting the wakefulness system or increasing the sleep-provoking system activity via GABA (Selvi, Kandeğer & Sayın et al. 2016).

The Epworth Sleepiness Scale was first defined by Murray W. Johns at Melbourne Epworth Hospital in Victoria, Australia in 1991 and its use became widespread worldwide (Borsini et al. 2019). Epworth Sleepiness Scale is an understandable, easy to apply, simple and validated and reliable scale to evaluate the general sleepiness level.

In the literature, there are studies investigating different side effects of atypical antipsychotic drugs such as extrapyramidal syndrome symptoms, metabolic, hematological and cardiovascular system symptoms. However, in the literature there is no study investigating the effects of atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses on daytime sleepiness with Epworth Sleepiness Scale and comparing multiple atypical antipsychotic drugs. In the light of this information, we aimed to investigate the effect of atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses on daytime sleepiness with Epworth Sleepiness Scale

2. Material and Methods

This study was approved by Tekirdağ Namık Kemal University Non-Interventional Clinical Research Ethics Committee with the decision dated 13.04.2021 and numbered 202192.04.10. Permission was granted by the chief physician of Tekirdağ Namık Kemal University Hospital. In addition, an informed consent form was obtained from all volunteers participating in the study.

2.1 Groups

Patient Group

In this study, the patient group was consisted of 60 volunteers, who were hospitalized in the psychiatry clinic of Tekirdağ Namık Kemal University Hospital between 03.05.2021 and 15.05.2022. The inclusion and exclusion criteria for patient group were determined accordance with DSM-IV diagnostic criteria.

Inclusion criteria for the patient group in accordance with DSM-IV diagnostic criteria; having one of the diagnoses of personality disorder including schizoaffective disorder schizophrenia/psychosis, bipolar disorder, major depressive disorder, to have been using one of the atypical antipsychotic drugs alone at therapeutic level for last one month being between the ages of 18-65.

Exclusion criteria for the patient group in accordance with DSM-IV diagnostic criteria; having used atypical antipsychotic drugs irregularly or discontinued for last one month, not using atypical antipsychotics in the therapeutic dose range, having one of the diagnosed sleep diseases such as narcolepsy, insomnia, having the use of drugs (antihistamines, benzodiazepines, etc.) whose side effects cause daytime sleepiness, having alcohol and/or substance use.

Control Group

In this study, the control group consisted of 60 volunteers meeting the inclusion and exclusion criteria, who were employees or patient relatives in the Tekirdağ Namık Kemal University Hospital between 03.05.2021 and 15.05.2022.

2.2 Data Collection Tools

Sociodemographic and Clinical Information Form and Epworth Sleepiness Scale were applied to the all volunteers by face-to-face interview method.

Sociodemographic and Clinical Information Form

A sociodemographic and clinical information form designed in accordance with the data obtained from the scanned sources and clinical experience was produced and administered to all volunteers. Furthermore, questions 12, 13 and 14 were designed to be asked only to the patient group in order to determine the relation between atypical antipsychotic drugs and quality of life in Table 1.

Table 1

Sociodemographic and Clinical Information Form

Question	Answer
1- Your Age?	
2- Your Gender?	<input type="checkbox"/> Female <input type="checkbox"/> Male
3- Education Status?	<input type="checkbox"/> Illiterate <input type="checkbox"/> Primary School <input type="checkbox"/> High School <input type="checkbox"/> Associate-Bachelor's Degree <input type="checkbox"/> Post-Graduate
4- Who do you live with?	<input type="checkbox"/> Alone <input type="checkbox"/> Family <input type="checkbox"/> Housemate <input type="checkbox"/> Other-Please explain:
5- Are you diagnosed with any chronic diseases other than psychiatry?	<input type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes Please explain:
6- Are you using drugs due to chronic disease?	<input type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes-Please explain:
7- Are you diagnosed with any psychiatric disease?	<input type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes-Please explain:
8- Do you have any drug that you constantly use due to psychiatric disease?	<input type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes-Please explain:
9- At nights, I sleep an average of () hours.	()
10-My sleep pattern is:	<input type="checkbox"/> Regular <input type="checkbox"/> Irregular <input type="checkbox"/> Difficulty in sleeping
11- I do following practices in order to facilitate falling asleep:	()
12- Please score your quality of life before using atypical antipsychotic drug usage on a scale of 1 to 10.	Score ()
13- Please score your current quality of life after atypical antipsychotic drug usage on a scale of 1 to 10.	Score ()
14- Please score the degree to which quality of life due to the side effects of atypical antipsychotic drugs on a scale of 1 to 10.	Score ()

Epworth Sleepiness Scale

With the Epworth Sleepiness Scale (Table 2), the rate of falling asleep in different situations in daily life of individuals with daytime sleepiness is determined. Epworth Sleepiness Scale is a questionnaire that determines the degree of falling asleep/snoozing in 8 different situations during the day. Each question is asked to give a score between 0 and 3 according to the frequency of the last two weeks (Kendirli et al. 2016).

In the Epworth Sleepiness Scale;

1. While sitting and reading,
2. While watching TV,
3. While sitting still in a community (such as meeting and theatre),
4. On a car journey that takes at least an hour without a break,
5. Lying down for an afternoon rest when conditions are right,
6. When you sit and talk to someone,
7. Sitting calmly after a non-alcoholic lunch
8. When the car has to stop for a few minutes due to traffic on the journey; to your questions;

Scoring:

0. I never sleep
1. I rarely sleep
2. I sleep moderately,
3. I sleep very often; the appropriate answer is given (Karakoç et al. 2007).

Table 2

Scoring of the Epworth Sleepiness Scale

Score	Degree of sleepiness
<10 points	Normal sleepiness level
10-15 points	Increased sleepiness level
>16 points	Dangerous sleepiness level

2.3 Statistical analysis

The findings were statistically evaluated using the SPSS 25.0 software program. By testing the conformity of the data for normal distribution, one-way analysis of variance ANOVA and Independent Samples T Test in pairwise comparison group analysis showing normal distribution, and Tukey and Tamhane Tests, one of the Post Hoc tests, were applied for multiple comparisons. In the presentation of the variables, mean±standard deviation (mean±sd), median (min-max), number (n), percentage (%) values were used. According to the analysis results, $p \leq 0.05$ was considered significant.

3. Results and Discussion

The Epworth Sleepiness Scale is one of the routinely used questionnaires to assess subjective experience of sleepiness in clinical setting. It evaluates sleepiness by asking patients to grade their propensity to fall asleep in eight everyday scenarios with good test–retest reliability. The ESS is currently used as a screening tool to determine patients that require further evaluation by sleep testing, to evaluate alterations in severity of daytime symptoms linked to effectiveness of treatment (Packard et al. 2021).

In this study, we investigated the effect on daytime sleepiness of atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses with Epworth Sleepiness Scale. To this end, the findings of the Sociodemographic and Clinical Information Form administered to all volunteers are presented in Table 3. In addition, psychiatric diseases and atypical antipsychotic drugs used in the treatment of these diseases as a result of the findings of the Sociodemographic and Clinical Information Form administered to the patient group, are listed in Table 4.

Table 3
Sociodemographic and Clinical Information Form Results

Questions	Frequency (f)	Percent (%)
Gender		
Woman	70	58,3
Male	50	41,7
Education status		
Primary school	39	32,5
High school	33	27,5
Associate degree-license	47	39,2
Graduate	1	0,8
With whom does he/she live?		
Alone	18	15,0
Family	89	74,2
Roommate	10	8,3
Other	3	2,5
Chronic disease state diagnosed outside of psychiatry		
No	98	81,7
Yes	22	18,3
Drug use related to chronic disease diagnosed other than psychiatry		
No	104	86,7
Yes	16	13,3
The state of having a psychiatric illness		
No	60	50
Yes	60	50
Drug use due to psychiatric illness		
No	60	50
Yes	60	50
Sleep patterns		
Tidy	58	48,3
Irregular	62	51,7
The presence of applications that facilitate		
No	75	62,5
Yes	45	37,5

Table 4

Percentile distribution of psychiatric diseases and drugs used in the treatment of these diseases

Psychiatric Diseases	Frequency (f)	Percent (%)
Bipolar Disorder	26	21,7
Major Depressive Disorder	5	4,3
Schizophrenia	15	12,6
Non-Organic Psychosis	5	4,3
Borderline Personality Disorder	1	0,8
Obsessive-compulsive disorder	1	0,8
Transient Psychotic Disorder	1	0,8
Depression with Psychotic Features	2	1,7
Schizoaffective Disorder	1	0,8
Anxiety Disorder	3	2,5
Drugs used due to psychiatric diseases		
Paliperidone	17	14,1
Aripiprazole	7	5,8
Quetiapine	18	15,0
Clozapine	5	4,1
Olanzapine	10	8,3
Risperidone	3	2,5

Daytime sleepiness can impair cognition, including concentration and alertness, and may interfere with daily work and task performance. In addition, daytime sleepiness may impair driving skills and increase risk for accidents (Loebel et al. 2013). In a randomized, double-blind, placebo-controlled study conducted by Loebel et al. (2013), it was demonstrated that quetiapine led to daytime sleepiness. Koller et al (2021).carried out a study evaluating the adverse events and safety of aripiprazole and olanzapine treatment and showed that these antipsychotics caused insomnia and somnolence. Reeve et al (2021) ,in a study conducted patients with psychosis, reported that both antipsychotic drug usage and low levels of activity caused excessive sleepiness. In a study of Deest et al (2022) carried out on aripiprazole treatment, the major adverse effect observed was the increased daytime sleepiness. Gómez-Revuelta et al (2020) investigated the antipsychotic treatment efficacy in their study involving olanzapine, risperidone, aripiprazole, quetiapine and reported that these drugs affected sleep duration at different levels. Consistent with the previous studies, although the daytime sleepiness of the patient group was at the normal level of sleepiness in this study, there was a statistically significant difference when compared to the daytime sleepiness of the control group (Table 5).

Table 5

The average of Epworth Sleepiness Scale scores of all volunteers

Groups	x
Patient group	6,83
Control group	4,78

($p \leq 0,000$, $n=120$)

Daytime sleepiness associated with antipsychotic treatment may adversely impact functional performance and quality of life (Loebel et al. 2013). Quality of life is defined as the subjective self-evaluation of a person's current state of life in relation to his or her self-constructed expectations and standards (Ong WJ et al. 2020). Quality of life and sleep are important outcomes to assess the effectiveness of treatment in patients with mental disorders, and they are highly correlated (Wang et al. 2020). In the study of Takenoshita et al (2020) investigating the pharmacological management of daytime sleepiness, it was shown that daytime sleepiness reduced quality of life, causing medical and social problems. Earlier studies indicated that extreme daytime sleepiness had negative influences on the quality of life (Perotta B. et al. (2021), Lal C. et al. (2021) Amaral et al. (2017)). Also, in this study, there was a statistically significant difference between the effects of atypical antipsychotic drugs on daytime sleepiness and relevant quality of life according to the Sociodemographic and Clinical Information Form data (Table 6). In concordance with the previous studies, our results show that the quality of life of patients decreases with the effect of daytime sleepiness caused by the use of atypical antipsychotic drugs (Table 6).

Table 6

The effect of atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses on quality of life (n=60)

	Scale Score Averages X±SS	Minimum Values	Maximum Values
Quality of life before using of atypical antipsychotic drug	3,25±1	0	7
Quality of life after atypical antipsychotic drug usage	6,79±1	3	9
Quality of life due to the side effects of atypical antipsychotic drugs	4,95±1	1	7

Moreover, the effects of atypical antipsychotic drugs usage by the patient group on their daytime sleepiness were compared in this study. When the Epworth Sleepiness Scale score was evaluated, the drug that caused the most daytime sleepiness was clozapine Table 7. Clozapine, considered the first atypical or second-generation antipsychotic, has a differential pharmacological profile. It is known for its superiority over other antipsychotics in patients with schizophrenia, especially in those with resistant psychotic symptoms, and is the gold standard of efficacy in non-responders to trials with other treatments Rey Souto et al. (2021). Sharma et al. (2021) performed the perspective cluster analysis of patients using clozapine and compared with patients using other antipsychotics, one of the most common side effects was sedation. In an analysis study of Imazu et al. (2021) investigating the safety profile of Clozapine using national registry data in Japan, it was reported that the sedation/sleepiness side effect of clozapine was one of the reasons for drug discontinuation. Our findings are consistent with the outcomes of previous studies as well.

Table 7

Evaluation of the Epworth Sleepiness Scale of patient groups

Drugs	n	Scale Score Averages X±SS	Minimum Values	Maximum Values
Olanzapine	10	6,70±3,683	1	13
Quetiapine	18	6,06±3,134	0	12
Paliperidone	17	6,00±4,062	0	13
Clozapine	5	12,00±1,000	11	13
Risperidone	3	6,33±1,528	5	8
Aripiprazole	7	9,00±4,830	4	18
Total	60	6,83±3,923	0	18

As part of this study, it was determined that atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses can increase daytime sleepiness, and that atypical antipsychotic drug usage may decrease quality of life due to increased daytime sleepiness.

4. Conclusion

Atypical antipsychotic drug usage at therapeutic doses increases daytime sleepiness. Among the atypical antipsychotic drugs used at therapeutic doses within the scope of the study, clozapine stands out as the drug that causes the most daytime sleepiness. Use of atypical antipsychotic drug may decrease the quality of life due to increased daytime sleepiness. This shows that side effects in question should be carefully monitored in the early stages of atypical antipsychotic therapy. The data obtained in our study could lead to the optimal and safe use of atypical antipsychotic drugs for therapy purposes. Further studies are needed in order to determine the effect of these drugs on daytime sleepiness and quality of life in patients using atypical antipsychotic drugs.

Acknowledgement

We would like to thank Asst. Prof. Elmas Beyazyüz, Prof. Dr. Murat Beyazyüz and Prof. Dr. Yakup Albayrak, Department of Mental Health and Diseases and Chief Physician of Tekirdağ Namık Kemal University Hospital and the organizers of the congress.

Author Contributions

Meltem Alan: Collected data and performed the analysis, wrote the paper.

Tugba Nurcan Yuksel: Conceived and designed the analysis, wrote the paper

Birol Topcu: Performed statistical analysis and wrote the paper

Conflicts of Interest

All author report that there are no competing interests to declare.

References

- Ahnaou A., Megens A.H.P., Drinkenburg W.H.I.M. (2003). The Atypical Antipsychotics Risperidone, Clozapine and Olanzapine Differ Regarding Their Sedative Potency in Rats *Neuropsychobiology*. 48:47–54 <https://doi.org/10.1159/000071829>
- Amaral MO, de Almeida Garrido AJ, de Figueiredo Pereira C, Master NV, de Rosário Delgado Nunes C, Sakellarides CT. (2017) Quality of life, sleepiness and depressive symptoms in adolescents with insomnia: A cross-sectional study. *Aten Primaria*. Jan;49(1):35-41. <https://doi.org/10.1016/j.aprim.2016.03.004>. Epub 2016 Jul 15.
- Borsini E., Blanco M., Ernst G., Schonfeld S., Salvado A. (2019). Performance of Epworth Sleepiness Scale and Tiredness Symptom Used With Simplified Diagnostic Tests for the Identification of Sleep Apnea *Sleep Science*. 12(4):287-294 <https://doi.org/10.5935/1984-0063.20190095>.
- Cankorur V.S. (2013). İki Uçlu Bozukluk ve Bilişsel İşlevler *Journal of Mood Disorders* Volume: 3, Suppl: 1 <https://dergipark.org.tr/en/pub/moodis/issue/10480/128303>
- Cohen D., Bonnot O., Bodeau N., Consoli A., Laurent C. (2012). Adverse effects of second-generation antipsychotics in children and adolescents: a Bayesian meta-analysis *J Clin Psychopharmacol*. Jun;32(3):309-16 <http://dx.doi.org/10.1097/JCP.0b013e3182549259>
- Çetin M., Turgay A. (2002). Modern *Psikofarmakolojinin Ellinci Yılında Klorpromazinden Günümüze Antipsikotik Tedavinin Dünü, Bugünü* Klinik Psikofarmakoloji Bülteni. 12: 211-226 <http://www.psikofarmakoloji.org>
- Deest M, Wieting J, Jakob MM, Deest-Gaubatz S, Groh A, Seifert J, Toto S, Bleich S, Frieling H, Eberlein CK. Aripiprazole treatment for temper outbursts in Prader-Willi syndrome. *Orphanet J Rare Dis*. 2022 Aug 26;17(1):324. <https://doi.org/10.1186/s13023-022-02470-y>.
- Gómez-Revuelta M, Pelayo-Terán JM, Juncal-Ruiz M, Vázquez-Bourgon J, Suárez-Pinilla P, Romero-Jiménez R, Setién Suero E, Ayesa-Arriola R, Crespo-Facorro B. Antipsychotic Treatment Effectiveness in First Episode of Psychosis: PAFIP 3-Year Follow-Up Randomized Clinical Trials Comparing Haloperidol, Olanzapine, Risperidone, Aripiprazole, Quetiapine, and Ziprasidone. *Int J Neuropsychopharmacol*. 2020 Apr 23;23(4):217-229. <https://doi.org/10.1093/ijnp/pyaa004>.
- Imazu S., Hata T., Toyodo K., Kubo Y., Yamauchi S., Kinoshita S., Nishihara M., Inada K., Kanazawa T. (2021). Safety profile of clozapine: Analysis using national registry data in Japan *J Psychiatr Res* Sep;141:116-123 <https://doi.org/10.1016/j.jpsychires.2021.06.041>
- Karakoç Ö., Akçam T., Gerek M., Birkent H. (2007). Horlama ve Obstürktif Uyku Apneli Hastalarda Epworth Uykululuk Skalasının Güvenilirliği *Elektronik Kulak Burun Boğaz ve Baş Boyun Cerrahisi Dergisi*. Cilt 6, Sayı 3 <http://www.kbb-forum.net>
- Kendirli M.T., Akgöz G., Özdağ M.F., Tekeli H., Yaşar H., Balıbey H., Kendirli N. (2016). Epworth Uykululuk Testinin Obstrüktif Uyku Apne Sendromu Tanısında Belirleyici Rolü Var mıdır? *Gülhane Tıp Dergisi*. 58: 161-164 <https://doi.org/10.5455/gulhane.178918>
- Koller D, Almenara S, Mejía G, Saiz-Rodríguez M, Zubiaur P, Román M, Ochoa D, Wojnicz A, Martín S, Romero-Palacián D, Navares-Gómez M, Abad-Santos F. Safety and cardiovascular effects of multiple-dose administration of aripiprazole and olanzapine in a randomised clinical trial. *Hum Psychopharmacol*. (2021) Jan;36(1):1-12. <https://doi.org/10.1002/hup.2761>. Epub 2020 Sep 29.
- Kutlu Y., Polat S. (2019). Ruhsal Bozukluklarda Hastalık Yönetimi ve İyileşme Programı *İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Fakültesi Dergisi*. 4(3): 111-115 <https://dergipark.org.tr/en/pub/ikcusbfd/issue/51136/666491>
- Lal C, Weaver TE, Bae CJ, Strohl KP. (2021). Excessive Daytime Sleepiness in Obstructive Sleep Apnea. Mechanisms and Clinical Management. *Ann Am Thorac Soc*. May;18(5):757-768. <https://doi.org/10.1513/AnnalsATS.202006-696FR>.

- Loebel A.D., Siu C.O., Cucchiaro J.B., Pikalov A.A., Harvey P.D. (2014). Daytime Sleepiness Associated with Lurasidone and Quetiapine XR: Results from a Randomized Double-Blind, Placebo-Controlled Trial in Patients with Schizophrenia Cns Spectrums. 19(2): 197–205pp <https://doi.org/10.1017/S1092852913000904>
- Ong WJ, Tan XW, Shahwan S, Satghare P, Cetty L, Ng BT, Tang C, Verma S, Chong SA, Subramaniam M. (2020). Association between sleep quality and domains of quality of life amongst patients with first episode psychosis. Health Qual Life Outcomes 18, 114. <https://hqlo.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12955-020-01367-3>
- Packard A., Bautista R., Smotherman C., Gautham S. (2021). Gender differences in Epworth Sleepiness Scale revealed by paired patient–spouse scoring. Epilepsy Behav. Jan;114(Pt A):107272. <https://doi:10.1016/j.yebeh.2020.107272>.
- Perotta B, Arantes-Costa FM, Enns SC, Figueiro-Filho EA, Paro H, Santos IS, Lorenzi-Filho G, Martins MA, Tempski PZ. (2021). Sleepiness, sleep deprivation, quality of life, mental symptoms and perception of academic environment in medical students. BMC Med Educ. Feb 17;21(1):111. <https://doi:10.1186/s12909-021-02544-8>.
- Reeve S., Sheaves B. Freeman D. (2021). Excessive Sleepiness in Patients with Psychosis: An Initial Investigation Plos One. 15;16(1)<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0245301>
- Rey Souto D, Pinzón Espinosa J, Vieta E, Benabarre Hernández A. (2021) Clozapine in patients with schizoaffective disorder: A systematic review. Rev Psiquiatr Salud Ment (Engl Ed). Jul-Sep;14(3):148-156. <https://doi:10.1016/j.rpsmen.2021.07.001>.
- Selvi Y., Kandeğer A., Sayın A.A. (2016). Gündüz Aşırı Uykululuğu Psikiyatride Güncel Yaklaşımlar. 8(2):114-132 <https://dergipark.org.tr>
- Sertöz Ö.Ö., Akdeniz F., Vahip s.(2002). Bipolar bozukluk ve şizoaffektif bozukluk sağaltımında klozapinin yeri: Geriye dönük bir çalışma Klinik Psikofarmakoloji Bülteni. 12:142-147 <https://app.trdizin.gov.tr>
- Sharma S., Kopelovich S.L., Janjua A.U., Pritchett c., Broussard B., Dhir M., Wilson J.G., Goldsmith D.R., O Cotes R. (2021). Cluster Analysis of Clozapine Consumer Perspectives and Comparison to Consumers on Other Antipsychotics Schizophr Bull Open. 28;2(1) <https://doi.org/10.1093/schizbullopen/sgab043>
- Sürücü E. Özvurmaz S. (2020). Vardiyalı Sistemde Çalışanlarda Gündüz Uykululuğu Halk Sağlığında Güncel Derlemeler. 53-68 <https://dergipark.org.tr>
- Takenoshita S, Nishino S. (2020) Pharmacologic Management of Excessive Daytime Sleepiness. Sleep Med Clin. Jun;15(2):177-194. <https://doi:10.1016/j.jsmc.2020.02.006>.
- Wang WL, Zhou YQ, Chai NN, Li GH.(2020). Sleep disturbance and quality of life in clinically stable inpatients with schizophrenia in rural China. Qual Life Res. 2020 Oct;29(10):2759-2768. <https://doi:10.1007/s11136-020-02541-2>.
- Weiden P. J. (2007). EPS Profiles: the Atypical Antipsychotics Are Not All the Same Journal of Psychiatric Practise. J Psychiatr Pract. Jan;13(1):13-24. <https://doi:10.1097/00131746-200701000-00003>.



Synthesis and Characterization of Cross-linkable Viologen Derivatives

Şölen Ayaşlıgil¹, Sermet Koyuncu^{2,*}

^{1,2}Department of Energy Resources and Management, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 19.03.2023

Accepted: 04.04.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In this study, crosslinkable allyl functional viologen derivative (ALV-Br) was synthesized with 4-4'-biridyl in the presence of allyl bromide in acetonitrile and the precipitated product was separated by filtration. Chemical characterization of the obtained structure was carried out as a result of FT-IR and ¹H-NMR spectra. In the cyclic voltammetry (CV) measurements performed for electrochemical characterization, a two-step reversible reduction peak attributed to viologen salts was clearly observed in the 0-0.8 V range. According to the UV-Vis absorption spectra, it is seen that they only absorb in the UV region below 400 nm in both solution and thin film. Thin films of ALV-Br salt were then spray coated in the presence of a tetrathiol-based crosslinker (pentaerythritol tetrakis(3-mercapto-propionate). In the final step, the surface morphology of the crosslinked thin film was examined by Atomic force microscopy (AFM) and compared with the results of the non-crosslinked one. Finally, the patterned film of ALV-Br could be obtained by this technique.

Keywords – Cross-linked film, DFT, surface morphology, thiol-ene click chemistry, viologens

1. Introduction

Thiol-ene click chemistry is a type of reaction that is commonly used in the preparation of thin films. This reaction involves the reaction of a thiol (a molecule with a sulfur-hydrogen bond) with an alkene (a molecule with a carbon-carbon double bond) in the presence of a photoinitiator or other catalyst (Hoyle & Bowman, 2010). When used in the preparation of thin films, thiol-ene click chemistry allows for the creation of highly cross-linked polymer networks with excellent mechanical properties. This is because the thiol-ene reaction can be performed under mild conditions (such as room temperature and ambient pressure), and it produces a highly efficient and selective reaction (Liu & Boyer, 2017). Thin films prepared using thiol-ene click chemistry can be used in a wide range of applications, including coatings, adhesives, and biomedical devices. The resulting films are highly durable, resistant to wear and tear, and have excellent adhesive properties (Killops et al., 2008). Overall, thiol-ene click chemistry is a powerful tool for the preparation of thin films, and it offers numerous advantages over other types of chemical reactions. By using this approach, researchers can create high-quality films that are both mechanically robust and chemically stable (Lowe et al., 2010).

The 1,1'-disubstituted-4,4'-bipyridinium salts known as viologens are by far the small molecule-based especially electrochromic materials that have received the greatest attention from both academic and industrial researchers. The main benefits of these materials are their high coloration efficiency, redox stability, ease of molecular design, and feasibility for large-area preparation. Electrochromism is called reversible optical changes that occur on a material when a low potential is applied to that material. Electrochromic films can be used on windows in buildings, on mirrors in cars, to obtain a safe drive by adjusting the amount of light

¹ ayasligilsolen@gmail.com

² skoyuncu@comu.edu.tr

*Corresponding Author

intensity, as an active optical filter, in sunglasses, on traffic sign boards or on dashboards (Bange, 1999; Doyranlı et al., 2022; Gu et al., 2022; Wang et al., 2018). Scientists have focused on the research of organic materials, which could be an alternative to semiconductor technology, especially after the 1980s (Bronstein et al., 2020). Organic small molecules, viologens consist of the two pyridine rings and have the three reversible redox states (Vinh Quy et al., 2022) (Figure 1).

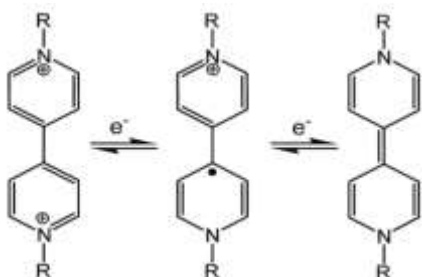


Figure 1. The three reversible redox states of viologens

There are important studies in the literature on viologens. Kim et al. attached phosphonate viologen (bis(2-phosphonoethyl)-4-4'-bipyridinium dibromide) to the surfaces of 7.15 and 30 nm TiO₂ particles in order to investigate the effects on the performance of the electrochromic device in 2007. They found that the device exhibited high optical transparency and contrast ratio while being the slowest in terms of switching response (Kim et al., 2007). Moon et al. added methyl viologen and ferrocene as redox molecules to the gel electrolyte consisting of SMS (polystyrene-block-polymethylmethacrylate-block-polystyrene) and [EMI][TFSI] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide). When the voltage was increased above 0.7 V, dark blue color was observed. It had good stability and a coloration efficiency of 105 cm² C⁻¹. In this way, it has been shown that functionality could be increased in ion gels with simple solution processes at a potential below 1 V in electrochromic devices (Moon et al., 2014). In another study by Oh et al. in 2017, dimethyl ferrocene (dmFc) was added into the gel being used as an anodic species. Multi-colored electrochromic devices based on flexible ion gels consisting of the two electrochromic materials (monoheptyl viologen (MHV⁺), diheptyl viologen (DHV²⁺) and copolymer for the electrolyte layer and ionic liquids were prepared. While both devices had a yellowish color in the bleached state, magenta and blue color were observed in the devices containing MHV⁺ and DHV²⁺ in the colored state, respectively. Moreover, while their coloration efficiencies were 87.5 cm² C⁻¹ and required a power of 248 μW/cm² to maintain the colored state for magenta; 91.3 cm² C⁻¹, required a power of 72 μW/cm² to maintain the colored state for blue color. These results show that multicolored ion gel-based electrochromic devices are quite advantageous (Oh et al., 2017). In 2019, some optimization studies were conducted by Madasamy et al. to increase the device performance. The effect of adding the complementary redox species or conjugated polymers to the appropriate electrochromic counter electrode materials on viologens had been studied and as a result, positive effects on the device performance were observed (Madasamy et al., 2019). When the literature is examined, it has been seen that viologens are very attractive because they are organic electrochromes, molecular designs can be made easily, and their color scales are wide. However, there may also be problems such as not short enough response times or stability problems. In this work, optimization studies were carried out by cross-linking of viologen salts to overcome the problems mentioned in the previous studies. Moreover, thanks to the patterned films to be made with this technique, the thin films can be obtained, especially in screen technology.

2. Materials and Methods

In the experiments, 4, 4' bipyridyl, allyl bromide, methanol (CH₃OH), dimethylformamide (DMF), acetonitrile (ACN), tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF₆), pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) and chloroform was purchased from the Merck and Aldrich chemical company. Tetramethyl silane was used as an internal standard in ¹H-NMR spectra obtained in DMSO-d₆ at 400 MHz (JEOL ECX-400). The Cary 630 FTIR Spectrometer (Agilent Technologies) was used to measure Fourier transform infrared spectra (FT-IR) utilizing an attenuated total reflectance (ATR) module (4000-650 cm⁻¹). We investigated the electrochemical characteristics using a CH Instrument 617D potentiostat-galvanostat

system. In the electrochemical cell, reference, counter, and working electrodes were made of Ag wire, Pt wire, and glassy carbon, respectively. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) in CAN (0.1 mol L⁻¹) was used as the supporting electrolyte. The measurements were performed by using the cyclic voltammetry technique (CV) in an argon atmosphere. Analytic Jena-Speedcord S-600 diode-array spectrophotometer was used to evaluate the UV-Vis absorption spectra of the ALV-Br and ALV-BrX thin films between 300 and 1100 nm. Gaussian 09 was used for theoretical calculations, and GaussView 5.0 was used for visualization. The geometry optimization of the structures was carried out using the DFT method PM6 basis set functional coupled with B3LYP. Atomic Force Microscopy was used to examine the morphology of the thin film of ALV-Br and ALV-BrX (AFM, Nanosurf Naio). A measuring area of 10 μm × 10 μm was used for the non-contact mode at AFM measurements.

2.1. Synthesis of Allyl Viologen Bromide Salt (ALV-Br)

First, 4,4' bipyridyl (2 g, 12.80 mmol), allyl bromide (4.69 g, 30.00 mol) and ACN (100 mL) were taken into a balloon and kept at 80°C for 24 hours. Initially, the colour of the mixture turned into from colorless to yellow-orange, then orange color remained during the reaction (Figure 2). When the reaction time was over, the precipitated product was filtered with a sintered funnel and dried in a vacuum oven at 40°C to obtain the ALV-Br powder (Yield: 88%). FT-IR wavenumber (cm⁻¹): 3120, 3086 (C-H allyl); 3036 (C-H aromatic); 2986 (C-H aliphatic); 1622 (C=N); 1496 (C-C phenyl); 1170 (C-N); 1188 (C-N); ¹H-NMR (DMSO-d₆): 9.38, (d, 4H, Ar-Hb); 8.33, (d, 4H, Ar-Ha); 6.21 (m, 2H, Hd); 5.52, (d, 4H, He); 5.40, (d, 4H, Hc) (Figure 2).

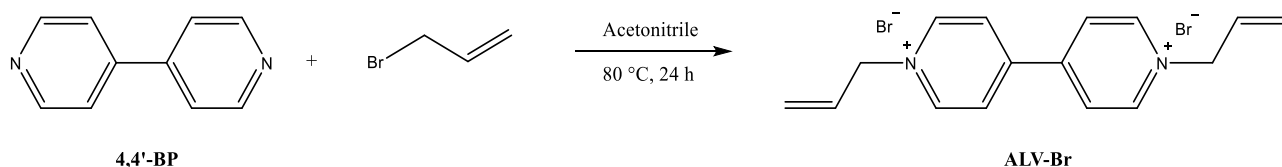


Figure 2. Synthetic pathway for ALV-Br

2.2. Preparation of Thin Films of Allyl Viologen Measurements

A crucial step in producing high-quality thin film coatings is cleaning the substrate. In this manner, the 2.5 cm × 2.5 cm glass substrates were washed for 15 minutes in the ultrasonic bath with water, acetone, and isopropyl alcohol (IPA), respectively. They were then dried at 40°C in a vacuum oven, and finally, to achieve molecular level cleaning, they were hold on for 30 minutes under the UV-ozone cleaner. To obtain the ALV-Br thin film, spray coating procedure was carried out 12 coating cycles and 70 °C plate temperature under 4 mbar pressure. After optimization of the thin film preparation, cross-linked film of ALV-Br (ALV-BrX) was prepared in the presence of tetrathiol-derived crosslinker (pentaerythritol tetrakis(3-mercapto-propionate) by applying similar procedure (Figure 3).

that no by-products are formed in the reaction procedure, the pure product precipitated in the reaction medium was filtered. $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR techniques were used for the chemical characterization of the obtained ALV-Br. According to the $^1\text{H-NMR}$ analysis, 4 different protons attributed to the bipyridyl bridge were observed at 9.38 ppm and 8.33 ppm as doublets, depending on their neighboring to the nitrogen atom. In addition, the protons belonging to the allyl groups attached to the nitrogen atom were observed to be 6.21, 5.52 and 5.40 ppm, respectively. The results obtained from the $^1\text{H-NMR}$ spectrum clearly show that the synthesis of ALV-Br has been carried out successfully (Figure 5).

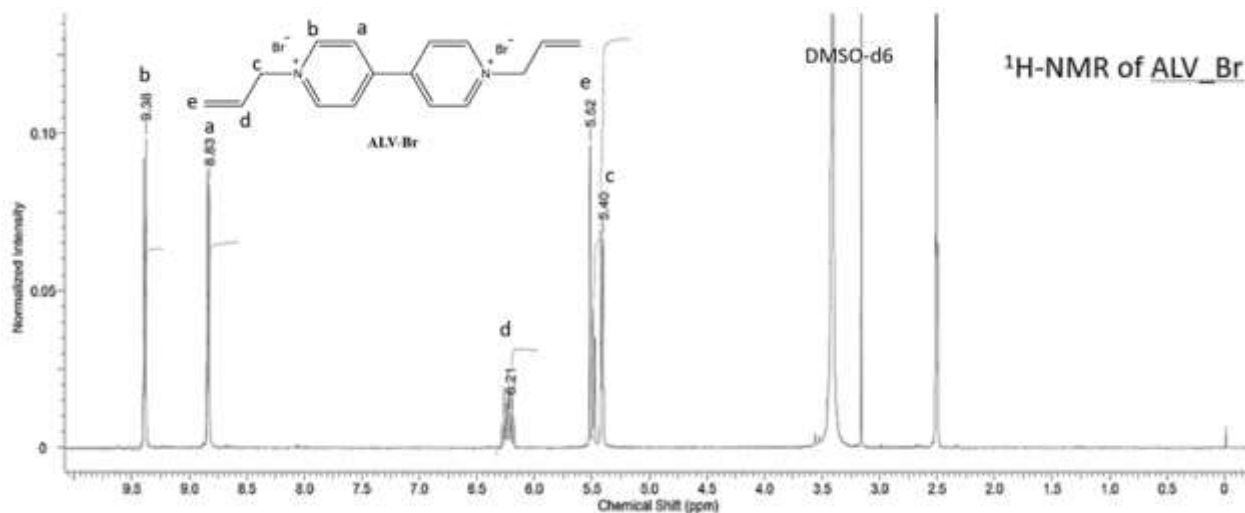


Figure 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ALV-Br

FT-IR technique was used to follow the reaction of ALV-Br and ALV-BrX. Looking at the FT-IR spectrum of ALV-Br, the peaks observed at 1622 and 1170 cm^{-1} , unlike the starting compounds 4,4-Bipyridyl and allyl bromide, attributed to the C=N and C-N moieties in the pyridinium salt. When the FT-IR spectrum of ALBrX, which is the crosslinking product of ALV-Br on the film surface using tetrathiol-based crosslinker, is examined, it is seen that the peaks broadened as a result of polymerization on the film surface. In addition, the vibration of the C=O bond in the structure of the crosslinker was clearly observed at 1745 cm^{-1} , while the aliphatic vibrations of the $-\text{CH}_2-$ bridges formed due to the opening of the allyl double bonds via Thiol-en click reaction were clearly observed below 3000 cm^{-1} (Figure 6).

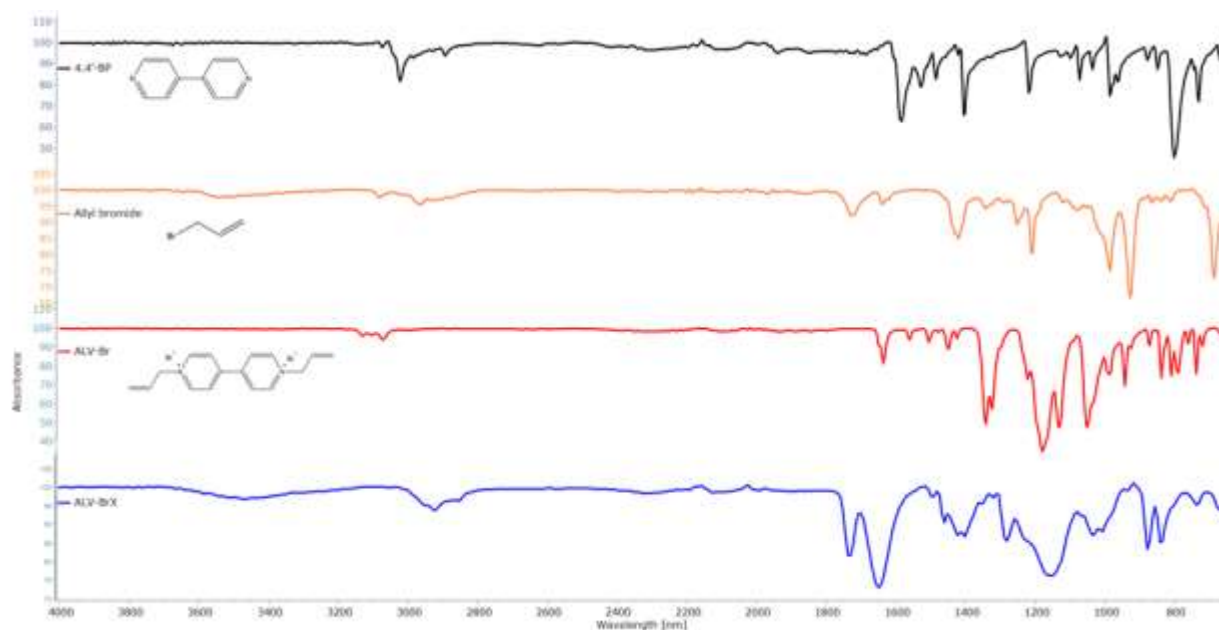


Figure 6. The FT-IR spectra of initial compounds and final products

3.2. Theoretical Calculations

Using the density functional theory method (DFT), the geometrical and structural characteristics of 4,4'-BP, ALV-Br, and ALV-BrX were optimized, and the HOMO-LUMO orbital contributions were calculated using the B3LYP basis set (Table 1). According to these results, the charges concentrated on the pyridine ring at HOMO in the 4,4'-BP structure as the starting compound, are distributed over the entire unit at LUMO. In the ALV-Br structure, while the charges are collected in the centre of the conjugated structure at HOMO, it has been observed that they migrate on the cationic terminal groups formed due to the pyridinium salt structure at LUMO. As a result of the crosslinking, it was observed that the charges were on the electroactive viologen structure at HOMO and concentrated on the tetrathiol-based crosslinker centre at LUMO. Finally, theoretical calculations proved that the structure obtained from the charge distributions at HOMO and LUMO exhibits bipolar behaviour.

Table 1
Molecular orbital diagrams of 4,4'-BP, ALV-Br, ALV-BrX

	LUMO+1	LUMO	HOMO	HOMO-1
4,4'-BP				
ALV-Br				
ALV-BrX				

3.3. Electrochemical and Optical Properties

Cyclic voltammetry (CV) technique was used to examine the electrochemical properties of ALV-Br and ALV-BrX (Figure 7). The reduction of the C=N group at the pyridine centers can be seen as a semi-reversible peak at about -1.75 V on the CV voltammogram of the starting compound, 4,4'-BP. The two-step reversible reduction waves shifted to -0.30 V and -0.70 V, and this shift is the proof that the di-cationic form of the viologen group in the ALV-Br salt structure was successfully obtained (Shah et al., 2019). On the other hand, the two-step reduction of ALV-BrX shifted to the lower potential after the crosslinking process as a result of the network structure formed, and was recorded at -0.20 V and -0.65 V. As a result, the calculated LUMO values for 4,4'-BP, ALV-Br, and ALV-BrX were found to be -2.78 eV, -4.24 eV, and -4.27 eV, respectively. Accordingly, the low LUMO values obtained showed that they could be an ideal acceptor material for OLED, ECD and OPVs (Striepe & Baumgartner, 2017).

The optical behavior of ALV-Br on both solution and thin film surface was investigated using UV-Vis absorption spectrophotometer and the results were compared with cross-linked ALV-BrX polymer thin film (Figure 8). A broad band with a centered at about 270 nm and extending to 310 nm was seen in the UV-Vis measurement of ALV-Br in methanol. Due to the high π - π interaction at the solid state, a 310 nm-centered band with about 40 nm redshift was seen in the absorption spectrum over the thin film of ALV-Br prepared by spray coating. After the crosslinking process the new shoulder band centered at about 350 nm was observed due to the interaction between the tetra-thiol crosslinker and ALV-Br as charged viologen derivative. ALV-BrX thin films can be used in UV protective coating technology because they selectively absorb the entire UV region.

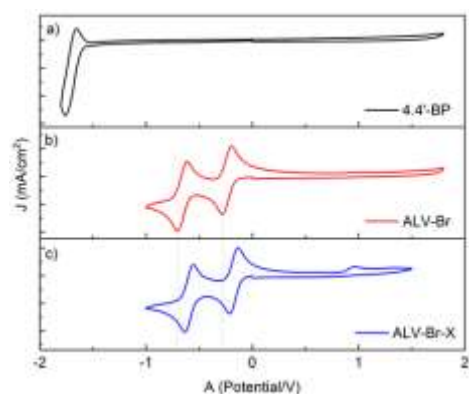


Figure 7. The cyclic voltammograms of ALV salts

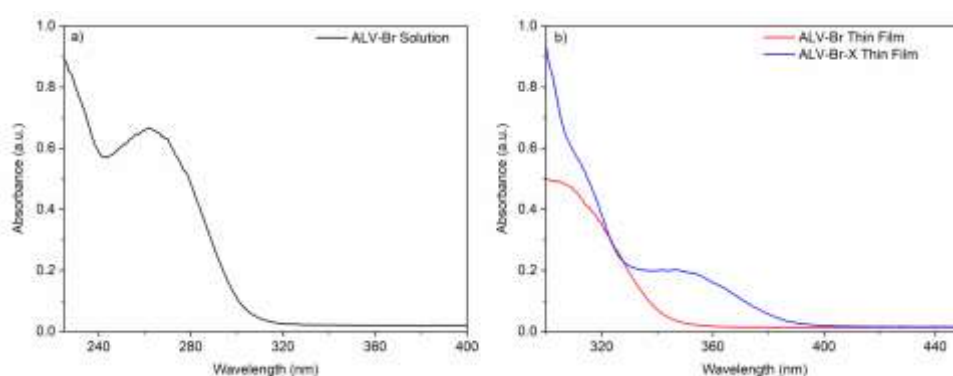


Figure 8. The UV-Vis absorbance measurements of ALV salts in solution (a), and on thin film (b)

3.4. Surface Morphology

When the AFM image of the bare ALV-Br thin film prepared from its solution without using crosslinker is examined, a relatively smooth surface was observed (Figure 9). The smooth surface of the bare film is due to the high interaction between the glass surface and the ALV-Br as charged structure. However, when the AFM image of the ALV-BrX film prepared in the presence of tetra-thiol based crosslinker was examined, it was observed that agglomerations occurred on the film surface and a rougher surface was formed. Accordingly, the RMS value increased from 29.5 nm to 162.2 nm after the cross-linking process. The obtained rough surface as a result of cross-linking will increase the electrochromic performance depending on the high surface area, especially used as catalyst (Altınışık & Koyuncu, 2023).

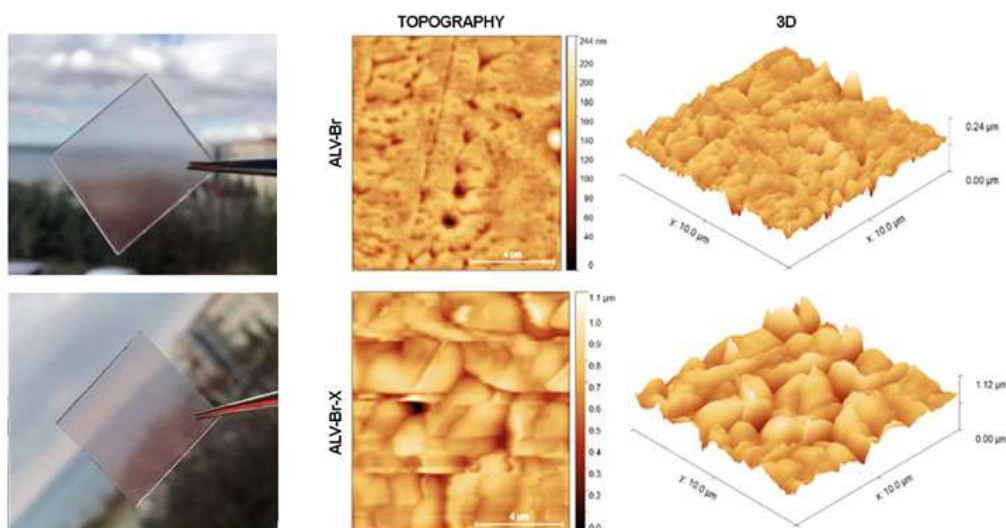


Figure 9. AFM images of ALV-Br and ALV-BrX films

4. Conclusion

In summary, a new viologen derivative with allyl subunit was synthesized and a photopatterning study was performed by direct crosslinking on the film surface with thiol-ene click chemistry. After the cross-linking process, optical and electrochemical properties were investigated both in solution and on the thin film surface. Due to the breakage of the terminal allyl subunit in the ALV-Br, a remarkable red-shift was observed on the thin film absorption spectra. In addition, the theoretical DFT calculations were in agreement with the experimental results, and as a result of geometric optimization, it was determined that the polymer structure showed bipolar behaviour between HOMO and LUMO. The thin film surfaces prepared by crosslinking showed both rough-ness and agglomeration, as determined by AFM measurements. Finally, this method is suitable for fabricating multilayer and patterned optoelectronic devices with the whole solution process for ALV-BrX-based small molecules.

Acknowledgement

This work was supported by the Office of Scientific Research Projects Coordination at Çanakkale Onsekiz Mart University. Grant number: FYL-2020-3265.

Author Contributions

Sermet Koyuncu: Conceived and designed the experiments and analysis, supervisor and wrote the paper.

Şölen Ayaşlıgil: Collected data from experiments and analysis and wrote the paper, investigator.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Altınışik, S., & Koyuncu, S. (2023). A Novel Viologen-Derived Covalent Organic Framework Based Metal Free Catalyst for Nitrophenol Reduction. *ChemCatChem*, 15(4), e202201418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.202201418>
- Bange, K. (1999). Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(1), 1. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00196-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00196-2)
- Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C., & McCulloch, I. (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2), 66-77. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>
- Ding, J., Zheng, C., Wang, L., Lu, C., Zhang, B., Chen, Y., Li, M., Zhai, G., & Zhuang, X. (2019). Viologen-inspired functional materials: synthetic strategies and applications [10.1039/C9TA01724K]. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(41), 23337-23360. <https://doi.org/10.1039/C9TA01724K>
- Doyranlı, C., Altınışik, S., Özdemir, M., & Koyuncu, S. (2022). Tetra-Carbazole based electroactive donor-acceptor dyes: Effect of the phenyl bridging unit on the electrochromic performance. *Dyes and Pigments*, 204, 110467. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110467>
- Gu, C., Jia, A.-B., Zhang, Y.-M., & Zhang, S. X.-A. (2022). Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical Reviews*, 122(18), 14679-14721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
- Hoyle, C. E., & Bowman, C. N. J. A. C. I. E. (2010). Thiol-ene click chemistry. 49(9), 1540-1573. <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>
- Killops, K. L., Campos, L. M., & Hawker, C. J. J. J. o. t. A. C. S. (2008). Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene “click” chemistry. 130(15), 5062-5064. <https://doi.org/10.1021/ja8006325>
- Kim, Y. J., Jeong, H. K., Seo, J. K., Chai, S. Y., Kim, Y. S., Lim, G. I., Cho, M. H., Lee, I. M., Choi, Y. S., & Lee, W. I. (2007). Effect of TiO₂ particle size on the performance of viologen-anchored TiO₂

- electrochromic device. *J Nanosci Nanotechnol*, 7(11), 4106-4110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1166/jnn.2007.029>
- Liu, Y., & Boyer, C. (2017). Thiol-ene click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chemical Society Reviews*, 46(14), 4174-4187. <https://doi.org/10.1039/B901979K>
- Lowe, A. B., Hoyle, C. E., & Bowman, C. N. J. J. o. M. C. (2010). Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis. 20(23), 4745-4750. <https://doi.org/10.1039/B917102A>
- Madasamy, K., Velayutham, D., Suryanarayanan, V., Kathiresan, M., & Ho, K.-C. (2019). Viologen-based electrochromic materials and devices [10.1039/C9TC00416E]. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4622-4637. <https://doi.org/10.1039/C9TC00416E>
- Moon, H. C., Lodge, T. P., & Frisbie, C. D. (2014). Solution-Processable Electrochemiluminescent Ion Gels for Flexible, Low-Voltage, Emissive Displays on Plastic. *Journal of the American Chemical Society*, 136(9), 3705-3712. <https://doi.org/10.1021/ja5002899>
- Oh, H., Seo, D. G., Yun, T. Y., Kim, C. Y., & Moon, H. C. (2017). Voltage-Tunable Multicolor, Sub-1.5 V, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 9(8), 7658-7665. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00624>
- Shah, K. W., Wang, S.-X., Soo, D. X. Y., & Xu, J. (2019). Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers*, 11(11), 1839. <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/11/1839>
- Striepe, L., & Baumgartner, T. (2017). Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chemistry – A European Journal*, 23(67), 16924-16940. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201703348>
- Vinh Quy, V. H., Kim, K.-W., Yeo, J., Tang, X., In, Y. R., Jung, C., Oh, S. M., Kim, S. J., Lee, S. W., Moon, H. C., & Kim, S. H. (2022). Tunable electrochromic behavior of biphenyl poly(viologen)-based ion gels in all-in-one devices. *Organic Electronics*, 100, 106395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106395>
- Wang, H., Barrett, M., Duane, B., Gu, J., & Zenhausern, F. (2018). Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. *Materials Science and Engineering: B*, 228, 167-174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.11.016>



Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Kontrollü Kullanım Bölgelerinde Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi

Aykut Rüzgar^{1*}, Metin Demir²

¹Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

²Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 04.02.2023

Kabul: 12.04.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Öz – Gelişen ve değişen dünyamızın bir parçası olan rekreasyonel mekanların sayısı arttıkça bu alanlarla doğru orantılı olarak kaynak değerlerine oluşan baskı, ziyaretçi memnuniyet düzeylerindeki azalma ve bilinçsiz kullanımların getirdiği zararlar yıllar içerisinde gözlemlenebilir boyutlara ulaşmıştır. Rekreasyonel mekanlarda oluşan baskının artması, kaynak değerlerinin korunup sürdürülebilir değerler göz önünde bulundurularak gelecek kuşaklara aktarılmasında koruyucu-önleyici kararların alınmasında etkili olmuştur. Rekreasyonel mekanların etkili kullanımı için taşıma kapasitesi kavramı da gün geçtikçe önem kazanmış ve araştırmacıların bu konu üzerinde çalışmalar yapmasına sebep olmuştur. Ülkemizin ilk milli parkı olma niteliği taşıyan Yozgat Çamlığı Milli Parkı sahip olduğu doğal ve rekreasyonel kaynak değerleri sebebiyle koruma altına alınan bir alandır. Kaynakların doğru kullanılması ve ziyaretçi yönetim modellerine bir altlık oluşturması için Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nda taşıma kapasitesi hesaplanmıştır. Araştırma kapsamında elde edilen veriler incelendiğinde Günübirlik Kullanım Alanlarında Fiziksel Kapasite (GKA-1, 3491 ziyaretçi/gün, GKA-2 için ise 1533 ziyaretçi/gün) 5024 ziyaretçi/gün, GKA-1'de bulunan piknik alanındaki yürüyüş yollarında 1.411 ziyaretçi/gün ve son olarak manzara seyir noktalarında 108 ziyaretçi/gün olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Yozgat Çamlığı Milli Parkı rekreasyonel potansiyeli yüksek, ziyaretçileri memnun eden bir alan olduğu, Kontrollü Kullanım Alanlarında hesaplanan kapasitenin üzerinde bir kullanıma maruz kaldığı ve yoğun alan kullanımlarında rekreasyonel olanakların baskılandığı sonucuna varılmıştır. Kullanıcıların Milli Parkı etkin kullanabilmesi ve değerlerin korunabilmesi için bazı öneriler geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Fiziksel taşıma kapasitesi, milli park, rekreasyon, Yozgat, Yozgat Çamlığı Milli Parkı

Determination of the Physical Carrying Capacity Controlled use Zones of Yozgat Çamlığı National Park

¹Department of Landscape Architecture, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Atatürk University, Erzurum, Türkiye

²Department of Landscape Architecture, Faculty of Architecture and Design, Erzurum University, Erzurum, Türkiye

Article History

Gönderim: 04.02.2023

Kabul: 12.04.2023

Yayın: 20.09.2023

Research Article

Abstract – As the number of recreational spaces, which are a part of our developing and changing world, increases, in direct proportion to these areas, The pressure on resource values, the decrease in visitor satisfaction levels, and the damage caused by unconscious use have reached noticeable. The increase in these damages; has been effective in taking protective-preventive decisions and transferring the intended use and resource values in recreational spaces to future generations, considering sustainable values. For the effective use of recreational areas, the concept of carrying capacity has gained importance day by day. Yozgat Çamlık National Park, the first national park of our country, is one of the critical green areas with its recreational potential. The carrying capacity of Yozgat Çamlık National Park has been calculated to use the resources correctly and to form a base for visitor management models. When the data obtained within the scope of the research is examined, Physical Capacity in Daily Usage Areas; (DUA-1, 3491 visitors/day, for DUA-2, 1533 visitors/day) 5024 visitors/day, on the walking paths in the picnic area in DUA-1; It has been determined as 1.411 visitors/day and finally 108 visitors/day at the scenic viewing points. According to the results obtained, it was concluded that Yozgat Çamlık National Park is an area with high recreational potential, pleasing the visitors. It is exposed to use above the calculated capacity in the Controlled Use Areas, and recreational opportunities are suppressed in intensive use areas. Some suggestions have been presented for the effective use of the National Park.

Keywords – Physical carrying capacity, national park, recreation, Yozgat, Yozgat Çamlığı National Park

¹ aykutrzgr@outlook.com

² metin@atauni.edu.tr

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Sanayileşmenin getirdiği hızlı kentleşme fiziksel ve sosyal yapının yeniden şekillendirilmesi nedeniyle yerleşim yerleri giderek geleneksel değerleri ve kimliklerini kaybetmiştir (Belinay ve Soydan 2015; Hepcan, 2003; Külekçi, Aksoy ve Sezen, 2021). Günümüz çağdaş kentlerinde planlama yapılırken ise, yaşam ve tasarım kalitesinin arttığı, ekonominin güç kazandığı, sürdürülebilirlik değerleri gözetilerek çevre sorunlarının ortadan kaldırıldığı, etkin bir yönetim anlayışıyla küresel ama bölgesel niteliğini kaybetmediği, toplumsal dengenin kurulduğu yaklaşımların önemi gün geçtikçe artmıştır (Polat ve Gül, 2007; Demir vd., 2011; Henden Şolt, 2019).

İnsanoğlu geçmişten günümüze doğal kaynakları aktif bir biçimde kullanmıştır. İnsanların doğal kaynaklar üzerindeki baskısının artması, kaynakların bilinçsiz ve hızla tükenmesine sebep olmuştur. Ormanlık alanların tahribi, endüstriyel atıkların çevreye salınımı, sulak alanların bilinçsizce kurutulması, sıcaklıkların yükselmesi, iklim değişikliği, hayvan ve bitki türlerinin yok olması insanoğlunun çevreye verdiği zararları göz önüne sermektedir. Günümüzde bu süreçlerin hız kazanması insanların çevreye verdiği zararların farkına varılıp koruyucu-önleyici kararlar alınmasına zemin hazırlamıştır. Bu tahribatlar arttıkça milli park kavramının önemi sürekli değer kazanmıştır. (Düzgüneş, 2009; Kervankıran ve Eryılmaz, 2016; Şahbaz ve Altınay, 2015).

Milli parklar ülkelere çevresel, ekolojik, ekonomik ve estetik anlamda değer kazandıran mekanlar oldukları için taşıma kapasitelerinin belirlenmesi şarttır. Bu bağlamda Mili Park kültürü artıkça doğru orantılı olarak taşıma kapasitesi kavramı da değer kazanmıştır.

Taşıma kapasitesi kavramının nasıl ortaya çıktığı tam olarak bilinmemekle birlikte, çeşitli kaynaklardan elde edilen bilgilere göre ilk olarak mimarlık ve mühendislik alanlarındaki çalışmalarda, başka araştırmalara göre ise 1938 yılında biyolojik ortam ve doğal etkileşim alanlarının gereksinimlerinin belirlenmesinde kullanıldığı yönündedir. Böylelikle ilk kullanımın zooloji ve ekoloji branşlarında gerçekleşmiştir. Mimarlık ve mühendislik branşlarındaki taşıma kapasitesi uygulamaları ise, betonarme yapıların kapasitesinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Avcı, 2007; Erdemir, 2018).

Doğa alanlarında kapasite ile ilgili çalışmalar literatürde ilk olarak 1922 de Hadwen ve Palmer'ın hazırladığı mera yönetimi çalışması ile yer almıştır. Bu tabir yaban hayatının yönetimi ile sınırlı kalmayıp, rekreasyon ve turizm için de çalışmalar yapılmıştır (Clarke, 2002; McCool ve Lime, 2001; Göktuğ vd, 2013; Caner, 2018).

Günümüzde mühendislik ve doğa bilimlerinin farklı branşlarında uygulanan taşıma kapasitesi'nden ilk olarak deniz ulaştırmacılığı sektöründe bir gemi tarafından taşınabilecek yük miktarının ifade edilmesinde faydalanılmıştır. Doğa bilimleri kapsamında taşıma kapasitesi, 200 yıl önce Malthus'un nüfus prensiplerini belirlediği çalışmasında görülmektedir. Nüfus artış hızını geometrik, ihtiyaç maddelerinin aritmetik bir biçimde yükseleceğini ileri süren düşünce ilerleyen yıllarda bitki ve hayvanlar için tartışmaya açılmıştır (Whittakker vd., 2010; Brush, 1975; Göktuğ vd., 2013).

Rekreasyonel Taşıma Kapasitesi, bir rekreasyon mekanının bünyesinde barındırdığı doğal ve kültürel varlıklarına kabul edilemez seviyelerde zararlara uğramaksızın mekan için kabul edilebilir düzeylerde kullanıcı seviyesini ve kullanım türünü açıklamaktadır. (Manning et al., 2002; Göktuğ vd., 2013; Caner, 2018). Rekreasyonel taşıma kapasitesi ilk olarak 1960'lı yıllarında Amerika Birleşik Devletleri'nde gündeme gelmiştir ve büyük bir ilgi uyandırmıştır. (Orrrc, 1962; Gül ve Akten, 2005). Rekreasyonel taşıma kapasitesi dört ana başlıkta incelenmektedir. Sırası ile;

- Fiziksel kapasite; bir destinasyonun doğal ve kültürel değerlerinin yoğun kullanım nedeniyle zarar görebileceği eşiği ifade etmektedir. Bir destinasyonun fiziksel taşıma kapasitesinin belirlenebilmesi için alan içerisindeki su miktarı, suyun kullanılabilirliği, hava kirletici kaynakların varlığı, çevresel, ziyaretçi ve yerel kullanıcılar için gerekli olan mevcut tesislerin analizi vb. değerleri belirlenmelidir (WTO, 1999; Castellani, Sala and Pitea, 2007).
- Sosyal kapasite; aslında bir sınırı temsil etmektedir. Aşıldığı takdirde kullanıcı toplumun sosyal yönlerinin olumsuz şekilde etkileneceği ve rekreasyon faaliyet katılımcılarının ve yerel sakinlerin yaşam kalitelerinin zarar göreceği eşiktir. Hatta bu durum bazen yerel kullanıcılar ile ziyaretçiler arasında gerilimlere bile yol açabilmektedir (WTO, 1999; Castellani, Sala and Pitea, 2007).

- Ekolojik Kapasite; rekreasyonel aktivitelerin ekosisteme yapmış olduğu baskıyı ifade etmektedir (Göktaş vd. 2013).
- Yönetim Kapasitesi; idari kapasite ve ekonomik kapasite olmak üzere iki alt başlıkta irdelenmektedir. İdari kapasite bir mekanda yeterli düzeyde yönetilebilen en fazla ziyaret sayısı olarak tanımlanırken, ekonomik kapasite ise, rekreasyonel aktivitelere imkan sunan bir alanın sahip olduğu kaynak değerlerinin kullanımı sırasında fayda maliyet eğrisini minimal düzeyde tutmayı hedefleyen kapasitedir (Göktaş vd. 2013; Caner, 2018).

Bu çalışmanın amacı; 1958 yılında ilan edilen, ülkemizin ilk milli parkı olma özelliği taşıyan Yozgat Çamlığı Milli Park'ının fiziksel taşıma kapasitesinin belirlenmesidir. Orman Genel Müdürlüğü'nün hazırladığı gelişim planları dikkatlice incelendiğinde, ziyaretçi gelişim modelleri ve taşıma kapasitesi ilgili verilerin kısıtlı olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan bu çalışma ile kaynakların doğru kullanılması için ziyaretçi yönetim modellerine bir altlık oluşturulacaktır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Yozgat Çamlığı Milli Parkın konumu 34° 48' 30,77'' - 34° 49' 24,35'' doğu boylamları ile 39°47'54,31'' - 39°48'52,54'' kuzey enlemleri arasında bulunmaktadır. Yozgat ilinin güney bölgesinde bulunan çalışma alanı ülkemizin ilk milli parkıdır. (Yozgat Çamlığı Milli Parkı Uzun Devreli Gelişme Revizyon Planı, 2021).

Yozgat ili, kent merkezi içerisinde bulunan Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nda Orman Genel Müdürlüğü'nün hazırladığı 2020 yılı uzun devreli gelişme revizyon planları incelenmiş ve Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın kontrollü kullanım bölgelerinin en yoğun kullanıldığı alanlar çalışmanın ana materyali olarak belirlenmiştir.

Milli parkların uygulama esasları incelendiğinde "Korunan Alanlarda Kullanım Bölgelerinin Belirlenmesi" başlıklı (2012/9) bir genelge yer almaktadır. Bu genelgenin esasları incelendiğinde, her ne kadar milli parklarda yer alan mutlak koruma, hassas koruma, sürdürülebilir kullanım ve kontrollü kullanım bölgelerine ait yönetim esasları ve bu bölgeleme ayrımının nasıl yapıldığı tarif edilse de yapılan ölçütlere dair detaylı bir sınırlama belirtilmemiştir. Örnek olarak kontrollü kullanım bölgesinin seçilmesinde "İskan ve yapılaşmaya konu olmak, turizm ve rekreasyon potansiyeline sahip olmak" kriterleri gözetilirken milli parka ait tüm alanın turizm ve rekreasyon potansiyeli açısından değerlendirilmesi veya alan içerisinde tek bir yapının kontrollü kullanım bölgesi olarak değerlendirilebileceği tartışılmaktadır (Körbalta, 2022).

Çalışmada kontrollü kullanım bölgelerinde taşıma kapasitesinin daha etkili ve doğru biçimde hesaplanabilmesi için kontrollü kullanım bölgeleri iki alt kategoriye ayrılıp gününbirlik kullanım alanı 1 (GKA-1) ve gününbirlik kullanım alanı 2 (GKA-2) olmak üzere iki kısımda hesaplama yapılmıştır. Milli park kuzeyindeki Tarım ve Orman Bakanlığı Kampüsü ile güneyindeki gününbirlik kullanım alanını da içine alan kesim gününbirlik kullanım alanı 1 (GKA-1), milli park iç kesiminde kır evi, bekçi evi, kır kahvesi ve doğa eğitim merkezini de içine alan kesim ise gününbirlik kullanım alanı 2 (GKA-2) ile toplam 16,32 ha büyüklüğündeki alan (Şekil 1) Uzun Devreli Gelişme Revizyon Planı kapsamında Kontrollü Kullanım Bölgesi olarak tanımlanmıştır (Tablo 1), (Yozgat Çamlığı Milli Parkı Uzun Devreli Gelişme Revizyon Planı, 2021).

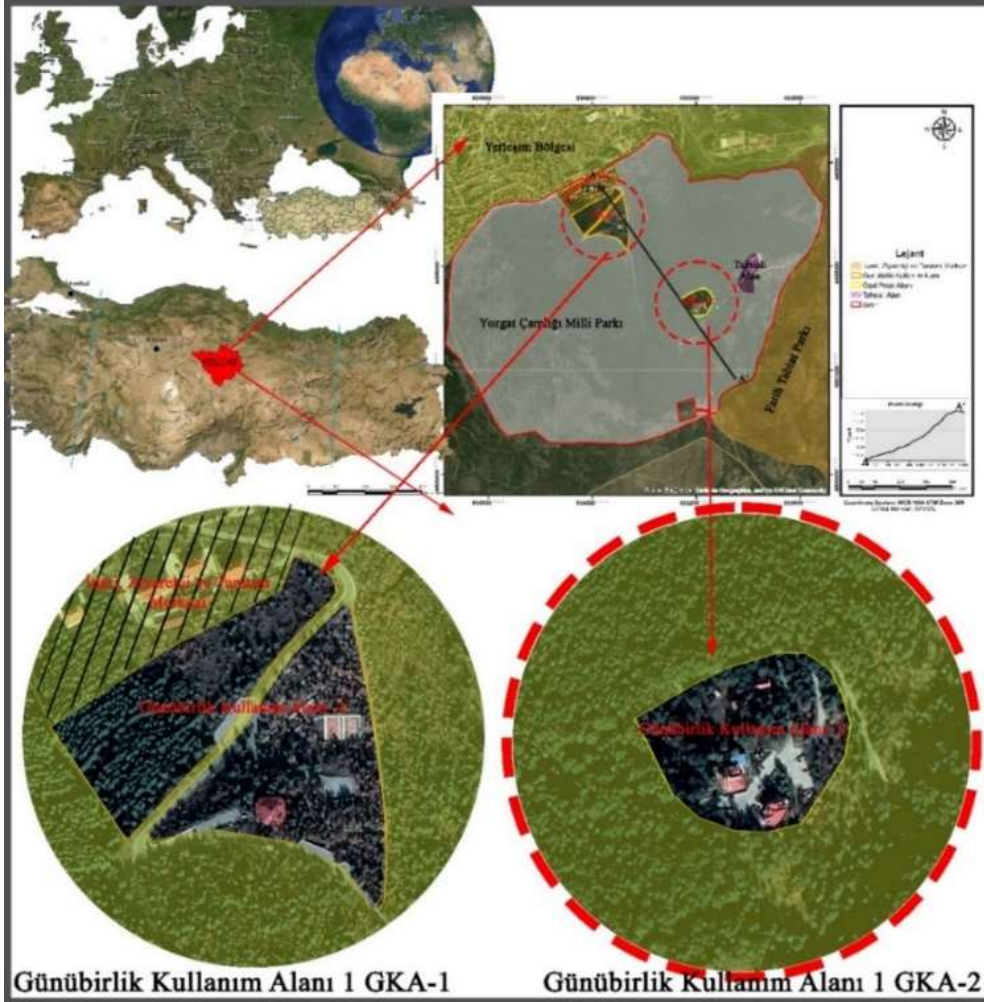
Tablo 1

Koruma ve kullanma bölgeleri (Yozgat Çamlığı Milli Parkı Uzun Devreli Gelişme Revizyon Planı, 2021)

Koruma ve Kullanma Bölgeleri	Alan (ha)	Oran (%)
Mutlak Koruma Bölgesi	68,76	25,76
Hassas Koruma Bölgesi	72,63	27,21
Sürdürülebilir Kullanım Bölgesi	109,16	40,91
Kontrollü Kullanım Bölgesi	16,32	6,11
Toplam	266,90	100*

(100*: Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın kullanım bölgelerinin orantısal dağılımı)

Daha geniş bir perspektiften incelendiğinde kontrollü kullanım bölgeleri milli parkın en yoğun kullanılan alanlarıdır. Günübirlük kullanım alanı 1 (GKA-1) içerisindeki yapılar incelendiğinde; piknik üniteleri, ocak, çeşme, çocuk oyun alanı, spor alanı, yürüyüş yolları, manzara seyir noktaları ve alt kısımda kalan alan içerisinde sarıçam ve karaçam karışık bitki topluluğunun bulunduğu alandır. Günübirlük kullanım alanı 2 (GKA-2) de ise orman köşkü, kır lokantası, doğa eğitim merkezi, çocuk oyun alanı, otopark, depo ihtiva eden bölümdür.



Şekil 1. Çalışma Alanının Lokasyon Haritası

Milli Park'ın kontrollü kullanım bölgelerinde taşıma kapasitesi hesabı yapılmadan önce 9. Bölge Müdürlüğü, Yozgat Şube Müdürlüğü'nden alınan ziyaretçi verileri sayılarının yıllık bazda değerleri incelenmiştir. 2013-2021 yılları arasında milli parka resmi giriş sayılarının ziyaretçi sayılarına ortalaması 97.031 kişidir (Tablo 2).

Tablo 2

Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın 2013-2021 yılları arası ziyaretçi sayıları

Yıllar	Ziyaretçi Adedi	Yıllar	Ziyaretçi Adedi
2013	58.250	2019	164.053
2014	28.000	2020	99.000
2015	14.000	2021	173.000
2016	17.200	2022 (Temmuz hariç)	111.650
2017	104.000		
2018	114.870	Toplam (2013-2022)	884.923 kişi

Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nda GKA-1 GKA-2'de fiziksel taşıma kapasitesi hesaplamaların yapılabilmesi için gerekli özellikler (ortalama ziyaret süresi, alanın büyüklüğü, Milli Park'ın ziyarete açık olduğu günlük süre, Kişi başı optimum piknik alanı) Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3

Yozgat Çamlığı Milli Park'ı piknik alanının fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	Günübirlik kullanım alanı	
	GKA-1	GKA-2
z _s : Piknik alanında ortalama ziyaret süresi (saat)	3,78	3,78
A: Piknik Alanı (m ²)	65.980 m ²	28.989 m ²
g _s : Milli Park'ın ziyarete açık olduğu günlük süre (saat)	12	12
Z/a: Kişi başı optimum piknik alanı (kişi/m ²)	1/60 kişi/m ² (1/300 aile/m ²). (Mesire Yeri İzahat Namesi, 2006) 1 aile: 5 kişi	

2.2. Yöntem

Kontrollü kullanım alanlarında taşıma kapasitesinin hesaplanabilmesi için milli parkı kullanan kullanıcıların alan içerisinde ne kadar zaman geçirdiklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda; Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nı ziyaret eden kullanıcılar ile yüz yüze anket çalışması gerçekleştirilmiştir. Anket çalışmasında hedef kitle Yozgat ili genelinde yaşayan insanlardır. Evren birim sayısı TÜİK'in açıkladığı 2021 yılı nüfus verilerine göre 418.500 olarak belirlenmiştir. Örneklem büyüklüğünün belirlenmesinde Özdamar (2003)'ün kullandığı formülden yararlanılmıştır. Formül incelendiğinde (2.1);

$$n = \frac{Npq(Z)^2}{(N-1)(d)^2} \quad (2.1)$$

Formüle göre; n: Örneklem büyüklüğü, N: Evren birim sayısı, p: Evrendeki X'in gözlenme oranı, q: (1-P): X'in gözlenmeme oranı, Z_α: α= 0.05 için 1.96, D: Örneklem hatası.

$$n=418.500*(0,5)*(0,5)*(1,96)^2/418.499*(0,05)^2= 384 \text{ kişi.}$$

Özdamar (2003)'ün geliştirdiği formülden elde edilen sonuca göre, araştırma %95 güven aralığında ±5 hata payı ile katılımcılara uygulanacak anket sayısı ise 384 olarak belirlenmiştir.

Anket verilerinden alınan sonuçlara göre çalışma alanının Fiziksel Taşıma Kapasitesi hesaplanmıştır. Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Fiziksel Taşıma Kapasitesi hesaplanırken Kontrollü Kullanım Alanı sınırları içerisinde en yoğun kullanılan alanı olan günübirlik kullanım alanlarında (GKA-1 ve GKA-2) fiziksel taşıma kapasitesi hesaplanmıştır. Taşıma kapasitesi hesabında (Ceballos and Lascrain, 1996; Maldonado ve Montagnini, 2005; Sayan vd. 2005; Sayan ve Ortaçesme, 2006; Sayan ve Atık, 2011; Göktuğ, 2011; Zacarias vd., 2011; Queiroz vd., 2014; de Sousa vd., 2014; Göktuğ ve Arpa, 2016; Soylu ve Özkök, 2016; Göktuğ, vd. 2017; Erdemir, 2018; Kara, Celap ve Kamgür, 2020; Göksu, 2022) hesapladığı formülden (2.2) yararlanılmıştır.

$$FTK = A \left(\frac{Z}{a} \right) Rf \quad (2.2)$$

Formüle göre; FTK: Fiziksel Taşıma Kapasitesi, A: Alan (Ziyaretçi kullanımı için mevcut alan ya da patika), Z/a: Ziyaretçi/alan (ziyaretçi başına düşen alan ya da patika uzunluğu, alanda 1 ziyaretçi/ m², patikada 1 ziyaretçi/m), Rf: g_s/z_s (Rekreasyon faktörü: Bir alanın günlük açık olduğu süre/ bir ziyaretin ortalama süresi).

Kontrollü Kullanım Alanı içerisinde en yoğun kullanılan bölge piknik alanlarındaki yürüyüş yollarıdır. Bu bağlamda GKA-1'de bulunan yürüyüş yollarında Fiziksel Taşıma Kapasitesi hesaplanmıştır. Hesaplama 1998 yılında yayınlanan ABD Federal Karayolları İdaresi Karayolu Kapasitesi kitapçığındaki 'Yaya ve

Bisiklet Yolları Taşıma Kapasitesi Analizleri' (Milazzo et al., 1999) yöntemi kullanılmıştır. Yöntem Itami (2002) tarafından Korunan alanlarda kullanılabilirliği için yenilenmiştir (Caner, 2018).

Yöntem incelendiğinde; temel yaya akış kriterleri (hız-akış-yoğunluk ilişkileri) belirtilen formül (3) ile belirlenmektedir.

$$a: H/M \quad (2.3)$$

Formüle göre; A: Akış, H: Hız, M: Yaya alan modülü (alan)=1/yoğunluk

Günübirlik Kullanım alanlarındaki yürüyüş yollarının kapasite hesabında Itami (2002)'nin Karayolu Kapasite Kitapçığındaki "Yaya ve Bisiklet Yolları Kapasite Hesaplamaları" standartlarını korunan alanlardaki yürüyüş yolları ve merdivenlere göre tekrar elden geçirilerek elde ettiği yöntem kullanılmıştır. Yönteme göre temel yaya akış kriterleri, hız- akış-yoğunluk, değişkenleri üzerinde elde edilen verilere göre hesaplanmıştır. Kullanılan yöntemde göre yaya akışı $a= H / M$ (a: akış, H: hız, M: yaya alanı modülü) olarak nitelendirilmiştir. Yürüme yollarının kalite düzeyinin daha anlaşılabilirliği sebebiyle A ile F arasında ayırım yapılmış, A en iyi seviyeyi ifade ederken F ise en kötü seviyeyi ifade etmektedir. Daha anlaşılır bir ifade ile yürüme yolları kalite düzeyinin tanımlanmasında yöntem LOS (Hizmet Seviyesi-Level of Services) düzeyi olarak yorumlanabilir.

Formüldeki değişkenlerin nispi ölçümlerinin LOS (Hizmet Seviyesi-Level of Services) sınıfları yaya yolları için Tablo 4'deki gibidir. Bu değerler hız, yoğunluk, yol tipi vb. değişkenlerin formüle göre değerlendirilmesiyle ulaşılan veriler bütünüdür (Itami 2002; Webb and Williams, 2002; Muraleetharan et al. 2004; Göktuğ vd., 2011; Göktuğ vd., 2013; Caner, 2018; Shahriari et al, 2022).

Itami (2002) yapmış olduğu çalışmada alan ölçümleri, ziyaretçi görüş ve önerilerinin belirlenebilmesi için anket çalışması vb. araştırmalar ile korunan alanlar için yaya yolları C ve D standartlarının ziyaretçiler için en ideal değerler olduğu sonucuna varmıştır (Caner, 2020).

Tablo 4

Yürüme yolları için kullanılan LOS (Hizmet Seviyesi-Level of Services) değerleri (Itami,2002; Caner,2018)

Los	Birim alan (m ² /ziyaretçi)	Akım yoğunluğu (Ziyaretçi/dk/m)	Ortalama hız	
			(m/dk)	(m/sn)
A	>5.6	<14	>78	>1
B	3.7-5.6	14-21	76.2-78	1.27-1.30
C	2.2-3.7	21-34	73.2-76.2	1.22-1.27
D	1.4-2.2	33-49	68.4-73.2	1.14-1.22
E	0.75-1.4	49-60	45-68.4	0.75-1.14
F	<0.75	>60	<45	<0.75

Kontrollü Kullanım Alanı sınırları içerisinde bulunan GKA-1'de Manzara seyir noktalarının Fiziksel kapasite hesabı yapılmıştır. Manzara seyir noktalarının kapasite hesabında Itami (2002)'nin geliştirdiği ve korunan alanlar için kesintisiz yaya akışı ile ilişkilendirilen, fiziksel taşıma kapasitesini belirlendiği yöntemden yararlanılmıştır. Kullanılacak yöntemde manzara seyir noktalarının kapasitesi herhangi bir kullanıcının kişisel bölgesine karışmadan bu bölgeye sığabilecek en fazla kişi olarak belirlenmiştir. Bir bireyin kişisel çember alanının belirlenmesinde kişinin herhangi bir kolunu yana açıp (Şekil 2) kendi etrafında tam tur olarak döndüğünde oluşan çemberin alanı olarak hesaplanmıştır (Caner, 2018).

Bu bireysel alanın hesaplanabilmesi için kadın ve erkek bireylerin antropometrik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Türkiye'de kadın ve erkeklerin boy ortalaması incelendiği zaman kadın nüfusunun boy ortalaması 1,64 cm, erkek nüfusunun ise 1,76 cm olduğu hesaplanmıştır. İnsanların vücut ölçülerine göre herhangi bir bireyin her iki kol açık şekilde sağ elinin son noktası ile sol elinin son noktası arasındaki kalan

mesafe kişinin boy uzunluğunu belirtmektedir. Bu uzunluğun yarısı bize manzara seyir noktalarında bireylerin kişisel alanlarını temsil ettiği çemberin yarı çapının uzunluğunu vermektedir (Caner, 2018).

$1,76 / 2 = 88$ cm erkekler için kişisel alan yarıçap uzunluğu

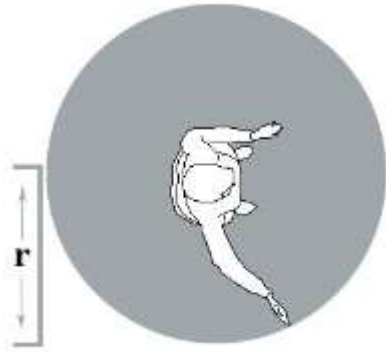
$1,64 / 2 = 82$ kadınlar için kişisel alan yarıçap uzunluğudur. Bu değerlerin ortalaması alındığında;

$(88+82) / 2 = 85$ cm (0,85m).

Türkiye'deki bireylerin antropometrik ölçülerine göre kişisel alan çemberinin uzunluğu 0,85 m olarak belirlenmiştir (Caner, 2020). Çemberin alan formülü πr^2 'ye göre hesaplanmaktadır (π : 3 olarak kabul edilmiştir).

$3 \times (0,85)^2 = 2,17 \text{m}^2$

Türkiye'de bireylerin antropometrik boyutlarının ortalamasının ölçüsü $2,17 \text{ m}^2$ olarak belirlenmiştir (Caner, 2020).



Şekil 2. İdeal Minimum Kişisel Alan

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nda Etkin Kullanım Süresinin Belirlenmesi

Taşıma kapasitelerinin ölçülmesinde önemli bir kriter olan ziyaretçilerin alanda ne kadar zaman geçirdiklerinin belirlenmesidir. Katılımcılara “Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nda Kaç Saat Vakit Geçiriyorsunuz?” sorusu yöneltildiğinde elde edilen veriler; %5,2'si 1 saat, %18'i 2 saat, %20,3'ü 3 saat, %25'i, 4 saat, %22,1'i 5 saat, %4,9'u 6 saat, %1'i 7 saat, %1,3'ü 8 saat, %2,1'i ise 9 saat ve üzeri Milli Park'ta zaman geçirdiklerini belirtmişlerdir. Bu değerlerin ortalaması alındığında 3,78 olduğu belirlenmiştir. Bu değer alanın fiziksel taşıma kapasitesinde kullanılacaktır (Tablo 5).

Tablo 5

Yozgat Çamlığı Milli Park'ını kullanan katılımcıların milli park içerisinde geçirdikleri süreler

Yozgat Çamlığı Milli Parkında Kaç Saat Vakit Geçiriyorsunuz?	Kişi Sayısı (N)	Yüzde (%)
1 Saat	20	5,2
2 Saat	69	18,0
3 Saat	78	20,3
4 Saat	96	25,0
5 Saat	85	22,1
6 Saat	19	4,9
7 Saat	4	1,0
8 Saat	5	1,3
9 Saat ve üzeri	8	2,1

3.2. Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Kontrollü Kullanım Bölgelerinde Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi

Yozgat Çamlığı Milli Park'ında ortalama ziyaret süresi yapılan anket sonucu katılımcıların verdikleri cevaplar doğrultusunda elde edilmiştir. Rekreatyonel mekanlarda kişi başı optimum kullanım alanları ise (Mesire Yeri İzahat Namesi, 2006)'da öngörülen alan büyüklükleri dikkate alınarak belirlenmiştir.

Elde edilen verilere göre;

$$FTK = A \left(\frac{z}{a} \right) Rf$$

GKA-1: $65.980 \times (1/60) \times (12/3,78) = 3491$ kişi

GKA-2: $28.989 \times (1/60) \times (12/3,78) = 1533$ kişi, ziyaretçi olarak Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın en yoğun kullanım alanı olan piknik alanlarının fiziksel taşıma kapasitesi Tablo 6'de verilmiştir.

Tablo 6

Kontrollü kullanım alanlarının fiziksel taşıma kapasitesi değerleri

Kontrollü kullanım alanları	Günübirlik kullanım alanı	
	Kısaltma	Ziyaretçi/gün
Günübirlik kullanım alanları	GKA-1	3491
Özel proje alanı	GKA-2	1533
Toplam		5024

Elde edilen fiziksel taşıma kapasitesi değerleri; bir günde 5024 ziyaretçinin kontrollü kullanım bölgelerini ziyaret edebileceği anlamına gelmektedir.

3.3. Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Kontrollü Kullanım Bölgelerindeki Manzara Seyir Noktalarının Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi

Yozgat Çamlığı Milli Park'ında manzara seyir noktalarının kapasite hesabının yapılabilmesi için bu mekanın ölçüsünün $13,95 \text{ m}^2$ olduğu belirlenmiştir. Bu alanın fiziksel taşıma kapasitesi hesabı; alan miktarı/ bireysel alandır.

$13,95 \text{ m}^2 / 2,17 = 6$ kişi olarak hesaplanmıştır. Bu değer Milli Park'taki manzara seyir noktasının taşıyabileceği maksimum kapasitesidir. Alan içerisinde 9 farklı konumda manzara seyir noktası bulunmakta olup tümünün kapasitesinin toplamı ise 54 kişidir. Alanın yoğun kullanıldığı dönemlerde (özellikle yaz dönemleri) kişilerin alan içerisinde iki kere sirkülasyon sağlayacağından bu değer 108 kişi olarak belirlenmiştir (Şekil 3).

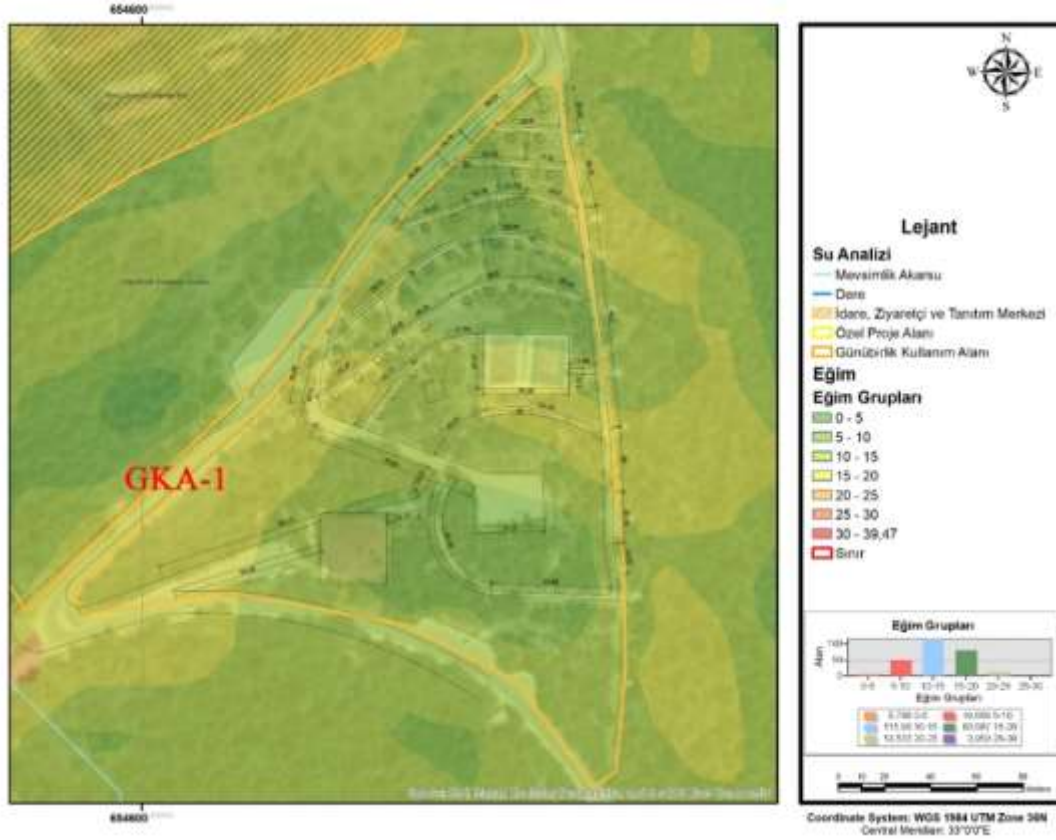


Şekil 3. Manzara Seyir Noktalarından Görünümler

3.4. Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Piknik Alanlarında Bulunan Yürüyüş Yollarında Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi

Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın tur güzergahında kapasite hesabı yapılmamıştır. Alanın en çok kullanılan bölgesi günlük kullanım alanı 1 (GKA-1)'deki yürüyüş yollarının kapasitesi incelendiğinde;

GKA-1 sınırları içerisindeki yürüyüş yollarının fiziksel kapasitesinin belirlenmesinde C standartları baz alınmıştır. Milli Park'ın en yoğun kullanım alanı olan GKA-1'deki yolların eğim dereceleri, genişlikleri ve uzunlukları belirlenmiştir (Şekil 4). Elde edilen bulgulara göre piknik alanı yolları için %0-5 eğimli yollar 1.797,85 m², %5-10 arası eğimli yollar 738,38m², %10-15 arası eğimli yollar 285,97 m² olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler C standartlarına göre değerlendirildiğinde;



Şekil 4. Yürüyüş Yollarının Rota ve Plan Görünümleri

Piknik alanındaki yürüyüş yollarının toplamı 2.822,2m²'dir

2.822,2/2,2: 1.411 kişi. Milli Park içerisinde bulunan piknik alanındaki yürüyüş yollarını kullanabilecek en fazla kişidir. Yürüyüş yollarını anlık olarak kullanabilecek en fazla kişi sayısı ise (%0-5) 817 kişi, (%5-10) 335 kişi, (%10-15) 130 kişi olarak hesaplanmıştır (Tablo 7).

Tablo 7

Yozgat Çamlığı Milli Park'ının yürüyüş yolları için LOS kriterine göre fiziksel taşıma kapasitesi

LOS	%0-%5 arası eğimli yollar	%5-%10 arası eğimli yollar	%10-%15 arası eğimli yollar
A	>321 kişi	>131 kişi	>51 kişi
B	321-486 kişi	131-199 kişi	51-77 kişi
C	486-817 kişi	199-335 kişi	77-130 kişi
D	817-1284 kişi	335-527 kişi	130-204 kişi
E	1284-1797 kişi	527-984 kişi	204-81 kişi
F	<2036 kişi	<984 kişi	<381 kişi

4. Sonuçlar

Milli Parkın en yoğun kullanım alanı olan Kontrollü Kullanım Bölgeleri'nde kapasite hesabı yapılmıştır. İncelenen sayısal haritalardan ve arazi gözlemleri ile piknik alanının büyüklüğü GKA-1 için 65.980 m², GKA-2 için 28.989 m² olarak belirlenmiştir. Rekreatyonel mekanlarda kişi başı optimum kullanım alanları ise Mesire Yeri Teknik Teknik İzahat Namesi (2006)'nde öngörülen alan büyüklükleri dikkate alınarak Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın en yoğun kullanım alanı olan piknik alanında GKA-1'in fiziksel taşıma kapasitesi 3491 ziyaretçi/gün, GKA-2'de kapasite 1533 Ziyaretçi/gün olarak hesaplanmıştır.

GKA-1 ve GKA-2 için genel kapasite ise toplam 5024 kişi olarak Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın en yoğun kullanım alanları olan kontrollü kullanım bölgelerinin fiziksel taşıma kapasitesidir. 9. Bölge Müdürlüğü, Yozgat Şube Müdürlüğünden alınan ziyaretçi giriş verileri incelendiğinde 2014-2016 yılları arasında ziyaretçi sayısının düşük olmasının sebebi; Milli Park içerisinde yol yapım çalışmalarından kaynaklandığı, 2020-2021 yılları arasında ise pandemi süreci ve sokağa çıkma kısıtlamalarının olmasından mütevellit alanı ziyaret eden ziyaretçilerde bir düşüş yaşanmasına sebep olmuştur. Milli Park'ın ziyaretçi sayıları genel olarak elde edilen değerlerin çok üzerinde bir kullanıma maruz kaldığı görülmüştür. Özellikle Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında kapasitenin yetersiz kaldığı, rekreatif etkinliklerin yüksek olduğu bu aylarda alanı ziyaret eden kullanıcıların 25.000'i geçtiği bu bağlamda mevcut kapasitenin üzerinde bir ziyaretçi yoğunluğuna maruz kaldığı belirlenmiştir.

Yozgat Çamlığı Milli Park'ında manzara seyir noktalarının fiziksel taşıma kapasitesi ölçülmüştür. Hesaplamanın yapılabilmesi için bu mekanın ölçüsünün 13,95m² olduğu belirlenmiştir. Ülkemizdeki kadın ve erkek bireylerin antropometrik ölçüleri incelenmiş ve ortalamasının çember alan formülü ile çarpıldığında 2,17m² değerinin olduğu belirlenmiştir.

$13,95m^2/2,17= 6$ manzara seyir noktalarının taşıyabileceği maksimum kapasitesidir. Alan içerisinde 9 farklı alanda manzara seyir noktası bulunmakta olup tümünün kapasitesinin toplamı ise 54 kişidir. Alanın yoğun kullanıldığı dönemlerde (özellikle yaz dönemleri) kişilerin alan içerisinde iki kere sirkülasyon sağlayacağından bu değer 108 kişi olarak belirlenmiştir.

Yozgat Çamlığı Milli Parkı piknik alanının yürüyüş yollarında taşıma kapasitesi hesabı yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre piknik alanı yolları için %0-5 eğimli yollar 1.797,85 m², %5-10 arası eğimli yollar 738,38m², %10-15 arası eğimli yollar 285,97 m² olarak belirlenmiştir. Bu değerler toplamda 1.411 kişidir. Milli Park içerisinde bulunan piknik alanındaki yürüyüş yollarını kullanabilecek maksimum kişi olarak tanımlanmıştır.

Alan taraması esnasında tur güzergahları için önümüzdeki yıllarda büyük bir yoğunlukla karşılaşmayacağı, ilerleyen süreçte oluşturulacak gelişim projeksiyonlarında bu alan için kapasitenin aşılmayacağı belirlenmiştir.

Veriler incelendiğinde milli park içerisindeki en yoğun kullanılan piknik alanının yürüyüş yollarında yoğun kullanımlar olduğu aylarda (Haziran, Temmuz ve Ağustos) ziyaretçi sayısında 25.000 kişinin üzerine çıktığı, elde edilen verilerin ziyaretçi potansiyelinin mevcut kapasiteden fazla olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Yozgat Çamlığı Milli Parkı rekreatyonel potansiyeli yüksek, ziyaretçileri memnun eden bir alandır bu değerlerin korunabilmesi için bazı öneriler geliştirilmiştir. Bunlar;

- Yoğun kullanımların olduğu günlerde milli parkın girişlerinde ziyaretçi sınırlaması getirilmelidir. Taşıma kapasitesinin üzerinde ziyaretçi potansiyelini önlemek için alanın girişinde randevu sistemi geliştirilebilir. Bu süreç alanın sürdürülebilir kullanımı için önemli bir etken olacaktır.
- Ziyaretçi memnuniyet düzeyinin artırılması için oluşturulacak gelişim planlarında halkın görüş ve önerilerinin de alınabilmesi için anket çalışması yapılmalıdır.
- Ziyaretçi yönetimi modellerinin oluşturulmasında, yöntem sürecinin önemli etkenlerinden olan karar verme ve izleme çalışmaları ve karşılaştırılabilir yönetim alternatifleri açık, net bir biçimde ortaya konulmalıdır.
- Hazırlanan bu çalışma ile ilerleyen zamanlarda oluşturulacak Ülkemizdeki Milli Parklarda taşıma kapasitesinin belirlenmesi üzerine yapılacak araştırmalara bir kaynak ve altlık oluşturması için önem arz etmektedir.

Teşekkür

Bu makale, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne sunulan, Aykut Rüzgar tarafından Prof. Dr. Metin Demir danışmanlığında yürütülen "Yozgat Çamlığı Milli Parkı'nın Kontrollü Kullanım Bölgelerinde Fiziksel ve Sosyal Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Yazar Katkıları

Aykut Rüzgar: Literatür taramasının yapılması, tablo ve şekillerin hazırlanması, Çalışmadaki verilerin analizinin yapılması, taslağın son haline getirilmesini sağlama, değerlerin belirlenmesi ve makaleyi yazma.

Metin Demir: Çalışmadaki verilerin analizine katkı sağlama, verilerin temine yardımcı olma, çalışmanın her aşamasında destekleme.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Avcı, N. (2007). *Turizmde Taşıma Kapasitesinin Önemi*. Ege Akademik Bakış 7(2), ss. 485-501.
- Benliay, A., ve Soydan, O. (2015). Landscape visual quality and evaluation of landscape features in the example of AspendosSillyon-Perge bicycle route. *Artium*, 3 (1).
- Brush, S. (1975). *The concept of carrying capacity for systems of shifting cultivation*. American Anthropologist 77: 799-811.
- Caner, A. M. (2018). *Erzincan Girlevik Şelalesinin Fiziksel ve Sosyal Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum. Erişim Adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Caner, A.M. (2020). Erzincan Girlevik Şelalesi ve Yakın Çevresinin Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi, *Kent Akademisi*, Volume, 13 (41), Issue 1, Pages, 22-36. <https://doi.org/10.35674/kent.653863>
- Castellani, V., Sala, S. and Pitea, D. (2007). A new method for tourism carrying capacity assessment. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 106, 365-374. <https://doi.org/10.2495/ECO070341>
- Ceballos-Lascurain, H. (1996). *Tourism, Ecotourism, and Protected Areas: The State of Nature-Based Tourism Around the World and Guidelines for its Development*. Gland: IUCN. Erişim adresi: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19961808274?freeview=true>
- Clarke, A.L. (2002). Assessing the carrying capacity of florida keys. *Population and Environment*, 23(4), 405-418. Erişim Adresi :<https://www.jstor.org/stable/27503800>
- de Sousa, R. C., Pereira, L. C., da Costa, R. M. and Jiménez, J. A. (2014). Tourism Carrying Capacity on Estuarine Beaches in the Brazilian Amazon Region. *Journal of Coastal Research*, 70(sp1), 545-550. <https://doi.org/10.2112/SI70-092.1>
- Demir, M., Yıldız, N. D., Bulut, Y., Yılmaz, S. ve Özer, S. (2011). Alan Kullanım Planlamasında Potansiyel Tarım Alanlarının Ölçütlerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri (Cbs) Yöntemi İle Belirlenmesi (İspir Örneği). *Journal of the Institute of Science and Technology*, 1(3),77-86. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/jist/issue/7926/104247>
- Düzgüneş, E. (2009). *Altındere Vadisi Milli Parkı (Trabzon)'nda Koruma Değeri ile Turizm Potansiyelinin Saptanmasına Yönelik Bir Yöntem Yaklaşımı*, (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye.
- Erdemir, B. (2018). *Sürdürülebilir Turizm Kapsamında Destinasyonların Fiziksel ve Psikolojik Taşıma Kapasitesi Analizi: Pamukkale Hierapolis Ören Yeri Örneği*. (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye. Erişim Adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Göksu, U., (2022). *Korunan Alanlarda Taşıma Kapasitesi ve Ziyaretçi Memnuniyetinin Belirlenmesi: Karagöl-Sahra Milli Parkı Örneği*. (Yüksek Lisans Tezi). Artvin Çoruh Üniversitesi, Artvin, Türkiye. Erişim Adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- Göktaş, T. H., (2011). *Dilek Yarımadası Büyük Menderes Deltası Milli Parkı'nın Rekreatif Taşıma*

- Kapasitesinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma*. (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Göktaş, T. H., Demircioğlu Yıldız, N., Demir, M. ve Bulut, Y. (2013). Taşıma Kapasitesi Kuramının Milli Parklarda Oluşum - Gelişim ve Modellenme Süreci. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 44 (2), 195-206. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/ataunizfd/issue/3027/42063>
- Göktaş, T.H. ve Arpa, N.Y. (2016). A Method Approach for Determining Recreational Carrying Capacity in the Scope of Boat Tours: Sample of Beyşehir Lake National Park. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 19(1), 15-27. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20163243811>
- Göktaş, T.H., İçemer, G.T., Göktürk, R.S., Deniz, B., Aslan, E.Ş.O. ve Arpa, N.Y. (2017). Beydağları Sahil Milli Parkı'nda Taşıma Kapasitesi Boyutlarının (Fiziksel, Gerçek, Etkin, Sosyal, Ekolojik) Analizleri Tabanlı Ziyaretçi Yönetim Modelinin Geliştirilmesi: Faselis ve Çıralı Koyları Örneği. TÜBİTAK Proje no: 114O344. 231s, Ankara. <https://search.trdizin.gov.tr/yayin/detay/620284/>
- Gül, A. ve Akten, M. (2005). *Korunan Doğal Alanlarda Rekreatiyonel Taşıma Kapasitesi ve Kavramsal Yaklaşımlar*. Korunan Doğal alanlar Sempozyumu, 8-10 Eylül 2005, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta. Erişim Adresi: <http://ormanweb.isparta.edu.tr/kdas/belgeler/sozluBildiriler/52.pdf>
- Henden Şolt, H. B. (2019). Çağdaş Kent Planlama Anlayışına Bir Örnek: Engelsiz Kent Yaklaşımı. *Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi*, 6 (8), 36-45. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/asead/issue/49602/638007>
- Hepcan, C. (2003). *The Study in the context of visual impact assessment of Urla (İzmir) town center and its environs*. İzmir. (Yüksek Lisans Tezi). Ege University, İzmir, Turkey.
- Itami, R.M. (2002). Estimating Capacities for Pedestrian Walkways and Viewing Platforms, *An Report to Parks Victoria Report*, pp.20. Erişim Adresi: <https://cals.arizona.edu/~gimblett/Estimating%20Pedestrian%20Capacities%20for%20Walkways.pdf>
- Kara, V.M., Celep, M. ve Kanıgür, S. (2020). Aşırı Turizm Kapsamında Salda Gölü'nün Fiziksel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi. *Journal of Tourism and Gastronomy Studies*, 2020, Special Issue (4), 79-92. <https://www.researchgate.net/publication/347478571>
- Kervankıran, İ. ve Eryılmaz, A. G. (2016). Milli Parkların Turizm ve Rekreatiyonel Faaliyetlerde Sürdürülebilir Kullanımı: Isparta İli Örneği. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 0 (39), 151-182 . Erişim Adresi: <https://dergipark.org.tr/en/pub/sufesosbil/issue/27096/285177>
- Körbalta, H. (2022). Türkiye'de Milli Parklar ve Uzun Devreli Gelişme Planlarının Arazi Kullanımı ve Yapılaşmaya Yönelik Mevzuat Kapsamında İncelemesi . *Uluslararası Yönetim Akademisi Dergisi* , 5 (3) , 703-715 . DOI: 10.33712/mana.1183743
- Külekçi, E. A., Aksoy, Ö. B. ve Sezen, I. (2021). *Visual Quality Assessment of Historical Structures and Their Surroundings: The Sample of Kars City*. International Congress on the Phenomenological Aspects of Civil Engineering. Erişim Adresi: https://www.acapublishing.com/dosyalar/baski/PACE_2021_286.pdf
- Maldonado, E. and Montagnini, F. (2005). Carrying Capacity of La Tigra National Park, Honduras, *Journal of Sustainable Forestry*, 19 (4), 29 – 48. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1300/J091v19n04_03
- Manning, R., Valliere, W., Wang, B., Lawson, S. and Newman, P. (2002). Estimating Day Use Social Carrying Capacity in Yosemite National Park, *Leisure: The Journal of the Canadian Association for Leisure Studies*, 27(1-2), 77-102. Erişim Adresi: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14927713.2002.9651296>
- McCool, S.F. ve Lime, D.W. (2001). Tourism Carrying Capacity: Tempting Fantasy or Useful Reality, *Journal of Sustainable Tourism* 9 (5), 372–88. Erişim Adresi: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09669580108667409>
- Mesire Yerleri Teknik İzahnamesi. (2006). Erişim Adresi: <https://www.ogm.gov.tr/tr/e-kutuphanesi/mevzuat-sitesi/Tebliğler/Mesire%20Yerleri%20Uygulama%20Tebliği.pdf>
- Milazzo, J. S., Routhail, N. M., Hummer, J. E., and Allen, D. P. (1999). Quality of Service for Interrupted-Flow Pedestrian Facilities in Highway Capacity Manual 2000. *Transportation Research Record*, 1678(1), 25–31. <https://doi.org/10.3141/1678-04>
- Muraleetharan, T., Adachi, T., Uchida, K., Hagiwara, T. and Kagaya, S. (2004). Study On Evaluation of Pedestrian Level of Service Along Sidewalks And At Crosswalks Using Conjoint Analysis, *Infrastructure Planning Review*, Released on J-STAGE, Volume 21, Pages 727-735.

<https://doi.org/10.2208/journalip.21.727>

- Orrrc (Outdoor Recreation Resources Review Commission), (1962). Outdoor Recreation for America. Washington, D.C.
- Polat, E. ve Gül, A. (2007). Kentsel Planlamadaki Statik Anlayışa Bir Alternatif Çözüm: Kentsel Stratejik Yönetim Planlaması Yaklaşımı. 8 Kasım Dünya Şehircilik Günü 31. *Kolokyumu. Planlama Meslek Alanı Geçmişten Geleceğe*, 7-9.
- Queiroz, R. E., Ventura, M. A., Guerreiro, J. A. and Cunha, R. T. D. (2014). Carrying Capacity of Hiking Trails in Natura 2000 Sites: A Case Study From North Atlantic Islands (Azores, Portugal), *Revista de Gestão Costeira Integrada*, 14(2): 233-242. <https://www.redalyc.org/pdf/3883/388340107007.pdf>
- Şahbaz, R. P. ve Altınay, M. (2015). Türkiye'deki Milli Parkların Rekreasyonel Faaliyetleri Açısından Değerlendirilmesi. *Journal of Tourism Gastronomy Studies*, 3(3), 125-135. Erişim Adresi: <https://earsiv.arel.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12294/2372>
- Sayan, M.S. ve Atık, M. (2011). Recreation Carrying Capacity Estimates for Protected Areas: A Study of Termessos National Park. *Ekoloji* 20, 78, 66-74 (2011), <https://doi:10.5053/ekoloji.2011.7811>
- Sayan, M.S., Ortaçesme, V., Karagüzel, O., Atık, M., Şahin, T., Yıldırım, ve E., Avcı, Ü. (2005). *Termessos (Güllükdağ) Milli Parkı'nda Rekreasyonel Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi*. (Proje no: TOGTAG-3197), 63s, Antalya.
- Sayan, S ve Ortaçesme, V., (2006). *Recreational Carrying Capacity Assessment in A Turkish National Park. Exploring The Nature of Management*, 211-216. Rapperswil, Switzerland 13-17 September 2006. ISBN 3-033-00935-2
- Shahriari, M., Feiz, A., Zarei, A. and Kashi, E. (2022). Simulating pedestrian in public places and provide a solution to improve the LOS. *Innovative Infrastructure Solutions* (2022) 7-14. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41062-021-00613-x>
- Soylu, Y. ve Özkök, F. (2016). Turistik Destinasyonlarda Taşıma Kapasitesi: Çanakkale Savaşları Gelibolu Tarihi Alanı Örneği. *Balıkesir Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 19(36), 565-581. <https://doi:10.31795/baunsobed.662447>
- Webb, H. ve Williams, K. (2002). *Social Carrying Capacities at the 12 Apostles, Port Campbell National Park*. The University Melbourne. November, 2002. Erişim adresi : <https://www.cals.arizona.edu/~gimblett/Webb&Williams%20Library%20Agents%20Final%20Report.pdf>
- Whittaker, D., B. Shelby, R. Manning, D. Cole, and G. Haas. (2010). Capacity Reconsidered: Finding Consensus and Clarifying Differences. *National Association of Recreation Resource Planners*, Marienville, Pennsylvania. Erişim Adresi: <https://www.fs.usda.gov/research/treearch/35209>
- World Tourism Organization. (1999). Global Code of Ethics for Tourism. Proc of Thirteenth Session of General Assembly, Santiago. Erişim Adresi: <https://www.unwto.org/>
- Yozgat Çamlığı Milli Parkı Uzun Devreli Gelişme Revizyon Planı. (2021). Erişim Tarihi: 15.10.2021.
- Zacarias, D. A., Williams, A. T. and Newton, A. (2011). Recreation Carrying Capacity Estimations to Support Beach Management at Praia de Faro, Portugal, *Applied Geography*, 31(3), 1075- 1081. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014362281100021X>



A mobile application-based decision support system for routing and decision making problems

Metehan Bolat¹, Oğuz Bedel², Kutay Çetinkurt³, Fehmi Burcin Ozsoydan^{4,*}

^{1,2,3,4}Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Dokuz Eylül University, İzmir, Türkiye

Article History

Received: 16.11.2022

Accepted: 21.02.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – Industry 4.0 applications and related topics open up new opportunities in problem solving for companies, production systems and end users. Developments in this field make data gathering and processing easier. Moreover, mobile devices offer more sophisticated approaches, since, they can gather data and process the collected data by various algorithms, which are embedded to devices via applications. Such algorithms that are compatible with mobile devices can be used to increase the mobility and ease of use for the end users. In the present paper, a mobile application-based decision support system is developed for industrial systems including routing and multi-criteria decision-making problems. The developed application is comprised of several modules including sign-in and sign-up modules as well as problem solving modules. Problem solving modules can gather data from both end users and outer sources such as GPS in order to solve both routing problems and multi-criteria decision-making problems. The mentioned application adopts a Simulated Annealing Algorithm to find promising routes for the users, while multi-criteria decision-making module uses both Analytical Hierarchy Process (AHP) and the Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) based on the choices of the users. The proposed application is coded on Java and Python programming languages due to their strong integration capabilities with Android Operating System. According to the outcomes of the developed prototype, one can conclude that the proposed application offers promising results and ease of use.

Keywords – Decision support systems, mobile applications, multi-criteria decision making routing problems, simulated annealing algorithm

1. Introduction

The rapid development in technology brings about numerous opportunities in various fields such as production systems, information systems, research and development, data science and logistics systems. In addition to such developments, mobile devices offer more sophisticated approaches since they can gather data and process the collected data by various algorithms employed by mobile applications. Thus, by making use of such opportunities offered by both technological developments and mobile applications, numerous daily routine or profession related problems can be solved independently to fixed places or offices. For example, a mobile phone can be used for talking and texting while a device that has access to internet can gather and process data via particular algorithms that are employed by applications, which are deployed to these devices.

The development in programming languages exhibits a similar pattern to the development in technology. In the past decades, big and powerful computers have been used to solve problems encountered in industry. In order to provide easiness in understanding and coding programming languages, a translation software, that is referred to as compiler was developed (Harper and Stockman, 2014). Subsequent to the first introduction of

¹ metebbb04@gmail.com

² bedeloguz@gmail.com

³ kutay215@gmail.com

⁴ burcin.ozsoydan@deu.edu.tr

*Corresponding author

Assembly, Fortran (Formula Translation) is developed, since, compilers and programming languages higher performance were required. Subsequently, various programming languages such as BASIC, PASCAL, C, C++, OBJECTIVE-C, HTML, Java, JavaScript, Python, Ruby, PHP, Swift and Python have been developed in accordance with the increment in requirements of hardware and software. Among all these developments, Java and Python are known to be two popular programming languages, since, Java can be used for developing both mobile and desktop applications while Python has a large variety of packages and libraries developed for numerous areas (Berkeley, 2021). Each of the reported programming languages has their own advantages and shortcomings. For example, while Python is not known to be a tailor-made programming language for mobile computing and it uses large amounts of memory. Java, on the other hand, can be used for developing both mobile and desktop applications with high level of detail.

The present study introduces a prototype mobile application-based decision support system (DSS) (Dizman and Özen, 2017) that is particularly devised for industrial systems. The developed application has a modular architecture and is comprised of several modules including sign-in and sign-up modules as well as problem solving modules. Thus, this mobile application uses a database that keeps the records of end-users. Problem solving module can gather data from both users and outer sources such as GPS in order to solve routing problems and multi-criteria decision-making problems. In order to solve routing problems, the developed mobile application adopts a Simulated Annealing (SA) Algorithm (Kirkpatrick et al., 1983). Secondly, multi-criteria decision-making module adopts Analytical Hierarchy Process (AHP) (Gülenç and Bilgin, 2010) and the Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) (James et al., 2021) based on the preferences of the users. The proposed application was coded on Java and Python due to their strong integration capabilities with Android. Thus, the developed application adopts a cooperation and integration of Java and Python programming languages in order to execute given tasks by the end-users. In this regard, while Python is used in the implementation of the developed algorithms, Java is used for mobile application design. Bringing all things together, the developed mobile application-based DSS aims to solve problems which can be encountered even in daily routine or in professional business life independently to any fixed locations like offices. This constitutes the main motivation of the present study.

The rest of this paper is organized as follows: Section 2 is devoted to the related literature review, while Section 3 presents focused problems and the details of the used algorithms. Finally, experimental results and concluding remarks are presented by Section 4 and Section 5, respectively.

2. Literature review

The related literature includes a wide range of reported publications. Due to space limitation, only closely related studies including both mobile applications and some DSS applications adopted in real-life are reported.

Bourouis et al. (2014) propose a mobile application to enable users for eye examination and to protect eye health by providing early diagnosis of eye diseases. According to the reported results, this application provides accurate diagnoses. İlhan (2017) introduces a Travelling Salesman Problem (TSP) interface that can be run on mobile devices. It should be mentioned that with the help of Google Maps API, real-world locations and distances can be obtained instantly. In another study, Ant Colony Optimization Algorithm is used to solve TSP by Liang et al. (2008). In their study, Xu et al. (2018) report theoretical and real-world applications of multiple TSP. They propose a modified Genetic Algorithm (GA) (Thede, 2004) to solve the mentioned problem. Küçüköğlü et al. (2019) present a new solution approach to the Time Windowed Electric TSP (ETSPTW). SA and Tabu Search (TS) algorithms are used to solve this problem. Mu et al. (2017) report and application of AHP. Their reported study includes a model that is established for buying a new car. Rupnik et al. (2018) aim to overcome the shortcomings and difficulties in agricultural systems by using DSSs. Thus, they propose a model denoted by AgroDSS system. This system is designed to be used by farmers and it provides farmers with predictions of scenarios simulated by using artificial intelligence techniques. Darko et al. (2018) report another AHP related study in the field of construction management. Rajak and Shaw (2019) develop a mobile application-based health program mHealth, which adopts AHP and TOPSIS. The usability of the proposed method is demonstrated by implementing a case study. In this study, a significant difference between the weighted and unweighted methods in the ranking is not reported. Vitale (2014) reports a mobile application

based DSS for local public transport service. Hyun et al. (2021) report a software development framework to facilitate the development of a decision support system based on a mobile computing platform. The proposed framework is used for organic fertilizer management in organic farming. Filippopoulos et al. (2020) report a computerized clinical DSS and mobile application in order to optimize management of vertigo in primary care. The authors introduce another health care-related publication. An overview of clinical decision support systems is reported by Sutton et al. (2020). Shah et al. (2020) investigate the impacts of different components of mobile dining on customers' perceived value, which leads to actual purchase intentions. The study is conducted via mobile app data. Sarker et al. (2021) present a comprehensive view on mobile data science and intelligent apps to design and develop intelligent mobile applications for the betterment of human life in their diverse day-to-day situation. Another end-user related study is addressed by Andronie et al. (2021). The authors report prior findings indicating that mobile social apps extend throughout consumer attitudes and behaviours by the widespread adoption of smartphones. Thus, the authors show that cutting-edge technological developments associated with customer behaviour and mobile applications result in the rise of data-driven systems. Another mobile application based DSS related study is introduced by Belanche et al. (2020). The authors examine the phenomenon of food delivery services on mobile applications. In one of the recent studies, Mathirajan et al. (2021) develop a cloud-based DSS for public transport to optimize city bus transport operations. In another recent study, Nuanmeesri (2023) reports a mobile application based DSS study for marketing, product distribution and location-based logistics for elderly farmers.

As one can see from the closely related studies reported above, mobile applications deployed by mobile devices have great potential to overcome difficulties in problem solving in daily and professional life, in data gathering and data processing. Moreover, one can conclude that the mobile application-based DSSs have become popular particularly in the last decade. In this regard, the present study aims to contribute to the existing literature by the developed mobile application-based DSS to solve problems which can be encountered even in daily routine or in professional business life.

3. Used Solution Approaches

As addressed before, this study aims to develop a modular mobile application based DSS for routing and multi-criteria decision-making problem. Since TSP is one of the fundamental problems in routing, it is used as the case problem for the routing module of the developed application. It is also known that trajectory-based optimization algorithms are more appropriate for routing problems. Therefore, SA, which is particularly devised for permutation-based optimization problems, is used as the main optimizer of the routing module. The next sub-section is devoted to the used algorithm. Next, following sub-sections present adopted multi-criteria decision-making methods and finally, details of the developed mobile application-based DSS.

3.1. Simulated Annealing Algorithm

In the present work, SA is used as the solution algorithm in the routing module of the developed application. SA is a trajectory-based metaheuristic algorithm particularly devised for combinatorial optimization problems. Depending on a metaphor of annealing processes, it is introduced by Kirkpatrick et al. (1983). While improving solutions are accepted, also non-improving solutions are occasionally accepted based on a probability that is controlled by a parameter, referred to as temperature. Thus, SA has the capability of avoiding local optima. There is a number of applications summarized by Baykasoğlu and Ozsoydan (2016; 2017; 2018) of SA in the related literature.

Assuming that i and j are two different solutions for the related problem, $f(i)$ and $f(j)$ represent the objective function values, respectively. Then, for a minimization problem, the acceptance probability of solution j , which is in the neighbourhood of solution i can be evaluated based on the Eq. 3.1, where $T \in \mathbb{R}^+$ is the temperature parameter that can be determined either by users or by problem dependent formulations (Baykasoğlu and Ozsoydan, 2017). As formulated by Eq. 3.2, temperature T is decreased throughout iterations based on another user-supplied parameter $\alpha \in (0,1)$. Thus, acceptance probability of non-improving solutions is decreased throughout iterations. All steps of the used SA are illustrated by Algorithm 1.

$$P_j = \begin{cases} 1 & \text{if } f(j) \leq f(i) \\ e^{-\left(\frac{f(j)-f(i)}{T}\right)} & \text{o.w.} \end{cases} \quad (3.1)$$

$$T_{k+1} = \alpha \times T_k \quad (3.2)$$

Algorithm 1. A pseudo code for SA.

```

1: initialize algorithm and parameters
2: generate a random solution x
3: gBest = x
4:   while termination criterion is not met
5:     while number of neighborhoods is not reached
6:       generate x'
7:       if f(x') ≤ f(x) or acceptance criterion is met
8:         x = x'
9:         if f(x) ≤ f(gBest)
10:          x = x'
11:          gBest = x
12:         end
13:       end
14:     end
15:     decrease T (Eq. 2)
16:   end
17: return gBest

```

3.2. Adopted Multi-Criteria Decision Making Methods

The two popular methods, namely, AHP and TOPSIS are adopted in this study. AHP (Saaty, 1970) is known to be a method for organizing and analysing complex decisions. It is comprised of three main components: the problem itself, all possible solutions (alternatives) and the criteria to judge those alternatives. An AHP implementation can be conducted by following the steps given below:

A hierarchical structure with a goal and a number of criteria are generated first. Next, among the determined criteria, a paired comparison matrix is formed up by using the scale of importance comprised of values between 1 and 9. After that, binary comparison matrices are normalized. Subsequently, priority vector is obtained by using the normalized matrix. Thereafter, the consistency rate is calculated and finally, the best alternative is selected. The main steps of AHP are summarized by Algorithm 2.

TOPSIS method is another multi-criteria decision-making method adopted by the developed application. It performs comparisons between the collected data and the available alternatives according to several predetermined criteria.

In this method, a matrix consisting of M alternatives and N criteria, which is known as the evaluation matrix (decision matrix), is created first. Next, using the data in this matrix, the standard decision matrix is evaluated. After that, weights of the normalized evaluation matrix are evaluated. As in other multi-criteria decision making problems, the used weights should be derived based on the knowledge of an expert for the relevant problem. Next, the best and the worst alternatives are determined for each criteria. Subsequently, one calculates the Euclidean distances between targeted alternatives and the best and the worst alternatives. A pseudo code for TOPSIS is given by Algorithm 3.

Algorithm 2. A pseudo code for the AHP.

- 1: *define hierarchical matrix*
- 2: *define binary comparisons matrix*
- 3: *normalize binary comparisons matrixes*
- 4: *find priority vector*
- 5: *find consistency rate*
- 6: *make the best decision*

Algorithm 3. A pseudo code for the TOPSIS.

- 1: *define decision matrix*
- 2: *define standard decision matrix*
- 3: *define weighted standard matrix*
- 4: *find positive and negative ideal solution values*
- 5: *find distance values*
- 6: *find proximity coefficients*
- 7: *make the best decision*

3.3. Developed Mobile Application Based DSS

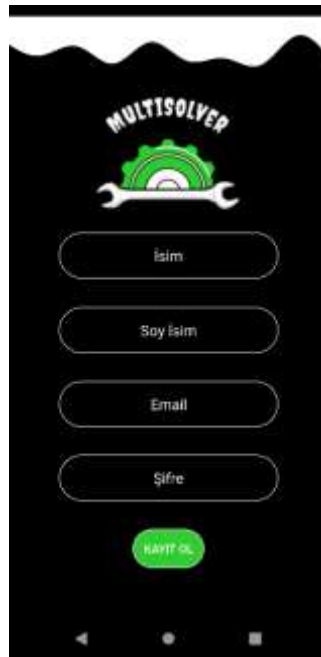
As mentioned above, a mobile application based DSS is proposed as a solution approach. The proposed mobile application is coded by using Android Studio in Java. In addition, the integration of Python and Java, which is necessary to solve the related problems, is provided by Chaquopy.

Since the verification tests of the developed application were conducted successfully, users can deploy this application to their individual devices by first generating a user account (Fig. 1.a). If an already existing account is used, the user can simply login by using e-mail and password (Fig. 1.b). Google Authentication Service is used for login and registration to the application.

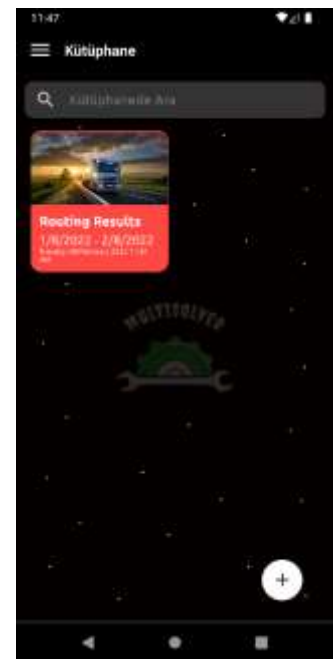
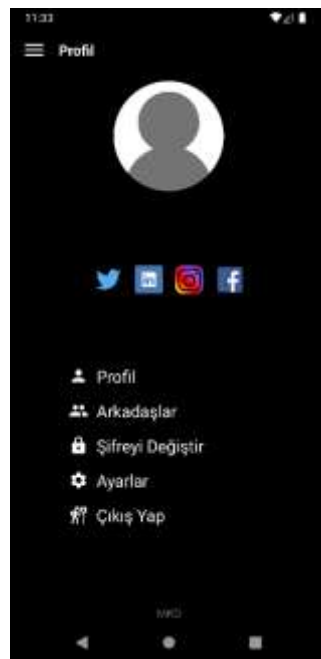
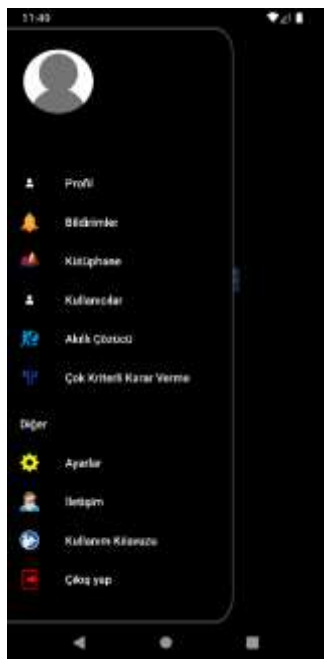
Subsequent to creating account by sign-up module or signing-in via an already existing account, users can access the modules of the application via a scrollable screen using the navigation drawer (Fig. 2.a). Moreover, users can optionally generate a profile, edit their individual user profile (Fig. 2.b) and generate a library (Fig. 2.c) that can record various data.

Routing module is illustrated by Fig. 3. As one can see from this figure, in routing module, users can pick some locations from the related map (Fig. 3.a, Fig. 3.b). Then best solution found by SA is printed on the final screen as illustrated by Fig. 3.c. Finally, application modules and interfaces for multi-criteria decision making problems are picturized by Fig. 4. Clearly, AHP and TOPSIS methods can be chosen to be used by the user via the developed mobile application. It should be mentioned that this module asks for the preferences of the users.

In the routing module, there are two options namely, *manual* and *automatic*. In the *manual option*, all required distance information should be provided manually to the matrix of the size that is specified by the user. After the data entry process, the most convenient route and distance for the user is obtained by clicking on the calculate button. In the *automatic option*, the real locations are marked on the map by the user as much as the number of points determined by the user via Google Maps. Finally, the most convenient route and calculated distance is obtained again by the same algorithm. Moreover, the *automatic option* has *airline* and *highway* options. Only Euclidean distance between the selected points is taken into consideration once the *airline option* is selected. Next, the data gathered from Google Maps along with the Android studio (user data) is transferred to Python via Chaquopy. Finally, obtained results are sent back to Android studio via Chaquopy again.



a **b**
Figure 1. An illustration for a) sign-in module and b) sign-up module



a **b** **c**
Figure 2. a) Navigation Drawer, b) Profile Module, c) Library Module

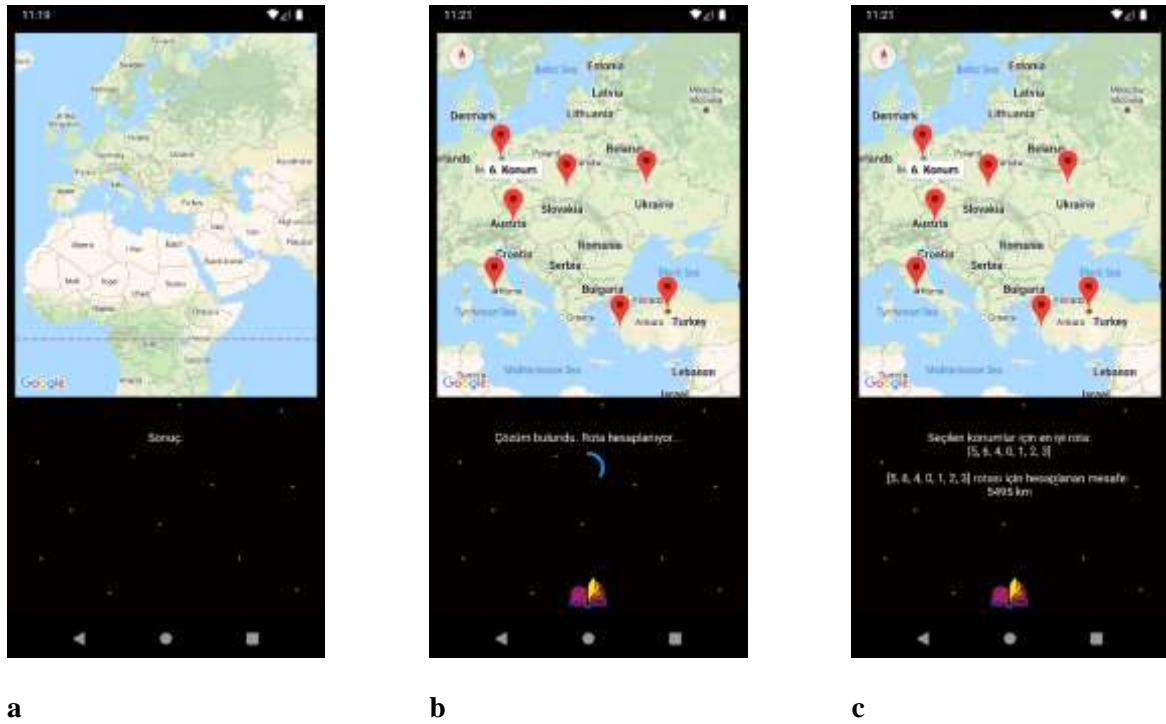
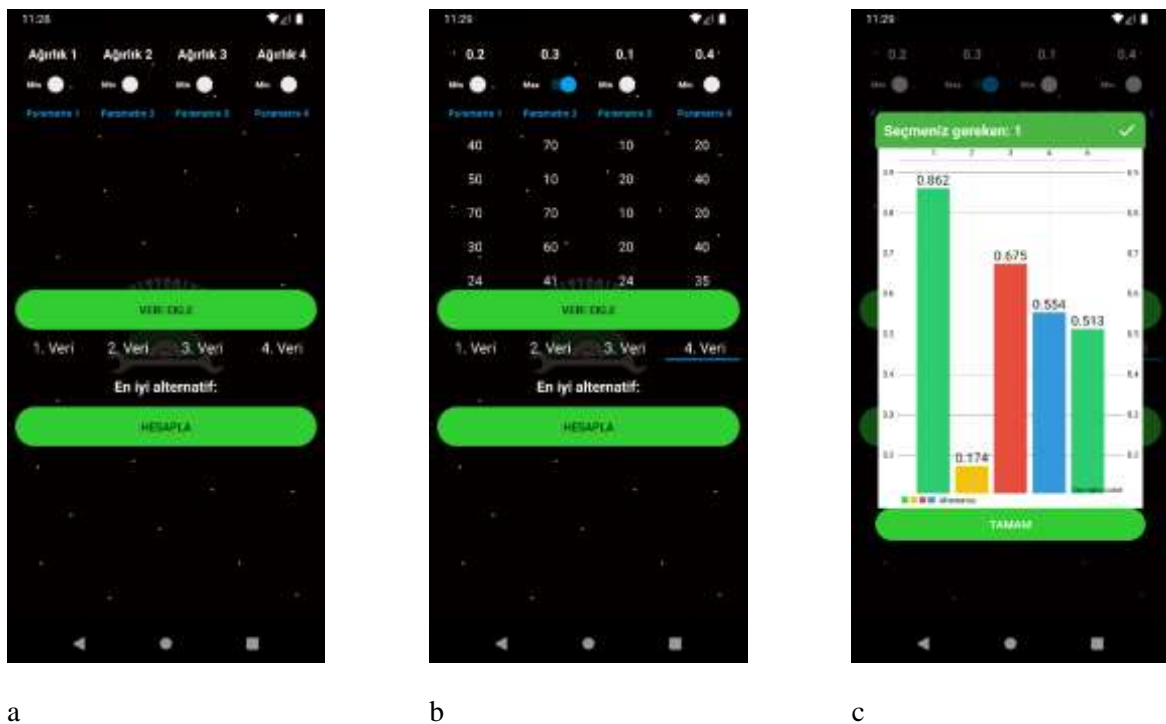


Figure 3. a) Navigation Drawer, b) Profile Module, c) Library Module



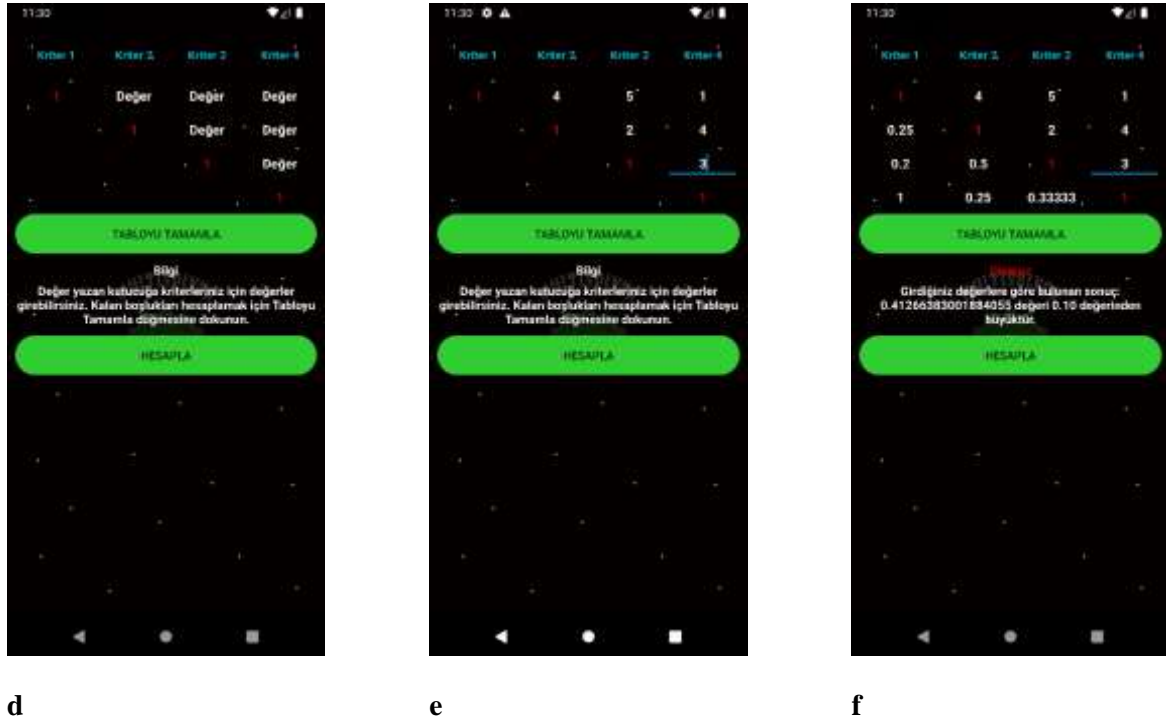


Figure 4. a) TOPSIS Screen, b) TOPSIS Data c) TOPSIS Result d) AHP Screen e) AHP Data f) AHP Result

As shown by Fig. 4, after selecting the number of criteria in the TOPSIS option, the names, weights and goal (max/min) of the criteria should be provided. The data of the alternatives that are planned to be compared should also be provided together with this data. After the required data entries are completed, analytical comparison of the alternatives is carried out by clicking on the calculate button. Finally, the result of these analytical calculations is shown to the user in a tabular form, where the most convenient alternative is specified. Secondly, in the AHP option, after selecting the number of criteria, the upper part of the table, whose diagonal is the unit matrix, is filled according to the importance values. Then the lower part is filled automatically by clicking the complete table button. It is determined whether the criteria can be used for the problem according to the importance values entered by clicking the calculate button. Solutions of all solved problems are recorded in the library module.

4. Experimental Study

The scope of this study is not to present the ever-best solutions that are solved by mobile applications. On the contrary, the aim here is to present an alternative approach to bring various problems together within a mobile application that can be used as a DSS for end-users. In this context, a sample problem data is generated to test the routing module. The related data is provided by Table 1.

All tests are conducted on 3 smartphones using Android Operating System and on a PC. The first smartphone has a 2.3 GHz Samsung Exynos 9 Octa 8895 CPU (2017) and 6 GB RAM. The second one has a 2.8 GHz Qualcomm Snapdragon 845 CPU (2017) and 6 GB RAM and the third one has a 1.6 GHz Samsung Exynos 7 Octa 7870 (2016) and 3 GB RAM. Finally, the PC used in this experiment has I7-6700HQ CPU (2015) and 24 GB of RAM. All obtained results are given by Table 2.

It should be noted that all devices in all runs are able to find the same result. Moreover, in the present experimental study conducted with three different processors, it is observed that smart phone processors have close performance to the processors used by the tested PC. It is clear that this circumstance is due to the rapid development in smartphone processors and in the related technology. Most smartphone processors today perform similarly to those of the used by computers in terms of speed. Thus, it is shown that, mobile devices are also appropriate to solve small-scaled or medium-scaled routing problems without too specific attributes.

Therefore, it might be reported that the use of such devices and such approaches have great potential in problem solving.

Table 1. A sample data to test the routing module.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Distances (km)	Izmir	Istanbul	Moscow	Helsinki	Berlin	Kopenhagen	Warsaw	London	Budapest	Rome	Barcelona	Amsterdam	
1	Izmir	0	327	2077	2425	1899	2211	1613	2573	1205	1306	2151	2314
2	Istanbul	327	0	1755	2152	1747	2032	1396	2508	1073	1381	2240	2218
3	Moscow	2077	1755	0	895	1614	1569	1161	2507	1569	2376	3013	2151
4	Helsinki	2425	2152	895	0	1108	889	918	1826	1461	2203	2608	1505
5	Berlin	1899	1747	1614	1108	0	355	512	930	694	1185	1501	573
6	Kopenhagen	2211	2032	1569	889	355	0	670	954	1018	1534	1761	618
7	Warsaw	1613	1396	1161	918	512	670	0	1442	543	1311	1858	1085
8	London	2573	2508	2507	1826	930	954	1442	0	1453	1434	1140	359
9	Budapest	1205	1073	1569	1461	694	1018	543	1453	0	810	1501	1147
10	Rome	1306	1381	2376	2203	1185	1534	1311	1434	810	0	859	1295
11	Barcelona	2151	2240	3013	2608	1501	1761	1858	1140	1501	859	0	1239
12	Amsterdam	2314	2218	2151	1505	573	618	1085	359	1147	1295	1239	0

Table 2. Obtained results for the sample problem

device	CPU	CPU time (s)	Best Value (km)	Route for Best Value
Smartphone	Exynos 9 Octa 8895	7.33	9480	5-6-4-3-7-9-2-1-10-11-8-12
	Snapdragon 845	3.71	9480	6-4-3-7-9-2-1-10-11-8-12-5
	Exynos 7 Octa 7870	16.05	9480	3-7-9-2-1-10-11-8-12-5-6-4
Computer	I7-6700HQ	2.65	9480	5-6-4-3-7-9-2-1-10-11-8-12

5. Concluding Remarks

As reported by the present paper, mobile devices offer more sophisticated approaches since they can gather data and process the collected data by various algorithms, which can be embedded to devices via applications. Thus, numerous problems can be solved independently to fixed places or offices. In this regard, the present study introduces a prototype of a mobile application-based decision support system (DSS) developed for industrial systems including routing and multi-criteria decision-making problems. The developed application is comprised of several modules including sign-in and sign-up modules as well as problem solving modules. Problem solving modules can gather data from both users and outer sources such as GPS in order to solve both routing problems and multi-criteria decision-making problems. The mentioned application adopts a Simulated Annealing Algorithm to find promising routes for the users, while multi-criteria decision-making module uses both Analytical Hierarchy Process (AHP) and the Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) based on the choice of the users. The proposed application is coded on Java and Python due to their strong integration capabilities with Android.

As shown by the results of this study, the proposed methods have great potential to solve various problems while they also have some shortcomings. It is probable that the developed application might work slow particularly in large-scaled problems due to not having satisfying hardware features. Moreover, incompatibility problems due to device and operating systems versions, problems caused by the integration of libraries and services used by the application might emerge. These constitute some limitations of the proposed method. Nevertheless, as shown the experimental study, computational performances of the mobile devices are found as similar to that of the PC's for small-scaled problems. This circumstance is due to the rapid development in smartphone processors and in the related technology. Thus, it is shown that, mobile devices are also appropriate to solve small-scaled or medium-scaled routing problems without too specific attributes. Therefore, making use of such devices have great potential. To sum up, the contributions of the present study can be summarized as follows:

- The proposed method discards the necessity for fixed locations and offices.
- The developed application takes end-user preferences into account in problem solving.
- Both daily routine problems and industrial problems can be handled by the proposed method.
- The developed application provides access to previous transactions by the record module.
- Modular design of the developed app makes it easy for integration and extension

Extending the present work for other various problems is scheduled as the future work.

Author Contributions

Metehan Bolat: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Testing, Writing - Original Draft.

Oğuz Bedel: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Testing, Writing - Original Draft.

Kutay Çetinkurt: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Testing, Writing - Original Draft.

Fehmi Burcin Özsoydan: Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - Review & Editing, Supervision.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Andronie, M., Lăzăroiu, G., Ștefănescu, R., Ionescu, L., & Cocoșatu, M. (2021). Neuromanagement decision-making and cognitive algorithmic processes in the technological adoption of mobile commerce apps. *Oeconomia Copernicana*, 12(4), 1033-1062. <https://doi.org/10.24136/oc.2021.034>
- Baykasoğlu, A., & Özsoydan, F. B. (2016). An improved approach for determination of index positions on CNC magazines with cutting tool duplications by integrating shortest path algorithm. *International Journal of Production Research*, 742-760. <https://doi.org/10.1080/00207543.2015.1055351>
- Baykasoğlu, A., & Özsoydan, F. B. (2017). Minimizing tool switching and indexing times with tool duplications in automatic machines. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1775-1789. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9194-z>
- Baykasoğlu, A., & Özsoydan, F. B. (2018). Minimisation of non-machining times in operating automatic tool changers of machine tools under dynamic operating conditions. *International Journal of Production Research*, 1548-1564. <https://doi.org/10.1080/00207543.2017.1357861>
- Belanche, D., Flavián, M., & Pérez-Rueda, A. (2020). Mobile apps use and WOM in the food delivery sector: the role of planned behavior, perceived security and customer lifestyle compatibility. *Sustainability*, 12(10), 4275. <https://doi.org/10.3390/su12104275>
- Berkeley. (2021). Berkeley Extension. Retrieved from: <https://bootcamp.berkeley.edu/blog/most-in-demand-programming-languages/>
- Bourouis, A., Feham, M., Hossain, M. A., & Zhang, L. (2014). An intelligent mobile based decision support system for retinal disease diagnosis. *Decision Support Systems*, 341-350. <https://doi.org/10.1016/j.dss.2014.01.005>
- Darko, A., Chan, A. P., Effah, E. A., Owusu, E. K., Pärn, E. A., & Edwards, D. J. (2018). Review of application of analytic hierarchy process (AHP) in construction. *International Journal of Construction Management*, 436-452. <https://doi.org/10.1080/15623599.2018.1452098>
- Dizman, H., & Özen, E. (2017). Küçük İşletmelerde Karar Destek Sistemlerinin Farkındalığı Üzerine Bir Araştırma: Yerel Bir Yaklaşım (Ege Bölgesi). *Finans Ekonomi ve Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 137-152. <https://doi.org/10.29106/fesa.344962>
- Enrique, M. & Pereyra-Rojas, M. (2017). Group Decision-Making in AHP. In *Practical Decision Making*, by Enrique Mu, 81-90. Pittsburgh. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33861-3>
- Filippopoulos, F. M., Huppert, D., Brandt, T., Hermann, M., Franz, M., Fleischer, S., & Grill, E. (2020). Computerized clinical decision system and mobile application with expert support to optimize management of vertigo in primary care: study protocol for a pragmatic cluster-randomized controlled

- trial. *Journal of neurology*, 267, 45-50. <https://doi.org/10.1007/s00415-020-10078-0>
- Gülenç, İ. F., & Bilgin, G. (2010). Yatırım Kararları İçin Bir Model Önerisi: Ahp Yöntemi - A Model Proposal For Investment Decisions: Ahp Method. *Öneri Dergisi*, 97-107. <https://doi.org/10.14783/od.v9i34.1012000233>
- Harper, D., & Stockman, L. M. (2014). obliquity. obliquity. Retrieved from: <https://www.obliquity.com/computer/fortran/history.html>
- Hyun, S., Yang, S. M., Kim, J., Kim, K. S., Shin, J. H., Lee, S. M., ... & Fleisher, D. H. (2021). Development of a mobile computing framework to aid decision-making on organic fertilizer management using a crop growth model. *Computers and Electronics in Agriculture*, 181, 105936. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2020.105936>
- İlhan, İ. (2017). An Application on Mobile Devices with Android. *Applied Artificial Intelligence*, 332-345. <https://doi.org/10.1080/08839514.2017.1339983>
- James, A. T., Vaidya, D., Sodawala, M., & Verma, S. (2021). Selection of bus chassis for large fleet operators in India: An AHP-TOPSIS approach. *Expert Systems with Applications*, 186, 115760. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.115760>
- Kirkpatrick, Scott, C. D. Jr. Gelatt, and M. P. & Jr. Vecchi. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science* 671-680. <https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>
- Küçüköğlü, İ., Dewil, R., & Cattrysse, D. (2019). Hybrid simulated annealing and tabu search method for the electric travelling salesman problem with time windows and mixed charging rates. *Expert Systems with Applications*, 279-303. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2019.05.037>
- Liang, Y., Marchese, M., Shi, X., & Yang, J. (2008). An ant colony optimization method for generalized TSP problem. *Progress in Natural Science*, 1417-1422. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.028>
- Mathirajan, M., Devadas, R., & Ramanathan, R. (2021). Transport analytics in action: A cloud-based decision support system for efficient city bus transportation. *Journal of Information and Optimization Sciences*, 42(2), 371-416. <https://doi.org/10.1080/02522667.2019.1688948>
- Nuanmeesri, S. (2023). Mobile application for the purpose of marketing, product distribution and location-based logistics for elderly farmers. *Applied Computing and Informatics*, 19(1/2), 2-21. <https://doi.org/10.1016/j.aci.2019.11.001>
- Rajak, M., & Shaw, K. (2019). Evaluation and selection of mobile health (mHealth) applications using AHP and fuzzy TOPSIS. *Technology in Society*, 59, 101186. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2019.101186>
- Rupnik, R., Kukar, M., Vračar, P., Košir, D., Pevec, D., & Bosnic, Z. (2018). AgroDSS: A decision support system for agriculture and farming. *Computers and Electronics in Agriculture*, 260-271. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2018.04.001>
- Saaty, T. L. (1990). How to make a decision: The analytic hierarchy process. *European Journal of Operational Research* 9-26. [https://doi.org/10.1016/0377-2217\(90\)90057-I](https://doi.org/10.1016/0377-2217(90)90057-I)
- Sarker, I. H., Hoque, M. M., Uddin, M. K., & Alsanoosy, T. (2021). Mobile data science and intelligent apps: concepts, AI-based modeling and research directions. *Mobile Networks and Applications*, 26, 285-303. <https://doi.org/10.1007/s11036-020-01650-z>
- Shah, A. M., Yan, X., Shah, S. A. A., & Ali, M. (2020). Customers' perceived value and dining choice through mobile apps in Indonesia. *Asia Pacific Journal of Marketing and Logistics*, 1-28. <https://doi.org/10.1108/APJML-03-2019-0167>
- Sutton, R. T., Pincock, D., Baumgart, D. C., Sadowski, D. C., Fedorak, R. N., & Kroeker, K. I. (2020). An overview of clinical decision support systems: benefits, risks, and strategies for success. *NPJ digital medicine*, 3(1), 17. <https://doi.org/10.1038/s41746-020-0221-y>
- Thede, Scott. (2004). An introduction to genetic algorithms. *Journal of Computing Sciences in Colleges*. 20. <https://doi.org/10.5555/1040231.1040247>
- Vitale, A., Festa, D. C., Guido, G., & Rogano, D. (2014). A Decision Support System based on smartphone probes as a tool to promote public transport. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.01.055>
- Xu, X., Yuan, H., Liptrott, M., & Trovati, M. (2018). Two phase heuristic algorithm for the multiple-travelling salesman problem. *Methodologies and Application*, 6567-6581. <https://doi.org/10.1007/s00500-017-2705-5>



Optimization of Mucilage Removal from Cress Seeds (*L. sativum*)

Izzet Turker^{1*}, Hilal Isleroglu²

^{1,2}Tokat Gaziosmanpasa University, Faculty of Engineering and Architecture, Food Engineering Dept., 60150, Tokat, Türkiye

Article History

Received: 20.01.2023

Accepted: 02.03.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – In this study, optimum removal conditions of the cress seeds mucilage by a chemical method were determined. Moreover, proximate analysis (moisture, fat, protein, ash and total carbohydrate) of the cress seeds was carried out. The independent process variables were sodium bicarbonate concentration (0-0.5 M), solvent-to-seeds ratio (25-75 ml/g) and soaking time (3-9 hours). A central composite design having 20 points for given independent variables was used and the optimization of the process conditions was done by desirability function approach. The results showed that proximate analysis results of the cress seeds were in accordance with the previous reports in literature, and fat and protein percentages were found to be higher than 20%. The mucilage removal study results showed that higher concentrations of sodium bicarbonate enhanced the mucilage removal. Also, the solubility of the seed coat polysaccharides of the cress seeds increased at higher soaking times, resulting in better mucilage removal. The optimum chemical mucilage removal conditions were determined as 0.43 M of sodium bicarbonate concentration, 75 ml/g of solvent-to-seeds ratio and 8.96 hours of soaking time. At these conditions, total carbohydrates content (determined using Anthrone method) in the final extract was predicted as 2.47 g/ml. Verification tests were carried out at the optimum conditions and there was no statistical difference between the experimental (2.64±0.43 mg/ml) and the predicted values.

Keywords – Cress seeds, desirability function, mucilage, optimization, sodium bicarbonate

1. Introduction

Cress (*Lepidium sativum* L.) is an annual erect herbaceous plant belonging to the *Brassicaceae* family and growing up to 30-50 cm height (Behrouzian, Razavi, & Phillips, 2014; Sharma & Agarwal, 2011). The leaves of the *L. sativum* are generally consumed freshly and used as a garnish in the human diet. The roots of the plant mainly used for the treatment of some diseases such as syphilis and tenesmus (Paranjape & Mehta, 2006). Even though *L. sativum* leaves and roots have economic value, its cultivation is mainly done for the seeds of the plant (Mohammed Ali, 2013). The cress seeds have an oval shape and brownish-red colour, and the bulk densities of the seeds were reported as 740-760 kg/m³ (Mathews, Singhal, & Kulkarni, 1993; Razavi, Bostan, Niknia, & Razmkhah, 2011). The cress seeds have a bitter taste and strong odour, and can be used as a traditional medicine for the diseases such as diarrhoea, scurvy, leprosy, asthma and splenomegaly. The proximate analysis for the main compounds of the cress seeds was reported as 22-25% protein, 14-27% lipids, 33-54% carbohydrates and 1-4% ash (Mohammed Ali, 2013; Mulla & Ahmed 2019). The carbohydrates of the cress seeds mainly composed of non-starch polysaccharides (>90%). Moreover, the cress seeds have a mucilage portion of 6.5 to 15% (Divekar & Mohan, 2010; Karazhiyan, Razavi, & Phillips, 2011).

In the food industry, the polysaccharides obtained from plant materials can be used as coatings and edible films because of their environmentally friendly, non-toxic and biodegradability properties (Beikzadeh, Khezerlou, Pilevar, & Mortazavian, 2020). Among these polysaccharides, mucilage derived from plants and seeds has been used as active ingredients in the formulation of functional and nutraceutical products because of its health benefits, functional and physicochemical properties. Mucilage is defined as a complex polymeric polysaccharide and mainly composed of carbohydrates with highly branched structures that consist of monomer units of

¹ izzet.turker@gop.edu.tr

² hilal.isleroglu@gop.edu.tr

*Corresponding Author

L-arabinose, D-xylose, D-galactose, L-rhamnose, and galacturonic acid (Tosif et al., 2021). The composition of the cress seed mucilage (77.03% carbohydrate) was reported as follows: 38.9% mannose, 19.4% arabinose, 8% galacturonic acid, 6.8% fructose, 6.7% glucuronic acid, 4.7% galactose, 1.9% rhamnose and 1% glucose (Behrouzian et al., 2014). The molecular weight of the cress seed mucilage was determined as 540 kDa (Karazhiyan et al., 2011). Polyuronide chains of the cress seed mucilage interact with water and cellulose micelles can be dispersed, and hydrated cellulose micelles scattered with hydrated polyuronide chains create a gel network (Sharma & Agarwal, 2011). Because of its functional and physicochemical properties, the cress seed mucilage can be used as a thickener in the food industry. On the other hand, gum and mucilage formations of seeds can be challenging for the extraction process of biomaterials present in the seeds because of interactions with water. The polysaccharides in the seed coat can make it difficult to separate proteins from an aqueous medium (Wanasundara & Shahidi, 1997). Extraction of proteins from plant seeds can be enhanced by removal of mucilage prior to the extraction process. Moreover, mucilage removal prior to the aqueous oil separation from the mustard seeds (Balke & Diosady, 2000) and Omega-3-rich oil from chia seeds (Castejón, Luna, & Señorán, 2017) significantly reduced the water requirement. Hence, removing conditions of mucilage should be determined.

Removal of mucilage from the seeds coat can be carried out by enzymatic and chemical methods. Chemical method which is soaking of seeds in sodium bicarbonate (NaHCO_3) is generally preferred because of its ease of use and lower price than enzymatic treatment. NaHCO_3 increases the solubility of coat polysaccharides and makes it easier to remove the sticky mucilage interactions with the seed coat. Marambe, Shand, & Wanasundara (2008) used NaHCO_3 to remove mucilage from flaxseeds prior to protein extraction. They mixed flaxseeds with 0.5 M NaHCO_3 (1:8 w/v) at 50°C for 1 hour and solubilized mucilage was removed by filtering. In another study of Marambe, Shand, & Wanasundara (2013), similar conditions were used for the mucilage removal from flaxseed coat. Dash, Kumar, Kumari, & Malik (2021) prepared a demucilaged and defatted flaxseed meal to prepare flaxseed protein isolate. Flaxseed mucilage was removed by stirring the flaxseeds with 0.5 M NaHCO_3 (1:8 w/v) at 40°C for 1 hour, and the collected seeds were filtered and washed several times to remove residual mucilage. Tehrani, Batal, Kamalinejad, & Mahbubi (2014) used similar conditions to remove mucilage from flaxseeds. Timilsena, Adhikari, Barrow, & Adhikari (2016) also used NaHCO_3 to remove mucilage from Australian chia seeds prior to obtain protein isolate. They mixed chia seeds with 0.5 M NaHCO_3 (1:10 w/v) at room temperature for 18 hours. Then the dispersion was filtered, washed with water five times to remove residual mucilage. A detailed study was carried out by Wanasundara & Shahidi (1997) to remove mucilage from flaxseeds and they used different concentrations of NaHCO_3 (0.05 and 0.10 M), different soaking times (3, 6, and 12 hours) at a seed to solvent ratio of 1:10 (w/v). Wanasundara & Shahidi (1997) reported that a considerable amount of flaxseed coat mucilage was removed by the usage of NaHCO_3 . As far as we know, even though its high protein and mucilage content, there is no study for the removal of the cress seed mucilage by a chemical method in literature. In this study, the proximate analysis of the cress seeds was carried out and the optimum conditions of the cress seed mucilage removal by a chemical method were determined.

2. Materials and Methods

2.1. Material

Cress seeds were provided from a local market in Tokat province. The seeds were harvested in July 2022. The location of the harvested seeds was in the Black Sea region having the geographical coordinates of 39° 51' north and 35° 27' east, and the elevation above sea level was 623 m. The cress seeds were screened and combed out to remove impurities. The seeds were stored in dark and at room temperature for further analysis.

2.2. Proximate Analysis

Moisture, fat, protein, ash and total carbohydrate percentages of the cress seed samples were determined and given in Table 1. The moisture content of the cress seeds was determined by a drying oven (Memmert UFE 600, Germany) at 103±2°C for 4 hours (AOAC, 2000). The fat content (%) of the cress seeds was determined using the Soxhlet apparatus according to the modified method of AOAC, only n-hexane (Sigma Aldrich, Germany) was used as the extraction solvent instead of petroleum ether (AOAC, 2000). The % protein content of the cress seeds was determined by Kjeldahl protein determination method. The samples were placed to the heater (Behrotest® InKjel M, Germany) and digested at 25% power of the device for the first 1 hour and 100% for the next 3 hours (~400°C). The distillation process (Behrotest® Distillation Unit S1, Germany) was

completed in 6 minutes using 32% NaOH (Sigma Aldrich, Germany). The distillates were titrated with 0.2 N HCl (Sigma Aldrich, Germany), and the conversion factor of 6.25 was used to convert total nitrogen to percentage protein (AOAC 2000). To determine the ash content (%) of the cress seeds, a muffle furnace (Protherm PLF 115M, Turkey) was used. The samples placed in the muffle furnace were burned at 200°C for 1 hour, at 600°C for 3 hours, and at 900°C for 6 hours, and the ash contents of the cress seeds were determined by weighing the incinerated samples (AOAC, 2000; Özcan & Al Juhaimi, 2011). The total carbohydrate amount (%) of the cress seeds was calculated by the difference method. Total amount of moisture, fat, protein and ash percentages of the cress seeds were subtracted from 100 to give total carbohydrate content (Albakry et al., 2022; Eknayake, Jansz, & Nair, 1999; Khoddami, Ghazali, Yassoralipour, Ramakrishnan, & Ganjloo, 2011).

2.3. Mucilage removal process and experimental design

Three independent variables were chosen for the mucilage removal from the cress seeds namely NaHCO₃ concentration (M), solvent-to-seeds ratio (v/w), and soaking time (hours). A central composite design was used for the mucilage removal processes and NaHCO₃ concentration was 0-0.5 M, solvent-to-seeds ratio was 25-75 v/w and soaking time was 3-9 hours in the design. Distilled water was used at the points where NaHCO₃ concentration was zero. The cress seeds were mixed with the solvent at 400 rpm for different soaking times as specified in the design. Afterwards, the samples were taken into 50 ml centrifuge tubes and centrifuged at 9000 rpm for 10 minutes. After the supernatant was removed, 0.1 N HCl (half of the volume used in the mucilage removal process) was added to the samples and the mixture was left for 5 minutes. The samples were passed through a 0.212 mm sieve (to remove the seeds and mucilage) and were washed 5 times with distilled water. The seed samples were dried at 45°C for 6 hours, and mixed with distilled water for 6 hours having initial temperature of 100°C (distilled water:seeds 10:1). Following that, the volume of the filtered extract was completed to the initial volume and the amount of carbohydrates (including mucilage) in the extract was determined by modified Anthrone Total Carbohydrate Determination (Chen & Vaidyanathan, 2013; Loewus, 1952). In the experimental design, the expression of total carbohydrate in the final extract was given in response, and the optimization process was performed for the lowest values. All analysis results are shown in Table 2.

2.4. Anthrone Total Carbohydrate Determination

A modified Anthrone method of Chen & Vaidyanathan (2013) was used to determine the total carbohydrate of the mucilage-containing extracts. 1 ml of 75% H₂SO₄ was added to 0.5 ml of extract and mixed with vortex. Then, 2 ml of Anthrone solution (0.5 g Anthrone was dissolved in 10 ml of ethanol and the total volume was made up to 250 ml with 75% H₂SO₄) was added to the samples and the samples were mixed again using vortex. The absorbance values of the samples kept at 100°C for 15 minutes were measured at 578 nm. To determine the total carbohydrate, D-glucose was used as the standard and D-glucose solutions were prepared at concentrations of 20, 40, 60 and 80 µg/ml. The absorbances of the standard solutions at different concentrations were determined by applying the same analysis steps for the prepared standard solutions.

2.5. Statistical Analysis

For the regression analysis of the response, the model was used for total carbohydrate in the final extract (mg/ml) given with Equation (2.1).

$$\text{Total carbohydrate (mg/ml)} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_{ij} \quad (2.1)$$

$k=1, 2, 3$

Here, β_0 , β_i and β_{ij} indicate the constants, k is the number of independent variables, X_i is the i^{th} independent variable, β_{ij} is the j^{th} coefficient of i^{th} observation, and X_{ij} indicates the j^{th} independent variable of i^{th} observation.

One-sample t test for the validation of the optimized conditions was carried out using the SPSS 21.0 (IBM, USA) package program. ANOVA, response surface graph and optimization study were done using the Design Expert 7.0 (Stat-Ease Inc., USA) package program.

3. Results and Discussion

The proximate analysis results of the cress seeds were given in Table 1. The component found in the highest amount in cress seeds was carbohydrate. Fat and protein contents were over 20%, which make cress seeds an economically valuable product. The proximate analysis results were in accordance with the literature. Gokavi, Malleshi, & Guo (2004) reported the composition of the cress seeds as the following: 4.14% moisture, 27.48% fat, 22.47% protein, 4.65% ash and 41.25% carbohydrates. Zia-Ul-Haq et al. (2012) carried out a compositional study for the *Ipomoea hederacea* Jacq. and *Lepidium sativum* L. seeds. They reported that the moisture, fat, protein, ash and carbohydrate contents of the *Lepidium sativum* L. seeds as 3.92%, 28.03%, 24.18%, 4.25% and 32.87%, respectively. Our results were in accordance with the reported results in literature. However, the difference between the values reported in this study and the proximate analysis results found in literature can be associated with the agronomic practices and climatic/geological conditions.

The results for the mucilage removal from the cress seeds are shown in Table 2. The total carbohydrate values in the final extract were ranged between 2.46 and 5.69 mg/ml. The aim of the study was to minimize the carbohydrate content in the final extract. Hence, it was observed that lower total carbohydrate values in the final extract were obtained when 0.5 M NaHCO₃ was applied. On the other hand, the total carbohydrate values in the final extract increased when the distilled water was used as solvent solely. The effect of the NaHCO₃ as a mucilage removal agent is observed by the obtained data. It is a known fact that polysaccharides have high affinity to water, and the polysaccharides can be dissolved in water by continuous hydration and the changes in the intramolecular binding of the polysaccharides. Polysaccharides' amorphous regions which are not possessing intermolecular H-bonds can be available for hydration. Therefore, the solubility of the polysaccharides having no possibility of the intermolecular association will be increased. During soaking process in NaHCO₃ medium, depolymerization of the polysaccharides can be enhanced because of the alkali nature (Wanasundara & Shahidi, 1997). The presence of the NaHCO₃ in the medium increases the solubility of the polysaccharides than that of water alone by this mechanism. Solvent-to-seeds ratio is another independent variable for our design and it was observed that the increment in the solvent-to-seeds ratio decreased the total carbohydrate values in the final extract, removed more mucilage. Soaking time also affected the mucilage removal process, higher soaking times led to more mucilage removal possibly because of the higher number of depolymerized polysaccharides. To the best of our knowledge, there is no study in the literature about optimization of mucilage removal from cress seed coats to compare our results.

Table 1
Proximate analysis results for the cress seeds

Component	Value (%)
Moisture	7.47 (±0.03)
Fat	21.58 (±0.26)
Protein	26.37 (±1.38)
Ash	5.42 (±0.37)
Total carbohydrate*	39.16 (±0.51)

*Total carbohydrate of the seeds was calculated by difference method.

Table 2
The experimental design and analysis results

Run	NaHCO ₃ (M) (X ₁)	Solvent-to-seeds (v/w) (X ₂)	Soaking time (h) (X ₃)	TC (mg/ml)
1	0	75	9	3.51 (±0.06)
2	0	25	9	4.43 (±0.03)
3	0.5	50	6	2.76 (±0.06)
4	0.5	75	3	3.33 (±0.04)
5	0.25	50	6	3.06 (±0.02)
6	0.25	50	3	3.94 (±0.07)
7	0	75	3	4.53 (±0.03)
8	0.25	50	6	3.31 (±0.07)
9	0.5	25	3	3.85 (±0.03)
10	0.25	50	6	3.14 (±0.01)
11	0.25	50	6	3.24 (±0.03)
12	0	25	3	5.69 (±0.20)
13	0	50	6	4.26 (±0.04)
14	0.25	50	6	3.23 (±0.11)
15	0.25	25	6	3.80 (±0.06)
16	0.25	50	6	3.25 (±0.03)
17	0.25	50	9	2.84 (±0.02)
18	0.25	75	6	2.92 (±0.16)
19	0.5	25	9	3.48 (±0.03)
20	0.5	75	9	2.46 (±0.07)

NaHCO₃: sodium bicarbonate, TC: Total carbohydrate in the final extract

The effects of the process variables on the total carbohydrate values in the final extract of the cress seeds were shown in the analysis of variance (ANOVA) table (Table 3). The model was significant ($p < 0.05$) and the lack of fit value was not significant statistically ($p > 0.05$). It is important to obtain non-significant lack of fit value, because lack of fit is one of the most important criteria required for the generated models to be able to explain the experimental data with high accuracy (Myers & Montgomery, 1995). In this study, the statistically insignificant value of lack of fit ($p > 0.05$) showed the success of the generated model. Results showed that all independent variables had significant effect on the total carbohydrate values in the final extract values. Moreover, the quadratic effects of the all-model parameters independently affected the model significantly. Also, the interaction of NaHCO₃ concentration – soaking time had statistically significant effect on the model ($p < 0.05$) (Table 3). On the other hand, the interactions of the NaHCO₃ concentration – solvent-to-seeds ratio and solvent-to-seeds ratio – soaking time did not significantly affect the given model ($p > 0.05$) (Table 3). Statistical results of the model were also shown in Table 3. The coefficient of determination (R^2) value was > 0.98 which indicated that the generated model was adequate and high proportion of variability was explained by the data. Also, the closeness of the R^2 and adj- R^2 values showed the goodness of the models and it was a proof that only statistically significant terms were included in the generated models (Table 3). The predicted residual error sum of squares (PRESS) and coefficient of variation (C.V., %) values were small enough to demonstrate the suitability of the model for the given data.

Table 3
ANOVA table and statistical parameters

Source	DF	Sum of Squares	F Value	p - Value
Model	9	1.17	78.18	< 0.0001
X ₁	1	4.29	287.45	< 0.0001
X ₂	1	2.03	136.04	< 0.0001
X ₃	1	2.13	142.86	< 0.0001
X ₁ X ₂	1	0.035	2.35	0.1563
X ₁ X ₃	1	0.14	9.08	0.0130
X ₂ X ₃	1	8.6x10 ⁻³	0.57	0.4661
X ₁ ²	1	0.30	19.91	0.0012
X ₂ ²	1	0.085	5.67	0.0385
X ₃ ²	1	0.12	7.74	0.0194
Residual	10	0.015		
Lack of Fit	5	0.022	2.82	0.1398
Pure Error	5	7.8x10 ⁻³		
Total	19			
<i>R</i> ²	<i>adj- R</i> ²	<i>Adequate Precision</i>	<i>PRESS</i>	<i>C.V. (%)</i>
0.9860	0.9734	36.29	1.96	3.44

X₁: NaHCO₃ concentration (M), X₂: Solvent-to-seeds ratio (v/w), X₃: Soaking time (h), DF: Degrees of Freedom, Adj- R²: Adjusted R², PRESS: Predicted residual error sum of squares, C.V. (%): Coefficient of variation

The effect of the different process variables on the total carbohydrate values in the final extract was shown with response surface graph in Figure 1(a). Response surface graphs visually supported our findings, and it was observed that higher NaHCO₃ concentration lowered the total carbohydrate values in the final extract. At a constant rate of solvent-to-seeds ratio of 75 ml/g, it was clearly seen in the graph that the total carbohydrate values in the final extract decreased at higher soaking times. A second-order polynomial model was generated for the mucilage removal from the cress seeds and the total carbohydrate values in the final extract were minimized for obtaining optimum mucilage removal conditions (Equation 3.1). The relation between predicted and experimental data were shown in Figure 1(b) and the closeness of the predicted and experimental values was clearly demonstrated, which is another proof for the suitable model fitting.

$$\text{Total carbohydrate (mg/ml)} = 7.79 - 6.82X_1 - 0.046X_2 - 0.45X_3 + 0.17X_1X_3 + 5.26X_1^2 + 2.80 \times 10^{-4}X_2^2 + 0.02X_3^2 \quad (3.1)$$

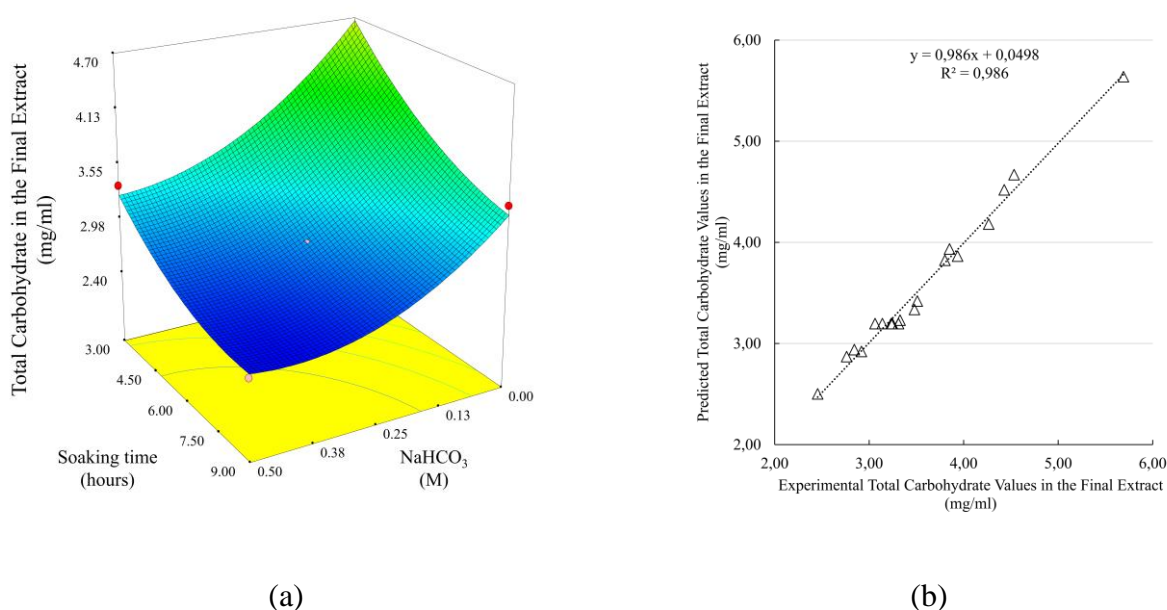


Figure 1. Mucilage removal of cress seed and TC values: (a) response surface graph at 75 ml/g solvent-to-seeds ratio, (b) the relation between predicted and experimental data

Mucilage removal process was subjected to numerical optimization to determine the optimum process conditions. We found out 4 different but quite similar optimization results and one of these results having the highest desirability (0.995) was chosen as the optimum point. The predicted optimum mucilage removal conditions were 0.43 M of NaHCO₃ concentration, 75 ml/g of solvent-to-seeds ratio and 8.96 hours of soaking time. Total carbohydrate value in the final extract at these conditions was 2.64 ± 0.43 mg/ml. The optimum point verified for three times and the single sample t-test showed there was no statistically significant difference between experimental and predicted value (2.47 mg/ml) at the optimum point ($p > 0.05$).

4. Conclusion

In this study, mucilage present in the coat of the cress seeds was removed by a chemical soaking process and the optimum removal conditions ensuring the lowest total carbohydrate values in the final extract were determined. Response surface methodology was used to optimize the mucilage removal conditions. Our results showed that NaHCO₃ presence in the medium enhanced the solubility of the mucilage found in the seed coat and the removal process of the mucilage was more efficient at higher concentrations of NaHCO₃. Solvent-to-seeds ratio and soaking time also affected the mucilage removal process. Because of having considerable amount of biomaterials, the cress seeds can be used as a valuable product in the food industry. To obtain biomaterials such as oils, protein and phenolic substances bound to the mucilage from the cress seeds, mucilage removal step is vital to prevent hindering the extraction of biomaterials. Our data can be used as a pre-treatment for the biomaterial extraction from cress seeds and further researches can be conducted to find out the effect of mucilage removal on the extraction yields of biomaterials.

Acknowledgement

This study was financially supported by Tokat Gaziosmanpasa University Scientific Research Projects Committee (Project No: 2022/22).

Author Contributions

Izzet Turker: Formal analysis, Data curation, Investigation, Writing - Original Draft

Hilal Isleroglu: Methodology, Conceptualization, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Supervision

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Albakry, Z., Karrar, E., Ahmed, I. A. M., Oz, E., Proestos, C., El Sheikha, A. F., ... & Wang, X. (2022). Nutritional composition and volatile compounds of black cumin (*Nigella sativa* L.) seed, fatty acid composition and tocopherols, polyphenols, and antioxidant activity of its essential oil. *Horticulturae*, 8(7), 575. DOI: <https://doi.org/10.3390/horticulturae8070575>
- AOAC. (2000). *Official methods of analysis of AOAC international*. 17th edn. AOAC International, Md., USA.
- Balke, D. T., & Diosady, L. L. (2000). Rapid aqueous extraction of mucilage from whole white mustard seed. *Food Research International*, 33(5), 347-356. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00055-7)
- Behrouzian, F., Razavi, S. M., & Phillips, G. O. (2014). Cress seed (*Lepidium sativum*) mucilage, an overview. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 3(1), 17-28. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2014.01.001>
- Beikzadeh, S., Khezerlou, A., Jafari, S. M., Pilevar, Z., & Mortazavian, A. M. (2020). Seed mucilages as the functional ingredients for biodegradable films and edible coatings in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 280, 102164, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102164>
- Castejón, N., Luna, P., & Señoráns, F. J. (2017). Ultrasonic removal of mucilage for pressurized liquid extraction of omega-3 rich oil from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(12), 2572-2579. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05726>
- Chen, Y., & Vaidyanathan, S. (2013). Simultaneous assay of pigments, carbohydrates, proteins and lipids in microalgae. *Analytica Chimica Acta*, 776, 31-40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.005>
- Dash, K. K., Kumar, A., Kumari, S., & Malik, M. A. (2021). Silver Nanoparticle Incorporated Flaxseed Protein-Alginate Composite Films: Effect on Physicochemical, Mechanical, and Thermal Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(11), 3649-3659. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02137-y>
- Divekar, V. B., & Mohan, K. (2010). Isolation and characterization of mucilage from *Lepidium sativum* Linn. seeds. *International Journal of Pharma Research and Development*, 2(1), 1-5.
- Eknayake, S., Jansz, E. R., & Nair, B. M. (1999). Proximate composition, mineral and amino acid content of mature *Canavalia gladiata* seeds. *Food Chemistry*, 66(1), 115-119. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00041-2)
- Gokavi, S. S., Malleshi, N. G., & Guo, M. (2004). Chemical composition of garden cress (*Lepidium sativum*) seeds and its fractions and use of bran as a functional ingredient. *Plant Foods for Human Nutrition*, 59(3), 105-111. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11130-004-4308-4>
- Karazhiyan, H., Razavi, S. M., & Phillips, G. O. (2011). Extraction optimization of a hydrocolloid extract from cress seed (*Lepidium sativum*) using response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 915-920. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.08.022>
- Khoddami, A., Ghazali, H. M., Yassoralipour, A., Ramakrishnan, Y., & Ganjloo, A. (2011). Physicochemical characteristics of nigella seed (*Nigella sativa* L.) oil as affected by different extraction methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(4), 533-540. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1687-6>
- Loewus, F. A. (1952). Improvement in anthrone method for determination of carbohydrates. *Analytical Chemistry*, 24(1), 219-219. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60061a050>
- Marambe, H. K., Shand, P. J., & Wanasundara, J. P. (2013). In vitro digestibility of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) protein: effect of seed mucilage, oil and thermal processing. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(3), 628-635. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12008>
- Marambe, P. W. M. L. H. K., Shand, P. J., & Wanasundara, J. P. D. (2008). An in-vitro investigation of selected biological activities of hydrolysed flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) proteins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(12), 1155-1164. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1293-z>
- Mathews, S., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (1993). Some physicochemical characteristics of *Lepidium sativum* (haliv) seeds. *Food/Nahrung*, 37(1), 69-71. DOI: <https://doi.org/10.1002/food.19930370113>
- Mohammed Ali, R. F. (2013). Preparation and characterization of protein isolate and biodiesel from garden cress seed. *European Journal of Chemistry*, 4(2), 85-91.
- Mulla, M., & Ahmed, J. (2019). Modulating functional and antioxidant properties of proteins from defatted garden cress (*Lepidium sativum*) seed meal by Alcalase hydrolysis. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13(4), 3257-3266. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00248-8>

- Myers, R.H., Montgomery, D.C. (eds.) (1995). *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 700 p.
- Özcan, M. M., & Al Juhaimi, F. Y. (2011). Nutritive value and chemical composition of prickly pear seeds (*Opuntia ficus indica* L.) growing in Turkey. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62(5), 533-536. DOI: <https://doi.org/10.3109/09637486.2011.552569>
- Paranjape, A. N., & Mehta, A. A. (2006). A study on clinical efficacy of *Lepidium sativum* seeds in treatment of bronchial asthma. *Iranian Journal of Pharmacology & Therapeutics*, 5(1), 55-59.
- Razavi, S. M. A., Bostan, A., Niknia, S., & Razmkhah, S. (2011). Functional properties of hydrocolloid extracted from selected domestic Iranian seeds. *Journal of Food Research*, 21(3), 379-389.
- Sharma, S., & Agarwal, N. (2011). Nourishing and healing prowess of garden cress (*Lepidium sativum* Linn.)- A review. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2(3), 292-297.
- Tehrani, M. H. H., Batal, R., Kamalinejad, M., & Mahbubi, A. (2014). Extraction and purification of flaxseed proteins and studying their antibacterial activities. *Journal of Plant Sciences*, 2(1), 70-76. DOI: <https://doi.org/10.11648/j.jps.20140201.21>
- Timilsena, Y. P., Adhikari, R., Barrow, C. J., & Adhikari, B. (2016). Physicochemical and functional properties of protein isolate produced from Australian chia seeds. *Food Chemistry*, 212, 648-656. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.017>
- Tosif, M. M., Najda, A., Bains, A., Kaushik, R., Dhull, S. B., Chawla, P., & Walasek-Janusz, M. (2021). A comprehensive review on plant-derived mucilage: Characterization, functional properties, applications, and its utilization for nanocarrier fabrication. *Polymers*, 13(7), 1066. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13071066>
- Wanasundara, P. K. J. P. D., & Shahidi, F. (1997). Removal of flaxseed mucilage by chemical and enzymatic treatments. *Food Chemistry*, 59(1), 47-55. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00093-3)
- Zia-Ul-Haq, M., Ahmad, S., Calani, L., Mazzeo, T., Rio, D. D., Pellegrini, N., & Feo, V. D. (2012). Compositional study and antioxidant potential of *Ipomoea hederacea* Jacq. and *Lepidium sativum* L. seeds. *Molecules*, 17(9), 10306-10321. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules170910306>



“A Living River” of Çanakkale Sarıçay Region Examination in the Scope

Merve Temiz Topsakal^{1*}, Alper Sağlık², Zekeriye Gök³

^{1,2}Department of Landscape Architecture, Faculty of Architecture and Design, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

³Department of Landscape Architecture, School of Graduate Studies, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 17.03.2023

Accepted: 04.05.2023

Published: 20.09.2023

Research Article


Abstract – Urban areas are social areas that make it necessary for societies with different cultures to live together. The majority of the world's population lives in urban areas. Especially with the industrial revolution, a large population flow has occurred from rural areas to urban areas. The large and congested population in the cities brings with it a low quality of life. For this reason, people cannot go further than their daily life routines. When we look at the development of civilizations historically, it is seen that the most important source for the sustainability of life is water borders. At the same time, water borders have given identity to the place where it is located as a natural resource such as streams and rivers. The rivers, which are located in the urban area and give an identity to the city, meet the needs of the users along with the protection-use balance, thanks to the recreational uses they offer. Within the scope of the study, a design project that can respond to recreational uses has been developed in Sarıçay and its immediate surroundings, which constitute an important ecological corridor of the city. Visual, natural and cultural environment analyzes were made with SWOT analysis of the area. The aim of the study was to restore the sustainability of Çanakkale Sarıçay and its surroundings to the city and to function it. It is predicted that the study will positively affect the quality of life in the city and the quality of life will increase.

Keywords – Çanakkale, quality of life, recreation, stream, urban identity


1. Introduction

Water is an indispensable need not only for humanity, but also for all living things. Most living things, especially humans, have lived in areas close to water sources. Therefore, most of the first settlements were established in areas close to natural water sources. (Koçan and Ankaralı, 2020). Throughout civilizations, water has been one of the most important factors affecting the shaping of settlements, and social life has been shaped by water. Streams are of great importance in the development of cities today as in the past. Flora, fauna, etc. Urban river areas with preserved natural features can be considered as a dominant natural landscape element that not only strengthens the image of the city with its visual and aesthetic values, recreational activities, transportation alternatives, but also affects the urban development formally (Bolu, 2007).

Streams, which are the most determining factor in the selection of the first cities in the formation of the first cities, play an important role in the cities today as much as they did in the past. They are important natural resources that provide many services such as easy access to clean drinking water, fertile lands for agriculture, natural transportation routes, and renewable energy. It has a great ecological importance due to the rich ecosystem it provides for fauna and flora (Brierley and Fryirs, 2009).

¹  mervetemiz@comu.edu.tr

²  alpersaglik@gmail.com

³  zekeriya.gok98@yahoo.com

*Corresponding author

As civilizations developed, people began to use and manage water more efficiently. They brought it from the natural water source with canals and used the water in their gardens for visual pleasure or agricultural purposes. Looking at the examples in the past, the only water source of the Egyptian Civilization, which was established around the Nile River, is the Nile River. The water they get from the Nile River has been important both for agriculture and for the ornamental ponds they have created. They obtained paper from the papyrus plant growing in the Nile River and transferred their entire lives to these papyrus papers. Today, the importance of streams and rivers has increased more. With the effect of streams and rivers, the form of the city was formed and a unique identity of the city was formed with the construction. Many examples are seen in European countries such as the Rhine, the Seine, and the Ron River (Gültekin, 1991).

The increase in urbanization with the industrial period has also revealed different sources of income such as transportation and trade. In addition to these elements, people have turned to recreational uses in order to meet their social needs. These uses have emerged in various forms throughout history. The possibilities provided by the rivers, which are fertile coastal areas in the cities in the recent past, have also transformed with the development and change of the cities. Over time, uses such as trade, transportation and providing food have become a necessity by serving their recreational purposes (Önen, 2007).

With the rapid population growth and the development of technology, the use of water by people has also diversified. Rivers, streams, etc. in the city periphery. water uses have been the primary target for the balance of protection and use of these areas while planning open recreation areas in the green area system of the city. Streams and rivers have undertaken important tasks such as creating suitable habitats for flora and fauna, regulating surface flows, improving microclimate, creating recreation areas and connecting land areas (Oktay, İşlek and Yaşar, 2016).

Yerli and Kesim (2009), emphasized that rivers provide an important benefit to the city with the recreational opportunities they provide to flora and fauna, as well as being an ecological corridor. At the same time, streams have an aesthetic, reflective and depth-creating effect. Water creates quality physical environments for people by enriching the place where it is located (TDK, 1998). Water in the city is an important planning and design element to ensure the realization of recreational activities. Water areas such as streams and rivers and their shores have many recreational opportunities. It offers many activities such as swimming, hunting, boat trips, walking, resting, observation and viewing terraces, and photo taking areas (Ankaralı, 2019). It is a known fact that a water source located in a closed and surrounded physical space affects people both physically and mentally in a positive way. In addition to these effects of water, spatial features can be enriched with vegetative and structural plans in design and planning studies (Hattapoğlu, 2004).

In this context, Sarıçay and its surroundings, which is an important focal point and ecological corridor of Çanakkale city, have been chosen as the project area in order to protect and develop the existing urban fabric from the past to the present. In addition, the inadequacy of the green space structure in the zoning plan poses an important problem for the city. Sarıçay and its surroundings have an important open green area value. With the proposed landscape design project, the open green space per capita in Çanakkale will increase this value with the solution proposals, and the existing pedestrian traffic will reduce the carbon emissions created by air pollution. After discussing the processes that will reveal the meaning of the design of the river in the city, the design criteria were discussed and the designs made in the country and abroad were examined and adapted to this study.

2. Materials and Methods

The study covers Sarıçay and its surroundings, where the Atatürk bridge is located in the center of Çanakkale (Figure 1), which is located in the Marmara region of Turkey. It has a length of about 501 meters, a perimeter of 1140 meters and an area of 22,770 m². The study area is located at latitude 40° 8'33.13"N, longitude 26°24'27.98"E.



Figure 1. Location of Çanakkale

Sarıçay, the study area, divides Çanakkale into two parts with a long corridor structure in Çanakkale city center. These two divided parts are connected to each other by certain bridges and a continuous axis is formed between the two parts (Figure 2).

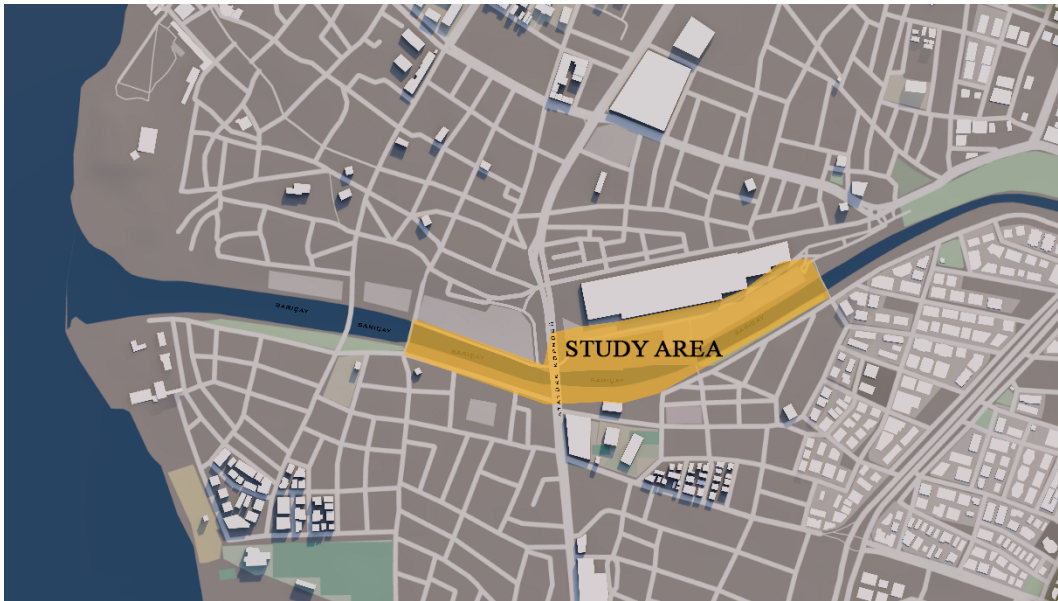


Figure 2. Location of the study area

For this reason, a three-stage method was followed in the study. Firstly, literature review and data collection, secondly, field study and SWOT analysis, and finally, usage suggestions and design phase were realized. In determining these stages, he benefited from the planning approach of McHarg (1969) and the plan decisions of Pekin (2007) for the creation of riverbank greenway plans.

2.1. Literature review and data collection

Considering climate change, a detailed literature study was conducted with the aim of an ecological design approach. In order to cover the design and planning stages, resources such as thesis, article, journal, book, internet related to rivers and the area were examined. As a result of the sources examined and the data obtained,

general information about the effects of rivers on the formation and development of the city, the use of water, the urban streams and the recreational use of water have been obtained.

2.2. Field study and SWOT analysis

In line with the basic literature information obtained at this stage, field studies were carried out in order to create the bases of the design stage. The focal points determined for the landscape design project to be created by photographing during the field studies were determined.

2.3. Usage recommendations and design phase

With the ArcGIS 10.8 application, the Corine data of the current area was examined, mapped at 1/5000 scale and analyzed. The zoning plan of the study area was examined with Autocad programs. The problems identified in the study area as a result of the analyzes were redesigned within the scope of the design idea and their suitability was determined according to these design criteria. He made design suggestions in order to protect and improve the existing cultural value in the study area, to reduce excess carbon emissions in the environment, and to increase the number of green spaces per capita. The project was rendered three-dimensional in SketchUp Pro 2022 program and three-dimensional images were taken from the project with Lumion 12.5 Student V. Necessary final arrangements and presentation formats were made with Photoshop CC program.

3. Results and Discussion

Streams and rivers are important natural resources for cities and citizens. These are the areas where people constantly spend time and do recreational activities. The strengths-weaknesses-opportunities-threats of Sarıçay and its surroundings, which were determined as the study area, were discussed in a comprehensive way. SWOT analysis in which problems and opportunities are identified and the current situation is interpreted; field studies, Sağlık, Erduran and (2012) and Sağlık and Kelkit (2014) studies (Table 1). of the data.

Table 1

SWOT analysis of the study area

SWOT analysis of Sariçay	
Strengths	<ul style="list-style-type: none"> • The mobility of the topography • Having their own microclimate areas • Preservation of natural texture among settlement textures • Being close to the places that can be the focus-emphasis point in the urban texture • High potential for recreational activities • Visual richness and dominance of the landscape • Absence of significant environmental pollution • Ease of access for people to the area • Opportunity to participate in different activities in the field
Weaknesses	<ul style="list-style-type: none"> • Settlements around • Insufficient infrastructure • Increasing construction • Lack of maintenance and poor quality of equipment in the area • Unsafe river environment • Lack of suitable areas and guiding elements for the accessibility of people with disabilities • Environmental wastes originating from humans in the area
Opportunities	<ul style="list-style-type: none"> • Potential to be a central green area within the urban area • Potential to be an important focal point within the urban area • Creating potentials for viewing terraces in the area • To be resolvable in terms of accessibility • Being a valuable area in terms of increasing urban green infrastructure • Availability of suitable areas for different recreational activities • Potential suitable for river activities
Threats	<ul style="list-style-type: none"> • Continuation of construction in the area • The risk of loss of the valley landscape and existing green texture due to property status and constructions • Water pollution in the area • Alluvial soil and seismicity

When observations are made with field work in Sariçay and its surroundings, it is seen that the study area is quite neglected. The existing trees in the study area are given in Table 2. The presence of densely leafy trees was detected in the area (Figure 3).

Table 2

Existing tree and bushes in the study area

Turkish Name	English Name	Botanical Name
Zeytin Ağacı	European Olive Tree	<i>Olea europaea</i>
Tesbih Ağacı	Chinaberry Tree	<i>Melia azedarach</i>
Doğu Çınarı	Old World Sycamore	<i>Platanus orientalis</i>
Kuş İğdesi	Russian Olive	<i>Elaeagnus angustifolia</i>
Diş Budak Yapraklı Akçaağaç	Ash-Leaved Maple	<i>Acer negundo</i>
Ağaç Hatmi	Syrian Ketmia	<i>Hibiscus syriacus</i>
Süs Elması	Japanese Flowering Crabapple	<i>Malus floribunda</i>
Şimşir	Common Box	<i>Buxus sempervirens</i>
Beyaz Çiçekli Yalancı Akasya	Lack Locust	<i>Robinia pseudoacacia</i>
Zakkum	Nerium	<i>Nerium oleander</i>
Badem Ağacı	Almond Tree	<i>Prunus dulcis</i>
Puro Ağacı	Southern Catalpa	<i>Catalpa bignonioides</i>
Salkım Söğüt	Babylon Willow	<i>Salix babylonica</i>



Figure 3. Existing plants around Sarıçay

Before proceeding to the design decisions, the Land Use Capability Class (LCS) of the study area was examined with the ArcGIS 10.8 application. In the classifications within the study area boundary, the residential areas are classified as Class I and II. It appears to be class. The opening of the arable areas of Çanakkale city center to settlement shows that there is no correct planning approach. According to the study area boundary, both sides of Sarıçay have Class I land use. In areas where there is a ferry pier square, VIII. It appears to be class. In the middle and narrow parts of the city center, I. II. and III. Classes are available. The land cover classes of Çanakkale city center and Sarıçay region were examined with the CORINE National Land Cover Project obtained from the Coparnicus site, which is open to the public. Agricultural areas, forest and semi-natural areas were determined by the combination of 200 codes and 300 codes of the study area and its surroundings. The historical development processes of agricultural and forest areas, which have been prepared from 1990 to the present and belong to the latest 2018 land cover, have been determined in Figure 4.

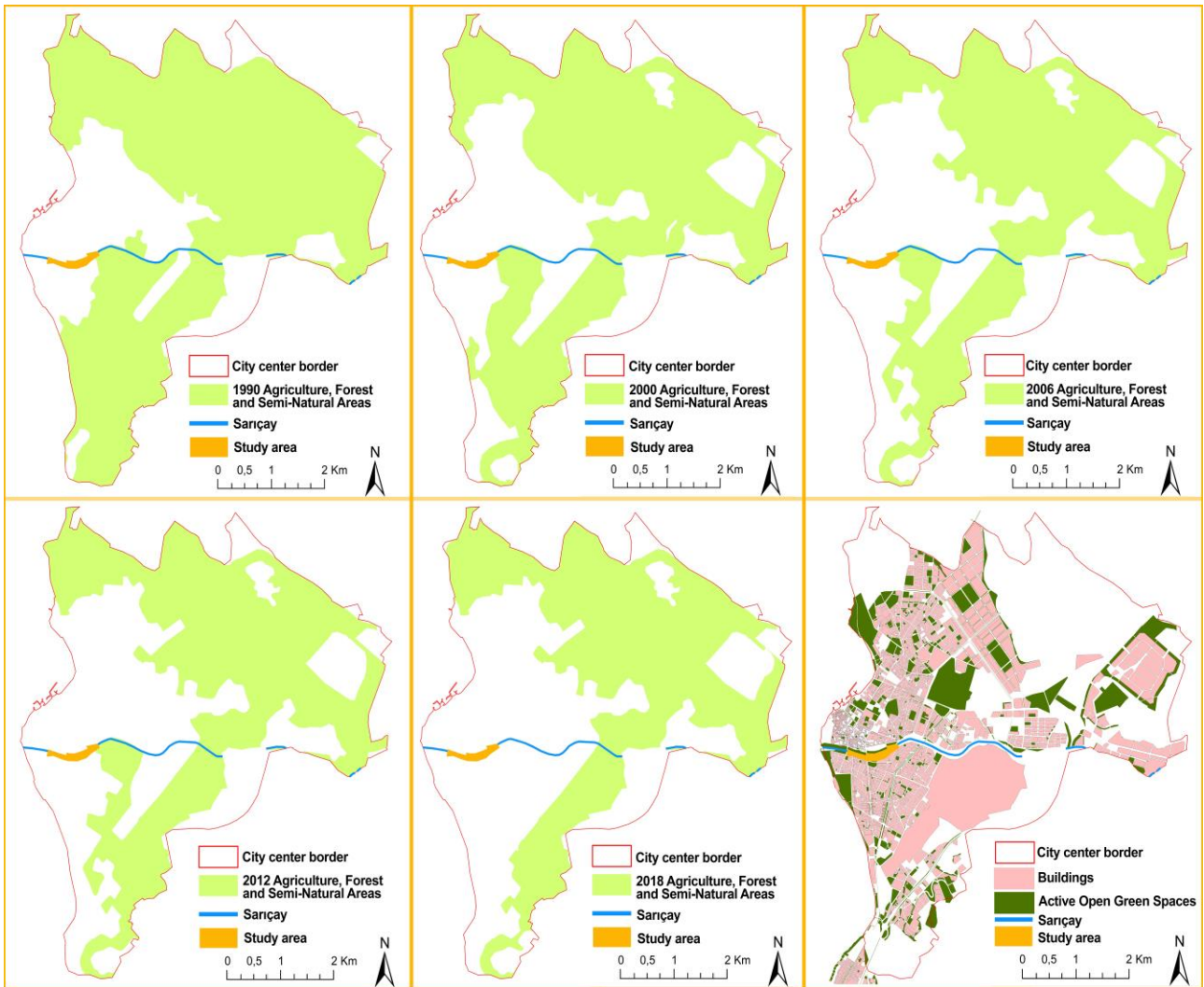


Figure 4. Combination of agriculture, forest and semi-natural areas with CORINE data

Using the Çanakkale zoning plan data, the open green areas of the study area and its surroundings were determined (Figure 5). Today, the rapid increase in population and urbanization causes wrong land use. Changes caused by incorrect land uses have caused serious pressures and various problems on areas with ecological value such as agricultural areas, forest areas, green areas. Sustainable solutions have become important in order to reduce the pressure and problems that occur. Land use suitability analysis, in which various criteria are evaluated, should be considered in order to ensure sustainability (Çelikyay, Cengiz and Görmüş, 2015). Thus, it has been observed that Sarıçay and its surroundings are densely populated and there is not enough green space around the study area.

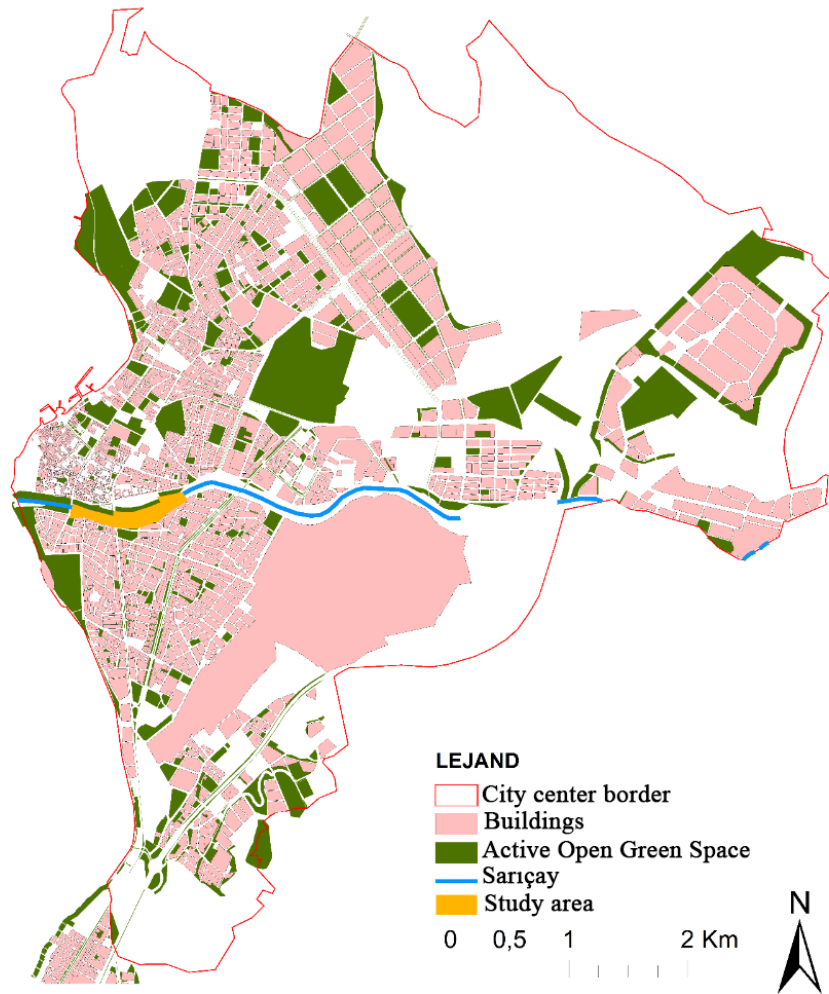


Figure 5. Çanakkale development plan

Currently, Sariçay and its surroundings are defined as natural sites. With the examination of the land uses in the zoning plan, primarily the focus-emphasis points were determined within the area and the walking path route was drawn around the area (Figure 6, 7).

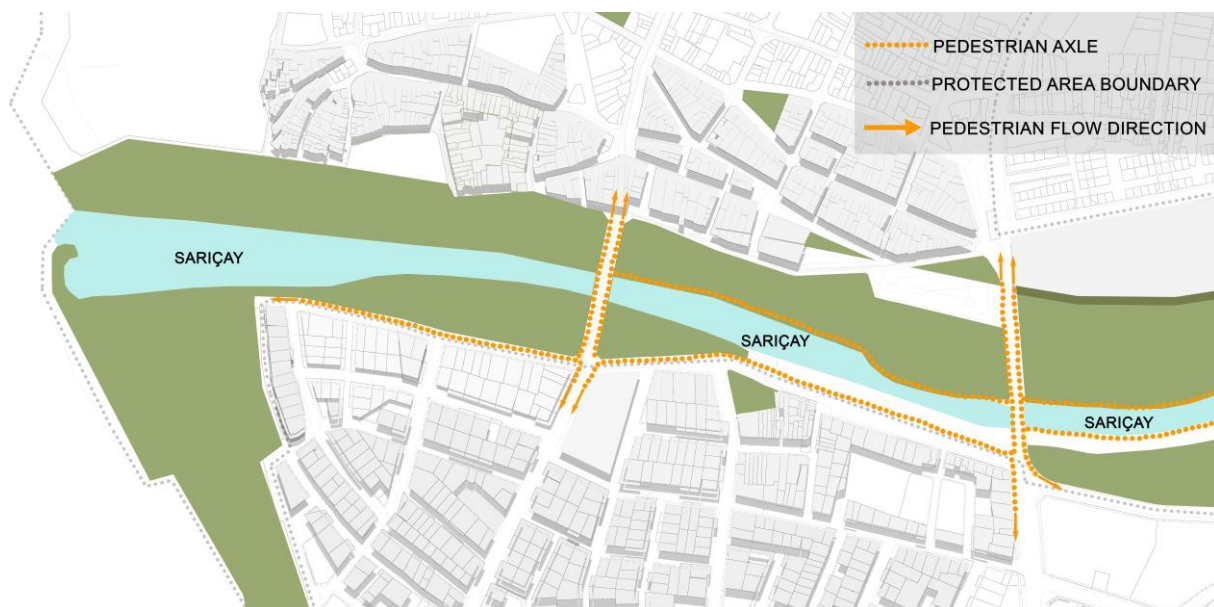


Figure 6. Hiking route

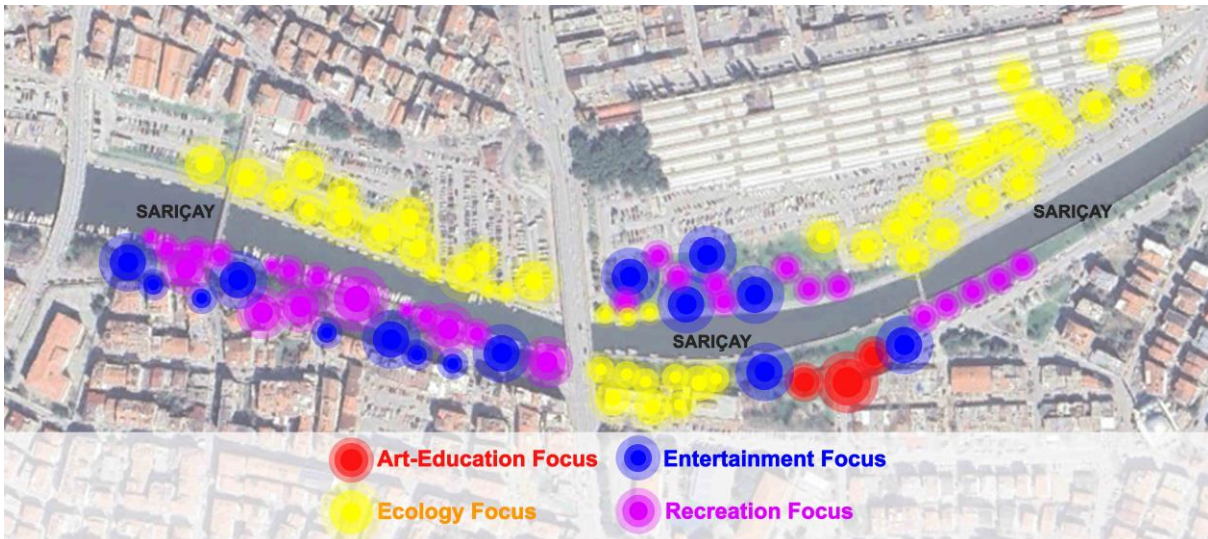


Figure 7. Focal points of the study area

Sariçay and its surroundings first attract attention with visual pollution (garbage, weeds, etc.) and bad smell. A great ecological threat arises when the garbage thrown into the river meets the sea. These wastes can reach all parts of the world and go under the sea and cause serious damage to the creatures living in the sea (Kayan and Küçük, 2020). For this reason, first of all, warning signs should be placed, garbage traps should be placed at several different points in the river and cleaning work should be started again.

In order to use water effectively in Sariçay and its surrounding open green areas, it has been suggested to use dense shrubs and shrubs. It will be planned to plant dense shrubs and trees at the corners of the lawn areas and at some edge points, thus increasing biodiversity, reducing carbon emissions and less irrigation of the grass in the existing area. However, several different solution proposals have been identified (Figure 8).

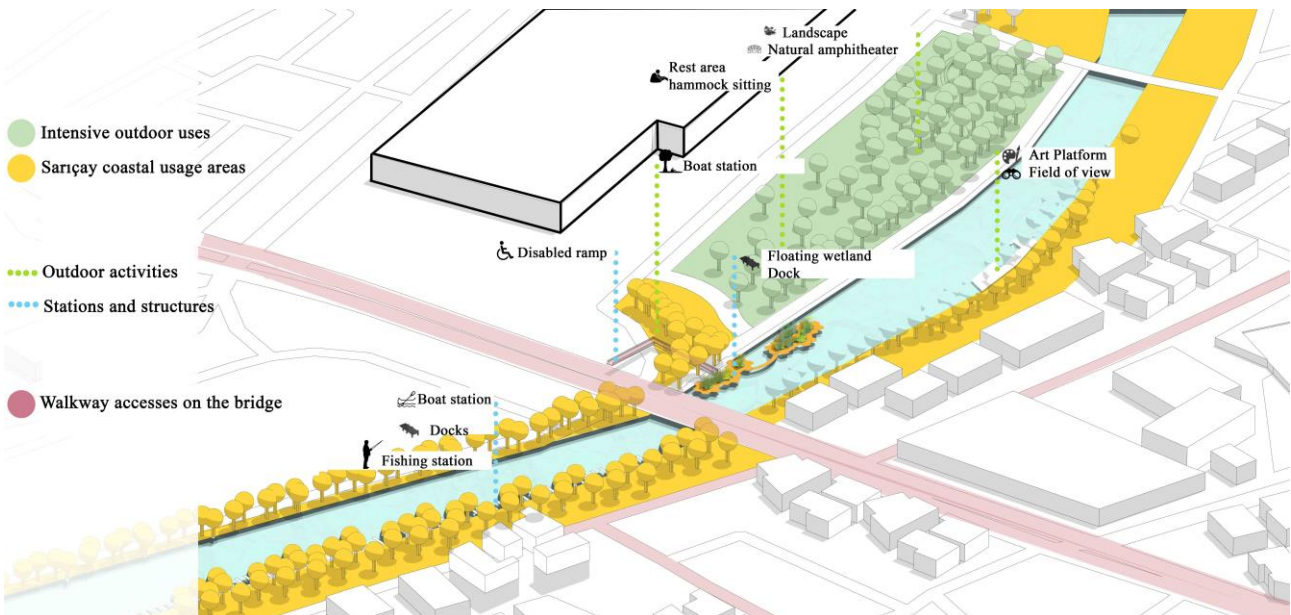


Figure 8. Design suggestions

The fact that the existing water resources (Sariçay) are not used effectively in the planning of the urban landscape has been a significant loss for the citizens. In the design example, a floating garden pier made of wooden material is considered on the water. This structure has a zig-zag structure in the form of a net. They can navigate in humans as if they were walking on water. The aim here is to enable people to have a different experience and increase the biodiversity of the river (Figure 9).



Figure 9. Current situation and design suggestions

In another design idea, a proposal was made to allow people to travel along the river in canoes or rented boats (Figure 10). Thus, people will be able to use the river and do activities on the water.



Figure 10. Canoes and rental boats along the river

Inadequate and discontinuous walking and bicycle path areas cause people to spend less time around the river. In addition, the dense and dysfunctional hard ground around the river causes an increase in carbon emissions caused by vehicle traffic in the vicinity. The lack of places where people can sit and rest in and around the river is also a major problem. Another design proposal, the art platform (Figure 11), created a wide view area and landscape for people. In this way, they will be able to do their activities together with the calm sound of nature and the river, as they have more control over the area.



Figure 11. Art platform

There are no recreation areas where people can spend time around the study area. Since Sariçay and its surroundings are in a busy location, this area has become an absolute frequent destination for people. With the design proposal, people are presented with places where they can relax and spend time with each other in the bazaar, around the river after their work is finished. In the shade garden, they will be able to both relax and enjoy nature and the view. In the amphitheater, which was designed by taking advantage of the slope of the area, it was aimed to enable people to socialize with each other and to relieve their daily fatigue by sitting on the grass (Figure 12).



Figure 12. Shade garden and amphitheater

4. Conclusion

Architectural elements have a great importance in forming the urban identity in general. Architectural elements can be examined in two groups as environmental and single building elements. Environmental elements such as the city's topography, natural structure, vegetation, and microclimate constitute the natural

environment of the city (Güler, Şahnagil and Güler, 2016). Streams, which are natural resources, are also included in environmental elements.

Streams are a natural resource for the city and its users. Streams in the city, use of drinking water, irrigation of urban green areas, contributing to transportation, enabling tourism and recreational activities serve various uses. Alkay (1995) explained that river banks provide services for transportation, industry, commercial, settlement, culture and education, recreation purposes (Canik, 2011; Özkaynak and Başar, 2021).

Streams, which are natural resources in urban spaces, provide ecological continuity with their linear feature and are considered as potential areas in terms of recreation. It is known that the aesthetic value of urban rivers is as important as the protection of natural and cultural assets and the identification of the city (Özdede, 2011).

Kürkçüoğlu (2009) argued that the element of water plays an important role in the spatial perception process in urban open space design, that water has symbolic meanings about human life, and that it has refreshing and acoustic properties. In this context, the use of water elements in urban open spaces directly affects the quality and livability of the space.

In the study conducted for this purpose, the changes in the agricultural, forest and semi-natural areas over the years were observed, especially the land cover changes of the city in the years 1990, 2000, 2006, 2012, 2018. It has been observed that there is not enough green space around the study area with increasing construction in and around Sarıçay. Sustainable and ecological design proposals were developed by comprehensively addressing the strengths-weaknesses-opportunities-threats of Sarıçay and its surroundings. Vegetative design suggestions were made for the effective use of water in Sarıçay and its surrounding open green areas. In order to ensure that the lawn in the existing area is less watered, designs that use field-specific trees and shrubs intensively have been adopted. Thus, it is aimed to increase biodiversity and reduce carbon emissions. In order to increase the biodiversity in the river, the pier made of wooden material was designed with the logic of a floating garden. The natural grass amphitheater and the shade gardens around it, created by using the natural topography of the area, offered semi-natural living spaces to people. Thus, it will contribute to the increase in the quality of life of the people living in the region by providing different recreational activities for people in the working area.

It aims to protect the urban ecosystem and contribute to the urban green infrastructure with the ecological and recreational landscape design project carried out in Sarıçay and its surroundings, located in the city center of Çanakkale. Making decisions in accordance with the natural topography of the rivers in the cities and establishing their connection with the urban green infrastructure is very important for urban planning and design studies. With its location in the city and its proximity to the city center, the rearrangement of the study area for recreational purposes will provide a better quality space and increase the use of the area.

Author Contributions

Merve Temiz Topsakal: Edited the data, analyzed it, wrote the article and got final approval of the submitted version.

Alper Sağlık: Provided the concept of the study, the draft of the article and final approval of the submitted version.

Zekeriye Gök: Collected the data, analyzed it and wrote the article.

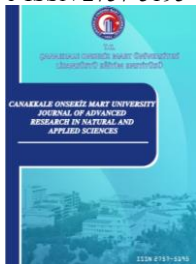
Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Alkay, E. (1995). *Kentsel peyzaj ögesi olarak kıyı mekânı ve Bandırma üzerine bir inceleme* (Master's thesis). Retrieved from: <https://polen.itu.edu.tr/items/60d02291-48a8-4bb6-bbba-295ccc60c734>
- Ankaralı, N. (2019). *Bartın nehri Gölbucağı boğaz kesimi rekreasyonel alan kullanım potansiyelinin peyzaj tasarımı açısından değerlendirilmesi* (Master's thesis). Retrieved from:

- <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Bolu, E. (2007). *Kentsel alanlardaki akarsuların ekolojik açıdan değerlendirilmesi; Meriç Nehri örneği* (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Brierley, G., & Fryirs, K. (2009). *River futures: an integrative scientific approach to river repair*. Island Press, Washington DC
- Canik, G. (2011). *Amasya Yeşilirmak nehri kıyısı peyzaj tasarımının irdelenmesi: Yalıboyu ve Pirinççi promenandı örneği* (Master's thesis). Retrieved from: <https://polen.itu.edu.tr/items/bf3b5ee1-369b-48d1-a040-20c22ee0c8e9>
- Çelikyay, S., Cengiz, S. & Görmüş, S. (2015). Land Use Suitability Analysis of Bartın Province by Geographical Information Systems. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 17(25), 73-81. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/barofd/issue/15842/178827>
- Güler, T., Şahnagil, S., & Güler, H. (2016). Kent kimliğinin oluşturulmasında kültürel unsurların önemi: Balıkesir üzerine bir inceleme. *PARADOKS Economics, Sociology and Policy Journal*, 12(Special Issue), 86-104. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/en/pub/paradoks/issue/40191/478494>
- Gültekin, E. (1991). *Bahçe ve peyzaj sanat tarihi*. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, Adana.
- Hattapoğlu, Z. (2004). *Su olgusunun yerleşmeler evrimindeki yeri ve günümüzde bir kentsel tasarım elemanı olarak yeniden yorumlanması* (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Kayan, A., & Küçük, A. (2020). Environmental hazards of plastic abstract pollution and solution. *Ankara Hacı Bayram Veli University Journal of the Faculty of Economics and Administrative Sciences*, 22(2), 403-427. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ahbvuibfd/issue/56396/659700>
- Koçan, N., & Ankaralı, N. (2020). An evaluation on importance and different use of rivers. *Gümüşhane University Journal of Science and Technology*, 10(4), 937-948. DOI: 10.17714
- Kürkçüoğlu, İ.E. (2009). *Kentsel açık mekânlarda yapay su elemanı tasarım ilkelerinin mekânsal algı ve çevre psikolojisi bağlamında irdelenmesi, Üsküdar belediye meydanı örneği* (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- McHarg, I. (1969). *Design with nature*. New York: The Natural History Press
- Oktay, K., İşlek, İ., & Yaşar, U. (2016). Evaluation of nature tourism potential in Kastamonu. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 9(2), 47-54. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/derleme/issue/35098/389383>
- Önen, M. (2007). *Kentsel kıyı mekânı olarak akarsuların rekreasyonel kullanım potansiyelinin irdelenmesi: Eskişehir Porsuk çayı ve İstanbul Kurbağalidere örneği* (Unpublished Master's Thesis). İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
- Özdede, S. (2011). *Asarsuyu Deresi ve yakın çevresinin kentsel peyzaj kullanımı yönünden irdelenmesi* (Master's thesis). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Özkaynak, A., & Başar, M.E. (2021). Sustainability of urban identity of riverside settlements: the case of Amasya and Kastamonu cities. *Artium*, 9(1), 28-35. DOI: 10.51664
- Pekin, U. (2007). *Kentsel akarsu koridorlarının geliştirilmesi ve Ankara Çayı kavramsal yeşil yol planı* (Doctoral Dissertation). Retrieved from: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Sağlık, A., Erduran, F., & Çelik, A. (2012). Recreational use of streams in the city: an example of Çanakkale Sarıçay. *Research Journal of Biological Sciences -BIBAD*, 5(1), 43-50. Retrieved from: <https://bibad.gen.tr/index.php/bibad/article/view/166>
- Sağlık, A., & Kelkit, A. (2014). Determination of recreational trend and demands of the people of Çanakkale city. *COMU Journal of Agriculture Faculty*, 2(1), 27-36. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/comuagri/issue/25671/270757>
- TDK, (1998). *Türkçe sözlük*. Türk Dil Kurumu, TDK yayımları, Ankara.
- Yerli, Ö., & Kesim, G.A. (2009). Kentsel koridorların estetik ve işlevsel yönden irdelenmesi: Düzce örneği. *Ankara University Journal of Environmental Sciences*, 1(1),0-0. https://doi.org/10.1501/Csaum_0000000005



Bridging Molecular Docking to Molecular Dynamics to Enlighten Recognition Processes of Tailored Malononitrile Bearing D-A/D-A-D Types' AIEgens with HSA/BSA

Harun Nalçakan¹, Gülbin Kurtay^{2,*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ankara University, 06100, Ankara, Türkiye

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Hacettepe University, 06800, Ankara, Türkiye

Article History

Received: 09.10.2022

Accepted: 30.04.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – Fluorescence imaging-assisted photodynamic therapy (PDT) allows accurate tumor visualization and potentially prevents long-term side effects of cancer. Therefore, the development of photosensitizers emitting light, particularly in the near-infrared region (NIR), is essential for enhancing the efficacy of cancer therapy. On this premise, the formation of a stabilized complex between an organic dye and a target macromolecule improves fluorescence efficiency. In this scope, we performed a detailed molecular docking study of Donor (D)-Acceptor (A) or D-A-D type luminogens, all possessing malononitrile subunit with two blood proteins; namely bovine serum albumin (BSA) and human serum albumin (HSA), which appeared as robust carriers of several pharmaceuticals against preliminary cancer diseases. Our results revealed that the binding scores of the D_n-A_n or D_n-A_n-D_n:BSA complexes ranged from -8.50 to -11.70 kcal/mol while D_n-A_n or D_n-A_n-D_n:HSA complexes showed scores varying from -8.40 to -10.50 kcal/mol. Subsequently, molecular dynamics simulations were also performed for the best-docked ligands: macromolecule complexes; namely D₁-A₁:HSA, D₁-A₂:BSA and D₁-A₁-D₁:BSA to enlighten various structural parameters. Based on the predicted root-mean-square deviation (RMSD) values (on average), D₁-A₁:HSA complex was determined as 0.28 nm, D₁-A₂:BSA complex was determined as 0.25 nm. the D₁-A₁-D₁:BSA complex was found to be 0.32 nm, while the In addition, the root-mean-square fluctuations (RMSF) analyses (on average) revealed that D₁-A₁-D₁:BSA (0.152 nm) was slightly more flexible than D₁-A₁:HSA (0.16 nm).

Keywords – BSA, HSA, luminogens, molecular docking, molecular dynamics, malononitrile.

1. Introduction

Cancer is a disease characterized by uncontrolled cell division, and metastasis is the process through which cancer cells spread to other parts of the body. Metastatic cancer is widely recognized as one of the most significant risks to the general population's health, and this hazard has only gotten more severe throughout human history (Cox, 2021; Miller et al., 2019). Cancer treatments and diagnosis alternatives developed and used in contemporary medicine include surgery, chemotherapy, radiation, immunotherapy, and hormone therapy. The efficacy of these therapies varies according to the degree and kind of cancer. However, when these cancer therapies are used, significant side effects such as harm to healthy tissues or organs may occur (Debela et al., 2021).

Fluorescence imaging (FLI) assisted photodynamic therapy (PDT) has received significant interest in this context owing to its advantages over the aforementioned standard treatment approaches (Hishikawa et al., 2019; Rubtsova et al., 2021). These advantages include that it does not result in long-lasting side effects and allows for precise monitoring of drugs, tumor visualization, spatial and temporal particularity, and minimum invasive treatment. The mechanism of action of photodynamic therapy (PDT) is primarily based on photoexcitation of specially designed photoactive materials, also known as photosensitizers (PSs) (Escudero et al., 2021). These

¹ hnalçakan@ankara.edu.tr

² kurtay@science.ankara.edu.tr

*Corresponding Author

PSs are triggered by light at a specific wavelength and can undergo type-I or type-II photodynamic reaction pathways. These reaction pathways generate extremely cytotoxic reactive oxygen species (ROS) or singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), respectively (Chakraborty et al., 2022; Chandra et al., 2022; Dewaele et al., 2010). Malignantly proliferating cells are destroyed by apoptosis (programmed cell death) or necrosis (non-programmed cell death) as a direct consequence of the production of these cytotoxic species (Mfouo-Tynga & Abrahamse, 2015). PSs can be activated photochemically and passes into an excited state when exposed to various light sources, including the visible and near-infrared (NIR) spectrum, which is the region of interest. Therefore, it is of utmost relevance at this step to create photosensitizers that emit at wavelengths in the near-infrared region (NIR), where it is more probable to have superior penetration effectiveness, particularly in deep tissues, and to kill tumor cells (Deng et al., 2017; Lin et al., 2021).

Traditional imaging methods, with an emission range of around 400-700 nm, have a shallow depth of tissue penetration. In addition, the imaging quality of deep tissues is rather poor in the first near-infrared (NIR-I; 700-900 nm) area. For this reason, recent research has concentrated on developing photosensitizers that emit light in the second near-infrared (NIR-II; 1000-1700 nm) region where biological imaging can achieve a higher penetration depth and spatial-temporal resolution, allowing an improved monitoring quality (He et al., 2018; Hong et al., 2017). When developing an effective photosensitizer for photodynamic therapy, it is important to keep in mind that the structure of the compound must be carefully crafted to have a high photoluminescence quantum yield (PLQY). This concept is necessary to achieve an adequate amount of emission in the desired region of the electromagnetic spectrum. On the other hand, designing photosensitizers may present obstacles, such as the aggregation-induced quenching (ACQ) effect generated by strong intermolecular π - π interactions, which affects the PLQY of PS and, therefore, the tissue penetration effectiveness (Li et al., 2020).

In recent years, aggregation-induced luminogens (AIEgens) that utilize twisted structures to provide strong photoluminescence by reducing intermolecular π - π interactions have garnered great interest in an effort to prevent this phenomenon. For this reason, numerous luminogens with AIE features and several types of fluorophores producing NIR-II emissions, such as quantum dots (QDs), carbon nanotubes, and organic fluorophores, have garnered considerable interest (J. Wang et al., 2021; S. Xu et al., 2020). Due to their designability of physical and optical properties, minimum biotoxicity, in vivo biocompatibility, and biodegradability, organic fluorophores are the best option with the most clinical translation potential (Sun et al., 2022). Consequently, it is advantageous to decrease the band gap value of photosensitizers by increasing the length of π -conjugation in the construction of D-A-D luminogens since a decrease in the HOMO and LUMO gaps results in red-shifted emission, and thus a decrease in the band gap value of photosensitizers. However, this technique for developing organic NIR-II fluorophores is ineffective compared to visible light emitters. Constructing electron donors (D) that enhance the HOMO level and electron acceptors (A) that decrease the LUMO level may thus be explored as an alternate approach. Therefore, most NIR-II AIEgens are created by strengthening donor and acceptor units (Fan et al., 2021; W. Xu et al., 2021). A new NIR-II emitter displaying AIE properties was successfully synthesized in which a triphenylamine unit was employed as an electron donor (D), and a tetraphenylethene unit was used as a molecular rotor, both of which were installed atop a benzobisthiadiazole (BBT) unit functioning as an electron acceptor (A). This particular compound is also often utilized as a building block for NIR dyes (P. Xu et al., 2020).

In this study, we first investigated the ADMET (absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity) and, accordingly, drug-likeness properties of designated malononitrile derivatives which could potentially be used as photosensitizers, and in the subsequent step, we carried out a comprehensive molecular docking analysis to explore the potential binding sites of D-A or D-A-D type luminogens (Figure 1), with two distinct blood proteins; namely bovine serum albumin (BSA), and human serum albumin (HSA), both of which were found to be effective carriers of several pharmaceuticals against preliminary cancer disease. In this scope, our mechanistic process involves the derivatization of a well-known NIR AIEgen (D. Wang et al., 2019) by altering its donor and acceptor fragments in order to enhance selectivity and binding ability with BSA {Protein Database (PDB) ID: 4F5S} and HSA (PDB ID: 4L9Q). Leveraging these findings, dye molecules with the lowest docking scores were chosen to perform molecular dynamics (MD) simulations ($\text{D}_1\text{-A}_1\text{-D}_1\text{:BSA}$ and $\text{D}_1\text{-A}_1\text{:HSA}$ complexes, respectively) to calculate root-mean-square deviation (RMSD) and root-mean-square fluctuations (RMSF) values.

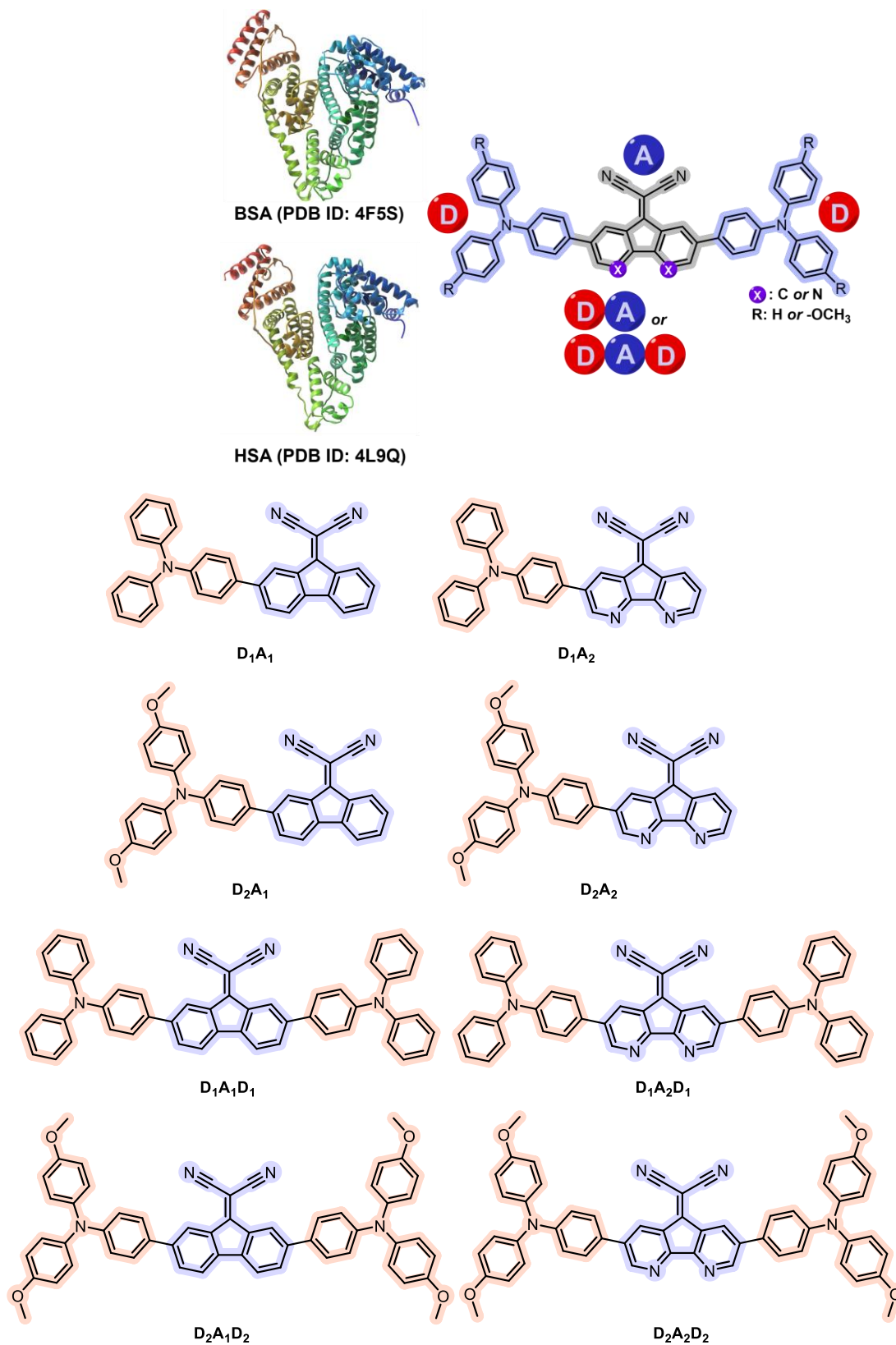


Figure 1. Scope of the investigated D_n-A_n or D_n-A_n-D_n type' AIEgens and serum albumins (HSA and BSA)

2. Materials and Methods

2.1. Density Functional Theory (DFT) Calculations and *In Silico* (ADMET/Drug-likeness) Analyses

2.1.1. Quantum Chemical Calculations

Initial geometries of the target dye molecules to be used for the molecular docking and accordingly, molecular dynamics studies were acquired according to Density Functional Theory (DFT) using Gaussian 09 software (Frisch et al., 2010). To this purpose, D_n - A_n or D_n - A_n - D_n backbones were constructed by GaussView (v.5.0.8) (Dennington et al., 2009). Subsequently, the ground-state geometries were predicted *in vacuo* and then the required solvent effects were taken into account implicitly by using the IEFPCM of water ($\epsilon_0 = 80.4$) with B3LYP level of theory and 6-31G(d,p) as the basis set. Following these steps, the local minima were verified, and required vibrational frequency calculations were executed to identify the convergence to a real minimum. Consequently, the absence of imaginary values demonstrated that the geometry optimization processes were completed successfully.

2.1.2. SwissADME Analysis

Numerous ADME analyses have been carried out with the assistance of the online web tool known as SwissADME, which plays a significant role in the determination of several drug-likeness properties of potent drug molecules. These analyses include pharmacokinetic properties, drug-likeness nature, medicinal chemistry friendliness, and bioavailability radar (Daina et al., 2017).

In this study, we computed both Lipinski's rule of five (RO5) parameters such as molecular weight (MW), hydrogen bond acceptor (HBA), hydrogen bond donor (HBD), and consensus logP ($\text{ClogP}_{o/w}$), and other descriptive parameters including the number of rotatable bonds (nROTBs), topological polar surface area (TPSA), gastrointestinal absorption (GI abs.), blood-brain barrier (BBB), and solubility (S) of eight potent drug molecules.

The blood-brain barrier, also known as the BBB, is an intricate system of blood arteries and tissue comprised of closely packed cells. Its primary function is to prevent potentially hazardous chemicals from entering the brain (Daneman & Prat, 2015). The BBB was impermeable to all; however, selective for a few tiny particle. This phenomenon might be an issue for therapeutics with a considerable molecular weight that cannot penetrate the blood-brain barrier; as a result, it limits the blood-brain permeability of the molecule and the treatment of a wide variety of brain disorders. In addition, gastrointestinal absorption also depends upon the size of a molecule, and molecules with high molecular weight cannot be absorbed via the gastrointestinal system. For this reason, the molecular weight of a potent pharmaceutical needs to be well below the acceptable range. The molecular weight of a potential therapeutic molecule is predicted to be about 500 g/mol on average (Benet et al., 2016).

Consequently, the number of hydrogen bond acceptors (HBA) and hydrogen bond donors (HBD) is an essential chemical feature for assessing the oral bioavailability of small potential medicines. It is thought that hydrogen bond acceptors and donors are responsible for regulating the process of passive diffusion across cell membranes, which is an essential step in the process of medication absorption and distribution. The optimal HBA and HBD levels are lower than 10 and 5, respectively. In addition, the consensus logP_{o/w} parameter is a coefficient of partition between n-octanol and water, and this descriptor is used to determine the lipophilicity of a pharmacological molecule. Recalling Lipinski's rule of five, the logP_{o/w} value of a potential pharmaceutical must be less than 5 to be sufficiently lipophilic to penetrate the cell membrane. Consensus logP_{o/w} is the average of the five models (iLOGP, XLOGP3, WLOGP, MLOGP, and SILICOS-IT) used to assess the lipophilicity of a pharmaceutical compound (Moriguchi et al., 1994).

In addition, the number of rotatable bonds (nROTBs) is an important measure that indicates the flexibility of a drug molecule, which plays a critical role in the attachment of its macromolecules. It is anticipated that potent medications having a maximum of 9 rotatable bonds (nROTBs) will be sufficiently flexible to attach to their target macromolecule (Daina et al., 2017). In addition, polar surface area (PSA) has been a widely employed molecular descriptor in investigating drug transport properties such as intestinal absorption and BBB penetration. It is the sum of the contributions to the surface area of molecules formed by polar atoms such as oxygen, nitrogen, and their respective hydrogens. Ertl et al. created a quick additive fragment way of computing PSA

for rapid virtual bioavailability screening of a very wide collection of compounds to circumvent complicated PSA computation (Ertl et al., 2000). Since its first publication, the topological polar surface area (TPSA) has gained favor as a virtual screening method in medicinal chemistry. The ideal predicted value of TPSA was determined to be less than 130 \AA^2 . The bioavailability radar map is an additional useful tool for depicting estimated physicochemical data of candidate drug molecules within the context of oral drug-like property space. Several molecular descriptors, including lipophilicity (XLOGP3), size (molecular weight, MW), polarity (TPSA), solubility (logS), saturation, and flexibility (nROTB), whose properties and optimal values have been described above, are used to plot a bioavailability radar consisting of the six parameters as mentioned earlier and the pink hexagonal area representing the acceptable region of these parameters.

2.1.3. Molinspiration Tool

In addition to evaluating the ligands' bioactivity metrics, the drug-likeness of the target molecules was also assessed using Molinspiration, another web-based application that calculates many molecular attributes and the bioactivity score of prospective medications. In this section, we have also intended to estimate the number of Lipinski's rule parameters and other descriptive elements to confirm the SwissADME results of our studied ligands using the Molinspiration tool [Molinspiration Cheminformatics free web services, <https://www.molinspiration.com>, Slovensky Grob, Slovakia].

2.1.4. OSIRIS Property Explorer

Prediction of activity spectra for substances (PASS) analysis was performed by using OSIRIS Property Explorer (v.4.5.1), which is an online tool that evaluates several pharmacological behaviors and toxicity of candidate drug molecules such as mutagenicity, tumorigenicity, irritation, and reproductive effect [Organic Chemistry Portal. 2012, <http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/>].

2.2. Molecular Docking Studies

DFT-optimized dye molecules were used as inputs for ligand molecules and corresponding docking simulations were carried out using AutoDock Vina (Trott & Olson, 2009) implemented in the SAMSON platform (2022, R2, OneAngstrom). The X-ray crystal structures of bovine serum albumin (PDB ID: 4F5S) and human serum albumin (PDB ID: 4L9Q) were obtained from the Protein Data Bank at www.rcsb.org. After removing water molecules from both macromolecules and extracting the ligand (Teniposide) from HSA, charges and hydrogens were added to the structures of HSA and BSA to be docked. Chain B was deleted from the structures of both HSA and BSA, and Chain A was chosen for the molecular docking procedure. Consecutively, the conformations of ligands with the lowest docked binding energy with BSA (PDB ID: 4F5S) and HSA (PDB ID: 4L9Q) were then selected, and corresponding analysis and visualization of the dye–albumin complexes were performed using both SAMSON and Discovery Studio Visualizer 2021 (client version; Accelrys Software Inc., San Diego, CA, USA).

2.3. Molecular Dynamics Simulations

Molecular dynamics (MD) studies were carried out to investigate the binding stability between the studied ligands, demonstrating the highest docking performances, including $D_1-A_1-D_1$ and D_1-A_1 with BSA and HSA, respectively. The conformations with the highest binding affinity of $D_1-A_1-D_1$ and D_1-A_1 structures were obtained from the molecular docking studies, and all the simulations, including the analysis of the trajectories, were carried out with GRONINGEN MACHINE for CHEMICAL SIMULATIONS (GROMACS) 2021.2 software package by utilizing CHARMM36 force field and TIP3P as the water model. Electrostatic interactions were calculated by Particle Mesh Ewald (PME) method with a Fourier spacing of 0.16 nm and a short-range cut-off of 1.2 nm used for electrostatic treatment. After the addition of Na ions in order to neutralize the system of the complexes, the energy minimization was carried out with the 5000 steps of the steepest descent minimization method until the maximum force was less than 10.0 kJ/mol/nm. Consequently, the system equilibration was performed in two phases consisting of a constant number of particles, volume, and temperature (NVT) and a constant number of particles, pressure, and temperature (NPT). The temperature was increased within 100 ps in the NVT ensemble and kept constant at 299.8 K with the Berendsen Thermostat, followed by the NPT ensemble at 1 bar for 100 ps. 20 ns MD simulation was carried out for both $D_1-A_1-D_1$:BSA and D_1-A_1 :HSA complexes. 2D

plots depicting the root-mean-square deviation (RMSD) and root-mean-square fluctuations (RMSF) which describe the inherent dynamical stabilities of the complexes, were generated.

3. Results and Discussion

3.1. Prediction of ADMET and Drug-likeness Characteristics

3.1.1. SwissADME Analysis

SwissADME findings that were utilized to assess various pharmacokinetic parameters (Table 1) of the potential therapeutic compounds have revealed that our ligands' molecular weight (MW) varied from 471.55 kcal/mol to 836.93 kcal/mol. Amongst the whole ligands, the D₁-A₁ (471.55 g/mol) and D₁-A₂ (473.53 g/mol) were detected within the intended range. The potent drugs' MW data showed low gastrointestinal absorption (GI abs.) and no blood-brain barrier (BBB) permeability. In the ideal range, we also identified HBA values ranging from 2 to 8 and HBD values of 0 for all studied therapeutic molecules. Except for the models D₂-A₁-D₂ and D₂-A₂-D₂, whose values were 12, nROTBS had ideal values ranging between 4 and 8. The TPSA values, which ranged from 50.82 to 116.76 Å², were likewise found to be within the permissible range. In addition, the CLogP_{o/w} method utilized to assess the lipophilicity and ranged from 5.22 to 10.27. D₁-A₂ and D₂-A₂ exhibited virtually excellent lipophilic properties with respective values of 5.23 and 5.22. D_n-A_n series were discovered to be weakly soluble in water, while the D_n-A_n-D_n series were found insoluble. Consequently, the SwissADME analysis demonstrated that D₁-A₂, which has no Lipinski violation, is the best potential luminogen among investigated molecules.

Table 1
ADME prediction of the studied ligands (software: SwissADME)

Lig- ands	MW ^a	HBA ^b	HBD ^c	nROT B ^d	TPS A ^e	GI abs. ^f	BB B ^g	CL og P _{o/w} ^h	Solubility ⁱ	Vi- olation
D ₁ -A ₁	471.5 5	2	0	4	50.8 2	Low	No	6.69	PS	1
D ₁ -A ₂	473.5 3	4	0	4	76.6 0	Low	No	5.23	PS	0
D ₂ -A ₁	531.6 0	4	0	6	69.2 8	Low	No	6.66	PS	2
D ₂ -A ₂	533.5 8	6	0	6	95.0 6	Low	No	5.22	PS	1
D ₁ -A ₁ - D ₁	714.8 5	2	0	8	54.0 6	Low	No	10.2 7	Ins	2
D ₁ -A ₂ - D ₁	716.8 3	4	0	8	79.8 4	Low	No	8.83	Ins	2
D ₂ -A ₁ - D ₂	834.9 6	6	0	12	90.9 8	Low	No	10.2 4	Ins	2
D ₂ -A ₂ - D ₂	836.9 3	8	0	12	116. 76	Low	No	8.84	Ins	2

Rules: ^aMW≤500 g/mol, ^bHBA≤10, ^cHBD≤5, ^dnROTBS≤9, 20≤^eTPSA≤130Å²

Abbreviations: ^fGI abs: Gastrointestinal absorption, ^gBBB: Blood brain barrier, CLogP_{o/w}: Consensus logP_{o/w} ⁱS: Solubility: PS: Partially soluble, Ins: Insoluble

The bioavailability radar, whose pink hexagonal region symbolizes the optimal drug-likeness of a notorious drug molecule. As shown in Figure 2, it may also be used to describe the pharmacological similarity of D₁-A₂. The radar plot representations of the remaining studied ligands were made available in supplemental electronic material (ESI†). According to the bioavailability radar of D₁-A₂, the lipophilicity and solubility have slightly beyond the target zone. On the other hand, size, polarity, and flexibility were determined to be within the pink hexagonal area. In contrast to these values, it was noticed that the saturation property of D₁-A₂ was a considerable distance away from the ideal zone. The researched potent therapeutic molecule was not judged to be orally bioavailable since it deviated from the permitted limit regarding lipophilicity, solubility, and saturation.

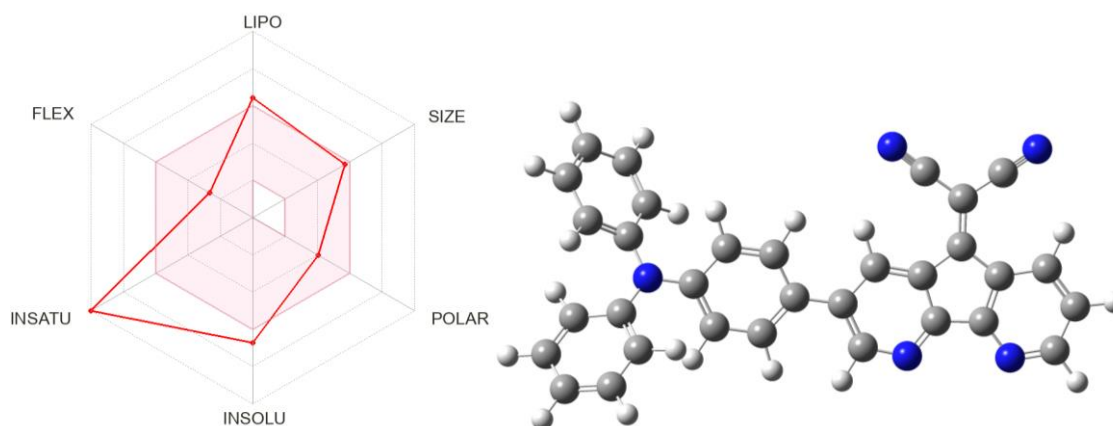


Figure 2. (left) Representative bioavailability radar and geometry (right) Optimized structure of D₁-A₂.

3.1.2. Molinspiration Tool

Using the Molinspiration tool, the parameters of Lipinski's rule and other descriptive properties were also calculated. Several drug-likeness parameters, such as TPSA, nOHNH (HBD), and nROTB, yielded the same results as the SwissADME report, and miLogP, an additional method for evaluating the lipophilicity characteristics of a ligand, demonstrated that the investigated potent drugs exceeded the optimal range, indicating that these ligands were highly lipophilic. The number of hydrogen bond acceptor (nON) data of the ligands ranged from 3 to 10 and were detected in the acceptable limit, except for D₂-A₂-D₂, which possesses 10 nONs. In this scope, D₁-A₁ and D₁-A₂ showed relatively ideal drug-likeness characteristics, both of which possessed 1 Lipinski Violation.

Table 2

Drug-likeness data of the studied ligands (software: Molinspiration)

Ligands	miLogP ^a	TPSA ^b	nAtoms ^c	nON ^d (HBA)	nOHNH ^e (HBD)	Violation	nROTB ^f	Volume
D ₁ -A ₁	8.61	50.82	37	3	0	1	4	432.76
D ₁ -A ₂	7.21	76.61	37	5	0	1	4	424.44
D ₂ -A ₁	8.67	69.29	41	5	0	2	6	483.85
D ₂ -A ₂	7.32	95.07	41	7	0	2	6	475.53
D ₁ -A ₁ -D ₁	9.96	54.06	56	4	0	2	8	659.77
D ₁ -A ₂ -D ₁	9.73	79.84	56	6	0	2	8	651.45
D ₂ -A ₁ -D ₂	9.99	91.00	64	8	0	2	12	761.95
D ₂ -A ₂ -D ₂	9.77	116.8	64	10	0	2	12	753.64

Abbreviations: ^amiLogP: Partition coefficient between n-octanol and water ($\log P_{o/w}$), ^bTPSA: Topological polar surface area, ^cnAtoms: Number of atoms, ^dnON: Number of hydrogen bond acceptors (HBA), ^enOHNH: Number of hydrogen bond donors (HBD), ^fnROTB: Number of rotatable bonds

G protein-coupled receptor ligands, also known as GPCRs, are members of a large family of signaling proteins responsible for mediating cells' responses to a wide variety of hormones, metabolites, cytokines, and neurotransmitters. About 800 genes are contained within this receptor family, and they are responsible for regulating a wide array of signaling pathways related to behavior, blood pressure control, cognition, immune response, mood, and taste. Due to their high susceptibility to inhibition by pharmacological agents, GPCRs are ideal targets for the research and development of new drugs (Basith et al., 2018). Table 2 summarizes the results for the bioactivity descriptors GPCR Ligands (GPCRL), Ion Channel Modulator (ICM), Nuclear Receptor Ligand (NRL), Protease Inhibitor (PI), and Enzyme Inhibitor (EI) that are evaluated as part of the Molinspiration service. In terms of bioactivity scores, it should be noted that values greater than 0.0 display significant bioactivity, while values ranging from -0.50 to 0.0 show moderate activity, and bioactivity score value less than -0.50 are classified as inactive. As a result, according to the data, D_n-A_n type dyes have shown relatively ideal bioactivity, especially when compared with the D_n-A_n-D_n. Considering the GPCRL grades displayed in Table 3 for each of the photosensitizers we researched, the D_n-A_n series of luminogens possess relatively higher scores ranging from -0.08 to -0.02, and as a result, these ligands have moderate bioactivity. D_n-A_n-D_n series of luminogens, on the other hand, were found to be below the lowermost limit of the bioactivity, which ranged from -3.18 to -1.59. In addition, ion channels are the fundamental mechanism behind the vast majority of

physiological processes. These processes include rapid cell misconfigurations, the contraction of cardiac and skeletal muscles, neuronal activity, the transport of nutrients and ions across epithelial membranes, hormone production, the immune response, and the proliferation of tumor cells. Furthermore, ion channels are the basis of the vast majority of physiological processes, including rapid cell misconfigurations, cardiac and muscular contraction, neuronal activity, epithelial transport of nutrients and ions, hormone production, immunological response, and tumor cell proliferation. It is no surprise that ion channels are also considered a popular therapeutic target for drug developers. ICM scores of our investigated luminogens demonstrate that the D_n-A_n series also had relatively higher scores, ranging from -0.54 to -0.16, compared to the D_n-A_n type of luminogens, which diverged from -3.65 to -2.76.

Table 3

Bioactivity scores of the studied ligands (software: Molinspiration)

Ligands	GPCRL	ICM	KI	NRL	PI	EI
D ₁ -A ₁	-0.03	-0.28	-0.03	-0.14	-0.02	-0.06
D ₁ -A ₂	-0.02	-0.16	0.17	-0.20	0.04	0.01
D ₂ -A ₁	-0.08	-0.54	-0.15	-0.25	-0.06	-0.20
D ₂ -A ₂	-0.07	-0.44	0.02	-0.30	-0.01	-0.14
D ₁ -A ₁ -D ₁	-1.59	-2.83	-2.23	-2.42	-1.10	-2.05
D ₁ -A ₂ -D ₁	-1.60	-2.76	-2.12	-2.45	-1.07	-2.02
D ₂ -A ₁ -D ₂	-3.17	-3.65	-3.55	-3.59	-2.63	-3.46
D ₂ -A ₂ -D ₂	-3.18	-3.63	-3.51	-3.60	-2.61	-3.44

Abbreviations: GPCRL: G protein-coupled receptor ligands, ICM: Ion Channel Modulator,

KI: Kinase Inhibitor, NRL: Nuclear Receptor Ligand, PI: Protease Inhibitor, EI: Enzyme Inhibitor

Moreover, kinases have been extensively studied as therapeutic targets, and deregulation of kinase function has been shown to play a role in immunological, inflammatory, degenerative, metabolic, cardiovascular, and viral illnesses, in addition to cancer. Thus, kinases are appealing targets due to their demonstrated druggability and clinical safety profile of authorized kinase inhibitors. When we consider our findings for KI, we may observe that scores of our ligands varied from -3.55 to 0.02, showing that the D_n-A_n series were more prominent than $D_n-A_n-D_n$ luminogens once more. It should be noted that these series were also found to have higher bioactivity score in comparison with $D_n-A_n-D_n$ type photosensitizers in terms of NRL, PI, and EI calculations, and the value of each parameter was considered to demonstrate moderate bioactivity characteristics. More specifically, nuclear receptor ligands, also known as NRLs, are ligand-inducible transcription factors that directly influence gene transcription after translocating to the nucleus. They have an important role in essential physiological processes, such as cell proliferation, development, immunity, metabolism, and reproduction, which significantly impact the process of developing new drugs, according to the data in **Table 3**. NRL scores of our ligands diverged from -3.60 to -0.14. In the cases of Protease Inhibitor (PI) parameter and Enzyme Inhibitor (EI) factor, the results varied from -2.63 to 0.04 and -3.46 to 0.01, respectively. As mentioned above, bioactivity scores of the D_n-A_n series gave higher results than the rest of our investigated luminogens, indicating that these series have moderate bioactivity.

3.1.3. OSIRIS Property Explorer

In addition to Lipinski's rule of five (RO5) evaluation, the drug-likeness and drug score of our examined ligands were also calculated by OSIRIS Property Explorer, as were several toxicity risk factors, including mutagenicity, tumorigenicity, skin irritation, and reproductive impact parameters. The provided data in Table 4 shows that the cLogP and water solubility characteristics are inversely proportional. It is well known that our molecules are strongly lipophilic, which results in a solubility in water that is significantly lower than average. cLogP values varied from 5.58 to 11.79, while negative results were observed for the solubility of our ligands, which ranged from -17.67 to -9.20. TPSA has also provided the same results with Molinspiration and SwissADME reports. In light of the OSIRIS Property Explorer calculations, the drug-score data demonstrated notable differences among the ligands under investigation. Importantly, the drug-score values for D₁-A₂ (0.13) and D₂-A₂ (0.12) were significantly higher compared to those of the other ligands in the series. While these drug-scores might not be considered exceptional, it is crucial to interpret them in relation to the entire series of ligands, as well as in the context of their specific application in photodynamic therapy. Consequently, D₁-A₂ and D₂-A₂ exhibit relatively better druggability potential within this series of newly designed dye molecules.

Table 4

Drug-likeness properties of the studied ligands (software: OSIRIS)

Ligands	cLogp	Solubility	MW	TPSA	Drug-likeness	Drug-score
D ₁ -A ₁	7.54	-11.40	471	50.82	-10.58	0.02
D ₁ -A ₂	5.72	-9.20	473	76.60	-10.50	0.13
D ₂ -A ₁	7.40	-11.45	531	69.28	-8.95	0.02
D ₂ -A ₂	5.58	-9.24	533	95.00	-8.95	0.12
D ₁ -A ₁ -D ₁	11.79	-17.67	714	54.06	-10.39	0.01
D ₁ -A ₂ -D ₁	9.97	-15.47	716	79.84	-10.63	0.07
D ₂ -A ₁ -D ₂	11.51	-17.74	834	90.94	-8.82	0.01
D ₂ -A ₂ -D ₂	9.69	-15.54	836	116.70	-9.08	0.06

In terms of toxicity, D₁-A₁ and D₂-A₁ displayed considerably high mutagenic, tumorigenic, and compelling reproductive features, but the other investigated ligands did not demonstrate any of these types of toxicity (Table 5). In addition, OSIRIS has determined that D₁-A₁-D₁ and D₂-A₁-D₂ exhibited severe skin irritation characteristics, which is another disadvantage for a therapeutic molecule in the development stage. Consequently, D₁-A₂, D₂-A₂, D₁-A₂-D₁, and D₁-A₂-D₁ did not produce any of the types mentioned above of toxicity properties; hence, these studied ligands could be allowed to be evaluated as potentially effective therapeutic drugs for PDT.

Table 5

Toxicity results of the investigated luminogens (software: OSIRIS)

Ligands	Mutagenic	Tumorigenic	Irritant	Reproductive Effective
D ₁ -A ₁	●	●	●	●
D ₁ -A ₂	●	●	●	●
D ₂ -A ₁	●	●	●	●
D ₂ -A ₂	●	●	●	●
D ₁ -A ₁ -D ₁	●	●	●	●
D ₁ -A ₂ -D ₁	●	●	●	●
D ₂ -A ₁ -D ₂	●	●	●	●
D ₂ -A ₂ -D ₂	●	●	●	●

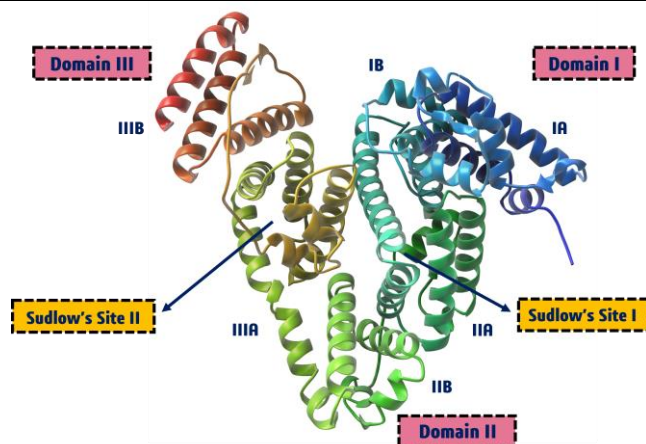
● : no detectable toxicity ● : potent toxicity

3.2. Molecular Docking Studies

In this study, we carried out an extensive molecular docking strategy to become familiar with the binding affinities of donor-acceptor-donor (D-A-D) and donor-acceptor (D-A) types of AIE luminogens with blood proteins. More specifically, we focused on bovine serum albumin (BSA) and human serum albumin (HSA), both of which have shown promise as reliable carriers of a wide range of pharmaceuticals against cancer and infectious disorders in the early stages. For the aim of this study, a molecular docking simulation was carried out between eight prospective drug molecules and the above-described blood proteins. Docking scores and domain interactions of the ligand and albumin complexes have been listed in Table 6.

Table 6

Docking scores and binding domains of the investigated ligands with BSA and HSA

Structure and Active Sites of BSA and HSA**Docking Scores and Binding Domains of Ligand and Protein Complexes**

Ligands	Binding scores		Binding domains	
	BSA	HSA	BSA	HSA
D ₁ -A ₁	-9.10	10.50	IB	IB
D ₁ -A ₂	11.40	-9.90	IA & IB	IB
D ₂ -A ₁	-8.90	10.00	IB & IIIA	IB
D ₂ -A ₂	-8.50	-9.40	IB	IB & IIIA
D ₁ -A ₁ -D ₁	11.70	10.10	IA & IB & IIIA	IB
D ₁ -A ₂ -D ₁	10.90	-9.70	IB & IIIA	IB
D ₂ -A ₁ -D ₂	-8.80	-8.80	IB & IIIA & IIIB	IB
D ₂ -A ₂ -D ₂	-8.50	-8.40	IB & IIIA & IIIB	IB & IIIA

As can be seen from the inner figure of Table 6, BSA and HSA proteins, which have an amino acid sequence identity of 75.52%, consist of three main domains, including Domain I, Domain II, and Domain III, and each of these domains contains two sub-domains such as IA, IB, IIA, IIB, IIIA, and IIIB (Akdogan et al., 2012). The primary regions of ligand binding sites in BSA and HSA are located in hydrophobic voids in subdomains IIA and IIIA, also known as Sudlow's site I and Sudlow's site II, respectively, according to crystal structural investigations. These ligand-binding sites can be found in both BSA and HSA. When the data from the binding domains of the proteins and complexes we studied are considered, it is possible to conclude that most of our luminogens bind to more than one sub-domain. More specifically, in the complexes formed between the ligands and BSA, D₁-A₁ possesses the highest docking score, and D₂-A₂ bonded to the IB sub-domain while D₂-A₁ and D₁-A₂-D₁ interacted with IB & IIIA sub-domains. D₂-A₁-D₂ and D₂-A₂-D₂ interacted with similar regions of BSA and bonded to IB, IIIA, and IIIB sub-domains. Additionally, D₁-A₂ and D₁-A₁-D₁ bonded to IA and IB; IA, IB, and IIIA sub-domains, respectively. In the case of the ligand and HSA interactions, the majority of our prospective molecules, including D₁-A₁, D₁-A₂, D₂-A₁, D₁-A₁-D₁, D₁-A₂-D₁, D₂-A₁-D₂ bonded to IB sub-domain. Moreover, the remaining ligands; such as D₁-A₁ and D₂-A₂-D₂, interacted with the IB and IIIA sub-domains of HSA (Figure 3 and Figure S3-S4).

Binding scores of the D_n-A_n series with BSA varied from -8.50 to -11.40 kcal/mol, whereas the D_n-A_n-D_n series ranged between -8.50 to -11.70 kcal/mol. It is essential to point out that D₁-A₁-D₁ possessed the most efficient interaction with BSA, as measured by its binding score, which was determined to be -11.70 kcal/mol. It has provided a result that is far greater than the rest of our potent photosensitizers. When the structure of D₁-A₁ was examined, it should be emphasized that the triphenylamine ring served as a donor (D₁) unit along with 2-

(9H-fluoren-9-ylidene) malononitrile played the role of acceptor (A_1) fragment. It is also possible to claim that the decreasing order of the binding efficiency of our previously studied luminogens that have binding contact with BSA is as follows: $D_1-A_1-D_1$ (-11.70 kcal/mol) > D_1-A_2 (-11.40 kcal/mol) > $D_1-A_2-D_1$ (-10.90 kcal/mol) > D_1-A_1 (-9.10 kcal/mol) > D_2-A_1 (-8.90 kcal/mol) > $D_2-A_1-D_2$ (-8.80 kcal/mol) > D_2-A_2 (-8.50 kcal/mol) = $D_2-A_2-D_2$ (-8.50 kcal/mol). On the other hand, when ligands and HSA interactions were considered, the docking scores of the D_n-A_n series possessed a scale of -9.40 to -10.50 kcal/mol, while those of $D_n-A_n-D_n$ series ranged from -8.40 to -10.10 kcal/mol. D_1-A_1 has delivered the best binding efficiency with HSA, which has a docking score of -10.50 kcal/mol. At the same time, the binding efficiency of our studied luminogens that have binding interaction with BSA could be ranked in decreasing order as follows: D_1-A_1 (-10.50 kcal/mol) > $D_1-A_1-D_1$ (-10.10 kcal/mol) > D_2-A_1 (-10.00 kcal/mol) > D_1-A_2 (-9.90 kcal/mol) > $D_1-A_2-D_1$ (-9.70 kcal/mol) > D_2-A_2 (-9.40 kcal/mol) > $D_2-A_1-D_2$ (-8.80 kcal/mol) > $D_2-A_2-D_2$ (-8.40 kcal/mol). In addition, we have also investigated the interactions that take place between the ligands and the amino acid residues present in BSA and HSA. The data on residue interactions for D_1-A_1 were listed in Table 7, and the data on the remainder of our analyzed ligand and residue interactions could be found in the electronic supplementary material (ESI†). For $D_1-A_1-D_1$ and residue interactions of BSA, hydrogen bonding interactions with GLN33, hydrogen bonding, hydrophobic and electrostatic interactions with LYS204, and hydrophobic interactions including TYR84, HIS105 and LYS465 have been observed. For D_1-A_1 and residue interactions of HSA, on the other hand, D_1-A_1 was surrounded by ARG185, ALA125, ILE141, LEU114, LEU181, and LYS136, and only hydrophobic interactions were observed between the ligand and the residues.

Table 7

Interactions of $D_1-A_1-D_1$ and D_1-A_1 with serum albumins (BSA and HSA, respectively)

$D_1-A_1-D_1$ with BSA				
Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information	
3.02	HB; E	Pi-Ca; Pi-Do HB	LYS204	
3.20	HB	Pi-Do HB	GLN33	
4.94	Other	Pi-S	MET87	
4.90	Hyd	Pi-Pi-T-Sh	TYR84	
5.21	Hyd	Pi-Pi-T-Sh	HIS105	
4.59	Hyd	Pi-Al	LYS465	
4.84	Hyd	Pi-Al	LYS465	
4.85	Hyd	Pi-Al	LYS204	
D_1-A_1 with HSA				
Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information	
2.70	Hyd	Pi-Sg	LYS136	
4.20	Hyd	Pi-Al	LYS136	
4.60	Hyd	Pi-Al	ALA125	
4.70	Hyd	Pi-Al	LYS136	
5.03	Hyd	Pi-Al	LEU114	
4.70	Hyd	Pi-Al	LEU114	

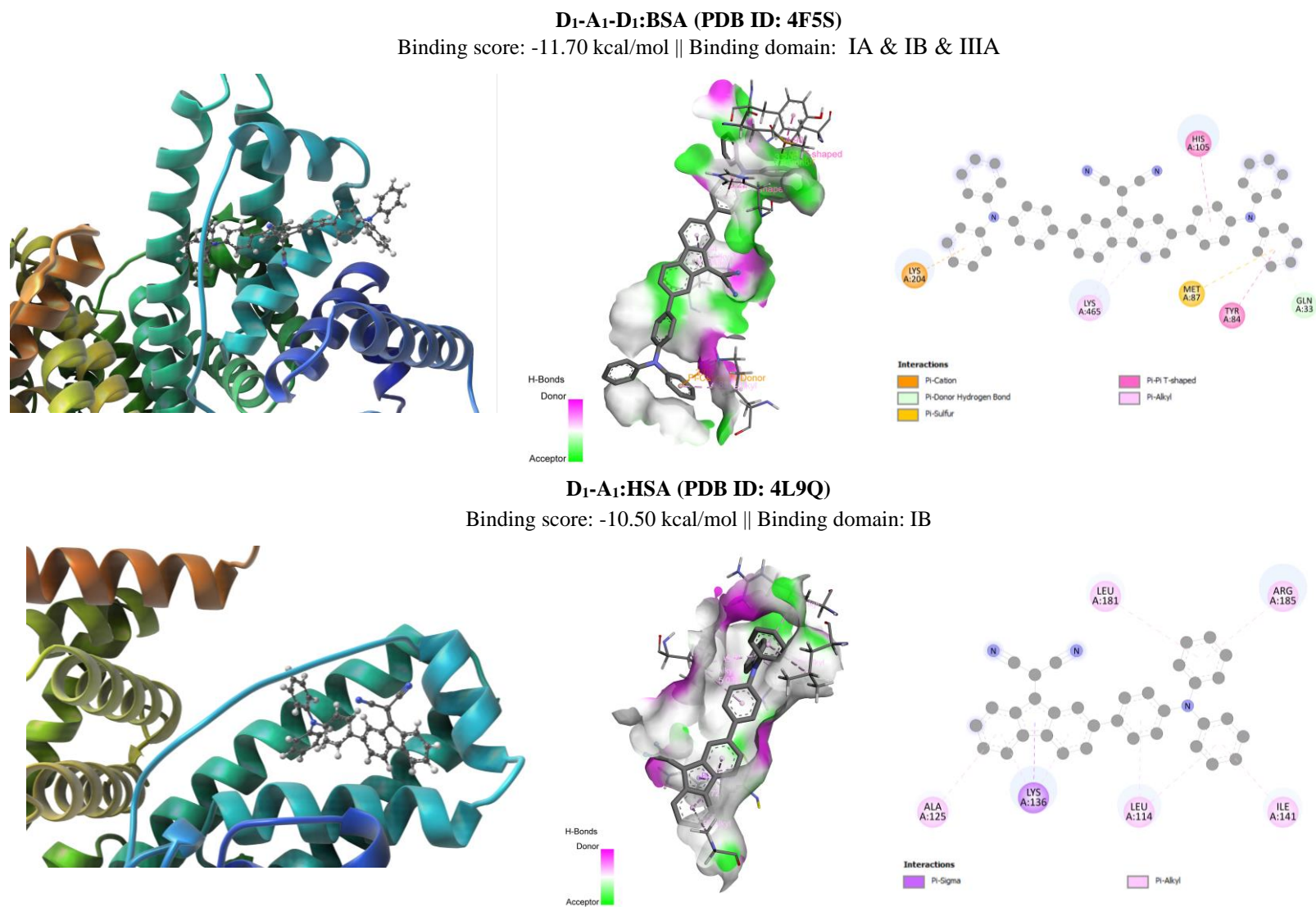


Figure 3. Binding poses and residue interactions of D₁-A₁-D₁:BSA and D₁-A₁:HSA

3.3. Molecular Dynamics Simulations

In order to determine the equilibrium statement of the best docked ligands (D₁-A₁, D₁-A₁-D₁) and D₁-A₂ possessing the highest drug-score calculated by OSIRIS with the target serum albumins, molecular dynamics simulations were performed for 20 ns to evaluate the impact of structural variations such as the conformational stability, conformational alterations, internal motions, and protein-ligand interactions of the best binding complexes (Islam et al., 2020).

3.3.1. Root Mean Square Deviation (RMSD) Analysis

Root mean square deviation (RMSD) plot of a resulting MD trajectory generally represents the characterization and the conformational comparison of protein or protein-ligand complexes over a period of time (Akdogan et al., 2012). In addition, the structural stability of protein-ligand complexes could also be evaluated and analysed by RMSD plots, which is conveniently calculated using the GROMACS software package.

RMSD calculation is based mathematically on the following equation (3.1);

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N m_i (r_i - r_i^0)^2}{\sum_{i=1}^N m_i}} \quad (3.1)$$

where m_i represents the mass of atom i , r_i and r_i^0 are represented as the coordination of atom i at any distance during MD analysis and its reference state, respectively (Ajloo et al., 2013).

Molecular dynamics simulations were carried out at 300 and 310K for complexes with the highest binding affinities, specifically D₁-A₁-D₁:BSA and D₁-A₁:HSA. Additionally, due to its relatively higher drug-score as assessed by the OSIRIS platform, the D₁-A₂:BSA complex was also studied, as the ligand exhibited a higher docking score with BSA. The resulting RMSD graph is presented in Figure 4.

Upon evaluation of these analyses, the D₁-A₁-D₁:BSA complex displayed an average RMSD value of 0.28 nm, with minor fluctuations occurring between the 7th-9th, 12th-14th, and 17th-19th ns before reaching equilibrium. The complex simulated at 310K exhibited an RMSD value of 0.32 nm, with a noticeable trough around the 4th and 5th ns and a minor peak in the 10th-12th ns range, followed by equilibrium attainment with some fluctuations throughout the remaining time frame.

Conversely, as mentioned earlier, the OSIRIS platform highlighted the substantial druglikeness of D₁-A₂ with a drug-score value of 0.13. In the molecular docking results, this ligand demonstrated a stronger binding score with BSA. Consequently, molecular dynamics simulations of D₁-A₂ with BSA were performed at both 300 and 310K to determine their dynamic behavior within the serum albumin protein. The molecular dynamics results of these complexes were evaluated through corresponding RMSD plots displayed in Figure 4.

The RMSD graphs of D₁-A₂:BSA complexes at 300 and 310K revealed average RMSD values of approximately 0.25 nm and 0.47 nm, respectively. The 300K-associated complex system remained stable during the first 6 ns, followed by an increasing trend throughout the remainder of the trajectory. This trajectory concluded with minor fluctuations between the 12th and 20th ns. For the complex with MD simulation conducted at 310K, the trajectory exhibited sharp peaks and fluctuations until a significant peak was detected at the 8th ns, after which the system equilibrated throughout the remaining time frame.

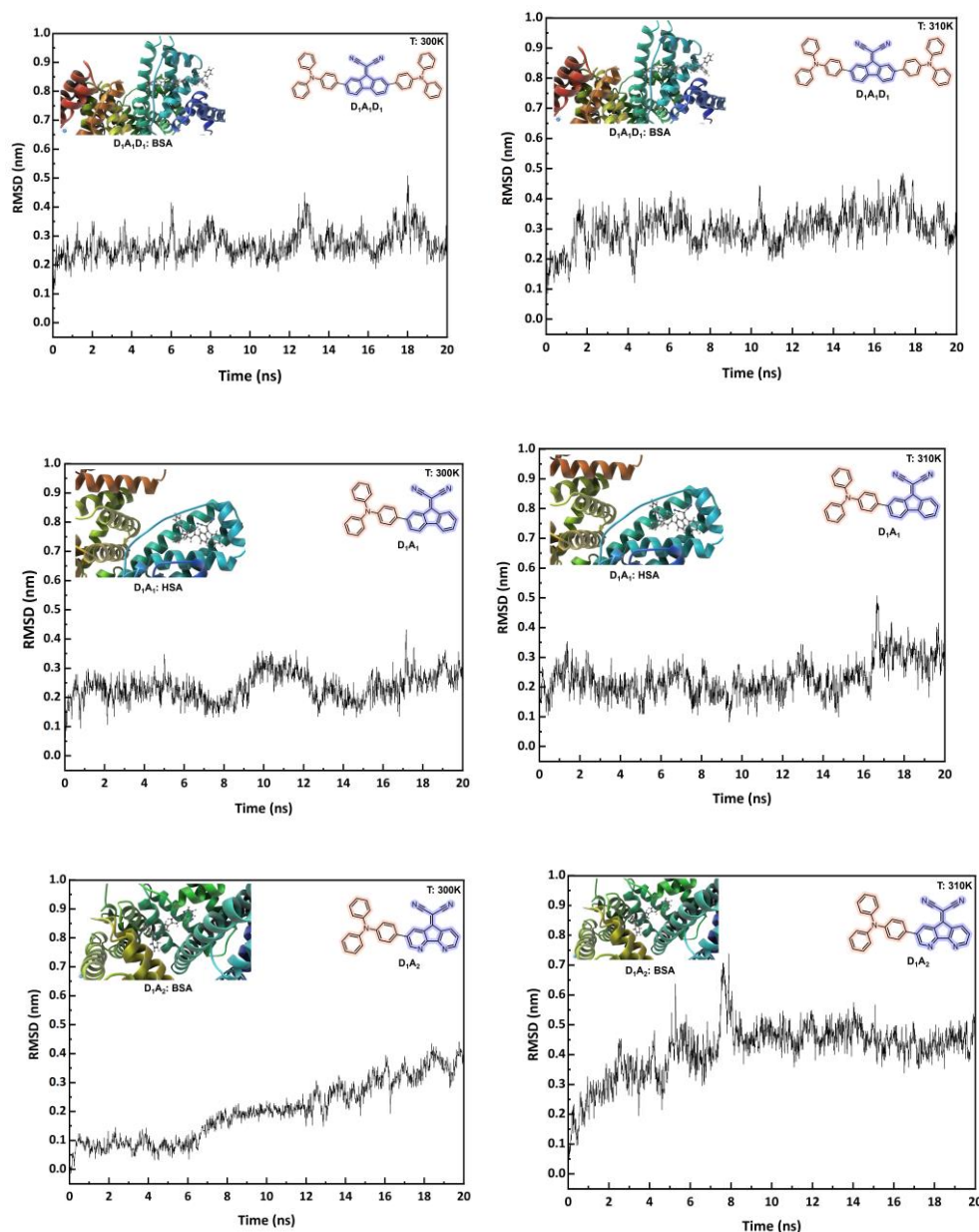


Figure 4. Comparative RMSD trajectory plots of $D_1-A_1-D_1$:BSA, D_1-A_1 :HSA and D_1-A_2 :BSA at different temperatures (300 and 310K)

3.3.2. Root Mean Square Fluctuation (RMSF) Analysis

The Root Mean Square Fluctuation (RMSF) is a statistical tool utilized to examine variations in the locations of ligand atoms and changes in the local environment of the protein chain residues at a specific temperature and pressure (Avti et al., 2021; Surti et al., 2020). Since the RMSF (root-mean-square fluctuation) helps to comprehend the area of protein that is being fluctuated throughout the simulation, the flexibility of each residue is estimated to obtain a better understanding of the amount to which the binding of ligand influences the protein's ability to be flexible. RMSF calculation could also be mathematically defined in the following equation (3.2);

$$RMSF = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_j^N (x_{i(j)} - \langle x_i \rangle)^2} \quad (3.2)$$

where $x_{i(j)}$ represents the location (coordinates) of the i^{th} C atom in the structure of the j^{th} model, and $\langle x_i \rangle$ is the average position of the i^{th} C atom in all models generated by this approach (Mishra et al., 2021).

Figure 5 presents the RMSF values for each complex system, including $D_1-A_1-D_1$:BSA, D_1-A_1 :HSA, and D_1-A_2 :BSA at 300K and 310K, which indicate the adaptability of the ligand within the receptor network and the mobility of residues within the protein. A rigid protein secondary structure characterized by bends, coils, and twists suggests a flexible complex with fewer fluctuations, achieved by permitting a lower RMSF value, while a higher value denotes a more loosely bonded structure (Lokhande et al., 2022). To ascertain the average position of each residue, the RMSF of $C\alpha$ atoms was applied to the entire protein structure and the ligand. The $C\alpha$ -RMSF graphs of both $D_1-A_1-D_1$:BSA and D_1-A_1 :HSA complexes, with molecular dynamics simulations completed at 300K, are depicted in Figure 5. The average RMSF values for $D_1-A_1-D_1$:BSA were found to be 0.15 nm, while those for D_1-A_1 :HSA were 0.16 nm. Both graphs exhibited significant peaks around residue number 300 and several peaks between 500 and 600. For the corresponding complexes also simulated at 310K, the average RMSF values of $D_1-A_1-D_1$:BSA and D_1-A_1 :HSA were determined to be 0.16 nm, indicating similar interaction strengths at the specified temperatures. These results suggest that our models, including $D_1-A_1-D_1$ and D_1-A_1 , exhibit comparable characteristics in terms of interaction strength with the amino acids of the respective proteins tested at both 300K and 310K. Regarding the D_1-A_2 :BSA complex, with RMSF calculated at 300K and 310K, the ligand displayed a more intimate interaction strength, as evidenced by the RMSF of this complex at 300K, having an average value of 0.18 nm, while this value was determined to be 0.19 nm at 310K.

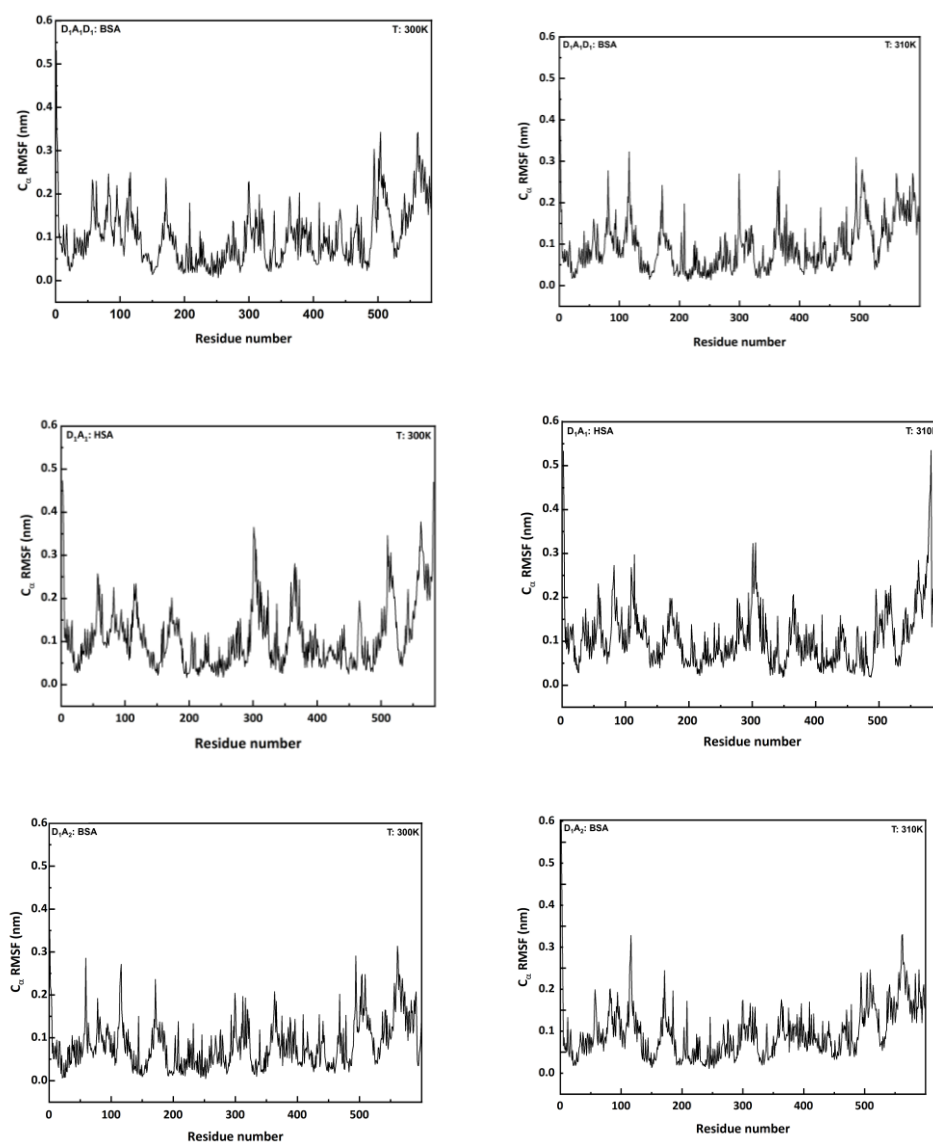


Figure 5. $C\alpha$ RMSF trajectory plots of (left, a) $D_1-A_1-D_1$:BSA and (right, b) D_1-A_1 :HSA

4. Conclusion

This study aimed to disclose the pharmacokinetic properties of newly tailored organic NIR-AIEgens as potent fluorescence imaging (FLI)-based photodynamic cancer therapy (PDT) agents and investigate their binding ability to two blood proteins, HSA and BSA. According to SwissADME analysis, D₁-A₂, which has no Lipinski violation, was found the best potential luminogen among the investigated molecules. On the other hand, following Molinspiration outputs, D₁-A₁ and D₁-A₂ dye molecules showed relatively ideal drug-likeness characteristics, which possessed only one Lipinski violation. Furthermore, according to OSIRIS Property Explorer calculation, the drug-score data revealed the distinctive properties among the ligands, and the drug-scores of D₁-A₂ (0.13) and D₂-A₂ (0.12) were found to be significantly higher than those of the other ligands in the series; as a result, these two models were found prominent in terms of druggability. The toxicity results of D₁-A₂ and D₂-A₂ demonstrated no toxicity indications. In addition, we also performed a detailed molecular docking analysis, and D₁-A₁-D₁ exhibited the best binding performance (-11.70 kcal/mol) with BSA by binding its IA, IB, and IIIA sub-domains. On the other hand, D₁-A₁ displayed the highest docking score with HSA (-10.50 kcal/mol) and bonded to its IB sub-domain. We also performed molecular dynamics simulation for the ligands with the top binding affinities to HSA and BSA to reveal the conformational alterations. Considering the predicted RMSD values, we found that the D₁-A₁:HSA complex has a greater degree of stability than the D₁-A₁-D₁:BSA complex. It was also possible to deduce, based on the RMSF trajectories of both systems, that whereas D₁-A₁-D₁:BSA (avg. 0.15 nm) showed slight fluctuations in comparison to D₁-A₁:HSA (avg. 0.16 nm) and it could be seen that the D₁-A₁-D₁:BSA complex demonstrated slightly more flexibility according to the RMSF plot. In light of these findings, we expect that our candidate NIR AIEgens employed in this work will give a valuable theoretical viewpoint for future research in the field of PDT.

Acknowledgement

The authors acknowledge TUBITAK/ULAKBIM (High Performance and Grid Computing Center: TRUBA) to provide computational facilities.

Author Contributions

Harun Naçakan: performed theoretical calculations and wrote the paper.

Gülbin Kurtay: conceived/supervised the study and wrote the paper.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Ajloo, D., Fazeli, S. M., & Amirani, F. J. (2013). Interaction of Cationic and Anionic Phthalocyanines with Adenosine Deaminase, Molecular Dynamics Simulation and Docking Studies. *Computational Molecular Bioscience*, 03(04), 81–93. <https://doi.org/10.4236/cmb.2013.34010>
- Akdogan, Y., Reichenwallner, J., & Hinderberger, D. (2012). Evidence for Water-Tuned Structural Differences in Proteins: An Approach Emphasizing Variations in Local Hydrophilicity. *PLoS ONE*, 7(9), e45681. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0045681>
- Avti, P., Chauhan, A., Shekhar, N., Prajapat, M., Sarma, P., Kaur, H., Bhattacharyya, A., Kumar, S., Prakash, A., Sharma, S., & Medhi, B. (2021). Computational basis of SARS-CoV 2 main protease inhibition: an insight from molecular dynamics simulation based findings. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1–11. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1922310>
- Benet, L. Z., Hosey, C. M., Ursu, O., & Oprea, T. I. (2016). BDDCS, the Rule of 5 and drugability. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 101, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.007>
- Chakraborty, D., Musib, D., Saha, R., Das, A., Raza, M. K., Ramu, V., Chongdar, S., Sarkar, K., & Bhaumik, A. (2022). Highly stable tetradentate phosphonate-based green fluorescent Cu-MOF for anticancer therapy and antibacterial activity. *Materials Today Chemistry*, 24, 100882. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100882>
- Chandra, S., Qureshi, S., Chopra, D., Dwivedi, A., & Ray, R. S. (2022). Involvement of Type-I and Type-II Photodynamic Reactions in Photosensitization of Fragrance Ingredient 2-acetonaphthone. *Photochemistry and Photobiology*, 98(5), 1050–1058. <https://doi.org/10.1111/php.13593>

- Cox, T. R. (2021). The matrix in cancer. *Nature Reviews Cancer*, 21(4), 217–238. <https://doi.org/10.1038/s41568-020-00329-7>
- Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports*, 7(1), 42717. <https://doi.org/10.1038/srep42717>
- Daneman, R., & Prat, A. (2015). The Blood–Brain Barrier. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 7(1), a020412. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a020412>
- Debela, D. T., Muzazu, S. G., Heraro, K. D., Ndalama, M. T., Mesele, B. W., Haile, D. C., Kitui, S. K., & Manyazewal, T. (2021). New approaches and procedures for cancer treatment: Current perspectives. *SAGE Open Medicine*, 9, 205031212110343. <https://doi.org/10.1177/20503121211034366>
- Deng, K., Li, C., Huang, S., Xing, B., Jin, D., Zeng, Q., Hou, Z., & Lin, J. (2017). Recent Progress in Near Infrared Light Triggered Photodynamic Therapy. *Small*, 13(44), 1702299. <https://doi.org/10.1002/smll.201702299>
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). GaussView, Version 5.0.8. *GaussView, Version 5.0.8*.
- Dewaele, M., Maes, H., & Agostinis, P. (2010). ROS-mediated mechanisms of autophagy stimulation and their relevance in cancer therapy. *Autophagy*, 6(7), 838–854. <https://doi.org/10.4161/auto.6.7.12113>
- Ertl, P., Rohde, B., & Selzer, P. (2000). Fast Calculation of Molecular Polar Surface Area as a Sum of Fragment-Based Contributions and Its Application to the Prediction of Drug Transport Properties. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43(20), 3714–3717. <https://doi.org/10.1021/jm000942e>
- Escudero, A., Carrillo-Carrión, C., Castillejos, M. C., Romero-Ben, E., Rosales-Barrios, C., & Khiar, N. (2021). Photodynamic therapy: photosensitizers and nanostructures. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(10), 3788–3812. <https://doi.org/10.1039/DOQM00922A>
- Fan, M., Xu, Z., Liu, M., Jiang, Y., Zheng, X., Yang, C., Law, W.-C., Ying, M., Wang, X., Shao, Y., Swihart, M. T., Xu, G., Yong, K.-T., & Tang, B. Z. (2021). Recent advances of luminogens with aggregation-induced emission in multi-photon theranostics. *Applied Physics Reviews*, 8(4), 041328. <https://doi.org/10.1063/5.0071142>
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., ... Fox, D. J. (2010). Gaussian09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT. In *Gaussian 09 Revision C.01*.
- He, S., Song, J., Qu, J., & Cheng, Z. (2018). Crucial breakthrough of second near-infrared biological window fluorophores: design and synthesis toward multimodal imaging and theranostics. *Chemical Society Reviews*, 47(12), 4258–4278. <https://doi.org/10.1039/C8CS00234G>
- Hishikawa, H., Kaibori, M., Tsuda, T., Matsui, K., Okumura, T., Ozeki, E., & Yoshii, K. (2019). Near-infrared fluorescence imaging and photodynamic therapy with indocyanine green lactosomes has antineoplastic effects for gallbladder cancer. *Oncotarget*, 10(54), 5622–5631. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.27193>
- Hong, G., Antaris, A. L., & Dai, H. (2017). Near-infrared fluorophores for biomedical imaging. *Nature Biomedical Engineering*, 1(1), 0010. <https://doi.org/10.1038/s41551-016-0010>
- Islam, R., Parves, M. R., Paul, A. S., Uddin, N., Rahman, M. S., Mamun, A. Al, Hossain, M. N., Ali, M. A., & Halim, M. A. (2020). A molecular modeling approach to identify effective antiviral phytochemicals against the main protease of SARS-CoV-2. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1761883>
- Li, Y., Liu, S., Ni, H., Zhang, H., Zhang, H., Chuah, C., Ma, C., Wong, K. S., Lam, J. W. Y., Kwok, R. T. K., Qian, J., Lu, X., & Tang, B. Z. (2020). ACQ-to-AIE Transformation: Tuning Molecular Packing by Regioisomerization for Two-Photon NIR Bioimaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(31), 12822–12826. <https://doi.org/10.1002/anie.202005785>
- Lin, H., Lin, Z., Zheng, K., Wang, C., Lin, L., Chen, J., & Song, J. (2021). Near-Infrared-II Nanomaterials for Fluorescence Imaging and Photodynamic Therapy. *Advanced Optical Materials*, 9(9), 2002177. <https://doi.org/10.1002/adom.202002177>
- Lokhande, K. B., Ballav, S., Yadav, R. S., Swamy, K. V., & Basu, S. (2022). Probing intermolecular interactions and binding stability of kaempferol, quercetin and resveratrol derivatives with PPAR- γ : docking, molecular dynamics and MM/GBSA approach to reveal potent PPAR- γ agonist against cancer. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 40(3), 971–981. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1820380>

- Mfouo-Tynga, I., & Abrahamse, H. (2015). Cell Death Pathways and Phthalocyanine as an Efficient Agent for Photodynamic Cancer Therapy. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 10228–10241. <https://doi.org/10.3390/ijms160510228>
- Miller, K. D., Nogueira, L., Mariotto, A. B., Rowland, J. H., Yabroff, K. R., Alfano, C. M., Jemal, A., Kramer, J. L., & Siegel, R. L. (2019). Cancer treatment and survivorship statistics, 2019. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 69(5), 363–385. <https://doi.org/10.3322/caac.21565>
- Mishra, D., Maurya, R. R., Kumar, K., Munjal, N. S., Bahadur, V., Sharma, S., Singh, P., & Bahadur, I. (2021). Structurally modified compounds of hydroxychloroquine, remdesivir and tetrahydrocannabinol against main protease of SARS-CoV-2, a possible hope for COVID-19: Docking and molecular dynamics simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116185. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116185>
- Moriguchi, I., Hirono, S., Nakagome, I., & Hirano, H. (1994). Comparison of Reliability of log P Values for Drugs Calculated by Several Methods. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 42(4), 976–978. <https://doi.org/10.1248/cpb.42.976>
- Rubtsova, N. I., Hart, M. C., Arroyo, A. D., Osharovich, S. A., Liebov, B. K., Miller, J., Yuan, M., Cochran, J. M., Chong, S., Yodh, A. G., Busch, T. M., Delikatny, E. J., Anikeeva, N., & Popov, A. V. (2021). NIR Fluorescent Imaging and Photodynamic Therapy with a Novel Theranostic Phospholipid Probe for Triple-Negative Breast Cancer Cells. *Bioconjugate Chemistry*, 32(8), 1852–1863. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.1c00295>
- Sun, Y., Lei, Z., & Ma, H. (2022). Twisted aggregation-induced emission luminogens (AIEgens) contribute to mechanochromism materials: a review. *Journal of Materials Chemistry C*. <https://doi.org/10.1039/D2TC02512D>
- Surti, M., Patel, M., Adnan, M., Moin, A., Ashraf, S. A., Siddiqui, A. J., Snoussi, M., Deshpande, S., & Reddy, M. N. (2020). Ilimaquinone (marine sponge metabolite) as a novel inhibitor of SARS-CoV-2 key target proteins in comparison with suggested COVID-19 drugs: designing, docking and molecular dynamics simulation study. *RSC Advances*, 10(62), 37707–37720. <https://doi.org/10.1039/D0RA06379G>
- Trott, O., & Olson, A. J. (2009). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, NA-NA. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>
- Wang, D., Lee, M. M. S., Xu, W., Shan, G., Zheng, X., Kwok, R. T. K., Lam, J. W. Y., Hu, X., & Tang, B. Z. (2019). Boosting Non-Radiative Decay to Do Useful Work: Development of a Multi-Modality Theranostic System from an AIEgen. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(17), 5628–5632. <https://doi.org/10.1002/anie.201900366>
- Wang, J., Zhang, L., & Li, Z. (2021). Aggregation-Induced Emission Luminogens with Photoresponsive Behaviors for Biomedical Applications. *Advanced Healthcare Materials*, 10(24), 2101169. <https://doi.org/10.1002/adhm.202101169>
- Xu, P., Kang, F., Yang, W., Zhang, M., Dang, R., Jiang, P., & Wang, J. (2020). Molecular engineering of a high quantum yield NIR-II molecular fluorophore with aggregation-induced emission (AIE) characteristics for in vivo imaging. *Nanoscale*, 12(8), 5084–5090. <https://doi.org/10.1039/C9NR09999A>
- Xu, S., Duan, Y., & Liu, B. (2020). Precise Molecular Design for High-Performance Luminogens with Aggregation-Induced Emission. *Advanced Materials*, 32(1), 1903530. <https://doi.org/10.1002/adma.201903530>
- Xu, W., Wang, D., & Tang, B. Z. (2021). NIR-II AIEgens: A Win–Win Integration towards Bioapplications. *Angewandte Chemie*, 133(14), 7476–7487. <https://doi.org/10.1002/ange.202005899>

SUPPORTING INFORMATION

Bridging Molecular Docking to Molecular Dynamics to Enlighten Recognition Processes of Tailored D-A/D-A-D Types' AIEgens with HSA/BSA

Harun Nalçakan^{1,*}, Gülbin Kurtay^{2,*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ankara University, 06100, Ankara, Turkey

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Hacettepe University, 06800, Ankara, Turkey

Content

Table S1. Molecular structures and IUPAC names of the studied photosensitizers

Table S2. Interaction data of the studied ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

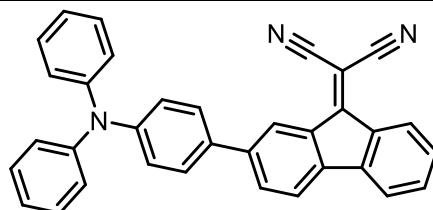
Table S3. Interaction data of the studied ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Figure S1. Bioavailability radar representations of the investigated ligands

Figure S2. Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

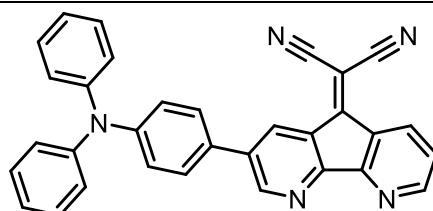
Figure S3. Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Table S1. Molecular structures and IUPAC names of the studied photosensitizers



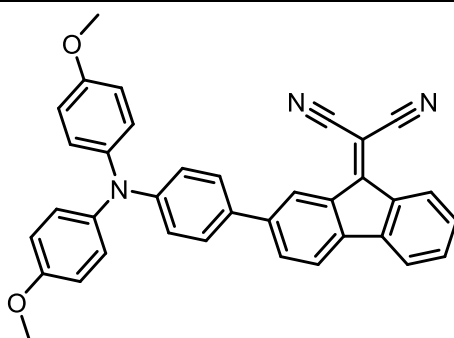
D1A1

2-(2-(4-(diphenylamino)phenyl)-9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile



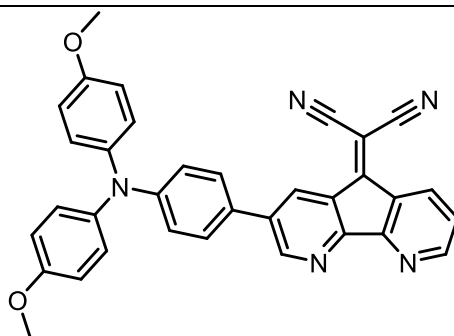
D1A2

2-(3-(4-(diphenylamino)phenyl)-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin-5-ylidene)malononitrile



D2A1

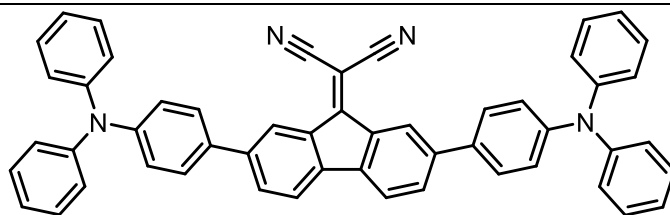
2-(2-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile



D2A2

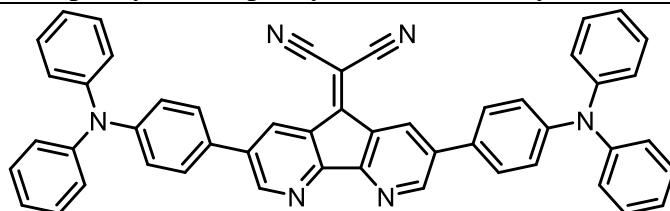
2-(3-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin-5-ylidene)malononitrile

Table S1 (cont.). Molecular structures and IUPAC names of the studied photosensitizers



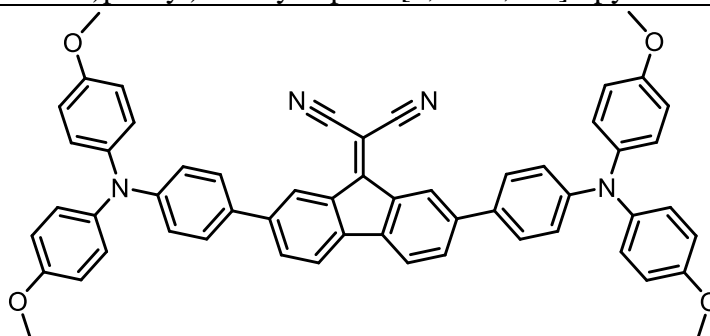
D₁A₁D₁

2-(2,7-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile



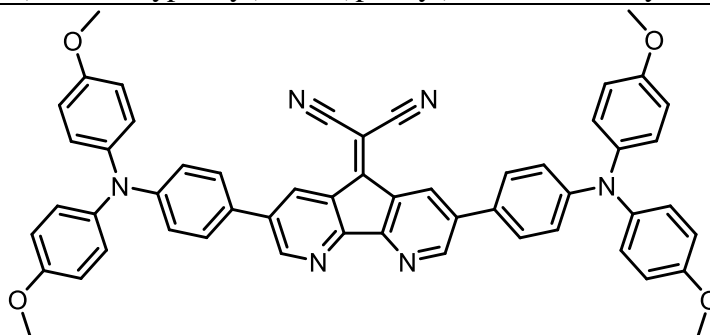
D₁A₂D₁

2-(3,7-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin-5-ylidene)malononitrile



D₂A₁D₂

2-(2,7-bis(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9H-fluoren-9-ylidene)malononitrile



D₂A₂D₂

2-(3,7-bis(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin-5-ylidene)malononitrile

Table S2. Interaction data of the studied ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₁-A₁	2.69	HB	C-HB	LYS136
	4.50	E	Pi-Ca	LYS136
	4.15	E	Pi-Ca	ARG185
	3.41	E	Pi-An	GLU125
	3.13	E	Pi-An	GLU125
	4.87	Other	Pi-S	MET184
	5.13	Hyd	Pi-Pi-T-Sh	TYR137
	4.99	Hyd	Am-Pi-St	MET184, ARG185
	3.72	Hyd	Pi-Al	LYS136
	5.31	Hyd	Pi-Al	LEU122
	4.62	Hyd	Pi-Al	LYS136
	3.72	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.76	Hyd	Pi-Al	LEU115
	5.29	Hyd	Pi-Al	PRO117
	5.24	Hyd	Pi-Al	LEU115
4.24	Hyd	Pi-Al	PRO117	
5.38	Hyd	Pi-Al	ILE181	
4.04	Hyd	Pi-Al	ARG185	
5.48	Hyd	Pi-Al	VAL188	
D₁-A₂	2.92	HB	CON-HB	LYS116
	2.40	HB	CON-HB	ASP118
	2.78	HB	C-HB	LEU115
	3.78	E	Pi-Ca	LYS132
	3.49	E	Pi-Ca	LYS136
	3.30	HB; E	Pi-Ca; Pi-Do HB	LYS136
	3.16	E	Pi-An	GLU125
	5.81	Hyd	Pi-Pi-St	TYR160
	4.45	Hyd	Pi-Al	LEU115
	4.84	Hyd	Pi-Al	LEU122
	5.42	Hyd	Pi-Al	LEU122
	4.60	Hyd	Pi-Al	LYS136
4.13	Hyd	Pi-Al	LEU115	
4.88	Hyd	Pi-Al	PRO117	
4.19	Hyd	Pi-Al	LYS136	
D₂-A₁	4.89	E	Pi-An	GLU424
	3.91	E	Pi-An	GLU424
	3.96	E	Pi-An	GLU424
	3.86	Hyd	Al	ALA193
	5.12	Hyd	Pi-Al	PRO420
	5.23	Hyd	Pi-Al	ILE522
	5.21	Hyd	Pi-Al	VAL423
	4.46	Hyd	Pi-Al	ILE522
	4.14	Hyd	Pi-Al	PRO420
4.69	Hyd	Pi-Al	LEU189	
4.83	Hyd	Pi-Al	LEU189	
D₂-A₂	2.73	HB; E	Pi-Ca; Pi-Do HB	LYS116
	3.07	E	Pi-An	GLU125
	4.60	Hyd	Al	LYS132
	5.09	Hyd	Al	LEU115
	4.91	Hyd	Pi-Al	TYR137
	5.38	Hyd	Pi-Al	LEU115
	5.46	Hyd	Pi-Al	LEU122
	3.65	Hyd	Pi-Al	LYS136
4.43	Hyd	Pi-Al	LEU115	

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S2. (cont.). Interaction data of the studied ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₁-A₂-D₁	2.93	HB	CON-HB	LYS294
	3.43	E	Pi-Ca	ARG217
	4.00	E	Pi-Ca	LYS294
	3.65	E	Pi-Ca	LYS294
	4.16	Hyd	Pi-Al	ALA290
	5.30	Hyd	Pi-Al	LYS187
D₂-A₁-D₂	3.63	HB	C-HB	GLU182
	4.86	E	Pi-Ca	LYS114
	4.90	E	Pi-An	GLU424
	4.24	E	Pi-An	GLU424
	4.48	E	Pi-An	GLU424
	2.65	Hyd	Pi-Sg	LEU189
	2.84	Hyd	Pi-Sg	ILE522
	4.03	Hyd	Al	ARG185
	4.08	Hyd	Al	LYS504
	4.77	Hyd	Pi-Al	HIS145
	5.13	Hyd	Pi-Al	VAL423
	5.10	Hyd	Pi-Al	PRO420
	5.28	Hyd	Pi-Al	VAL423
	4.88	Hyd	Pi-Al	ILE522
	4.08	Hyd	Pi-Al	PRO420
	4.92	Hyd	Pi-Al	VAL423
	4.69	Hyd	Pi-Al	LEU189
5.03	Hyd	Pi-Al	PRO420	

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S2. (cont.). Interaction data of the studied ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₂-A₂-D₂	2.91	HB	C-HB	THR526
	3.58	HB	C-HB	LEU189
	3.54	HB	C-HB	GLU182
	4.54	E	Pi-Ca	LYS114
	5.00	E	Pi-An	GLU424
	4.80	E	Pi-An	GLU424
	2.65	Hyd	Pi-Sg	LEU189
	2.72	Hyd	Pi-Sg	ILE522
	3.91	Hyd	Al	ALA193
	4.87	Hyd	Al	LEU189
	4.46	Hyd	Al	ARG185
	5.09	Hyd	Pi-Al	VAL423
	5.22	Hyd	Pi-Al	PRO420
	5.31	Hyd	Pi-Al	VAL423
	4.80	Hyd	Pi-Al	ILE522
	4.15	Hyd	Pi-Al	PRO420
	4.94	Hyd	Pi-Al	VAL423
	4.87	Hyd	Pi-Al	LEU189
	4.92	Hyd	Pi-Al	PRO420

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S3. Interaction data of the studied ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₁-A₂	2.20	HB	CON-HB	TYR160
	2.61	HB	C-HB	PHE133
	4.65	E	Pi-Ca	LYS136
	5.84	Other	Pi-S	MET122
	5.27	Hyd	Pi-Al	LEU114
	5.13	Hyd	Pi-Al	PRO117
	4.99	Hyd	Pi-Al	LYS136
	5.24	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.92	Hyd	Pi-Al	LEU114
	5.46	Hyd	Pi-Al	LEU181
	4.47	Hyd	Pi-Al	ARG185
	4.34	Hyd	Pi-Al	ARG185
D₂-A₁	2.56	HB	CON-HB	ARG116
	2.55	HB	C-HB	PRO117
	2.44	HB	C-HB	GLY188
	4.15	HB; E	Pi-Ca; Pi-Do, HB	ARG185
	5.23	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.28	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.32	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.65	Hyd	Pi-Pi-T-Sh	TYR137
	3.89	Hyd	Al	ILE141
	4.06	Hyd	Pi-Al	HIS145
	5.08	Hyd	Pi-Al	PHE148
	5.13	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.43	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.03	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.86	Hyd	Pi-Al	ILE141
4.00	Hyd	Pi-Al	ARG185	
4.04	Hyd	Pi-Al	ARG185	

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S3. (cont.). Interaction data of the studied ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₂-A₂	2.77	HB	CON-HB	ARG221
	2.25	HB	CON-HB	ARG221
	4.17	E	Pi-Ca	LYS194
	4.19	E	Pi-Ca	LYS194
	4.21	E	Pi-An	ASP450
	4.66	Hyd	Pi-Pi-St	TYR451
	4.57	Hyd	Al	LYS189
	5.37	Hyd	Al	LYS431
	5.39	Hyd	Pi-Al	LYS194
	4.52	Hyd	Pi-Al	LYS194
	5.29	Hyd	Pi-Al	VAL342
	5.10	Hyd	Pi-Al	ALA190
	3.87	Hyd	Pi-Al	LYS435
	4.55	Hyd	Pi-Al	ALA190
	5.42	Hyd	Pi-Al	LYS431
	5.18	Hyd	Pi-Al	LYS435
D₁-A₁-D₁	2.52	HB	C-HB	MET122
	4.24	E	Pi-Ca	ARG185
	3.55	E	Pi-An	ASP128
	4.32	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.29	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	4.58	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.30	Hyd	Pi-Pi-T-Sh	TYR137
	4.88	Hyd	Pi-Al	ALA125
	4.62	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.48	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.24	Hyd	Pi-Al	ALA125
	4.82	Hyd	Pi-Al	LYS136
	5.26	Hyd	Pi-Al	LEU181
	4.85	Hyd	Pi-Al	ARG185
	5.19	Hyd	Pi-Al	LEU114
	4.65	Hyd	Pi-Al	ARG116
5.13	Hyd	Pi-Al	ALA125	

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S3. (cont.). Interaction data of the studied ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₁-A₂-D₁	2.46	HB	C-HB	MET122
	1.86	HB	C-HB	PHE133
	4.18	E	Pi-Ca	ARG185
	5.73	Hyd	Pi-Pi-St	TYR160
	5.08	Hyd	Pi-Al	ALA125
	4.53	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.48	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.37	Hyd	Pi-Al	ALA125
	4.59	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.86	Hyd	Pi-Al	ARG116
	5.24	Hyd	Pi-Al	LEU181
	5.36	Hyd	Pi-Al	LEU114
	5.11	Hyd	Pi-Al	ILE141
	5.10	Hyd	Pi-Al	ARG185
4.89	Hyd	Pi-Al	ALA125	
D₂-A₁-D₂	2.33	HB	C-HB	ARG116
	2.68	HB	C-HB	PRO117
	3.40	E	Pi-Ca	ARG185
	4.55	E	Pi-An	ASP128
	5.04	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.02	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	5.03	Hyd	Pi-Pi-St	PHE133
	3.75	Hyd	Al	ILE141
	4.35	Hyd	Pi-Al	HIS145
	5.19	Hyd	Pi-Al	PHE148
	4.81	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.21	Hyd	Pi-Al	LYS136
	4.08	Hyd	Pi-Al	LYS136
	5.18	Hyd	Pi-Al	LEU114
	4.91	Hyd	Pi-Al	ILE141
	4.10	Hyd	Pi-Al	ARG185
	4.96	Hyd	Pi-Al	ARG185
5.03	Hyd	Pi-Al	ALA125	

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Table S3. (cont.). Interaction data of the studied ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

Ligands	Distance	Category	Type of Interactions	Residue Information
D₂-A₂-D₂	2.25	HB	CON-HB	MET297
	2.69	HB	C-HB	GLU293
	2.81	HB	C-HB	CYS447
	3.54	HB	C-HB	GLU291
	4.35	E	Pi-An	GLU187
	3.34	HB	Pi-Do, HB	ASN294
	3.88	Hyd	Al	ALA442
	5.37	Hyd	Al	MET297
	4.83	Hyd	Pi-Al	ALA190
	4.90	Hyd	Pi-Al	PRO338
	4.95	Hyd	Pi-Al	LYS443
	5.39	Hyd	Pi-Al	PRO338
	5.43	Hyd	Pi-Al	ALA442
	5.48	Hyd	Pi-Al	MET297
	5.11	Hyd	Pi-Al	PRO338

Abbreviations: Hydrophobic: Hyd, Electrostatic: E, Hydrogen Bond: HB, Conventional Hydrogen Bond: CON-HB, Carbon Hydrogen Bond: C-HB, Pi-Cation: Pi-Ca, Pi-Anion: Pi-An, Pi-Donor: Pi-Do, Alkyl: Al, Pi-Alkyl: Pi-Al, Pi-Pi T-Shaped: Pi-Pi T, Pi-Pi Stacked: Pi-Pi-St, Pi-Sulfur: Pi-S, Pi-Sigma: Pi-Sg, Amide-Pi Stacked: Am-Pi-St

Figure S2. Bioavailability radar representations of the investigated

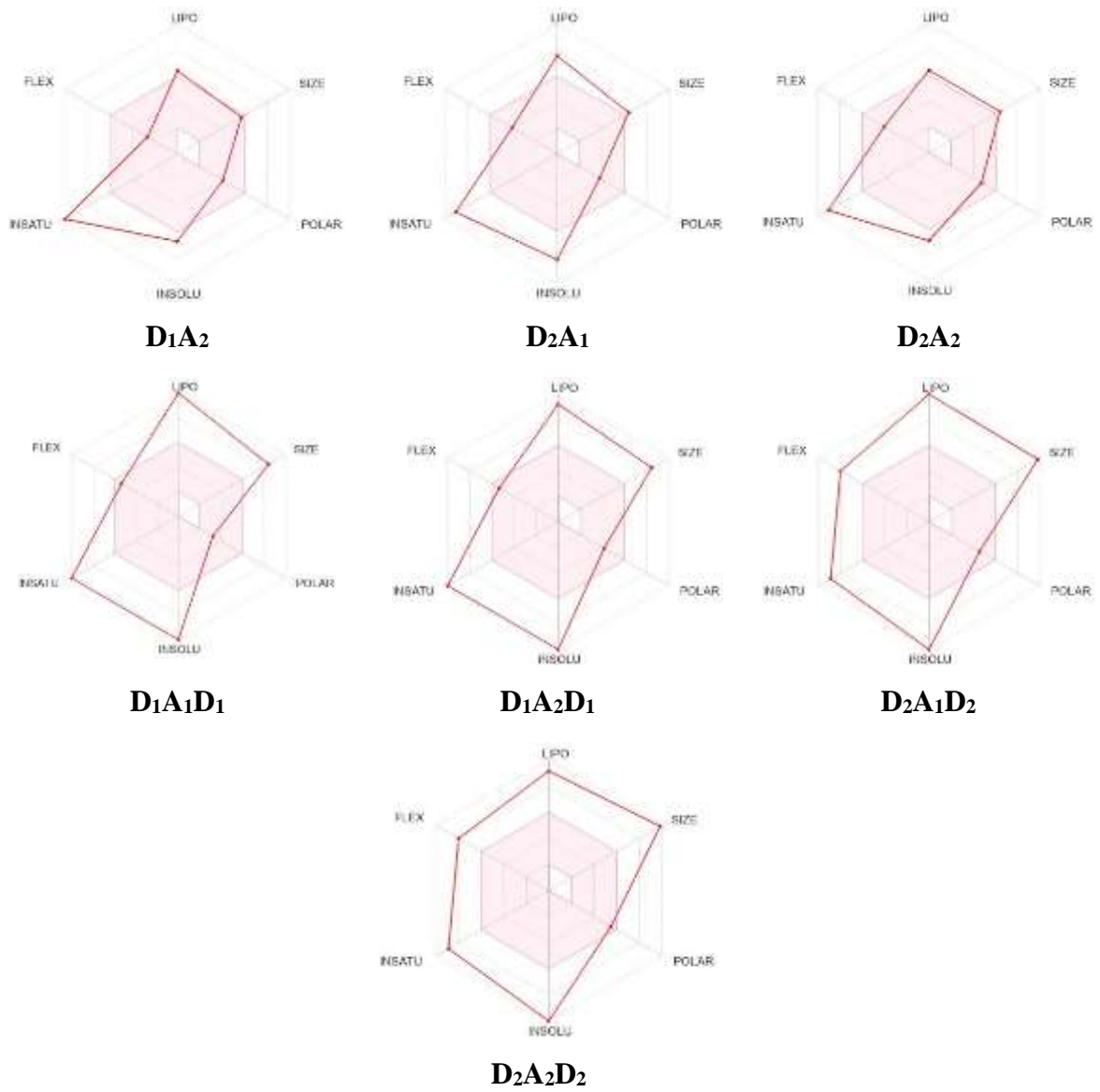


Figure S2. Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

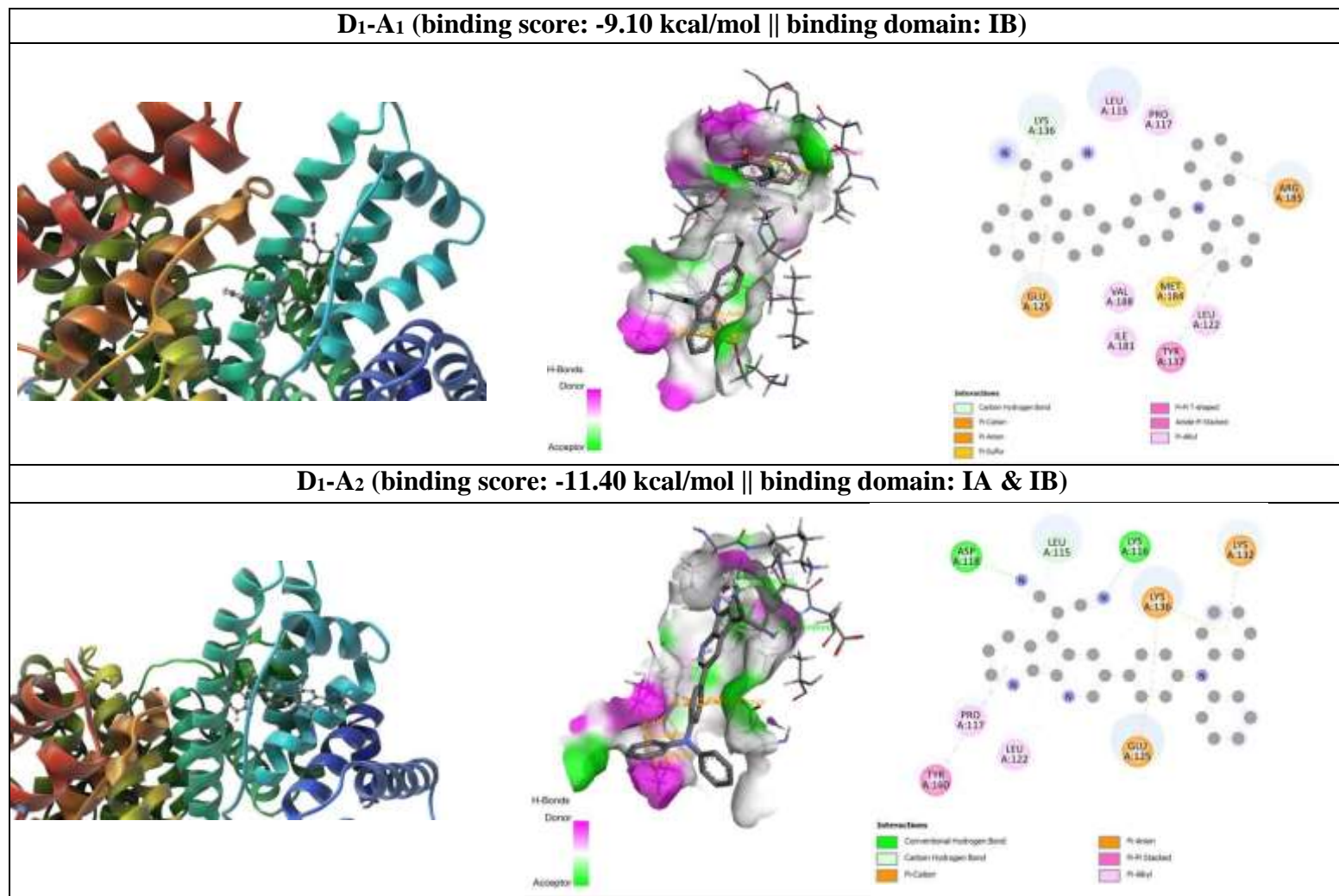


Figure S2. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

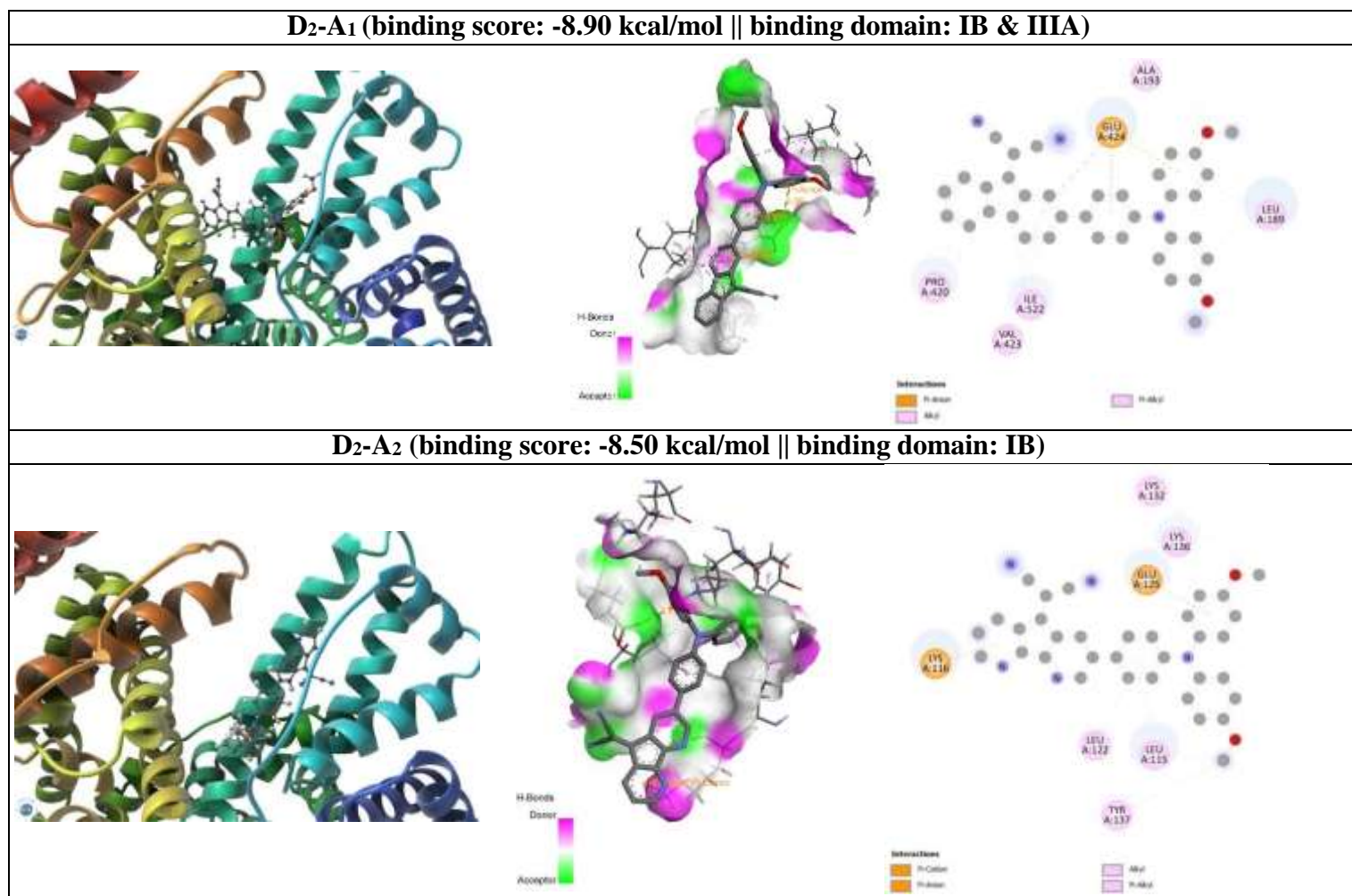


Figure S2. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

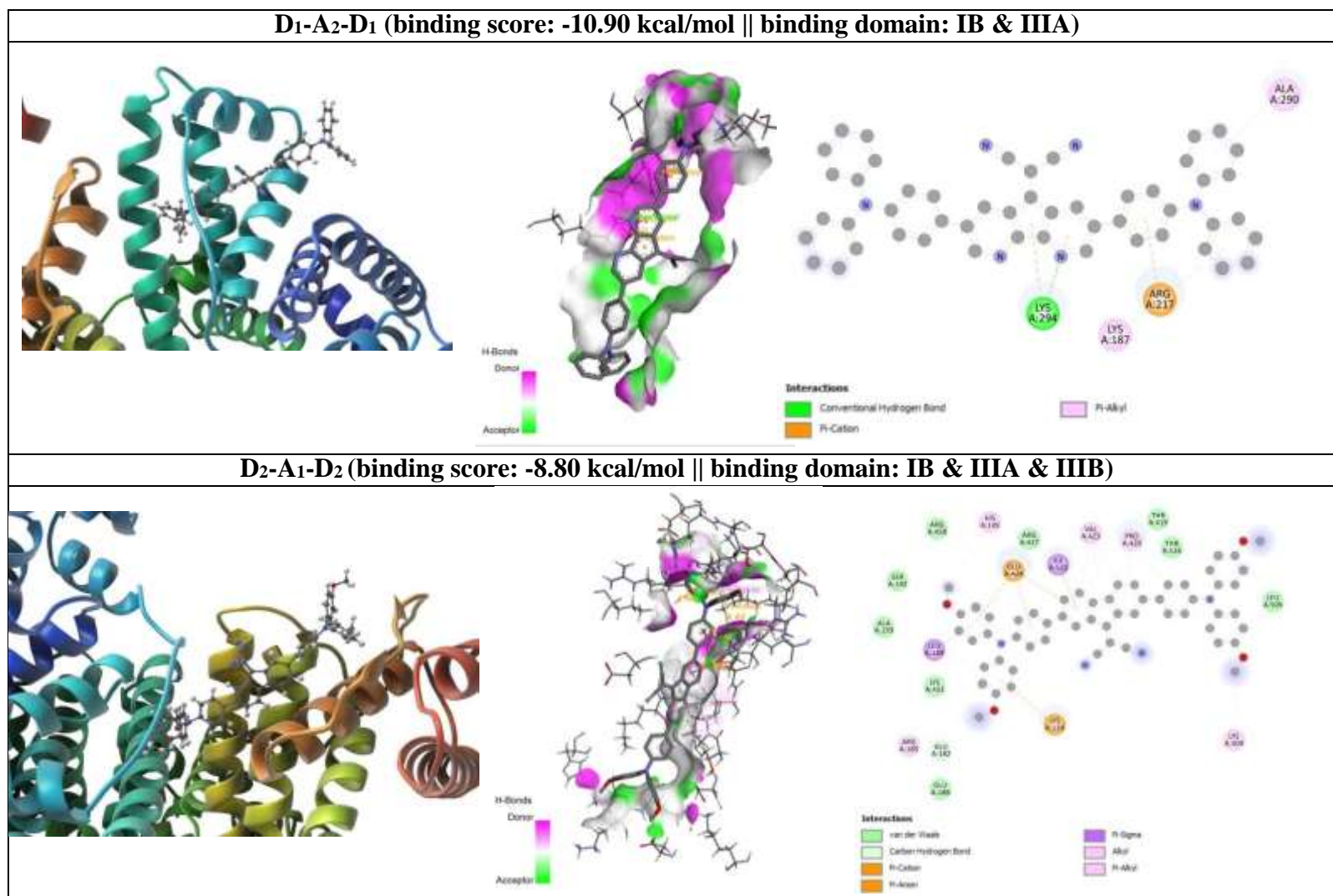


Figure S2. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with BSA (PDB ID: 4F5S)

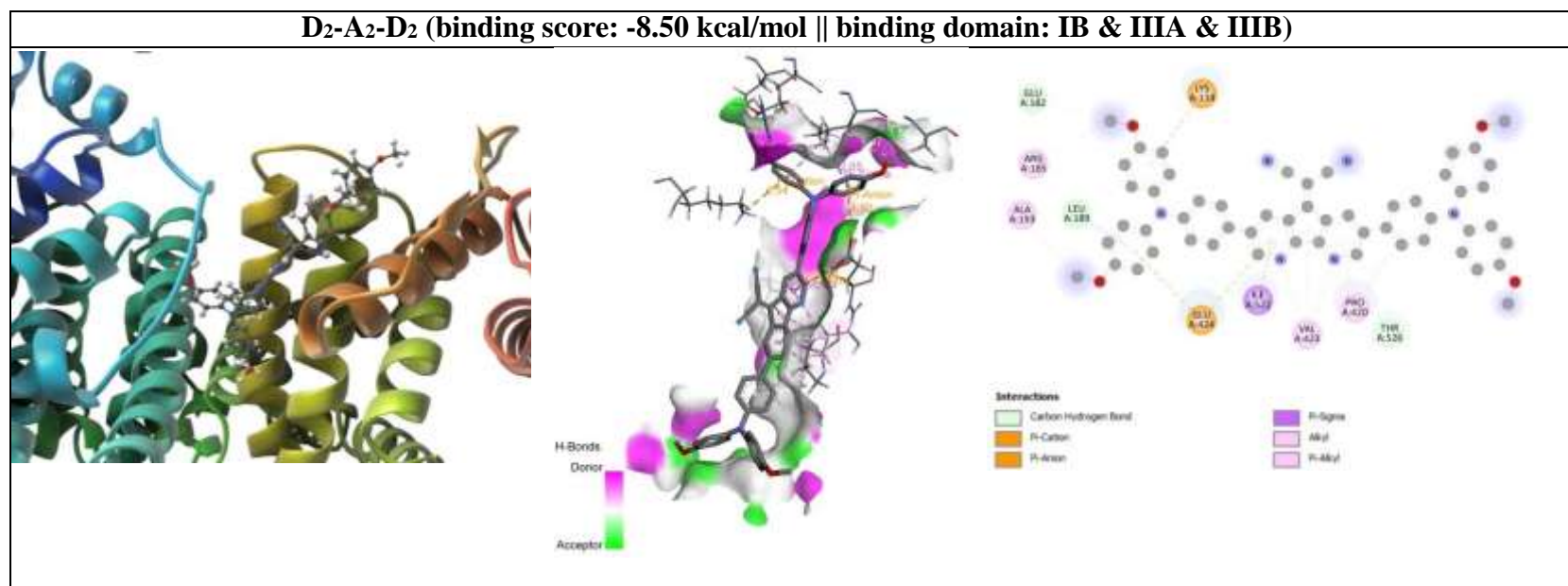


Figure S3. Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

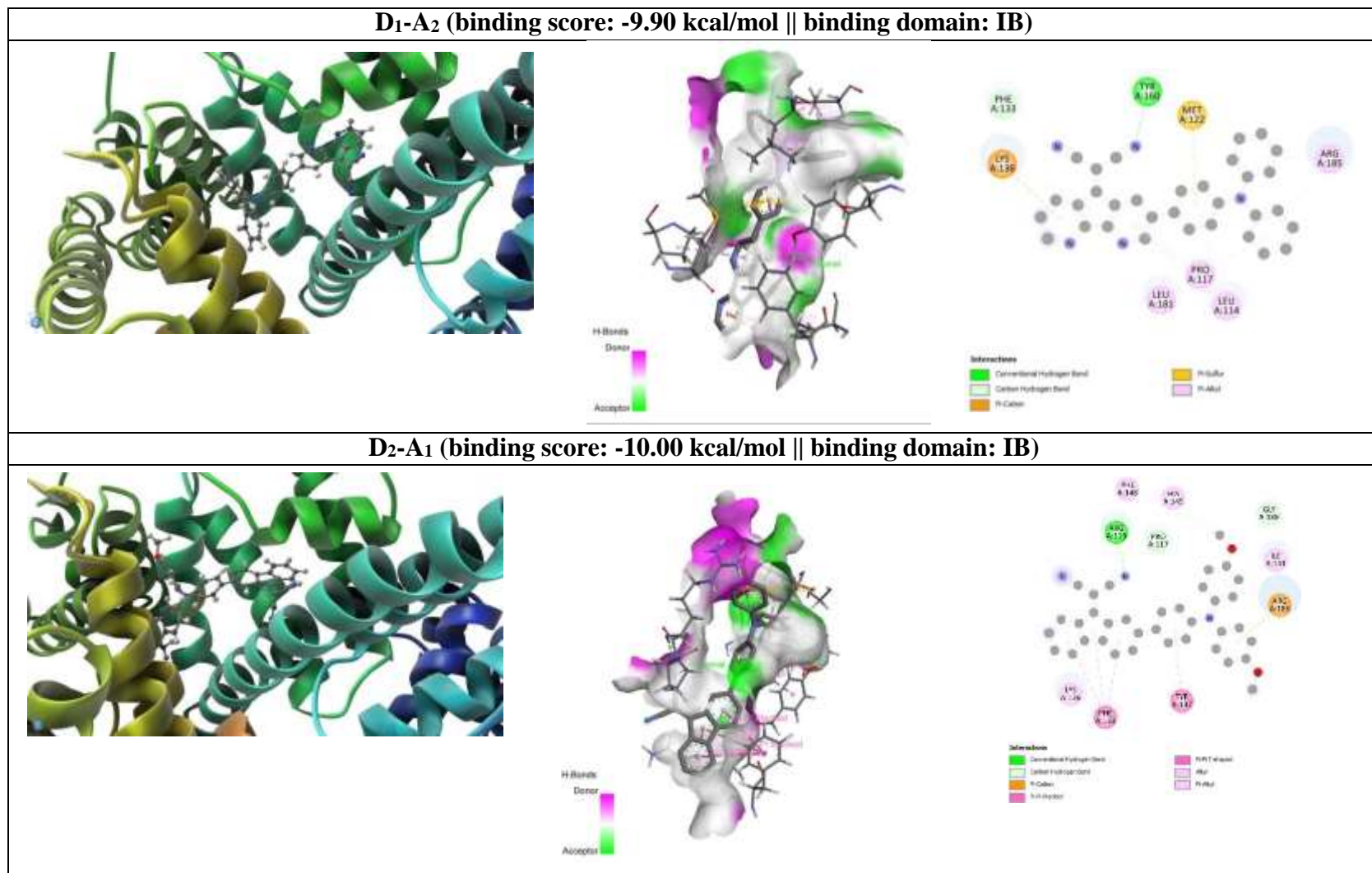


Figure S3. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

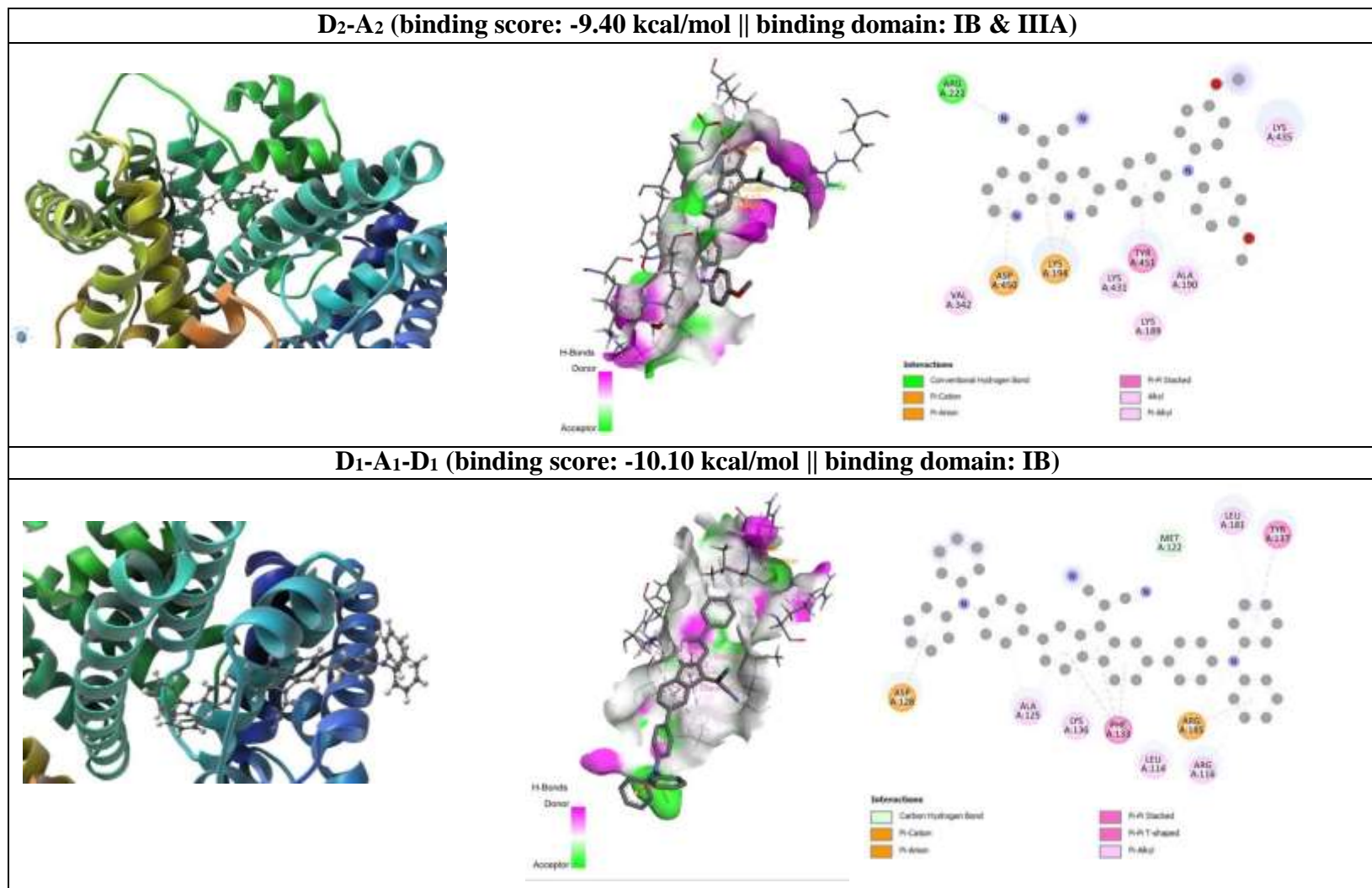


Figure S3. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)

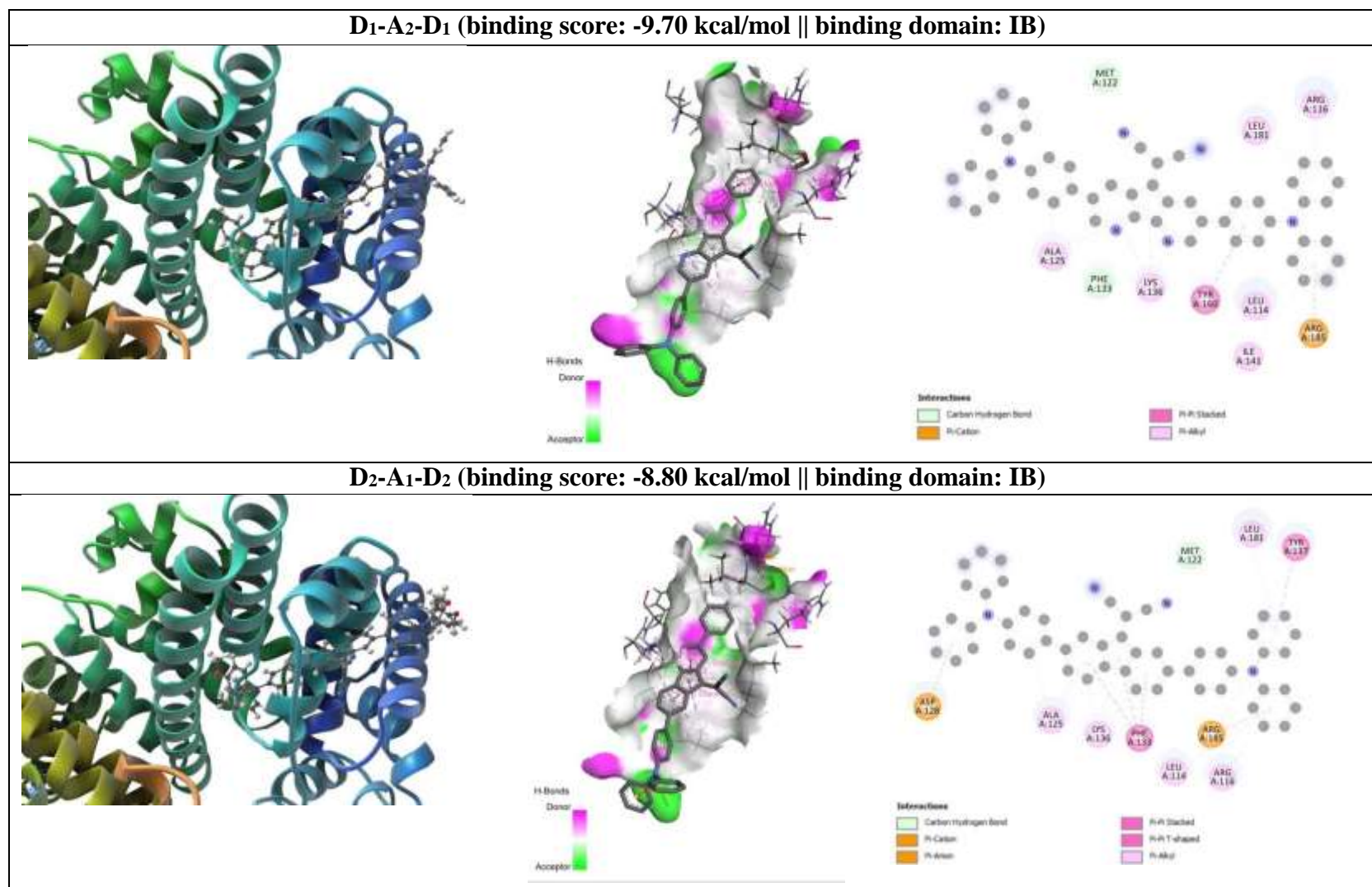
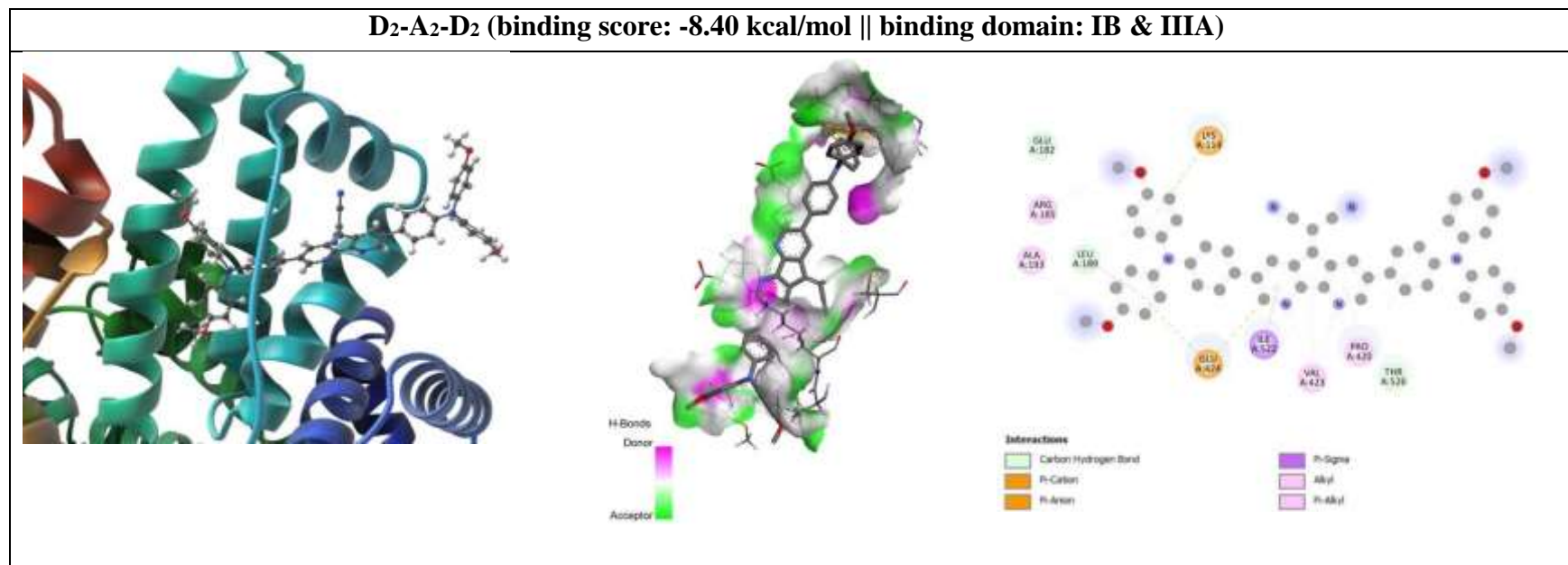


Figure S3. (cont.). Binding poses and residue interactions of the investigated ligands with HSA (PDB ID: 4L9Q)





The role of PCD in sexual dimorphism of dioecious *Spinacia oleracea* L.

Özlem Aytürk^{1*}, Özal Mutlu², Asuman Karadeniz Pekgöz³

¹Department of Gastronomy and Culinary, Faculty of Fine and Arts, Maltepe University, Istanbul, Türkiye

²Department of Biology, Faculty of Science and Arts, Marmara University, Istanbul, Türkiye

³Department of Biology, Faculty of Science and Arts, Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Burdur, Türkiye

Article History

Received: 19.08.2022

Accepted: 24.04.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – The formation of non-hermaphroditic, i.e. male or female, flowers is a rare event in the plant kingdom. *Spinacia oleracea* provides an ideal unisexual floral developmental system for studying the structural development of floral organs. These species forms non-hermaphroditic flowers; the pistil is fertile in the female flower, but the development of the stamens stops at an early phase and this organ atrophies and becomes nonfunctional, while the male flowers form four fertile stamens, but there is not any trail of the pistil, it aborts at a much early stage. We searched for the presence of programmed cell death (PCD) in abortive tissues during the ontogenetic development of these flowers. These results show curicial information on how the fertile sex organ in spinach differentiates and develops while the development of the other aborted sex organ is arrested ; The presence of PCD occur in unisexual flower development in the very early stage and continue short time. We also found that stamen development in the female flower and pistil development in the male flower were subject to changes that did not result in large-scale structural changes. The PCD data obtained is the first study of spinach in the previous studies. These studies are shedding additional light on the sexual specialization hypothesis. Moreover, the ability to manipulate or control the flowering of the dioecious plant by simple means holds great potential, both from an economic aspect and to increase food production for an ever-growing human population.

Keywords – Flower, ontogeny, programmed cell death, spinach, unisexuality.

1. Introduction

Dioecious species produce unisexual flowers : either male (staminate) or female (pistillate) flowers on separate individuals. Dioecy is existent only in~7% of flowering plants (Renner, 2014). According to Ainsworth & (1998), "dioecious species are widespread among taxa, and dioeciousness is thought to have evolved in each individual lineage independently of hermaphroditic ancestors" (Duana, Xiaofang, Shi, Zhonglai, & Zhongtao, 2018; Charlesworth, 1978).

Our working crop spinach is an economically important dioecious plant. Our working crop spinach is a unisexual flower-forming an economically important plant. It is grown up all on the world. It is the best-selling frozen vegetable in many countries. Spinach is delicious vegetables, it is including beta-carotene and folic acid, and is a source of vit C, iron, phosphorus, sodium, and potassium (Henry, Takashi, Ryutaro, & Luca, 2018). Our literature searches revealed that the mechanism of PCD in the growing of unisexual flowers of spinach species has not been studied. The study we conducted will exposed the diversity of mechanisms embracing in female or male flowers development in different plant. It can be produced in the future time and preventing yield loss in male individuals of dioecious individuals. Most unisexual flowers first contain the original androecium and gynoecium, followed by the arrest of the pistillate or staminate primordia before maturity (Diggle, Di Stilio, Gschwend, Golenberg, & Moore, 2011).

¹ ozlemayturk@maltepe.edu.tr

² ozal.mutlu@marmara.edu.tr

³ asumankaradeniz@gmail.com

*Corresponding Author

PCD is genetically controlled process that occurs during development. It is a fundamental process that, although completely destructive at the cellular level, plays an main role in plant growth and defense. It may be detected in vary types of plant tissues (Bartoli, Forino, Durante, & Tagliasacchi, 2015). During PCD, cell shrinkage, vacuolization, degradation of cell contents, specific protease activation, chromatin condensation, DNA fragmentation (Huang, Lowe, Churchman, Schipper, & Cursons, 2016; Nawkar, Maibam, Park, Sahi, & Lee, 2013), caspase-like activities (Vardar, Aytürk, & Yanık, 2017; Michael, Robert, Randall, & Jeffrey, 2018), and mitochondrial dysfunction (Ou, Li, Wang, Li, & Quan, 2012) may occur.

A number of dioecious or monoecious plants, such as spinach species, are grown in large numbers worldwide. Most of these species act an critical role in the agricultural economy of countries. In addition to the female and male flowers produced by dioecious spinach, hermaphrodite flowers are very rarely born (Naeger and Golenberg, 2016; Rosa, 1925). Clearly, the transition from hermaphroditic to unisexual flowering is a crucial stage in the living of flowering plants.

In this study, we aimed to investigate the role of PCD in abortive tissues of spinach that occurs during ontogenetic development of female and hermaphrodite flowers. The data to be obtained are the first study among previous studies with spinach.

2. Materials and Methods

Test material Seeds of *S. oleracea* L. Turkey were planted in potting soil and grown in growth chambers at 20 °C under long daylight conditions (18 hours light, 18 – 20 °C temperature, 6 hours dark). Flowers were randomly selected from both male and female flowers for the studies.

2.1. Stereomicroscopic Analysis

First, the mature male and female flowers were morphologically analysed using a stereomicroscope (Olympus 970931). We dissected the flowers and observed them under a digital stereomicroscope. Flowers were investigated and photographed (KAMERAM software). The sizes of the flower parts (stamens and pistil) were measured with the stereomicroscope and the samples were prepared for light analysis.

2.2. Light Microscopic Analysis

For light microscopic analysis, the material was fixed in a FAA solution (37 % formaldehyde : acetic acid : ethanol : dH₂O, 10 : 5 : 50 : 35). Later, the samples were embedded in paraffin blocks. Blocks were sectioned at 3 - 8 µm using a Leica RM2235 rotary microtome and sections were stained with Delafield's hematoxylin.

2.3. Process of Programmed Cell Death (PCD)

Cells were studied in detail using DAPI and TUNEL techniques to investigate PCD. Histological sections of male and female flowers were stained with DAPI (4-6-diamidino-2-phenylindole) (1 µg/mL) to diagnose nuclear morphology. TUNEL analysis provides the ability to detect DNA damage, especially for early stage PCD detection. Dead cells are stained with green fluorescence, and normal cells are stained with blue fluorescence (Coimbra, Torrão, & Abreu, 2004).

For the TUNEL method (TdT-mediated dUTP nick end labeling), sections were adhered to slides coated with poly-L-lysine and incubated with reagents from the ApopTag®Plus (Chemicon). (Wang, Wu, Xu, Gao, & Chen, 2010). Unlike the positive control, my TdT enzyme was not used for the negative control.

3. Results and Discussion

In this research, the development phases of unisexual two flowers of spinach and the role of PCD during formation were investigated.

We found that hermaphrodite, female (pistillate) and male (staminate) flowers are produced in spinach plants. In this study, we examined the development of unisexual flowers, so we only examined male and female flowers in monoecious plants.

Many tightly packed male and female flowers in figure 1a, on the plants are located in apex or around the branch in figure 1b, 1c.



Figure 1. Flowering of *S. oleracea* L. plant. a. Branch of monoecious plant. The pistillate (red arrow) and the staminate flowers (blue arrow) in various stages, b. Terminal branches from a monoecious plants; staminate flowers formed on plant and pistillate (red arrow) flowers, c. Mixed pistillate and hermaphrodite flowers (black arrow) are showing in the same cluster on dioecious plant. lf. Leaf.

3.1. Characteristic of Young Flowers

Young male flowers occur in the inflorescence in figure 2a. Young female flower buds are 5 of number at the shoots in figure 2b, 2c. There are four sepals in the male flowers with covered bracts in figure 2d, 2e. while the female flowers contain two sepals and the style develops on the fertile pistil in figure 2f. A male flower bears four fertile stamens, but there is no trace of a stamen of female flower buds. In mature male flowers in figure 2g, there are traces of gynoecium, while mature female flower in figure 2h, bears fertile gynoecium.

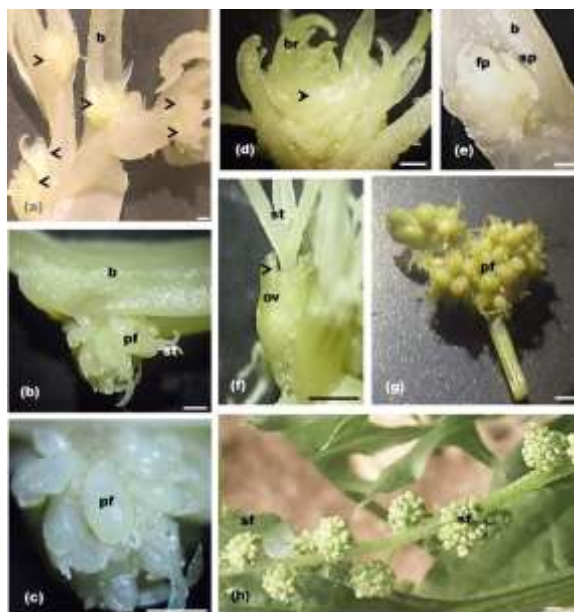


Figure 2. Flower morphology of *S. oleracea* L. viewed with a stereomicroscope. a. Male flower buds (arrows), b. Young female flower cluster, c. Details of b, d. Male flower bud (arrow) with covered bracts, e. Male flower bud in advanced stage: bracts are broken, f. A young female flower; styles reaches (arrow) into fertile pistil, g. Mature female flower cluster, h. Mature male flower cluster; the spinach plants form longer stalks of male flowers that develop and extend similar fingers from each node. an. Anther, b. Branch, br. Bracte, fp. Flower primordium, ov. Ovary, pf. Pistillate flower (female), sf. Staminate flower (male), sp. Sepal, st. Style. Scale bar, 1 mm.

3.2. Ontogenic development of flowers

In our study, we characterized the ontogenic development of flowers of *S. oleracea* L. from the beginning of the apical meristem to the mature flower stage in Figure 3.

Firstly, the apical meristem develops from the vegetative meristem in both the male and female flowers in Figures 3a, 3b. The flower meristem develops into the primordia of these floral organs, i.e., sepal, stamen, and carpel, in that order. The sepal primordia develop sequentially and circularly. Up to this stage, the development of the both flowers is similar. At this earliest stage studied, the developmental phase of unisexual flowers did not differ significantly; only the male primordium tissue faster growthed. The 3rd and 4th floral whorls (stamens and carpels) are extremely different between flowers ; nature of the organs and their number.

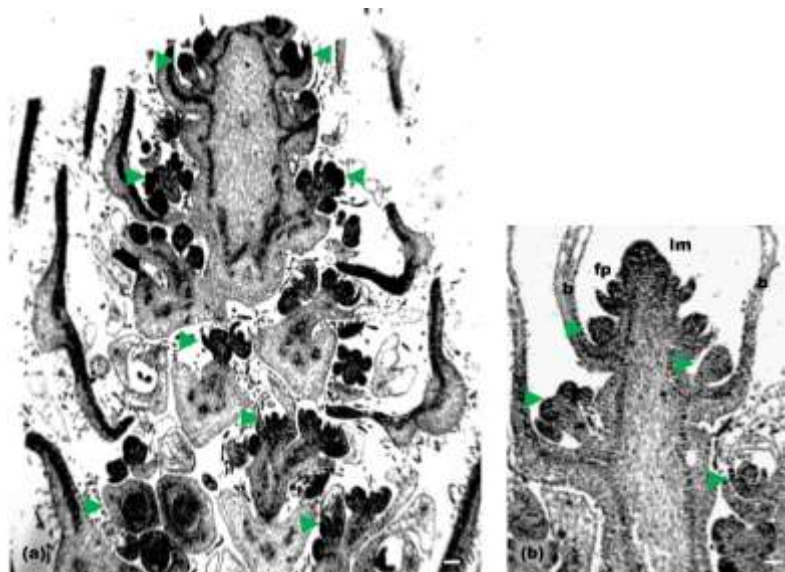


Figure 3. The two example images show the organization of inflorescences of *S. oleracea* L. in longitudinal section. Light micrographs show, a, b. Arrow indicates a flower cluster, with the oldest flowers represented by the lower symbol. b. Branch, im. Inflorescence meristem, fp. Flower primordium, scale bar, 50 μ m.

3.2.1. Development of the Flowers

In our study, we characterized the ontogenic development of flowers of *S. oleracea* L. from the beginning of the apical meristem to the mature flower stage in Figure 4.

Firstly, the apical meristem develops from the vegetative meristem in both the male and female flowers. The flower meristem develops into the primordia of these floral organs, i.e., sepal, stamen, and carpel, in that order. The sepal primordia develop sequentially and circularly. Up to this stage, the development of the both flowers is similar. At this earliest stage studied, the developmental phase of unisexual flowers did not differ significantly; only the male primordium tissue faster growthed.

The 3rd and 4th floral whorls (stamens and carpels) are extremely different between flowers ; nature of the organs and their number.

3.2.2. Development of the Male Flower

Stamens begin to develop after sepals in figure 4a. No sign of a gynoecium at the flower apex in the figure 4b, but the anther primordia formed in figure 4c. Archaspore cells form first in the anthers, and in the advanced stage the stamens have become fertile in figure 4d.

3.2.3. Development of the Female Flower

The sepals develop but the stamens are not visible in figure 4e, 4f. Later the gynoecium primordium develops as a small protuberance in figure 4g. In the advanced stage, the fertile gynoecium primordium occupies most of the flower bud center. Later, four dry short styles and the stigma begin to grow at the apex

of the gynoecium. The gynoecium contains a single ovule. The seed anlage is anatropous, bitegmic and basally located in figure 4h.

In some species, as we present in spinach flowers, unisexual flowers may not show remnants of the atrophic sex. For example, the female flowers of *Cannabis sativa* are able to transition directly from the beginning of perianth development to the beginning of carpel formation. These flowers bear no trace of the stamen primordium (Mohan, & Nath, 1964).

Although the developmental phases of unisexual flowers of spinach show similarities to the unisexual flower developmental phases of some species, differences are also seen in the arrest of floral meristem tissue development. In the flowers of *Zea mays* and *Ficus carica*, for example, the development of sexual organs begins. The developmental arrest takes place during the loss of the gynoecium (Aytürk, & Ünal, 2016). In contrast, *Thalictrum dioicum* L. species (Di Stilio, Kramer, & Baum, 2005), rudimentary organs are not present in the mature unisexual flowers. The development of the male flower of *Laurus nobilis* L. (Aytürk & Ünal, 2012) and *S. oleracea* L. (Sherry, Eckard, & Lord, 1993) was similar, and the unisexual flowers were formed in an early phase.

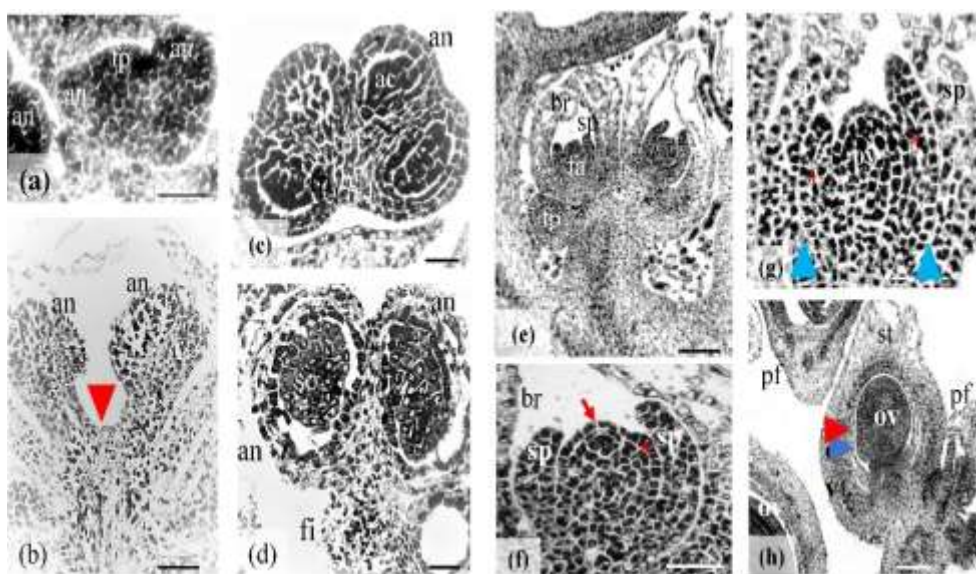


Figure 4. Developmental stages of flowers of *S. oleracea* L. in longitudinal section. Floral organogenesis in the flower viewed with a light microscope: a-d. male flower, e-h. female flower. a. First anther primordia, b. No evidence of gynoecium is seen at the floral apex (arrow), c. Young anthers have archesporial cells, d. Young anthers have parietal and sporogenic tissue. e. Two ascending floral primordia, f. Pistil initiation (asterisk); regular cell layers of floral apex (arrow), g. Flower gynoecium (asterisk); no evidence of a stamen can be seen on floral primordium (arrows), h. Extension of gynoecium and outer (red arrow) and inner (blue arrow) integument around single ovule. ac. archesporial cells, an. Anther, br. Bract, fa. Floral apex, fp. Flower primordium, ov. Ovary, pf. Pistillate flower, so. sporogenous tissue, sp. Sepal, st. Style. Scale bar, 100 μ m.

3.3. Programmed Cell Death

3.3.1. DAPI staining

We performed DAPI staining as a precursor to TUNEL analysis to determine whether atrophy was present in the stamens of the pistillate flower and the pistil of the staminate flower.

We identified three stages for female and male flowers based on our observations above, that PCD may occur,

I. the initial stage of the sepal primordium,

II. the initial stage of the pistil primordium tissue in the male flower,

III. the stamen primordium tissue in the female flower.

We identified the stages based on our researches : During the morphological observations with the stereomicroscope, we noticed that the male organs of the female flower and the female organ of the male flower stop their development at young stage, and remain small later.

In the stage I, in the both flower, the elliptical nuclei of the sepal primordium cells glow light blue and are evenly distributed in the chromatin nucleus in figure 5a.

In the stage II, in the male flower in figure 5b, chromatin condensed in the nuclear periphery of the primordium cells of the pistil is clearly visible in figure 5c, while pistil tissue in the female flower, the nuclei in all cells of this tissue fluoresce light blue and chromatin is evenly distributed in figure 5a.

In the stage III, in the female flower in figure 5d, the chromatin condensed in the nuclear periphery of the stamen primordium cells are clearly visible, whereas stamens tissue in the male flower fluoresce light blue in the all cells nuclei and the chromatin is equally spreaded in the nucleus.

Our observation, we got an idea of which tissues we need for TUNEL analysis.

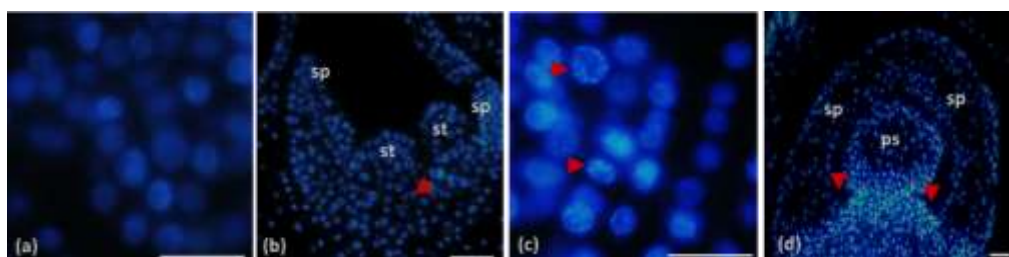


Figure 5. Images of DAPI staining. a. In stage I, cells with spherical nuclei, chromatin evenly distributed in the nucleus. b. Image of pistil primordium (arrow) of male flower at stages II, clear nuclear condensation (arrows) in nuclei (c). d. Image of stamen primordium (arrow) of female flower at stage III. Scale bars, 10 μ m (a,c)*, 50 μ m (b,d). * Similar cell morphology was showed in stamens and pistil tissues, so only photos of male floral cells are shown.

3.3.2. TUNEL assay

In the stage I, cells subjected to TUNEL analysis did not indicate bright green, i.e., they showed a negative result in figure 6a. At stage II, the pistil primordium tissue cells of the male flower in figure 6b. bright green was visible in figure 6c. At stage III in contrast to stage II, bright green was observed in the stamen primordium cells in figure 6d, confirming PCD. The bright colours were observed at a very short phase in flowers. After these stages, only autofluorescence was detected in these tissues.

We have achieved our main goal in this research on unisexual spinach flowers : we have proved the presence of PCD in unisexual flower development by studying flower ontogeny. We also found that stamen development in the female flower and pistil development in the male flower were exposed changes that did not result in large-scale structural changes. *Asparagus officinalis* (Bracale et al., 1997), *Zea maize* (DeLong Calderon-Urrea, & Dellaporta, 1993), and *Silena latifolia* (Grant, Hunkirchen, & Saedler, 1994) showed that PCD is responsible for the interruption of sexual organs development.

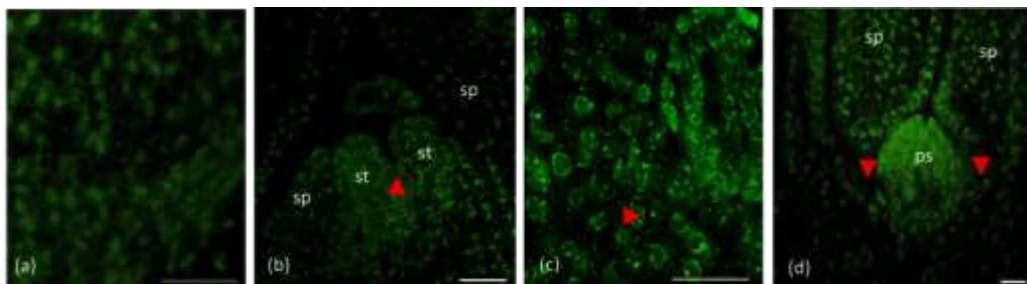


Figure 6. Images of TUNEL analysis. **a.** Cells without bright green indicating no PCD in stage I. **b.** Images of the beginning of the pistil primordium at the male flower (arrow), **c.** Enlarged image of cells with PCD, note the bright green cells (arrows). **d.** The stamen primordium (arrow) of the female flower. Scale bars, 10 μm (**a,c**)*, 50 μm (**b,d**). *Similar cell morphology was showed in stamen and pistil tissues, so only photos of cells from male flower cells are shown.

4. Conclusion

This analysis is designed to an response to the following question was explored: do PCDs play a role in the abortive of dioecious spinach flowers ? In this work on spinach, we have examined two basic parts of development. Firstly, we investigated how ontogeny occurs in the sex organs of unisexual flowers by comparing two unisexual flowers. These results suggest that sexual differentiation of spinach flowers begins at a early stage and is accompanied by early dimorphism. Base on our findings, we showed the analysis that plant sex type in spinach is determined by PCD, but there is no obvious PCD in the primordial tissue. These are preliminary results. Our project result needs to be supported by molecular analysis, a more detailed project on same topic needs to be studied. Our study of sex determination of the spinach floral organ development will be particularly important in determining how the novel morphologies in spinach arose.

Acknowledgement

Our investigate was supported by MUKKAM (Maltepe University Cancer and Stem Cell Research Centre). We thank MUKKAM for providing laboratory resources. This work was supported by the Research Foundation of Maltepe University (MUAR) (Grant number FEN-E-13571271).

Author Contributions

Özlem Aytürk : Conceptualization of research, designing of experiments, contribution of experimental materials, application of all tests and info collection, analysis of data and interpretation, write of the manuscript.

Özal Mutlu : Designing of experiments, prepared of the test materials, analysis and interpretation of data, write of the manuscript.

Asuman Karadeniz : Execution of field / lab experiments.

Conflicts of Interest

The authors have declared no conflict of interest

References

- Ainsworth, C., Parker, J., & Buchanan-Wollaston, V. (1998). *Sex determination in plants*. Currient Topics in Development Biology, 38: 167-223. [https://doi.org/10.1016/S0070-2153\(08\)60247-1](https://doi.org/10.1016/S0070-2153(08)60247-1)
- Aytürk, Ö., & Ünal, M. (2012). *Structural Analysis of Reproductive Development in Staminate Flowers of Laurus nobilis L.* Notulae Scientia Biologicae, 4(1), 31-43 <https://doi.org/10.15835/nsb416383>
- Aytürk, Ö., Unal, M. (2016). *Comparison of Female, Gall and Male Flower Development with Microscopic and Molecular Tecniques in Dioecious Ficus carica L.* PhD, Marmara University, Istanbul, Turkey. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>

- Bartoli, G., Forino, L.M.C., Durante, M., & Tagliasacchi, A.M. (2015). *A lysigenic programmed cell death-dependent process shapes schizogenously formed aerenchyma in the stems of the waterweed Egeria densa*. *Annals of Botany*, 116: 91-99 <https://doi.org/10.1093/aob/mcv067>
- Bracale, M., Caporali, E., Galli, M.G., Longo, C., Marziani-Longo, G., Rossi, G., Spada, A., Coave, C., Falavigna, A., Raffaldi, F., Maestri, E., Restivo, F.M., & Tassi, F. (1991) Sex determination and differentiation in *Asparagus officinalis* L. *Plant Sci.* 80: 67 ± 77 [https://doi.org/10.1016/0168-9452\(91\)90273-B](https://doi.org/10.1016/0168-9452(91)90273-B)
- Charlesworth, D., & Charlesworth, B. (1978). *A model for the evolution of dioecy and gynodioecy*. *The American Naturalist*, 112: 975-997 <https://doi.org/10.1086/283342>
- Coimbra, S., Torrão, L., & Abreu, I. (2004) Programmed cell death induces male sterility in *Actinidia deliciosa* female flowers. *Plant Physiol. Biochem.*, 42, 537–541. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2004.05.004>
- DeLong, A., Calderon-Urrea, A., & Dellaporta, S.L. (1993). Sex determination gene TASSELSEED2 of maize encodes a short-chain alcohol dehydrogenase required for stage-specific floral organ abortion. *Cell*, 74: 757 ± 7. [https://doi.org/10.1016/0092-8674\(93\)90522-R](https://doi.org/10.1016/0092-8674(93)90522-R)
- Di Stilio, V.S., Kramer, E.M., & Baum, D.A. (2005). *Floral mads box genes and homeotic gender dimorphism in Thalicttrum dioicum (Ranunculaceae)-a new model for the study of dioecy*. *The Plant Journal*, 41: 755-766 <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2005.02336.x>
- Diggle, P.K., Di Stilio, V.S., Gschwend, A.R., Golenberg, E.M., Moore, R.C., Russell, J.R.W., & Sinclair, J.P. (2011). Multiple developmental processes underlie sex differentiation in angiosperms. *Trends Genet.* 27, 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.tig.2011.05.003>
- Duana, T., Xiaofang, D., Shi, C., Zhonglai, L., & Zhongtao, Z., (2018). *Evolution of sexual systems and growth habit in Mussaenda (Rubiaceae): Insights into the evolutionary pathways of dioecy*. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 123: 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2018.02.015>
- Durand, D., & Durand, A. (1991). Sex determination and reproductive organ differentiation in *mercurialis*. *Plant science*, 80, 49-65. [https://doi.org/10.1016/0168-9452\(91\)90272-A](https://doi.org/10.1016/0168-9452(91)90272-A)
- Grant, S., Hunkirchen, B., & Saedler, H. (1994). Developmental differences between male and female flowers in the dioecious plant *Silene Latifolia*. *Plant J.* 6: 471 ± 480 <https://doi.org/10.1046/j.1365-313X.1994.6040471.x>
- Henry, I.M., Takashi, A., Ryutaro, T., & Luca, C.1. (2018). *One Hundred Ways to Invent the Sexes: Theoretical and Observed Paths to Dioecy in Plants*. *Annual Review of Plant Biology*, 69: 553-575. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042817-040615>
- Huang, Y-T., Lowe, D.J., Churchman, G.J., Schipper, L.A., & Cursons, R. (2016). *DNA adsorption by nanocrystalline allophane spherules and nanoaggregates, and implications for carbon sequestration in Andisols*. *Applied Clay Science*, 120: 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.009>
- Michael, R., Robert, L., Randall, J. M., & Jeffrey, D.K. (2018). *Plant Mating Systems Often Vary Widely Among Populations*. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 6: 38 <https://doi.org/10.3389/fevo.2018.0>
- Mohan Ram, H.Y., & Nath, R. (1964). *The morphology and embryology of Cannabis sativa Linn*. *Phytomorphology*, 14, 414-429.
- Naeger, J., & Golenberg, E. (2016). *Mode and tempo of sequence and floral evolution within the Anserineae*. *Plant Systematic Evolution*, 302: 385-398. <https://doi.org/10.1007/s00606-015-1269-z>
- Nawkar, G.M., Maibam, P., Park, J.H., Sahi, V.P., & Lee, S.Y. (2013). *UV-Induced cell death in plants*. *International Journal of Molecular Sciences*, 14: 1608-1628 <https://doi.org/10.3390/ijms14011608>
- Ou, X.H., Li, S., Wang, Z.B., Li, M., & Quan, S. (2012). *Maternal insulin resistance causes oxidative stress and mitochondrial dysfunction in mouse oocytes*. *Human Reproduction*, 27: 2130–2145. <https://doi.org/10.1093/humrep/des137>
- Renner, S.S. (2014). *The relative and absolute frequencies of angiosperm sexual systems: dioecy, monoecy, gynodioecy, and an updated online database*. *American Journal Botany*, 101: 1588-1596. <https://doi.org/10.3732/ajb.1400196>
- Rosa, J. (1925). Sex expression in spinach. *Hilgardia*, 1: 259-274 <https://doi.10.3733/hilg.v01n12p259>
- Sather, D.N., York, A., Pobursky, K.J., & Golenberg, E.M. (2005). *Sequence evolution and sex-specific expression patterns of the C class floral identity gene, SpAGAMOUS, in dioecious Spinacia oleracea L*. *Planta*, 222 (2): 284-92 <https://doi.org/10.1007/s00425-005-1544-2>
- Sherry, R.A., Eckard, K.J., & Lord, E.M. (1993). *Flower development in dioecious Spinacia oleracea (Chenopodiaceae)*. *American Journal Botany*, 80: 283-291 <https://doi.org/10.1002/j.1537-2197.1993.tb13801.x>

- Vardar, F., Aytürk, Ö., & Yanık, F. (2017). *Programmed cell death evidence in wheat (Triticum aestivum L.) roots induced by aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles*. *Caryologia*, 70: (2), 112-119 <https://doi.org/10.1080/00087114.2017.1286126>
- Wang, C. L., Wu, J., Xu, G. H., Gao, Y. B., & Chen, G. (2010). *S-RNase disrupts tip-localized reactive oxygen species and induces nuclear DNA degradation in incompatible pollen tubes of Pyrus pyrifolia*. *Journal Cell Science*, 123 (24): 4301–4309. <https://doi.org/10.1242/jcs.075077>
- Zaitchik, B.F., Le Roux, L.G., & Kellogg, E.A. (2000) *Development of male flowers in Zizania aquatica (North American wild-rice: Gramineae)*. *International Journal of Plant Sciences* 161 : 345 – 351. <https://doi.org/10.1086/314268>



Synthesis and Characterisation of Polyvinyl pyrrolidone/polyacrylamide (PVP/PAAm) Hydrogels via Hybrid Process: Morphological and Physical Properties, and Antibacterial Activity

Fatma Nur Parin^{1,*}

¹Department of Polymer Materials Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, Bursa, Türkiye

Article History

Received: 22.02.2023

Accepted: 29.03.2023

Published: 20.09.2023

Research Article


Abstract – Hydrogels are three-dimensional networks that constitute either chemical or physical crosslinks. Hydrogels have been used in a variety of applications from biomedical and tissue engineering to wastewater treatment, and robotics. In recent years, many studies have shown that hydrogels are suitable for wound treatment in many respects. While hydrogels keep the wound warm, moist, and closed, the bioactive agents in their composition have an antibacterial activity. Terpenes and terpenoids are natural-based materials which have been reported to have potent antibacterial activity against different pathogens. However, poor solubility, sensitivity to external conditions, and volatility properties of them restrict their use as a wound healing agent. For this purpose, terpenes and terpenoids can be loaded into carrier matrix such as hydrogels and they used as a wound dressing. In this study, the preparation of polyvinyl pyrrolidone/polyacrylamide (PVP/PAAm) hydrogels exhibiting antibacterial properties was demonstrated. Bio-derived terpenes and terpenoid (α -bisabolol, d-limonene, and geraniol) were utilized as antibacterial agents, whereas stabilization of PVP/PAAm hydrogels was achieved by using beta-cyclodextrin (β -CD). PVP/PAAm polyblend solutions were polymerized via UV irradiation (photopolymerization). Then freeze-thawing and anneal-swelling were respectively carried out. Once the morphological, and physical properties of the resulting hydrogels were characterized antibacterial efficiency tests were also performed. In the end, it was demonstrated that PVP/PAAm/ α -bisabolol and PVP/PAAm/geraniol hydrogels have good antibacterial properties against *Escherichia coli* with 9 mm zone inhibition.

Keywords – Antibacterial efficiency, freeze-thawing, PVP/PAAm hydrogel, terpene and terpenoids, UV irradiation

1. Introduction

Hydrogels are crosslinked hydrophilic polymer chains that retain water without dissolving (Okay, 2020; Daffader et al., 2012). Hydrogels with antibacterial properties have been intensively studied due to the advantages of high swelling ratio, biocompatibility properties, and porous morphology, as well. (Luthfianti et al., 2023; Qureshi et al., 2023; Gavini et al., 2016; Chang et al., 2013; Tang et al., 2013). In the last decade, hydrogels with antibacterial property are attracting interest especially in biomedical applications (Yang et al., 2018). Hydrogels can be developed by adjusting the pore morphology, swelling rate, wettability and antibacterial activity using the appropriate combination of monomers, antibacterial agents and other additives (Li et al., 2018). Recent studies are aimed at producing hydrogels containing new bioactive chemicals from natural sources (Ribeiro et al., 2017).

Terpenes (limonene, bisabolol, terpinene) are basic hydrocarbon compounds, whereas terpenoids (oxygen-containing hydrocarbons) are a specialized family of terpenes with reactive groups (Masyita et al., 2022; Per-

¹  nur.parin@btu.edu.tr

*Corresponding Author

veen and Al-Taweel 2018). Terpenes and terpenoids have been widely investigated and shown to serve significant functions in human health. It has been suggested that terpenes exhibit antibacterial properties against both antibiotic-sensitive and antibiotic-resistant bacteria, usually by enabling cell rupture and inhibiting protein and DNA synthesis (Álvarez-Martínez et al., 2021). Terpenoids (geraniol, linalool, thymol, and menthol) have also been implicated in resistance to disease as part of the secondary metabolites generated by aromatic and therapeutic plants (Burt, 2004). Some difficulties restrict them by being employed in medical applications. Due to the hydrophobic structure of terpenes and terpenoids, it is necessary to dissolve homogeneously in hydrophilic polymer solutions and then form stable emulsions without causing instability problems such as phase separation (Cahyana et al., 2022). Further, terpenes and terpenoids are too volatile, result in considerable loss bioactivity during administration. Therefore, efforts to improve the stability of terpenes and terpenoids in hydrogels can help to protect them.

Pickering emulsion is a novel way for stabilizing emulsions with solid substances instead of surfactants (Mao et al., 2018). Many inorganic materials such as clay, ZnO, SiO₂, and TiO₂, were employed in the experiments; but, in recent years, organic materials such as modified chitosan protein, and cellulose have also been utilized to enhance biocompatibility (Hu et al., 2018). In this regard, carbohydrate-based β -cyclodextrin (β -CD), which is a lattice molecule with a hydrophilic outer surface and a hydrophobic inner cavity, can be used as a Pickering emulsifier (Li et al., 2022). It is dissolved in water and can capture many hydrophobic groups such as terpenes and/or terpenoids in its inner cavity as a guest molecule due to the existence of many hydroxyl groups on its outer surface. This remarkable β -CD structure enables these active molecules (terpenes and terpenoids) to be used in encapsulation, controlled drug delivery and many medical applications by enhancing their bioactivity.

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) is a hydrophilic, non-toxic, biocompatible, and biodegradable synthetic-based polymer. PVP can be easily blended effectively with other polymers and used for synthesis of IPN or semi-IPN hydrogels via crosslinking (Panahi et al., 2021; Evingür et al., 2014; Roy and Saha, 2012; Djefal-Kerrar et al., 2011). Additionally, PVP contains planar and highly polar side groups owing to the link of in the lactam ring (Sheik et al., 2018; Huang et al., 2017). Nevertheless, the usage of neat PVP hydrogels is restricted due to their low liquid absorption ability and low mechanical properties (Roy et al., 2010). To solve this issue, PVP is combined with various polysaccharides or other polymers according to the needs and uses. In general, hydrogels are produced by adding crosslinking into the polymer matrix. PVP hydrogels can be crosslinked via freeze-thawing, γ -irradiation, thermal treatment and also UV crosslinking (Roy and Saha, 2012). Polyacrylamide hydrogels are also synthesized for various applications using free radical polymerization in which happens in hydrophilic monomer solutions. Previously, the fabrication of PVP and PVP/PAAm hydrogels for different uses, particularly in dye removal, tissue scaffolds, drug release systems, and wound dressings, was reported (Lopérgolo et al., 2003). Poly (PVP/acrylamide/glycerol/bentonite clay) hydrogel films were synthesized via gamma radiation (Gad et al., 2021). In another study, aloe vera juice and vitamin C loaded PVP hydrogels have been produced by photopolymerization for biomedical purposes (Kędzierska et al., 2022). Nanocomposite hydrogels based-acrylamide-polyvinyl pyrrolidone containing metal oxide (CuO and ZnO) synthesized by Owonubi et al. (2021). The developed hydrogels with good antibacterial properties were found to be potential in a topical wound dressing.

In the present study, antibacterial PVP/PAAm hydrogels were synthesized by UV crosslinking and freeze-thawing processes. Apart from the previous studies, antibacterial property of the resulting hydrogels were achieved by using bio-derived terpene and terpenoids. In this respect, for the first time in the literature α -bisabolol, d-limonene, and geraniol were used as model antibacterial agents in the preparation of PVP/PAAm hydrogels. Moreover, β -CD was used for the stabilization during hydrogel preparation and it was also served as a lattice molecule for α -bisabolol, d-limonene, and geraniol. The physical properties and antibacterial efficiency were examined methodically in respect to different active agent. It was demonstrated that the resulting PVP/PAAm based hydrogels would be promising candidates for wound healing applications.

2. Materials and Method

2.1. Materials

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) (K-30) and acrylamide (AAm) were kindly donated by Veskim Chemical Company (Istanbul, Turkey). Polyethylene glycol (diacrylate) (PEGDA) (87.8%, Mw~30.000 g/mol) and 2,2-Dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPA, 99%, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany) were used as received. β -cyclodextrin cyclodextrin (β -CD) (Cavamax W7 HP Pharma) was donated by Wacker Chemie (Germany). Bisabolol (~98%) was purchased from Tatlı Dilimler Naturel Soap and Cosmetic Feeds-tocks (Antalya, Turkey). d-Limonene (92-98%, Alfasol, Spain) and geraniol (technical grade) were kindly donated by Elso Chemical Industry and Trade Inc. (Istanbul, Turkey). All chemicals were used as received. In all experiments, distilled water was used.

2.2. Synthesis of PVP/PAAm Hydrogels

PVP powders were dissolved in distilled water to obtain 20% (w/v) PVP solutions at room conditions. PEGDA (10%, v/v) and AAm (10%, w/v) were then added to the PVP solution, respectively. Afterwards, photoinitiator (1%, w/v) and β -CD (2% w/v) was mixed with the solution. To obtain a homogenous solution, the mixture was mixed with ultrasonic homogenization for 10 min (50% power). Afterwards, to obtain an emulsion bio-derived antibacterial agent (geraniol, d-limonene or α -bisabolol) was added dropwise, while the ratio of β -CD : the antibacterial agent was set to 1:1. Then the resulting emulsions was cured via UV irradiation (300 W, 20 cm distance) for 30 minutes to achieve crosslinking. In the end, obtained hydrogels were frozen at -20 °C for 18 hours before thawing at 30 °C for two cycles. To obtain anneal-swelled hydrogels, the resulting materials were first dried at 80 °C for 2 hours. Consequently, all hydrogels were immersed in distilled water at 25 °C until they attained a constant weight.

Pure PVP/PAAm hydrogel was also synthesized to utilize as a control sample. With this aim, the above-described synthetic procedure was implemented, without adding an antibacterial agent. All synthesized samples were kept in a desiccator until material characterization. The pure hydrogel was named PPA. Hydrogels prepared by using antibacterial agents were named PPAB, PPAL, and PPAG, where B, L, and G respectively stand for bisabolol, limonene, and geraniol. A schematic illustration of hydrogel preparation is presented in Figure 1. Moreover, the chemical structures of α -bisabolol, d-limonene, and geraniol are given in Figure 2.

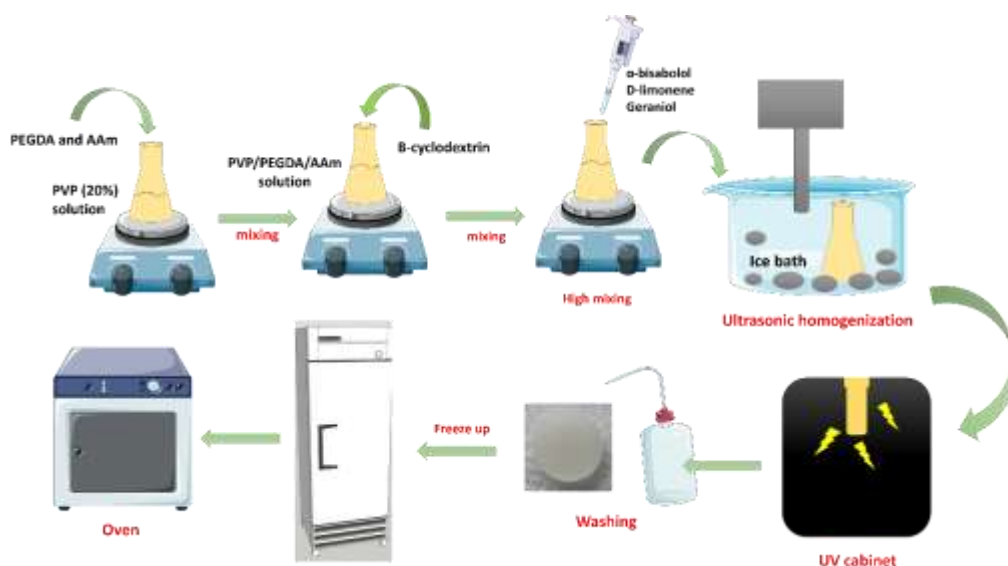


Figure 1. Schematic illustration of hydrogel preparation

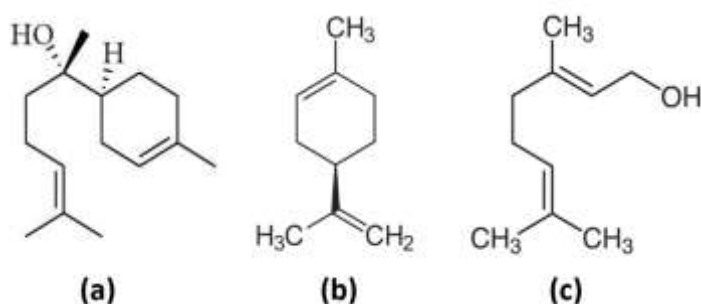


Figure 2. Schematic illustration of antibacterial ingredients (a) α -bisabolol, (b) d-limonene, and (c) geraniol

2.3. Characterisation

2.3.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

To examine the surface morphology of hydrogels, Carl Zeiss/Gemini 300 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) (ZEISS, Germany) was used. Prior to analysis all hydrogels were gold-coated. Both cross-sectional and surface images were taken at certain magnifications (2 kX and 10 kX).

2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The chemical structures of the hydrogels were verified using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The data were collected using Nicolet iS50 FT-IR (ThermoFisher Scientific, USA) spectrometer with an ATR adaptor (Smart Orbit Diamond, USA) within the wavelength range between $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, with 16 scans at 4 cm^{-1} resolution.

2.3.3. Water Contact Angle

Contact angle of hydrogels was determined by using (Biolin Scientific, Gothenburg, Sweden), by capturing 15-20 recordings per second in standard mode for a single drop ($3 \mu\text{L}$ distilled water). Although the drops falling on the sample surface were released initially, stable measurement of the contact angle could only be obtained after the kinetic energy was dissipated (Krainer and Him, 2021). After the water is dropped onto the substrate surface, the device begins imaging the drop at various speeds. The frame rate is recorded for 10 s at 10% (7.6 FPS) (for the μL volumes). The measurements were performed under room conditions of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\sim 40\%$ relative humidity. The hydrophilicity of PVP/PAAm based samples influences the contact angle. Therefore, the samples were kept in the desiccator to avoid being harmed by this phenomena. The samples were kept in the desiccator to avoid being harmed by both this condition and the active substances (terpenes). Each sample was captured at three separate locations to get an averaged contact angle value.

2.3.4. Swelling test

After measuring the dry weight, samples were suitably sliced and placed in a sealed tube containing $2 \mu\text{L}$ of deionised water. Then hydrogels were removed from the water, wiped away and weighed at regular times. The swelling rate (SR%) of the hydrogels was calculated according to Equation 2.1, where W_1 is the weight of the dry hydrogel and W_2 is the weight of swollen hydrogel.

$$SR (\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2.1)$$

2.4. Antibacterial Activity

The antibacterial sensitivity of the polymers was tested using standard strains of *Escherichia Coli* ATCC® 25922 and *Staphylococcus Aureus* ATCC® 25923. Trypton Soy Agar (Merck Millipore™ 105458) was used to culture lyophilized bacterial strains. The seeded culture medium was incubated for 24 hours (37°C) under aerobic conditions. Bacterial suspensions were adjusted to 0.5 McFarland ($1 \times 10^8 \text{ CFU/mL}$) turbidity in isotonic saline solution.

The disk diffusion technique was used to assess antimicrobial effectiveness qualitatively. Bacterial suspensions were seeded on the surface of Mueller Hinton Agar (Merck Millipore™ 103872) in a volume of 100 μL . Then the hydrogels were placed on the culture medium in contact with the agar surface. The plates were incubated for 24 hours. At the end of the incubation time, the diameters of the inhibitory zones around the material placed for each polymer were qualitatively quantified and analysed (Wayne, 2010).

3. Results and Discussion

3.1. Surface Morphology of the Hydrogels

The surface morphology of the hydrogels is shown in Figure 2. As can be seen from Figure 2A, the pure PPA hydrogel is exhibiting a smooth and homogeneous surface. In addition, SEM images also reveals that the hydrogels prepared by using bisabolol and geraniol (Figure 3B and 3D, respectively) as an antibacterial agent are also exhibiting similar morphology. However, the hydrogel synthesized by using d-limonene demonstrates a porous surface morphology. This result can be explained by limonene, acting as a porogen (Kekevi, 2021; Kramer et al., 2023).

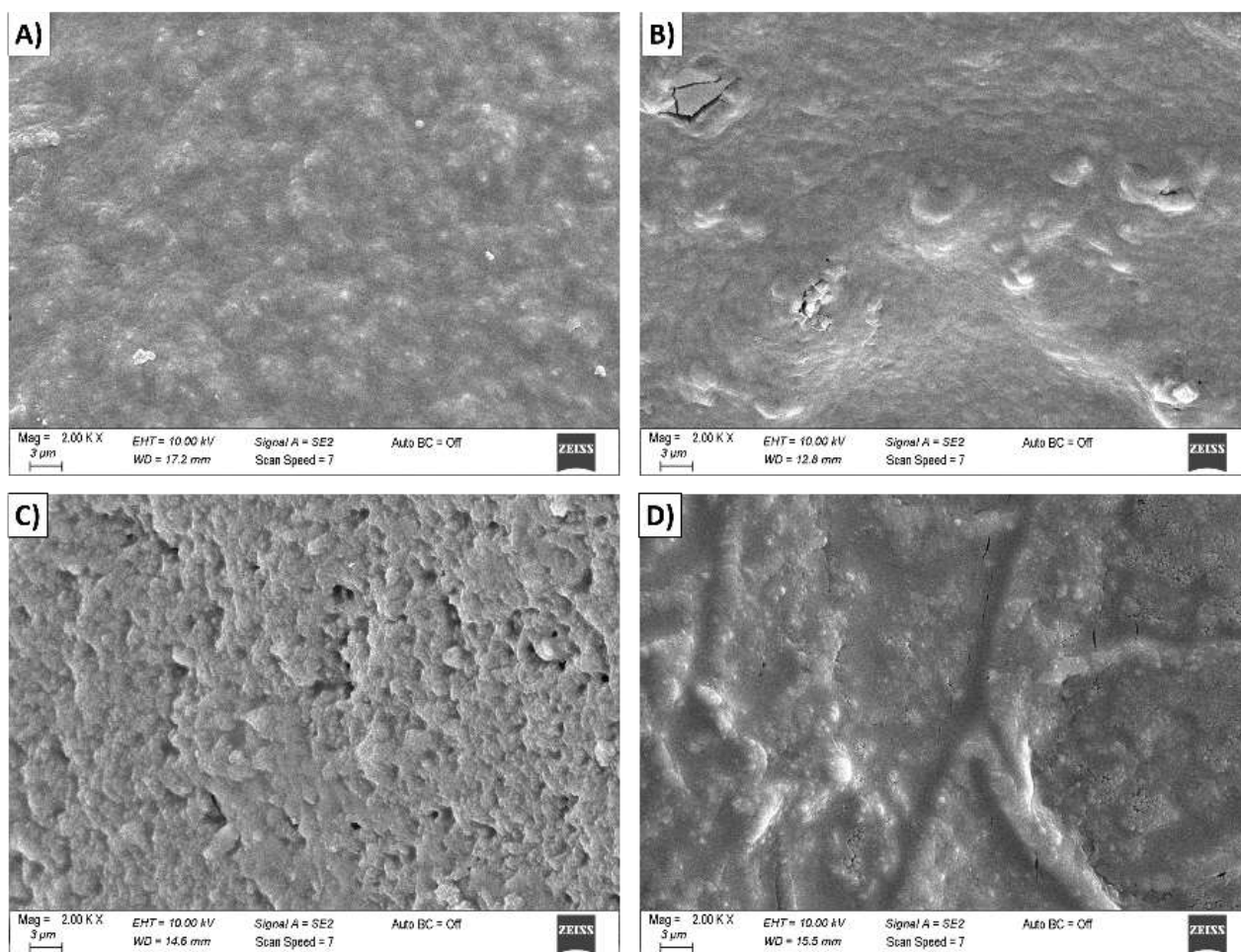


Figure 3. SEM micrographs of the hydrogels (A) PPA, (B) PPAB, (C) PPAL, and (D) PPAG (magnification: 2 kX, scale: 3 μm)

3.2. FT-IR Spectroscopy

Comparative FT-IR spectra of the pure and antibacterial agents containing hydrogels are presented in Figure 4. When the FT-IR spectra are examined, the characteristic adsorption bands of PVP, AAm and PEGDA can be seen. In this respect, in Figure 4 the broad band observed at 3385 cm^{-1} in all spectrums corresponds to the asymmetric ($-\text{NH}_2$ stretching) of acrylamide (Gad et al., 2021;). The absorption peak that appeared at 3200 cm^{-1} can be attributed $-\text{CH}_2$ groups of (PVP), (AAm) (Saroj et al., 2013; Gad et al., 2021). The peak at 2946

cm^{-1} demonstrated the presence of asymmetric stretching of $-\text{CH}_2$ from PVP. Furthermore, the peak at 1651 cm^{-1} related to the coincide with carbonyl groups of amide groups ($\text{O} = \text{CH}-\text{NH}_2$) of acrylamide and carbonyl groups $-\text{C}=\text{O}$ of polyvinyl pyrrolidone (PVP) (Djefal-Kerrar et al., 2011). The peak at 2872 cm^{-1} corresponds to symmetric stretching of $-\text{CH}$ from polyacrylamide. The C-H bending and CH_2 wagging were seen at 1439 cm^{-1} and 1288 cm^{-1} , respectively (Edikresnha et al., 2017). Moreover, the peak at 568 cm^{-1} was defined as the N-C=O bending, respectively (Rahma et al., 2016). When the active substances (bisabolol, d-limonene, and geraniol) were added, the peak densities of the hydrogels slightly changed and the new peaks were observed at 1032 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} , and 1029 cm^{-1} for PPAB, PPAL, PPAG, respectively.

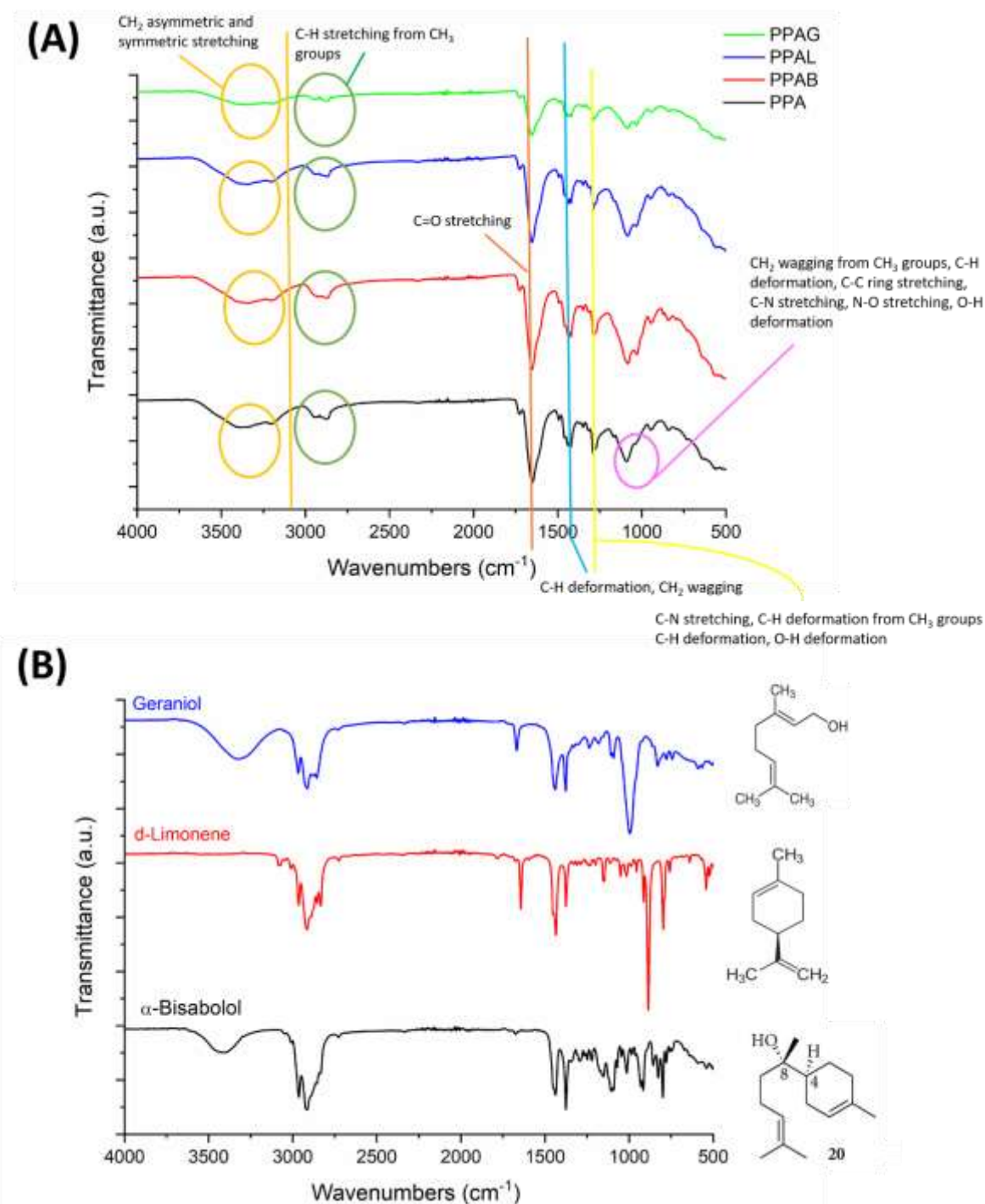


Figure 4. Comparative FT-IR spectra of (A) hydrogels, (B) α -bisabolol, d-limonene, and geraniol

The stretching band of C=C bonds at 1644 cm^{-1} belongs to the spectra of d-limonene (Kekevi, 2021). Typical strong bands that show for both the monomer and polymer at $3085\text{-}2833\text{ cm}^{-1}$ are due to methylene bond vibration (C-H), whereas bands in the $1435\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ range are ascribed to alkyl group C-H bond deformation ($-\text{CH}_3$) (Derdar et al., 2019).

The α -bisabolol spectrum contains regions with distinct peaks, such as the broadband at 3400 cm^{-1} , which is connected to -OH stretching, the peaks between $3052\text{ and }2828\text{ cm}^{-1}$, which is associated with axial deformation of C-H bonds, and the peaks between $1438\text{ and }1375\text{ cm}^{-1}$, which is related to angular deformation of C-H bonds) (Souza et al., 2016; Silva et al., 2009).

The band between $1378\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ shows absorption of $-\text{CH}_2$ twisting and wagging vibration for the geraniol spectrum. As a result, the methylene groups generate a sequence of bands in this region, which is typical of lengthy chains (Worzakowska and Ścigalski, 2013).

3.3. Contact Angle Analysis

The hydrophilic nature of hydrogels was examined with the determination of contact angles and contact angles' are presented in Figure 5.

The chemical and geometrical structure of a hydrogel surface influences its wettability. Furthermore, uncured areas of the hydrogels' surface may exist, and the curing intensity can be affected by the contact angle values (Kamoun et al., 2018). Hydrophilic materials can significantly improve healing by maintaining the wound wet while absorbing water. Therefore, it is desirable to select wound dressing materials with low wettability. Solid surfaces with contact angles less than 90° are referred hydrophilic, whereas those with contact angles more than 90° are regarded hydrophobic. Young's equation is crucial for the contact angle limitation of 90° of hydrophilicity and hydrophobicity (Xiao et al., 2000). Nevertheless, a new limit of hydrophilicity and hydrophobicity has been proposed by Berg et al. (1994) to be 65° by taking into account the exact chemical and structural state of a water droplet. According to Vogler (1998) hydrophobic surfaces allow hydrophobic forces and are less water wettable than the Berg limit of 65, while hydrophilic surfaces do not enable hydrophobic forces. PVP and PAAm are water-soluble polymers and their contact angles' are respectively 44° and 24° (Doğan et al., 2019; Bhavsar and Tripathi, 2018; Wu and Shanks 2004). Herein, the contact angle of hydrogels was also found to be lower than 65° , indicating the hydrophilic nature of the surfaces. However, recorded contact angles' of hydrogels reveals the increased hydrophobic property, due to the addition of bio-derived terpene/terpenoid-based antibacterial agents (Fasihi et al., 2023; Altaf et al., 2021). In this respect, the contact angle of PPA is measured as $39.9^\circ \pm 1.8$, while the contact angles' of PPAB, PPAL and PPAG are found to be 55.6 ± 2.7 , 63.9 ± 3 , and 50.3 ± 2.5 , respectively. Since the polarity of d-limonene has the lowest and geraniol has the highest polarity, the order of the change of contact angles' is not surprising. As can be seen from the Figure 4A, an excess of binding between geraniol and the PVP/PAAm matrix indicates that there are no free active agents left on the material surface, which can be attributed to a decrement of the contact angle, because the active agents are oil-based materials. Further, the presence of cyclo groups in the chemical structure of α -bisabolol and d-limonene is paralleled by the fact that the contact angles of PPL and PPB samples are greater than PPG.

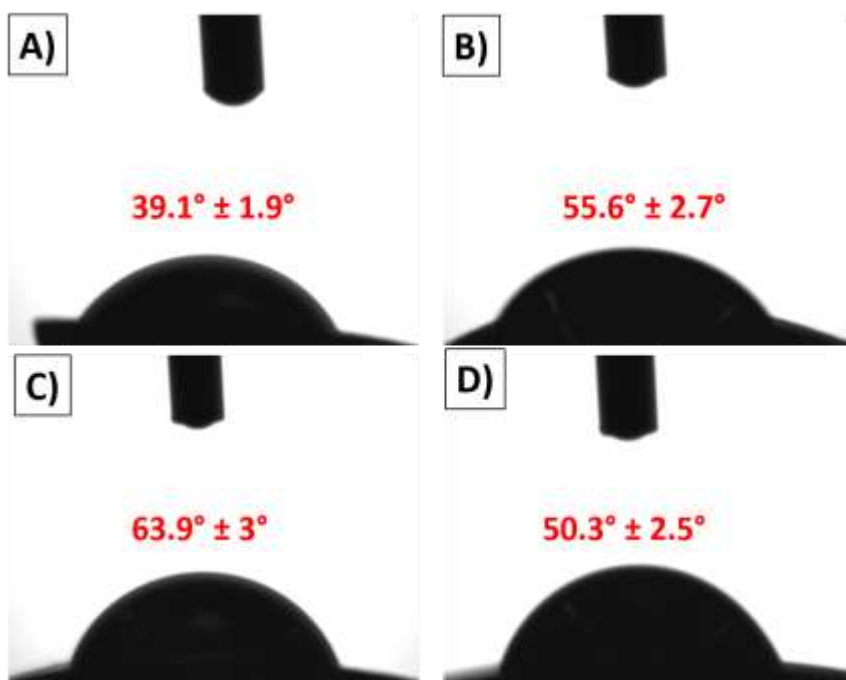


Figure 5. Contact angles of the hydrogels (a) PPA, (b) PPAB, (c) PPAL (d) PPAG

3.4. Swelling Test

The profile of swelling capacity vs time of a hydrogel sample is obtained to evaluate the swelling rate by performing free-absorbency capacity tests at sequential time intervals (Figure 6). It was recorded hydrogels reach equilibrium after 6 hours of the swelling test. In the end, swelling ratios of hydrogels were found to be 355 %, 500 %, 447 %, and 230 %, respectively for PPA, PPAB, PPAL, and PPAG. However, considering the contact angles, the hydrogel containing limonene was expected to have the lowest degree of swelling. This result can be attributed to the porous morphology of PPAL hydrogel (Figure 3C). On the other hand, as it is well-known an increase in crosslink leads to a decrease in the swelling ratio. It is known that the contribution of limonene units in free radical polymerization reactions is restricted due to steric hindrance (Kekevi, 2021). A similar situation can be also possible for α -bisabolol due to its chemical structure. Geraniol, on the other hand, might contribute to crosslinking reaction and increased the crosslinking density of the resulting hydrogel. In the FT-IR spectrum of PPA hydrogels, the intensities of the peaks with $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ double binding are decrease compared to PPAB, PPAL, PPAG (Figure 4).

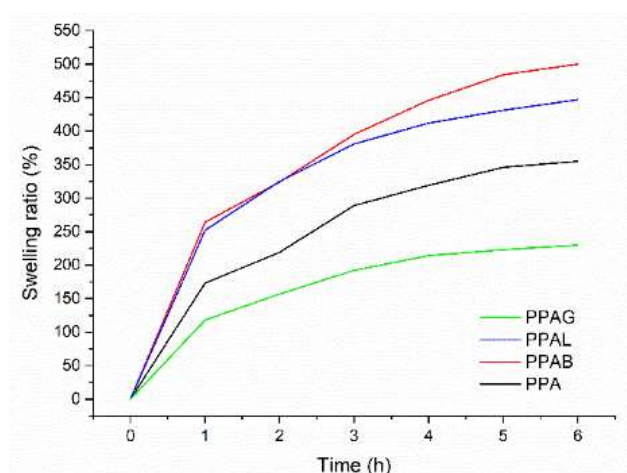


Figure 6. Swelling test of hydrogels in distilled water

3.5. Antibacterial Activity

All hydrogels were tested for antibacterial activity against standard strains of *Escherichia coli* ATCC® 25922, and *Staphylococcus aureus* ATCC® 25923 using a zone inhibition test (Figure 7). Antibacterial efficiency is essential throughout the treatment process because wounds exposed to physical problems are more sensitive to pathogens, resulting in a slowdown in the healing period. *S. aureus* and *P. aeruginosa* are the most common microorganisms that lead to infection in skin wounds (Agra et al., 2013; Ersoy et al., 2020).

Naturally produced molecules such as phytochemicals and essential oils can be used as antimicrobial agents (EOs) (Moo et al., 2019). Bioactive compounds with a molecular weight of 500 g/mol may be useful as antibacterial supporters (Mahizan et al., 2019; Barbieri et al., 2017; Langeveld et al., 2014). The efficiency of an antimicrobial agent with a low molecular weight natural product, like terpene derivatives, can be evaluated according to its ability of reducing fungal and bacterial biofilm formation. Terpenes contained in essential oils have mostly antibacterial activity, and demonstrates effective skin permeation like a therapeutic agent (Guimarães et al., 2019). Topical treatments of terpenes are beneficial in improving both the microbicide and wound healing rate due to their higher bioavailability in the diseased wound site (Lasoń et al., 2020). Many terpenes have a less antibacterial action than terpenoids due to the functional groups (-OH group) of phenolic terpenoids. Hydroxyl groups, such as those existing in thymol, eugenol, terpineol, and carvacrol, are chemically active and create hydrogen bonds with specific enzyme active sites, deactivates them leading de cell membrane disintegration or disruption (Guimarães et al., 2019; Ouattara et al., 1997; Chauhan and Kang, 2014). In this respect, prior researches confirmed the increased resilience of *Gram-positive* bacteria and claimed that the better resistance of *Gram-positive* cells may be due to their cell walls possessing a thick layer of peptidoglycan. This possibly enables antimicrobial agents challenging to penetrate and therefore giving stiffness to cells. In this study, hydrogels did not show any antimicrobial activity against *S. aureus*, as well (Magiatis et al., 2002; Lopez-Romero et al., 2015). PPB and PPG hydrogels showed antibacterial activity with a zone diameter of 9 mm, while PPD sample did not show any activity. It has been found that materials with hydrophilic groups can maintain their antimicrobial activity and provide biocompatibility. Therefore, it can be concluded that the contact angle findings and the activity results exhibit correlation. Moreover, many studies have shown that surface hydrophilicity is closely related to antimicrobial properties. The bacterial growth is seen to decrease when surface hydrophobicity increases. Surprisingly, microbial adherence to materials' surfaces was observed to rise rapidly towards the Berg limit for *Acinetobacter* (Fletcher et al., 1985). In the similar studies, *E. coli*, *Pseudomonas* and soil bacteria growth were determined to have a sigmoidal attachment pattern that was not seen on material surfaces with variable water contact angle, with more cells adhering to hydrophobic surfaces and fewer adhered to hydrophilic surfaces (Van Loosdrecht et al., 1990; Vogel et al., 1998). It is supposed that the bacterial growth may be greater and does not show any activity because the contact angle value of PPD sample (63.9°) is close to the Berg limit (65°).

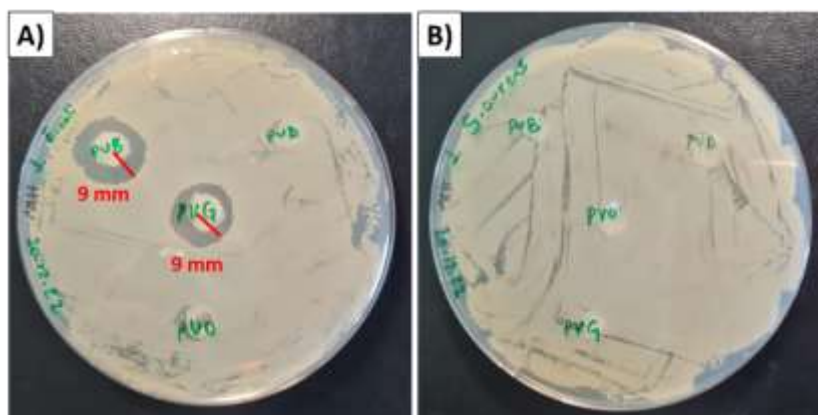


Figure 7. Antibacterial activity of the hydrogels against *E. coli*, (A) and (B) *S. aureus*

4. Conclusion

Antibacterial polyvinyl pyrrolidone PVP/PAAm - based hydrogels with terpen and terpenoids were synthesized by 3-in-1 type process. In this context, PVP/PAAm hydrogels containing α -bisabolol, d-limonene, and geraniol were prepared using a three-step process that included photopolymerization, freeze-thawing procedures, and anneal-swelling processes, respectively. In the existence of d-limonene in polyblend matrix caused d-limonene to act as a porogen in the material. The wettability increases with the addition of bio-derived terpen/terpenoid polyblend solutions and resulting hydrogels were all recorded to have contact angle lower than 65° (Berg limit). Moreover, PPL hydrogel exhibited the highest contact angle value due to the apolar structure of d-limonene. PPL is at this hydrophobicity limit has been associated with the sample's ability to display any antibacterial activity. According to FT-IR spectra and swelling tests, it was found the interaction between geraniol - polyblend matrix is greater than the between interaction α -bisabolol - matrix and the d-limonene - matrix. Antibacterial activity tests showed that hydrogels prepared with α -bisabolol and geraniol both exhibit good antibacterial activity with 9 mm against *E. coli* bacteria. The good matrix - active agent interaction in the PPG hydrogel also confirms this activity. Overall, these findings offer light on the significance of wettability in antibacterial efficiency and functional mechanisms for wound healing applications.

Acknowledgement

The author gratefully acknowledge Dr. Uğur Parın for his kind help in the antibacterial measurements of the hydrogels and Aydın Adnan Menderes University of Faculty of Veterinary Science, Microbiological Department. The author thanks to acknowledge Enver BAYDIR for his kind help in the contact angle measurements and Bursa Technical University Chemical Engineering Department.

Author Contributions

Fatma Nur Parin: The author has all contributions to this article.

Conflicts of Interest

The author declare no conflict of interest.

References

- Agra, I. K., Pires, L. L., Carvalho, P. S., Silva-Filho, E. A., Smaniotto, S., & Barreto, E. (2013). Evaluation of wound healing and antimicrobial properties of aqueous extract from *Bowdichia virgilioides* stem barks in mice. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 85, 945-954. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652013005000049>
- Al-Azzam, N., & Alazzam, A. (2022). Micropatterning of cells via adjusting surface wettability using plasma treatment and graphene oxide deposition. *Plos one*, 17(6), e0269914. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0269914>
- Altaf, F., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Ahmad, T., Akram, M. A., Safdar, A., ... & Sher, F. (2021). Synthesis and characterization of PVA/starch hydrogel membranes incorporating essential oils aimed to be used in wound dressing applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 156-174. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01866-w>
- Álvarez-Martínez, F. J., Barrajón-Catalán, E., Herranz-López, M., & Micol, V. (2021). Antibacterial plant compounds, extracts and essential oils: An updated review on their effects and putative mechanisms of action. *Phytomedicine*, 90, 153626. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2021.153626>
- Bhavsar, V., & Tripathi, D. (2018). Structural, optical, and aging studies of biocompatible PVC-PVP blend films. *Journal of Polymer Engineering*, 38(5), 419-426. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0184>
- Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International journal of food microbiology*, 94(3), 223-253. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022>
- Cahyana, Y., Putri, Y. S. E., Solihah, D. S., Lutfi, F. S., Alqurashi, R. M., & Marta, H. (2022). Pickering Emulsions as Vehicles for Bioactive Compounds from Essential Oils. *Molecules*, 27(22), 7872. <https://doi.org/10.3390/molecules27227872>

- Chang, H. W., Lin, Y. S., Tsai, Y. D., & Tsai, M. L. (2013). Effects of chitosan characteristics on the physicochemical properties, antibacterial activity, and cytotoxicity of chitosan/2-glycerophosphate/nanosilver hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(1), 169-176. <https://doi.org/10.1002/app.37855>
- Chauhan, A. K., & Kang, S. C. (2014). Thymol disrupts the membrane integrity of Salmonella ser. typhimurium in vitro and recovers infected macrophages from oxidative stress in an ex vivo model. *Research in microbiology*, 165(7), 559-565. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2014.07.001>
- Dafader, N. C., Akter, T., Haque, M. I., Swapna, S. P., Islam, S., & Huq, D. (2012). Effect of acrylic acid on the properties of polyvinylpyrrolidone hydrogel prepared by the application of gamma radiation. *African Journal of Biotechnology*, 11(66), 13049-13057. <https://doi.org/10.5897/AJB-11-2333>
- Derdar, H., Belbachir, M., & Harrane, A. (2019). A green synthesis of polylimonene using Maghnite-H⁺, an exchanged montmorillonite clay, as eco-catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(1), 69-78. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2692.69-78>
- Djefal-Kerrar, A., Abdoun, K. O., Chouikrat, R., El-Kahina, R. G., Khodja, A. J., & Mahlous, M. (2011). Study of bacterium fixation stability on Gamma radiation synthesized carriers to improve degradation. *J. Bioremed. Biodegrad*, 2, 117-124. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000117>
- Doğan, E. E., Tokcan, P., Diken, M. E., Yılmaz, B., Kizilduman, B. K., & Sabaz, P. (2019). Synthesis, characterization and some biological properties of PVA/PVP/PN hydrogel nanocomposites: Antibacterial and biocompatibility. *Advances in Materials Science*, 19(3), 32-45. <https://doi.org/10.2478/adms-2019-0015>
- Edikresnha, D., Sriyanti, I., & Munir, M. M. (2017, May). Synthesis of polyvinylpyrrolidone (PVP)-Green tea extract composite nanostructures using electrohydrodynamic spraying technique. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 202, No. 1, p. 012043). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012043>
- Ersoy, E., Ozkan, E. E., Boga, M., & Mat, A. (2020). Evaluation of in vitro biological activities of three Hypericum species (*H. calycinum*, *H. confertum*, and *H. perforatum*) from Turkey. *South African Journal of Botany*, 130, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.12.017>
- Evingür, G. A., Kaygusuz, H., Erim, F. B., & Pekcan, Ö. (2014). Gelation of PAAm-PVP composites: A fluorescence study. *International Journal of Modern Physics B*, 28(20), 1450122. <https://doi.org/10.1142/S0217979214501227>
- Fasihi, H., Noshirvani, N., & Hashemi, M. (2023). Novel bioactive films integrated with Pickering emulsion of ginger essential oil for food packaging application. *Food Bioscience*, 51, 102269. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102269>
- Fletcher, M., & Pringle, J. H. (1985). The effect of surface free energy and medium surface tension on bacterial attachment to solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 104(1), 5-14. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90004-9)
- Gad, Y. H., Salah, M., & Abdel-Ghaffar, A. M. (2021). Preparation of poly (PVP/acrylamide/glycerol/bentonite clay) nanocomposite films by gamma radiation for removal of Sandolane Rubinole Acid Red 37 dye. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-20. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.2011256>
- Gavini, E., Bonferoni, M. C., Rassa, G., Sandri, G., Rossi, S., Salis, A., ... & Giunchedi, P. (2016). Engineered microparticles based on drug-polymer coprecipitates for ocular-controlled delivery of Ciprofloxacin: influence of technological parameters. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 42(4), 554-562. <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1100201>
- Guimarães, A. C., Meireles, L. M., Lemos, M. F., Guimarães, M. C. C., Endringer, D. C., Fronza, M., & Scherer, R. (2019). Antibacterial activity of terpenes and terpenoids present in essential oils. *Molecules*, 24(13), 2471. <https://doi.org/10.3390/molecules24132471>
- Hu, J. W., Yen, M. W., Wang, A. J., & Chu, I. M. (2018). Effect of oil structure on cyclodextrin-based Pickering emulsions for bupivacaine topical application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 161, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.001>
- Huang, M., Hou, Y., Li, Y., Wang, D., & Zhang, L. (2017). High performances of dual network PVA hydrogel modified by PVP using borax as the structure-forming accelerator. *Designed monomers and polymers*, 20(1), 505-513. <https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1382433>
- Kamoun, E. A., El-Betany, A., Menzel, H., & Chen, X. (2018). Influence of photoinitiator concentration and irradiation time on the crosslinking performance of visible-light activated pullulan-HEMA hydrogels. *International journal of biological macromolecules*, 120, 1884-1892. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.011>

- Kędzierska, M., Kudłacik-Kramarczyk, S., Jamroży, M., Bańkosz, M., Walter, J., Potemski, P., & Drabczyk, A. (2023). Verification of the Influence of the 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (Photoinitiator) Content in Hydrogel Materials on Their Physicochemical Properties and Surface Morphology. *Coatings*, 13(1), 40. <https://doi.org/10.3390/coatings13010040>
- Kędzierska, M., Bańkosz, M., & Potemski, P. (2022). Studies on the Impact of the Photoinitiator Amount Used during the PVP-Based Hydrogels' Synthesis on Their Physicochemical Properties. *Materials*, 15(17), 6089. <https://doi.org/10.3390/ma15176089>
- Kekevi, B. Synthesis and Characterization of Bio-Derived Monoliths. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 826-832. <https://doi.org/10.35193/bseufbd.963141>
- Krainer, S., & Hirn, U. (2021). Contact angle measurement on porous substrates: Effect of liquid absorption and drop size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 619, 126503. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126503>
- Langeveld, W. T., Veldhuizen, E. J., & Burt, S. A. (2014). Synergy between essential oil components and antibiotics: a review. *Critical reviews in microbiology*, 40(1), 76-94. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2013.763219>
- Lasoń, E. (2020). Topical Administration of Terpenes Encapsulated in Nanostructured Lipid-Based Systems. *Molecules*, 25(23), 5758. <https://doi.org/10.3390/molecules25235758>
- Li, C., Luo, X., Li, L., Cai, Y., Kang, X., & Li, P. (2022). Carboxymethyl chitosan-based electrospun nanofibers with high citral-loading for potential anti-infection wound dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, 344-355. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.025>
- Li, S., Dong, S., Xu, W., Tu, S., Yan, L., Zhao, C., ... & Chen, X. (2018). Antibacterial hydrogels. *Advanced science*, 5(5), 1700527. <https://doi.org/10.1002/advs.201700527>
- Lopérgolo, L. C., Lugao, A. B., & Catalani, L. H. (2003). Direct UV photocrosslinking of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP) to produce hydrogels. *Polymer*, 44(20), 6217-6222. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00686-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00686-4)
- Lopez-Romero, J.C.; González-Ríos, H.; Borges, A.; Simões, M. Antibacterial Effects and Mode of Action of Selected Essential Oils Components against Escherichia coli and Staphylococcus aureus. *Evid.-Based Complement. Altern. Med.* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/795435>
- Luthfianti, H. R., Waresindo, W. X., Edikresnha, D., Chahyadi, A., Suciati, T., Noor, F. A., & Khairurrijal, K. (2023). Physicochemical Characteristics and Antibacterial Activities of Freeze-Thawed Polyvinyl Alcohol/Andrographolide Hydrogels. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05110>
- Magiatis, P., Skaltsounis, A. L., Chinou, I., & Haroutounian, S. A. (2002). Chemical composition and in-vitro antimicrobial activity of the essential oils of three Greek Achillea species. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 57(3-4), 287-290. <https://doi.org/10.1515/znc-2002-3-415>
- Mahizan, N. A., Yang, S. K., Moo, C. L., Song, A. A. L., Chong, C. M., Chong, C. W., ... & Lai, K. S. (2019). Terpene derivatives as a potential agent against antimicrobial resistance (AMR) pathogens. *Molecules*, 24(14), 2631. <https://doi.org/10.3390/molecules24142631>
- Mao, L., Wang, D., Liu, F., & Gao, Y. (2018). Emulsion design for the delivery of β -carotene in complex food systems. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(5), 770-784. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1223599>
- Masyita, A., Sari, R. M., Astuti, A. D., Yasir, B., Rumata, N. R., Emran, T. B., ... & Simal-Gandara, J. (2022). Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. *Food chemistry: X*, 100217. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100217>
- Moo, C. L., Yang, S. K., Yusoff, K., Ajat, M., Thomas, W., Abushelaibi, A., ... & Lai, K. S. (2020). Mechanisms of antimicrobial resistance (AMR) and alternative approaches to overcome AMR. *Current drug discovery technologies*, 17(4), 430-447. <https://doi.org/10.2174/1570163816666190304122219>
- Okay, O. (2020). Self-Healing and Shape-Memory Hydrogels. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, The 100 Year of Polymers*, 507-525. <https://doi.org/10.15671/hjbc.797525>
- Ouattara, B., Simard, R. E., Holley, R. A., Piette, G. J. P., & Bégin, A. (1997). Antibacterial activity of selected fatty acids and essential oils against six meat spoilage organisms. *International journal of food microbiology*, 37(2-3), 155-162. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(97\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(97)00070-6)
- Owonubi, S. J., Agwuncha, S. C., Malima, N. M., Sadiku, E. R., & Revaprasadu, N. (2021). Development of bacterial resistant acrylamide-polyvinylpyrrolidone-metal oxide hydrogel nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 38, 982-987. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.502>

- Panahi, Y., Gharekhani, A., Hamishehkar, H., Zakeri-Milani, P., & Gharekhani, H. (2019). Stomach-specific drug delivery of clarithromycin using a semi interpenetrating polymeric network hydrogel made of montmorillonite and chitosan: Synthesis, characterization and in vitro drug release study. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 9(1), 159. <https://doi.org/10.15171/apb.2019.019>
- Perveen, S., & Al-Taweel, A. (2018). Introductory chapter: Terpenes and terpenoids. *Terpenes and terpenoids*, 1, 1-12. <https://doi.org/10.15171/apb.2019.019>
- Qureshi, M. A., Nishat, N., & Ahmed, S. (2023). Environmentally Benign Green Synthesized Chitosan-pNIPAm Composite Hydrogel. *Advanced Chemobiology Research*, 45-53. <https://doi.org/10.37256/acbr.2120231775>
- Rahma, A., Munir, M. M., Prasetyo, A., Suendo, V., & Rachmawati, H. (2016). Intermolecular interactions and the release pattern of electrospun curcumin-polyvinyl (pyrrolidone) fiber. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 39(2), 163-173. <https://doi.org/10.1248/bpb.b15-00391>
- Roy, N., Saha, N., Kitano, T., & Saha, P. (2012). Biodegradation of PVP-CMC hydrogel film: A useful food packaging material. *Carbohydrate polymers*, 89(2), 346-353. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.008>
- Roy, N., Saha, N., Kitano, T., & Saha, P. (2010). Novel hydrogels of PVP-CMC and their swelling effect on viscoelastic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3), 1703-1710. <https://doi.org/10.1002/app.32056>
- Saroj, A. L., Singh, R. K., & Chandra, S. (2013). Studies on polymer electrolyte poly (vinyl) pyrrolidone (PVP) complexed with ionic liquid: Effect of complexation on thermal stability, conductivity and relaxation behaviour. *Materials Science and Engineering: B*, 178(4), 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.11.007>
- Sheik, S., Nagaraja, G. K., & Prashantha, K. (2018). Effect of silk fiber on the structural, thermal, and mechanical properties of PVA/PVP composite films. *Polymer Engineering & Science*, 58(11), 1923-1930. <https://doi.org/10.1002/pen.24801>
- Silva, A. P. (2009). *Síntese e avaliação da atividade antitumoral de tiossemicarbazonas derivadas do alfa(-)-bisabolol* (Doctoral dissertation, Master Thesis, Department of Chemistry, State University of Maringá-Maringá).
- Souza, F. C., Souza, R. F., & Moraes, Â. M. (2016). Incorporation and release kinetics of alpha-bisabolol from PCL and chitosan/guar gum membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 453-467. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150083>
- Tang, H., Lu, A., Li, L., Zhou, W., Xie, Z., & Zhang, L. (2013). Highly antibacterial materials constructed from silver molybdate nanoparticles immobilized in chitin matrix. *Chemical Engineering Journal*, 234, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.096>
- Torres, E., Vallés-Lluch, A., Fombuena, V., Napiwocki, B., & Lih-Sheng, T. (2017). Influence of the hydrophobic-hydrophilic nature of biomedical polymers and nanocomposites on in vitro biological development. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(12), 1700259.
- Van Loosdrecht, M. C., Norde, W., Lyklema, J., & Zehnder, A. J. (1990). Hydrophobic and electrostatic parameters in bacterial adhesion: Dedicated to Werner Stumm for his 65 th birthday. *Aquatic sciences*, 52, 103-114. <https://doi.org/10.1007/BF00878244>
- Vogler, E. A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 74(1-3), 69-117. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7)
- Worzakowska, M., & Ścigalski, P. (2013). TG/DSC/FTIR characterization of linear geranyl diesters. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 113, 53-60. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2865-6>
- Wu, S., & Shanks, R. A. (2004). Solubility study of polyacrylamide in polar solvents. *Journal of applied polymer science*, 93(3), 1493-1499. <https://doi.org/10.1002/app.20608>
- Yang, K., Han, Q., Chen, B., Zheng, Y., Zhang, K., Li, Q., & Wang, J. (2018). Antimicrobial hydrogels: promising materials for medical application. *International Journal of Nanomedicine*, 13, 2217. <https://doi.org/10.2147/IJN.S154748>
- Xiao, K., Wen, L., & Jiang, L. (2016). Bioinspired Superwettability Materials. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-34. <https://doi.org/10.1002/0471238961.koe00013>



Determination of Structural and Optical Properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ Nanoparticles by Chemical Bath Deposition Waste Recovery Technique

Emin Yakar^{1,*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 06.04.2023

Accepted: 04.06.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract – The present study was conducted to obtain Cu:ZnO nanoparticles by precipitation technique from chemical bath deposition wastes and to characterize the samples by various techniques to determine their size, morphology, band gap and defect energy states. In this work, $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticles ($x=0.025$, $x=0.050$, and $x=0.075$) were synthesized by co-precipitation technique using chemical bath deposition wastes of Cu:ZnO thin films. The XRD evaluation showed that the well-crystalline hexagonal wurtzite ZnO indexed peaks. Average crystallite sizes were found to be around 35.6-42.9 nm range by using the Debye-Scherrer equation. Surface morphology results showed that dense layer of nano-roses and less nanorods formations in low Cu-concentrated ($x=0.025$ and $x=0.050$) samples. The optical absorption edge shifted slightly to the higher wavelength from 350 nm to 375 nm with decreasing copper concentration, as mentioned the blue shift. Blue shift might be caused an increase in optical band gap from 3.14 eV to 3.28 eV due to the decrease in Cu concentration. In this study, the preferred co-precipitation technique was performed by using the wastes of chemical bath deposition. This work aims to produce high quality Cu:ZnO nanoparticles and investigate their optical properties by using “Chemical Bath Deposition” wastes of Cu:ZnO films. In this way, the recovery of chemical bath deposition waste and the production of thin films and nanoparticles from a single solution might be possible.

Keywords – Nanoparticle synthesis, optical band gap, oxygen vacancy, waste recovery

1. Introduction

Although hazardous waste represents a very small proportion of all waste produced in Europe, they possess different risks on the human health and environment. Especially, recovery of solvent and chemical wastes (liquid, semi-solid and solid forming) is a serious problem in chemical laboratories. Recycling can be done by returning chemicals stored in labeled containers to the original supplier, or by donating them to academic institutions that may have a legitimate need, or by converting them into products that have a legitimate use. Chemical bath deposition (CBD) is the most preferred technique in chemical thin film production due to its simplicity, inexpensive and lack of installation. However, storage of the remaining toxic waste solutions which occurred during the production process result storage and health problems. Furthermore, excess waste solvents and precipitation production can be seen as the major problems for CBD technique in industrial scale applications (Chu et al., 2021). In order to solve this significant problem, Wang has a patent that proposed waste liquid recovery system for CBD (Wang, 2019). In CdS thin layer synthesis, more than 90% of ammonia has been recovered and purified enough to be recycled directly to formulate new baths. In addition, recycling of cadmium was achieved by leaching of solid cadmium compounds and cadmium electrowinning, as investigated by (Malinowska et al., 2002). In this work, the residues of chemical bath waste that collapses

¹ eyakar@comu.edu.tr

*Corresponding Author

to the bottom has been used in nanoparticle synthesis, as in the same co-precipitation technique. The optical properties of Cu:ZnO nanoparticles have been studied by many researchers. Cu-doped ZnO nanoparticles has a broad peak at 505 nm in PL spectrum so the enhanced visible light optical activity can be observed (Vasudevan et al., 2020). Naik et.al. investigated that Cu:ZnO nanoparticles have violet (423 nm) and blue (478 nm) emissions with changing optical band gap altering Cu concentration although Cu-concentration has no obvious effect on the PL spectrum (Naik et al., 2021). Tuning of crystallite size and shape, the distortion of the host lattice, blue shift of absorption edge and energy gap (3.66 eV to 3.99 eV) was reported by Cu addition, as explained by (Anita et.al., 2020). It is known that, blue shift is so beneficial for opto-electronic device and light-emitting diode applications (Debanath et al., 2013).

2. Materials and Methods

In this study simple co-precipitation was performed by using the wastes of chemical bath deposition applied solutions. All chemicals had high purity (> 99%) and purchased from Sigma-Aldrich. Detailed Cu:ZnO thin film synthesis by using chemical bath was explained in our previous study (Sarf et al., 2021). The waste solutions obtained from this study were kept for one day. As shown in Figure 1, precipitation was centrifuged and then washed by ethanol and distilled water for several times to remove surface impurities. All products were annealed at 500 °C for two hours. In the $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticle samples, x is 0.025, 0.050 and 0.0075. Structural characterization was determined by Rigaku SmartLab X-ray diffractometer employing $CuK\alpha$ (1.5406 Å) radiation which operated under 40 mA and 45 kV with using powder method. Surface morphology of the samples was investigated by JEOL JSM- 7100F-SEM (Scanning Electron Microscope). Elemental microanalysis (wt%) of nanocomposites was determined by OXFORD Instruments X-Max EDX (energy-dispersive X-ray spectrometer) which had been attached to SEM. The optical properties were recorded in 300-900 nm range and examined by using Analytical Jena Uv-Vis spectroscopy.

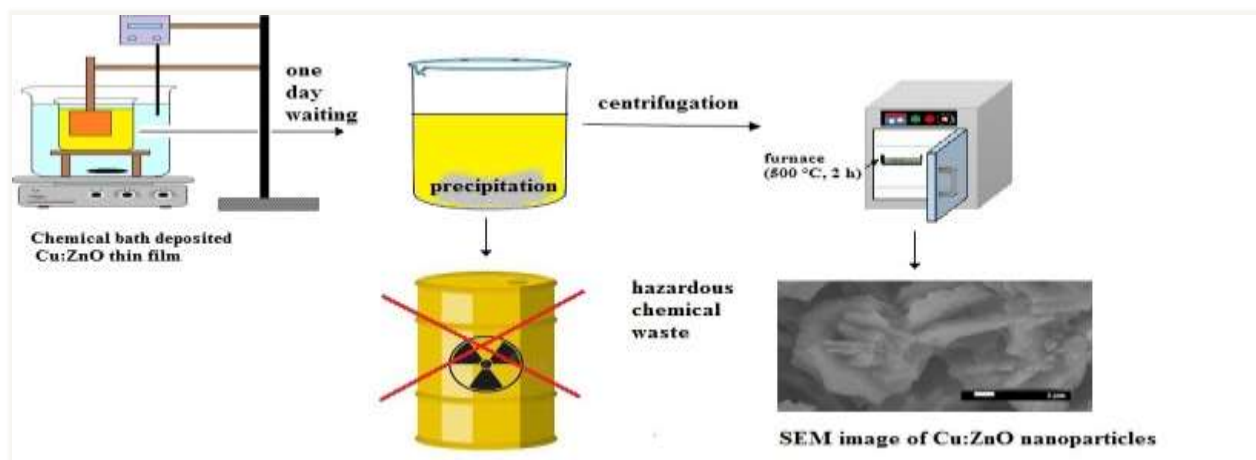


Figure 1. Experimental setup demonstration

3. Results and Discussion

3.1. Structural Properties

Structural characterization and structural parameters were determined by using x-ray patterns in the $2\theta=20^\circ-80^\circ$ range. All of the samples had hexagonal würtzite ZnO structure, as shown in Fig. 2 and typical ZnO indexed peaks of (001), (002) and (101) were observed, according to JCPDS Card No: 36-1451 without impurity. A slightly shift was not detected by increasing Cu concentration from 2θ values due to Cu^{2+} (0.73 Å) ions were substituted with Zn^{2+} (0.74 Å) ions due to the ionic radius Cu^{2+} is so close to Zn^{2+} compared to pure ZnO sample from previous study (Vasudevan et. al., 2021). In the literature, the copper in ZnO is divalent (Das et al., 2017). Cu incorporation into ZnO lattice caused a decrease in ZnO crystallinity compared to reference pure ZnO. In addition an increase in the lattice disorder and imperfections caused by Cu^{2+} ions replacement with Zn^{2+} ions, as shown in similar study by (Vasudevan et.al., 2021). By the

increasing Cu ratio from $x=0.025$ to $x=0.075$ resulted in thermodynamically favorable (002) intensity increased with improving crystallinity. Preferential orientation of the samples had (101) peak.

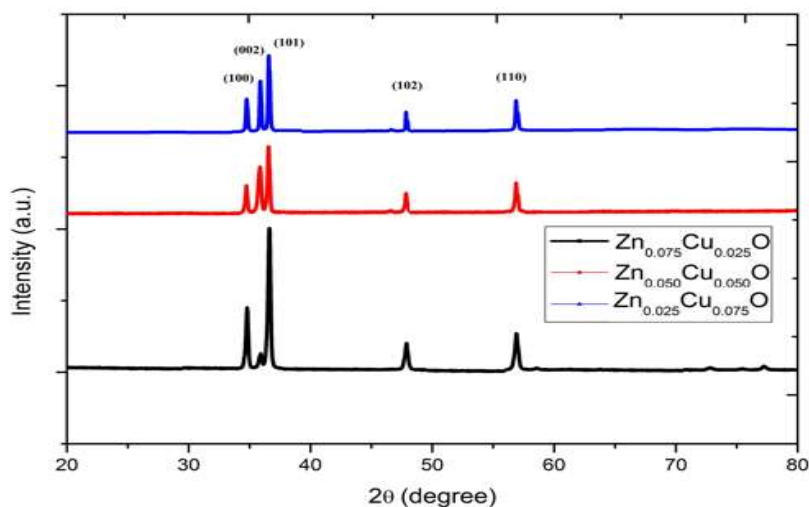


Figure 2. X-ray patterns of $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.050}\text{Cu}_{0.050}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.075}\text{Cu}_{0.025}\text{O}$ nanoparticles

Structural parameters of the samples have been shown in Table 1. The average particle size of the samples (D) was measured by Debye-Scherrer equation without strain effect, as shown in Equation (3.1);

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.1)$$

Microstrain (ϵ) of the samples was calculated by Equation (3.2);

$$\beta_{hkl} \cos \theta = 4 \epsilon \sin \theta \quad (3.2)$$

In addition, dislocation density (δ) which is a measure of the amount of defects in the crystal was measured by Equation (3.3);

$$\delta = 1/D^2 \quad (3.3)$$

where λ is the wavelength of x-ray radiation, β is the full width at half maximum (FWHM) and θ is diffraction angle and ϵ is the strain.

No major change was observed in the strong peaks with the addition of copper. This may be due to the displacement of copper atoms by zinc in the hexagonal lattice, the separation of copper into the non-crystalline region at the grain boundaries.

Table 1

Structural parameters of $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$, $\text{Zn}_{0.050}\text{Cu}_{0.050}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.075}\text{Cu}_{0.025}\text{O}$ nanoparticles

	2θ ($^\circ$)	d (\AA)	D (nm)	Microstrain (ϵ) (%)	Δ (nm^{-2}) (10^{-4})
$\text{Zn}_{0.075}\text{Cu}_{0.025}\text{O}$	36.63	2.4511	35.6	5.479	7.89
$\text{Zn}_{0.050}\text{Cu}_{0.050}\text{O}$	36.57	2.4568	40.2	5.160	6.22
$\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$	36.53	2.4575	42.9	4.993	5.43

Measured structural parameters according to preferential orientation (101) peak were shown in Table 1.

Average crystallite size increased with the increasing of Cu concentration in the host ZnO, and it could be attributed to heterogeneous crystal growth at low supersaturation and crystals could grow faster than they nucleate, which result in a larger crystal size distribution (Istrate et al., 2021). c/a value of 1.48 was smaller than ideal c/a value of 1.63 due to the substitution of Cu into ZnO which indicated the electronegativity difference between Zn and Cu (Labhane et al., 2015).

3.2. Elemental Analysis

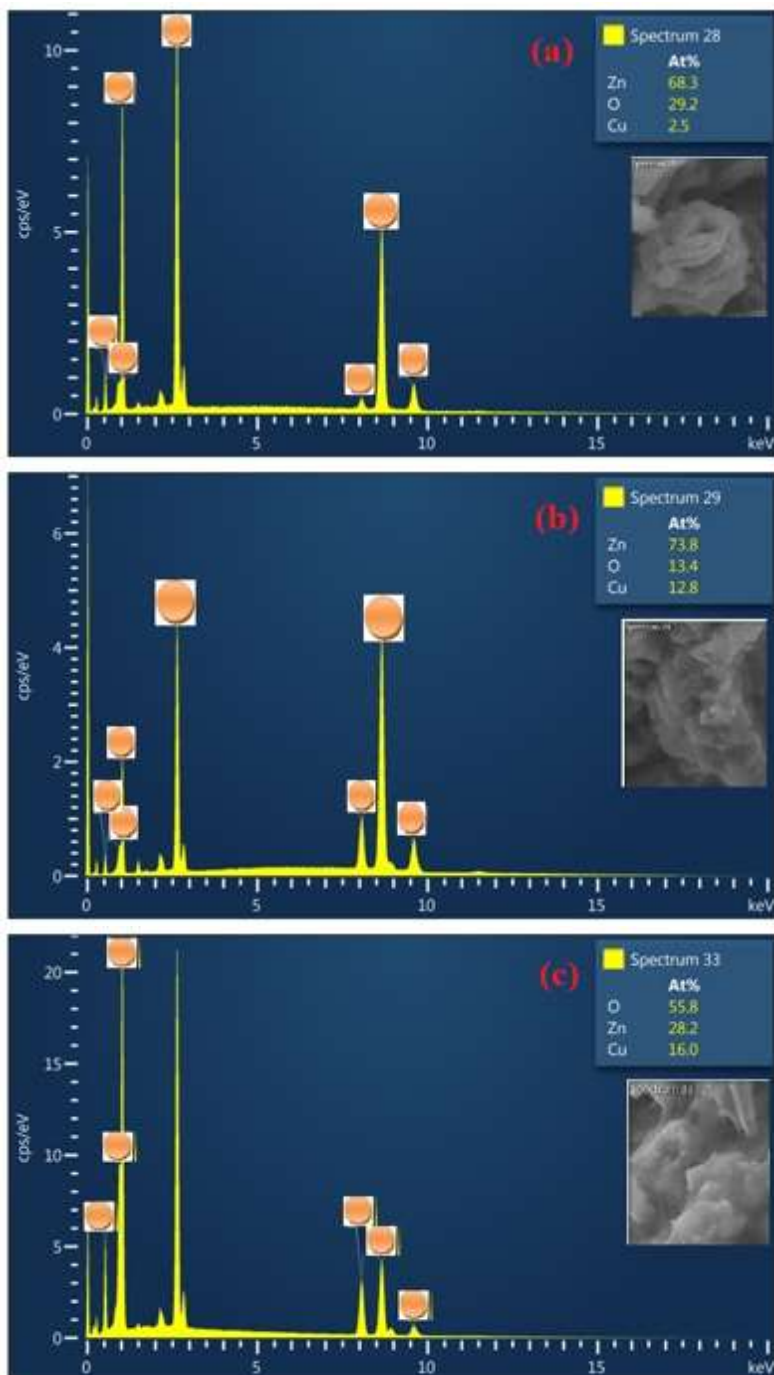


Figure 3. Elemental analysis results of (a) Zn_{0.075}Cu_{0.025}O, (b) Zn_{0.050}Cu_{0.050}O and (c) Zn_{0.025}Cu_{0.075}O nanoparticles.

The presence of elements Zn, O and Cu (%w) was shown in Fig.3. No impurity signal was detected from solution based with Zn, Cu and O elements signals were detected. The characteristic peaks of O appeared at

0.5 keV while the characteristic peaks of Zn appeared at 1 and 8.7 keV. The Cu signal at 8.04 keV was observed in the synthesized samples. Similar results were obtained in our previous study (Sarf et.al., 2021).

3.3. Surface Morphologies

Surface morphology of the samples were shown in Fig.4. No crack formation was detected and nano-rose type forms and nanorods were shown in $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.050}\text{Cu}_{0.050}\text{O}$ nanoparticles which implied growth process was similar for both of the precipitated particles.

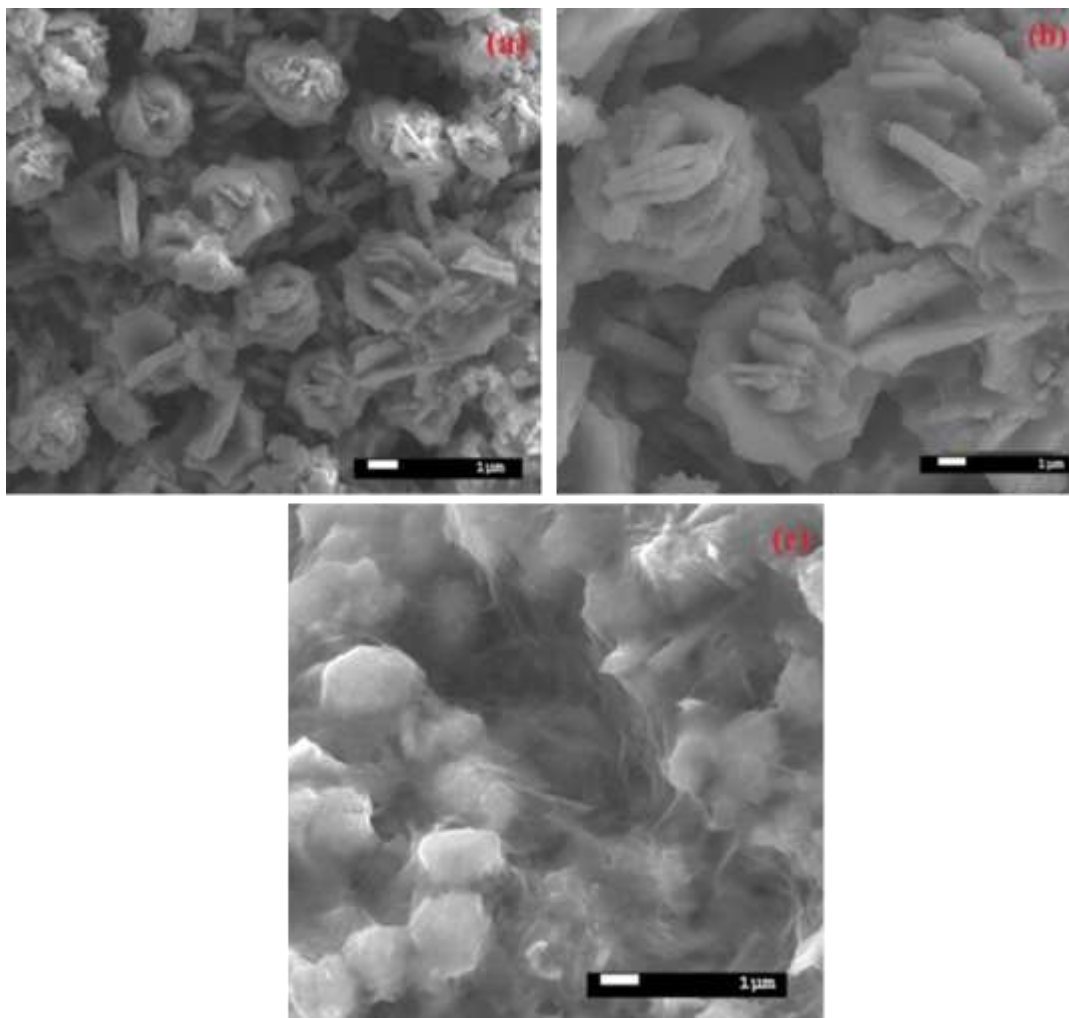


Figure 4. Surface morphology of a) $\text{Zn}_{0.075}\text{Cu}_{0.025}\text{O}$, b) $\text{Zn}_{0.050}\text{Cu}_{0.050}\text{O}$ and c) $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$ nanoparticles

The decreased Cu concentration caused an increase sizes of petal formations from 1 μm to 1.5 μm and nanorod forms decreased, implying deteriorating crystallinity, which caused the petal sizes to increase. Similar results were reported by Drummer et. al for transition metal oxide nanoparticles (Drummer et al., 2021). Particle shape deterioration was observed in $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$ samples with a possible increase in hydroxide formations, since the ratio of copper reached solution and formed residual precipitation, however the x-ray patterns of these samples could not be indexed. Therefore it was difficult to measure the average grain size from the less-resolved SEM images in $\text{Zn}_{0.025}\text{Cu}_{0.075}\text{O}$ nanoparticles.

3.4. Optical Properties

Optical transparency spectra of $\text{Zn}_{0.07}\text{Cu}_{0.03}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.04}\text{Cu}_{0.06}\text{O}$ nanoparticles was shown in Fig.5 between 300-900 nm range. All of the nanoparticles showed sharp absorption edge between 350-380 nm range while

pure ZnO had an absorption edge at 400 nm. In higher ($x=0.075$) and optimal ($x=0.050$) Cu concentrations, the optical absorption edge was at 350 nm.

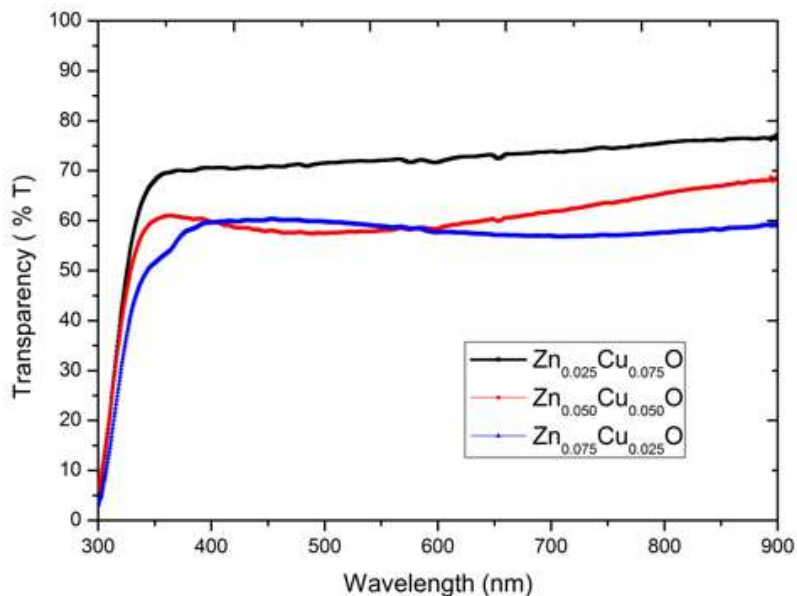


Figure 5. Uv-Vis spectrum of Cu doped ZnO nanoparticles

Optical transparency increased with increase of copper concentration. By decreasing copper concentration to $x=0.025$, the optical absorption edge shifted slightly to the higher wavelength from 350 nm to 375 nm which was defined as blue shift phenomenon (Gahlahut et al., 2016). The absorption edge shifted towards lower wavelength with the increase of metal dopant so optical absorption edge shifted to lower wavelengths (Liu & Zang, 2018). Some impurity based weak peaks were observed at 570 nm and 650 nm. Optical band gap measurement of the samples was determined by using Tauc plot for direct band gap ($n=2$) from optical absorption values between 300-900 nm range. An increase of optical band gap was observed by the decreasing Cu concentration that correlated to blue shift. This decrease of band gap was consistent to study of (Ma et.al., 2019). The decrease in the optical band gap of ZnO:Cu with increasing Cu doping indicates that copper settles in the zinc crystal. The fact that the electronegativity of zinc atoms is lower than that of copper atoms can also be shown as a reason for this effect. In another case, it can be said that the concentration of majority carriers and changes in the electronic structure of the material cause this decrease. As the size of nanoparticles decreases, surface and interfacial effects become important and the optical band gap structure changes. This in turn affects the optical band gap of nanoparticles.

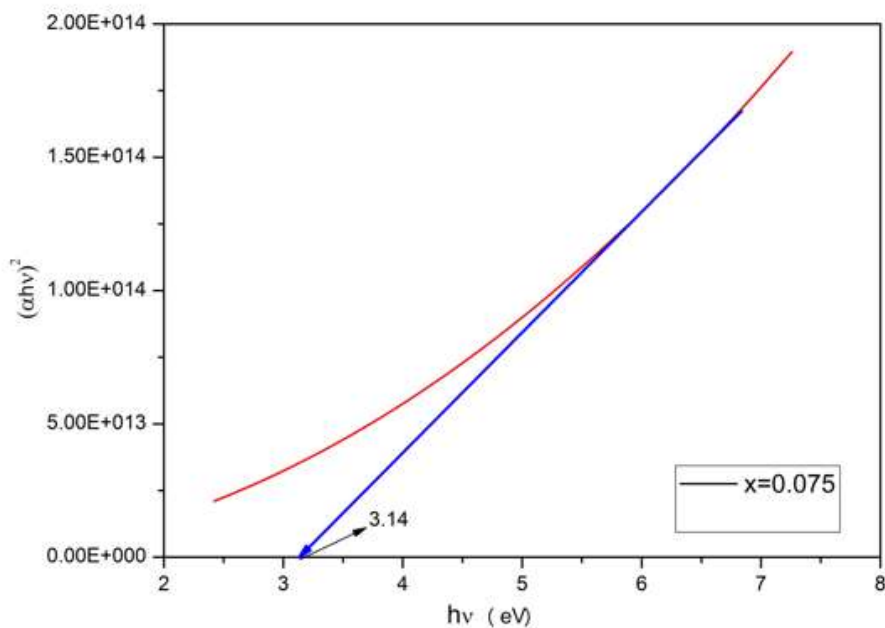


Figure 6. Optical band gap of Zn_{0.025}Cu_{0.075}O nanoparticles

Table 2

Optical band gap of Cu doped ZnO nanoparticles

Sample	Optical band gap (eV)
Zn _{0.075} Cu _{0.025} O	3.28
Zn _{0.050} Cu _{0.050} O	3.23
Zn _{0.025} Cu _{0.075} O	3.14

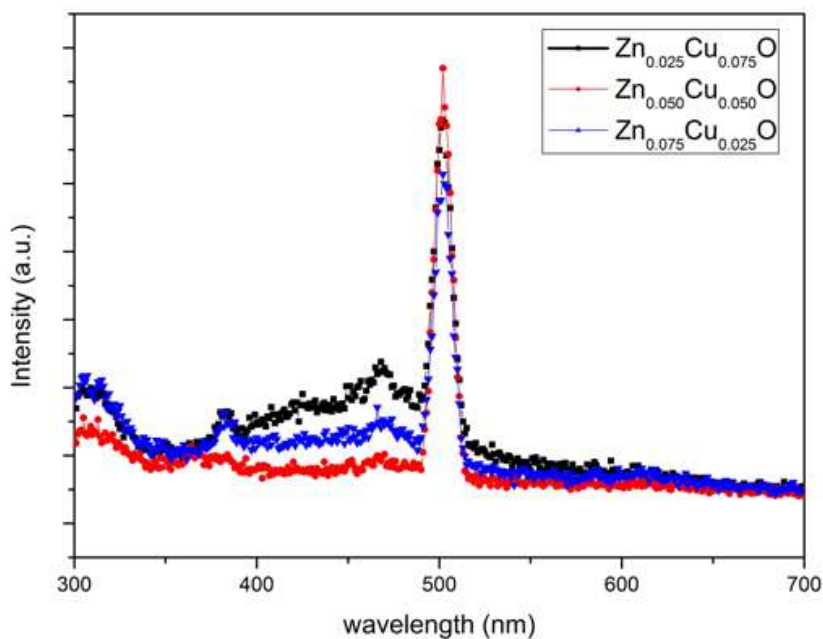


Figure 7. Photoluminescence (PL) spectrum of Cu doped ZnO nanoparticles in the 300-700 nm range

In Fig.7., PL spectrum of Cu doped ZnO nanoparticles were shown in the range between 300-700 nm. All synthesized nanoparticles exhibited three major emission peaks at 389 nm, this UV region peak was attributed to donor-acceptor pair transition (Raji & Gophchandran, 2017). It was interesting that peak intensity was similar for $x=0.075$ and $x=0.025$ and decreased for $x=0.050$. It may be explained that the peak intensity of PL varied depending on the ratio of dopant materials due to photogenerated electrons occupy shallow trap centers due to the substitution of Zn^{2+} ions by Cu^{2+} ions (Sarf & Kızıl, 2021). Other two peaks were at 485 nm and 502 nm in the visible region and showed the transition between oxygen vacancies and oxygen interstitial defects (Duofa & Zhang, 2009). The slight shift peak was observed a 485 nm with increasing Cu concentration from $x=0.025$ to $x=0.075$ so band gap narrowing was shown in Table 2 (Kamarulzaman et al., 2015). These results were consistent with similar studies in the literature (Kamarulzaman et al., 2015) and (Chang et al., 2010).

4. Conclusion

The present study was conducted to obtain Cu:ZnO nanoparticles by precipitation technique from chemical bath deposition wastes and to characterize the samples by various techniques to determine their size, morphology, band gap and defect energy states. Divalent Cu^{2+} ions were well substituted into Zn^{2+} sites and maintained ZnO crystallinity. Although elemental analysis confirmed that the presence of Cu (w%), X-ray patterns of Cu:ZnO samples showed any other Cu related phase as a result, doping process was successful. Doping of Cu to ZnO had a strong effect on the size and morphology of the samples, as a result, the optical and PL properties also varied accordingly.

Conflicts of Interest

The author declares no conflict of interest.

References

- Anitha, S., & Muthukumar, S. (2020). Structural, optical and antibacterial investigation of La, Cu dual doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: C*, 108, 110387. doi:10.1016/j.msec.2019.110387
- Bordbar, M., Khodadadi, B., Mollatayefe, N., Yeganeh A., (2017). Influence of metal (Ag, Cd, Cu)-doping on the optical properties of ZnO nanopowder: Variation of band gap *Journal of Applied Chemistry*, 8 (2013) 43-47
- Chu, V. B., Siopa, D., Debot, A., Adeleye, D., Sood, M., Lomuscio, A., ... Dale, P. J. (2021). Waste- and Cd-Free Inkjet-Printed Zn(O,S) Buffer for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin-Film Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11), 13009–13021. doi:10.1021/acsami.0c16860
- Das, B. K., Das, T., Parashar, K., Thirumurugan, A., & Parashar, S. K. S. (2017). Structural, bandgap tuning and electrical properties of Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by mechanical alloying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 15127-15134.
- Debanath, M. K., & Karmakar, S. (2013). Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. *Materials Letters*, 111, 116–119. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.069
- Drummer, S., Madzimbamuto T., and Chowdhury M. (2021). Green Synthesis of Transition-Metal Nanoparticles and Their Oxides: A Review *Materials* 14, no. 11: 2700. <https://doi.org/10.3390/ma14112700>
- Gahlaut, U.P.S., Kumar V., Pandey R.K., & Goswami Y.C. (2016) Highly luminescent ultra-small Cu doped ZnO nanostructures grown by ultrasonicated sol-gel route, *Optik* 127 4292–4295.
- Istrate, Al., Mihalache, I., Romanitan, C. et al. (2021). Copper doping effect on the properties in ZnO films deposited by sol-gel. *J Mater Sci: Mater Electron* 32, 4021–4033 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05144-2>
- Kamarulzaman, N., Kasim, M.F. & Rusdi, R. (2015). Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials. *Nanoscale Res Lett* 10, 346. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1034-9>
- Kim, C. E., Moon, P., Kim, S., Myoung, J.-M., Jang, H. W., Bang, J., & Yun, I. (2010). Effect of carrier concentration on optical bandgap shift in ZnO:Ga thin films. *Thin Solid Films*, 518(22), 6304–6307. doi:10.1016/j.tsf.2010.03.042

- Labhane, P. , Huse, V. , Patle, L. , Chaudhari, A. and Sonawane, G. (2015) Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and Photocatalytic Study. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3, 39-51. doi: 10.4236/msce.2015.37005.
- Liu, W. L., & Zhang, Y. F. (2018). Blueshift of absorption edge and photoluminescence in Al doped ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 188(1), 112–120. doi:10.1080/10584587.2018.1454222
- Ma, Z., Ren, F., Ming, X., Long, Y., & Volinsky, A. A. (2019). Cu-Doped ZnO Electronic Structure and Optical Properties Studied by First-Principles Calculations and Experiments. *Materials*, 12(1). doi:10.3390/ma12010196
- Malinowska, B., Rakib, M. & Durand, G. (2002). Cadmium recovery and recycling from chemical bath deposition of CdS thin layers. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 10, 215–228. <https://doi.org/10.1002/pip.402>.
- Naik, E. I., Naik, H. S. B., Swamy, B. E. K., Viswanath, R., Gowda, I. K. S., Prabhakara, M. C., & Chetan-kumar, K. (2021). Influence of Cu doping on ZnO nanoparticles for improved structural, optical, electrochemical properties and their applications in efficient detection of latent fingerprints. *Chemical Data Collections*, 33, 100671. doi:10.1016/j.cdc.2021.100671
- Raji, R., & Gopchandran, K. G. (2017). ZnO:Cu nanorods with visible luminescence: copper induced defect levels and its luminescence dynamics. *Materials Research Express*, 4(2), 025002. doi:10.1088/20531591/aa5762
- Sarf, F., Karaduman E.I., Yakar, E., & Acar, S., (2021). Substrate critical effect on the structural and H₂ Gas sensing characteristics of solution-processed Zn_{0.075}Cu_{0.025}O films, *Mater. Res. Express*, 8, 126401, DOI: 10.1088/2053-1591/ac3f09.
- Sarf, F., & Kızıllı, H., (2021). Defect Emission Energy and Particle Size Effects in Fe:ZnO Nanospheres Used in Li-ion Batteries as Anode. *Journal of Electronic Materials* , vol.10, 111.
- Vasudevan, J., Johnson, S; Jeyakumar, B; et al, *Materials Today: Proceedings*, 2021, 12-19
- Vasudevan, J., Johnson Jeyakumar, S., Arunkumar, B., Jothibas, M., Muthuvel, A., & Vijayalakshmi, S. (2022). Optical and magnetic investigation of Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by solid state method. *Materials Today: Proceedings*, 48, 438–442. doi:10.1016/j.matpr.2020.12.429
- Wang, L.(2019). *European Patent Application Bulletin* 26, 26.06.2019
- Wang, D.F., Zhang, T.,(2009). Study on the defects of ZnO nanowire, *Solid State Communications*, 149:1947-1949



The Characterization of Prokaryotic Diversity in Lake Beyşehir Using a 16s Metagenomics Study

Fahri Pat^{1*}, Sultan Fidan Pedük², Neşe Akçay³, Hatice Kübra Kızıl Pat⁴, Ercan Arıcan⁵

^{1,2}Department of Molecular Biology and Genetics, Institute of Science, Istanbul University, İstanbul, Türkiye

³Department of Molecular Biotechnology and Genetics, Institute of Science, Istanbul University, İstanbul, Türkiye

⁵Department of Molecular Biology and Genetics, Faculty of Science, Istanbul University, İstanbul, Türkiye

Article History

Received: 14.12.2022

Accepted: 22.05.2023

Published: 20.09.2023

Research Article

Abstract—Lake Beyşehir, located in the Central Anatolia Region, is the largest lake in the region, providing drinking water and irrigation. It is Turkey's third-largest lake and the largest freshwater lake. Although large populations use lakes in our country, there are not enough studies on prokaryotic diversity, so revealing the diversity is essential for lakes and the people around lakes. A metagenomic analysis allows for the determination of the species of microorganisms obtained through DNA isolation of sample directly taken from the environment without culturing, as well as the genetic structure and functional roles of these microorganisms and their impact on human and ecological health. We utilized NGS high-throughput methods for the metagenomic analysis of the Lake Beyşehir sequences of 16S rDNA (regions V3–V4). Illumina NovaSeq technology was used to sequence the variable regions. Metagenomic analysis was performed on these sequences using MOTHRU software, and prokaryotic diversity was explored, revealing the phyla Proteobacteria, Verrucomicrobia, Bacteroidetes, and Actino-bacteria.

Keywords: 16S rRNA, Illumina sequencing technology, metagenomic, motthur, prokaryotic diversity

1. Introduction

Lake Beyşehir, located in Central Anatolia, is the largest lake that provides the drinking and irrigation needs of the Central Anatolia Region. Lake Beyşehir Basin is the critical freshwater source of the Konya Closed Basin, the biggest closed basin in the Central Anatolia Region (Şener & Taştekin, 2019). The lake is still used for multiple purposes, particularly for the drinking water supply (Beyşehir District and seven cities), agricultural irrigation (the Konya Plain, Şarkikaraağaç, and Kireli pumped irrigation), fishing, and tourism (Dinç & Öztürk, 2013). All prokaryotic diversity studies on Lake Beyşehir have been done with traditional cultural and taxonomic procedures.

Worldwide, freshwater lake ecosystems have been investigated in terms of their biome, e.g., Toolik Lake, Alaska, USA; Adirondack Lake, New York, USA; Lake Loosdrecht, The Netherlands; Crystal Bog Lake and Sparkling Lake, USA; Lake Cadagno, Switzerland; and Lake Fuchskuhle, Germany (Hobbie et al., 1999; Hiorns et al., 1997; Zwart et al., 1998; Fisher & Triplett, 1999; Bosshard et al., 2000; Glöckner et al., 2000). These freshwater lake ecosystems provide important ecosystem services to many millions of people, such as water supply, food production, recreation, and biodiversity conservation. However, freshwater lake ecosystems are also facing multiple threats from human activities, such as pollution, eutrophication, habitat loss, overexploitation, invasive species, and climate change (Zhang et al., 2018). Therefore, understanding the

¹ fahripat@gmail.com

² sultanfidan@gmail.com

³ nesseakcay@gmail.com

⁴ haticekubrakizil@gmail.com

⁵ earican@istanbul.edu.tr

*Corresponding Author

structure and function of freshwater lake ecosystems and their responses to environmental changes is essential for their sustainable management and conservation.

Metagenomics is the direct analysis of DNA from natural environments without the need to culture microorganisms in the sample. It is done by isolating their DNA and analysing using next-generation sequencing techniques (Kolbert & Persing, 1999). The metagenomic approach outperforms microbial culture in terms of assisting in the discovery of metabolic pathways and unique gene sequences of unculturable bacteria straight from the environment. This is the main advantage of metagenomics because culturing microbes is time-consuming or not all microbes can be cultured. Previous research on culture-independent microorganisms found that the species richness of organisms in brackish lakes is exceptionally high compared to that of freshwater lakes (Tang et al., 2015; Wang et al., 2012).

Next-generation DNA sequencing technologies, which have emerged as one of the most important technologies developed in recent years and which are used today, can be used in many studies such as transcriptome analysis, determination of ploidy level, development of molecular markers, and determination of mRNA profile because of the technology's high accuracy and ultra-fast sequencing capabilities. In addition to these studies, next-generation DNA sequencing technologies can also be used for metagenomics and ecology research, which aim to reveal the diversity and dynamics of microbial communities in various environments (Oulas et al., 2015) (Miller et al., 2022).

QIIME is extensively used in metagenomic investigations to process data generated by sequencing the highly variable sections of the 16S rRNA gene, a commonly targeted area for finding bacteria in environmental samples (Oulas et al., 2015) (Kuczynski et al., 2011). MOTHUR is an open-source software program that analyzes and compares microbial communities from 16S rRNA gene data from next-generation sequencing (NGS) (Schloss et al., 2009).

MOTHUR software allows to control and customize every stage of the analysis. MOTHUR uses the SILVA database, which is a more up-to-date and comprehensive database for the classification of bacterial and archaeal communities. MOTHUR uses the Vsearch algorithm, which is faster and less memory-intensive than USEARCH. This enables processing larger data sets in a shorter time. MOTHUR offers different methods for OTU clustering. For example, the optiClust method uses an algorithm to optimize OTU clustering (López-García et al., 2018).

Despite some studies on fish species living in the lake (Özparlak, Arslan, G., & Arslan, E., 2012), the prokaryotic diversity of Lake Beyşehir remains unknown. Bacteria are part of the carbon cycle and the food chain in lake ecosystems (Tank et al., 2009). Therefore, we aimed to obtain detailed information on prokaryotic diversity in Lake Beyşehir by employing the 16S metagenomic technique. In addition, since this is the first work done on the lake, it will be a source for researchers in other disciplines for future studies completed in and around Lake Beyşehir.

2. Materials and Methods

2.1. Location of the Study and Sampling

Lake Beyşehir (37.679638N, 31.718719E 1.121 m) (Figure 1) water sample was collected in sterile containers from the lake in October 2019. The water sample was taken from the surface layer (1 m depth), the water column's middle segment, and the bottom layer (1 m above the sediment). A sample of 1 L of water in equal proportions was collected and held at 4 °C in the dark for no more than 24 hours before the DNA extraction. The sample's salinity was measured using a hand refractometer (Hach HQ40d), and the pH was determined using a pH meter (SM 4500 H+ B.). The elements in the water sample were identified using Koski's ICS and ICP MS (SM 4110 B / ICS and SM 3125 B. / ICP MS) devices (Konya Water and Sewage Administration).



Figure 1. Map of Türkiye Showing Geographical Locations of Lake Beyşehir with Their Respective Altitude Levels (Google Maps, 25.12.2022, <https://www.google.com/maps/place/Bey%C5%9Fehir+G%C3%B6l%C3%BC/@37.7792921,31.2339629,10z>).

2.2. DNA Extraction and Quantification

In the study, a lake water sample of 1 L was filtered using a 0.22 μm filter paper (Merck Millipore, Darmstadt, Germany), and this filter was used for metagenomic DNA extraction (Mutlu et al. 2008). After the filter paper was placed inside a 2 ml Eppendorf tube, DNA extraction from filter paper was performed using the DNeasy PowerWater Kit (Gilbert et al., 2011). The DNA concentration was measured using a NanoDrop 2000 fluorometer from Thermo Scientific (Cseke et al., 2003). The DNA was transferred to a commercial laboratory for 16S rDNA sequencing and metagenomic investigation (Gen Ova, Istanbul, Türkiye).

2.3. Sequencing and Bioinformatic Analysis

The amplicon produced by the primers (341F: 5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3'/805R: 5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3') intended to target the V3 and V4 regions of 16S rDNA is about 465 bp long. The amplified library is utilized for paired-end read sequencing on the NovaSeq platform (2x250 bp) (Klindworth et al., 2013).

The collected data were examined using MOTHUR v1.48.0 (Schloss et al., 2009). Forward and reverse readings were assembled into contigs, filtered, and processed. We filtered out the examination of any sequences that contained ambiguities or homopolymers greater than 8 bp. After filtering, the sequences were deduplicated and aligned to the SILVA v132 reference small subunit rRNA gene alignment database (Quast et al., 2013). Using a 95% cut-off, the start and end positions were optimized to get rid of the sequences that did not cover the whole alignment. After the alignments were made, columns with gaps or dot characters were taken out, and the sequences were reduplicated a second time. Denoising was accomplished by clustering sequences with less than one difference per 100 bp, and chimeras were eliminated by utilizing the MOTHUR version of the VSEARCH method (Rognes et al., 2016). The Wang technique (Wang et al., 2007) was used to classify sequences with the naive Bayesian classifier against the SILVA v132 reference taxonomy database and a 70% bootstrap threshold. Chloroplast, Mitochondria, and Eukarya sequences were eliminated. The optiClust method (Westcott & Schloss, 2017) was used to estimate clusters and OTUs with 99% identity using the obtained sequences. Based on the most prevalent sequence within each cluster, consensus classifications and representative sequences were produced for every OTU. Following data processing in MOTHUR, OTUs were further filtered. The composition of bacterial communities was investigated across a range of taxonomic scales.

The KRONA tool (Ondov et al., 2011) was used to build interactive charts displaying the taxonomic diversity of the sample.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical Parameters

Lake Beyşehir is an essential freshwater reserve for Türkiye's three largest cities as well as Konya and Isparta. As a result, their physicochemical properties were also examined. The measurements of the common and heavy metals found in the freshwater lake are shown in Table 1, along with other water quality characteristics (i.e., Lake Beyşehir). The pH values of the sample ranged from 7.0 to 7.3, and the total dissolved solids (TDS) salinity and conductivity levels from Lake Beyşehir were within suitable limits. (Table 1).

Table 1
Lake Beyşehir Physico-Chemical Parameters

Sample Name	Characteristics of Water				Common Metals					
	pH	TDS Mg/L	Salinity/EC (μ S/cm)	Conductivity (μ S)	Mg (mg/L)	Zn (μ g/L)	Ca (mg/L)	B (μ g/L)	Fe (μ g/L)	Mn (μ g/L)
Lake Beyşehir	8.2	180	267	314	26.6	<12	16.53	<48	7.21	3.84

Heavy Metals (μ g/L)										
Sample Name	Pb	Hg	Al	Cr	Co	Ni	Cu	As	Cd	Ba
Lake Beyşehir	0.6	0.05	<9.6	<0.3	0.103	<0.54	3.93	8.07	<0.3	19.93

3.2. Taxonomic Structure

The Beyşehir freshwater environment showed a high level of bacterial community diversity. From the sample we took from Lake Beyşehir, 41.6 million readings were obtained. After these reads were filtered according to the quality of the sequences, 31.18 million reads were obtained. Metagenomic contigs were analyzed by SİLVA (Keegan et al., 2016). As a result, 11 phyla were identified. The results show that the microbial composition of Lake Beyşehir is as follows: Proteobacteria (44%) predominated in Lake Beyşehir; Bacteroidetes (27%) was the second most dominant phylum; and Actinobacteria (20%), Verrucomicrobia (3%), and Firmicutes (3%) were the least common phyla. Figure 2 shows the phylum distribution in Lake Beyşehir.

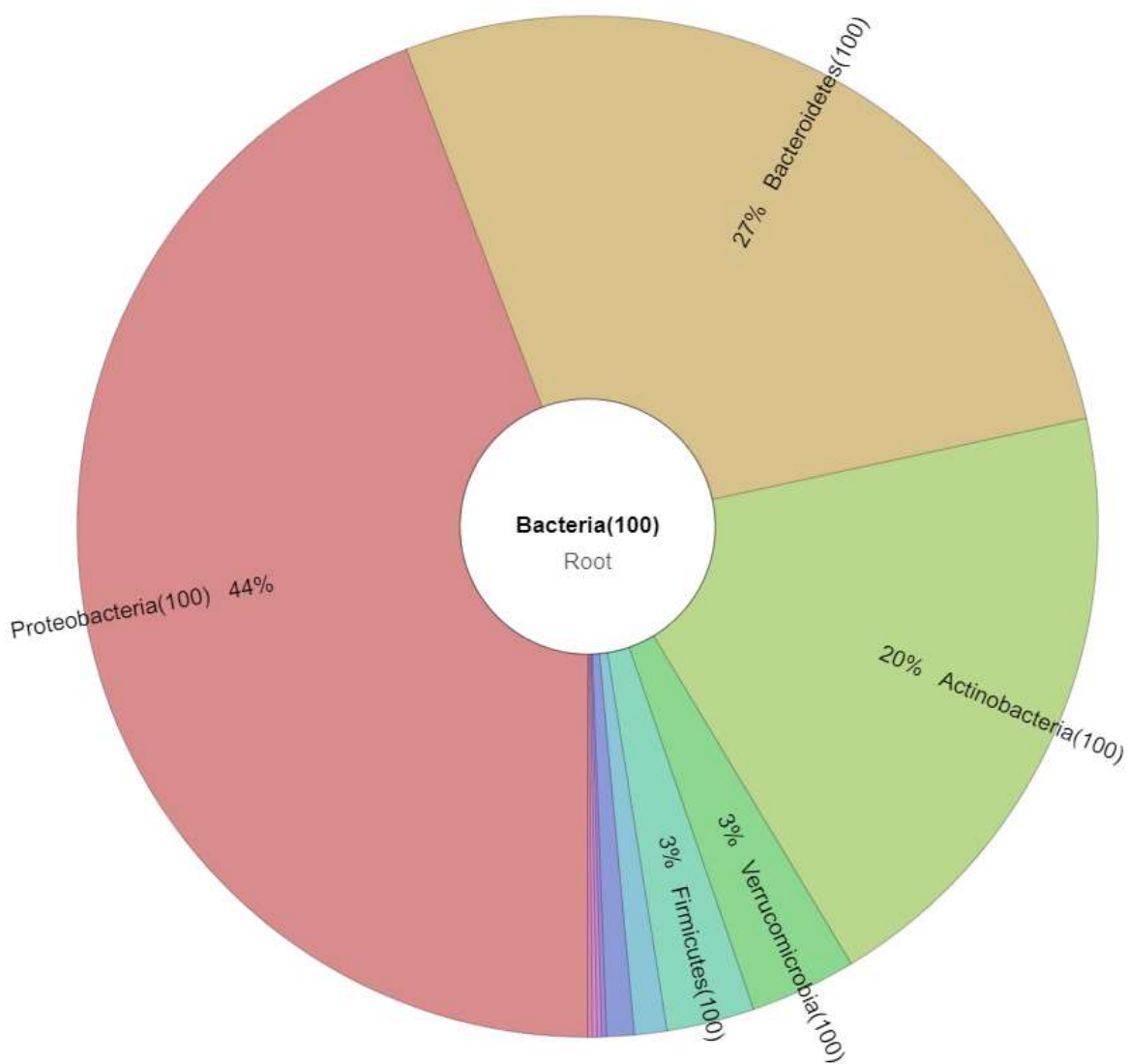


Figure 2. Lake Beyşehir Microbial Community Structure at the Phylum Level (Fewer than one are not shown.)

To further evaluate the bacterial diversity present in the sample, the contigs were annotated at the bacterial class level. Significant differences in bacterial classes were found between the samples; Betaproteobacteria (28%) was predominant in Lake Beyşehir. The second most abundant bacterial class in Lakes Beyşehir was Sphingobacteria (22%) followed by Actinobacteria (20%) and Alphaproteobacteria (15%). This is shown in Figure 3.

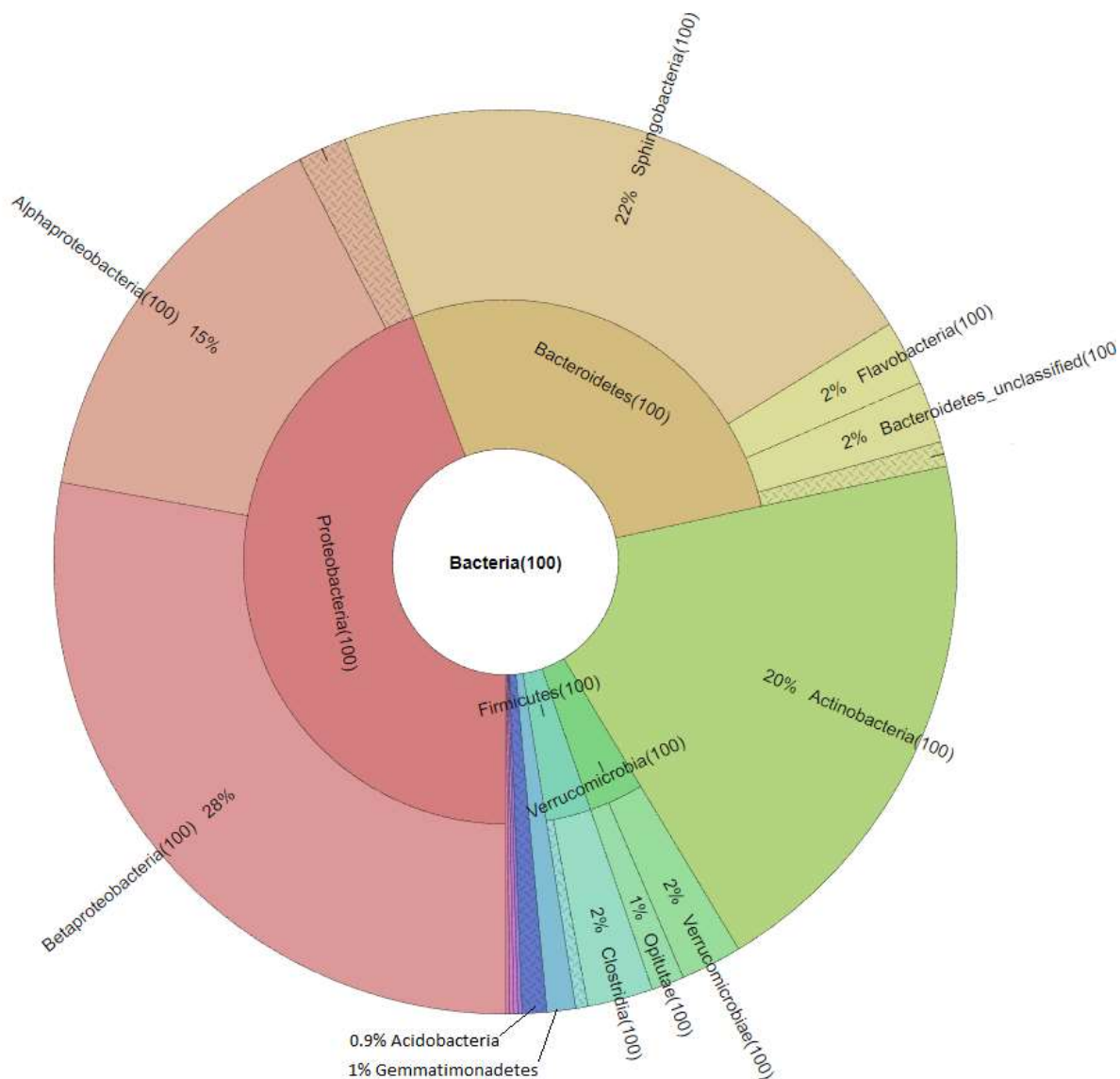


Figure 3. Lake Beyşehir Microbial Community Structure at the Class Level (Fewer than one are not shown.)

3.3. Differential Bacterial Profiling at the Family and Genus Level

Figure 4 demonstrates the top 52 bacterial families characterized in the sample. The majority of the families found are typical freshwater environment inhabitants. Nevertheless, several families were unique to a particular sample. Several genera included pathogenic species. However, Lake Beyşehir showed a more significant concentration of families that contained these species, including Alcaligenaceae, Burkholderiaceae, and Enterobacteriaceae. Sequences related to *Micromonospora* were found in Lake Beyşehir. In Lake Beyşehir, the sequences associated with the genus *Mycobacterium* were discovered. The dominant bacteria in the bacterial community of the Lake Beyşehir sample were also identified as belonging to bacterial species that use organic substances for sustenance. These genera included *Methylophilus* and *Sphingomonas*. (Figure 5)

There have only been a few phylogenetic studies focused on Lake Beyşehir which is a freshwater lake. There has been no previous study on the prokaryotic diversity of Lake Beyşehir. Studies on Lake Beyşehir have been limited to the fish species in the lake. The most prevalent phylum in Lake Beyşehir was Proteobacteria. The dominant phyla after Proteobacteria in Lake Beyşehir were Bacteroides, Actinobacteria, and Verrucomicrobia. Metagenomic data showed that these lakes differed from those in Pakistan, Bulgaria, and North and Central America (Iliev et al., 2017; Oh et al., 2011; Carvalho et al., 2013). The microbial difference between Lake Beyşehir with freshwater lakes in other countries has been observed. Examining the difference with other freshwater lakes in Turkey will be useful. The metagenomic study by Saleem et al. (2019) revealed the microbial differences between Keenjhar, Rawal, and Saif-ul-Muluk, three freshwater lakes in Pakistan. According to the 2019 study, microbial differences between Lake Beyşehir and other clean water lakes in Turkey can be studied (Saleem et al., 2019). In the study by Toyama et al. (2016) in Amazon basin lakes, the results were as follows: Proteobacteria (36.1% to 59.5%), Actinobacteria (12.7% to 28.2%), Planctomycetes (0.5% to 3.6%), Bacteroidetes (1.9% to 1.9%) 3.5%), and Firmicutes. (2.3 to 5.5%) This shows that there is a difference in Planctomycetes (0.1%) when compared with the results in our study. In addition, Bacteroidetes was found to be between 1.9% and 3.5% in the study conducted in lakes in the Amazon region, while it was found to be 27% in our studies in Lake Beyşehir.

In Kayani et al. (2018), a metagenomic analysis of basal ice from an Alaskan glacier, DNA and RNA samples were taken from the basal ice of the Matanuska Glacier, and microbial diversity and metabolism analyzes were performed using metagenomic sequencing methods. In the study, Nitrospiraceae and Gallionellaceae families were found to have the highest rate according to 16S rRNA sequence data. This shows that there is a difference according to the results of our study.

Lake Beyşehir requires more detailed information and microbial diversity studies. Extremely important for biotechnology, microorganisms are a part of the food chain, depend upon dead organic materials and inorganic materials as energy and carbon sources, and contribute to the carbon cycle (Fenchel & Jorgensen, 1977). For these reasons, we used next-generation sequencing to learn more about the composition and diversity of prokaryotic communities in Lake Beyşehir.

4. Conclusion

This is the first report on the bacterial diversity of Lake Beyşehir, and the results showed the presence of phyla Proteobacteria, Verrucomicrobia, Bacteroidetes, and Actinobacteria. The study concludes that there should be further detailed studies on the prokaryotic diversity of Lake Beyşehir; this study provides new insights into the microbial ecology of the lake and serves as a reference for future research. It is a multidisciplinary resource for studies that can be done in the future to ensure the continuation of the lineage (species) of Beyşehir endemics and other fish species, especially the species known as Redwing (*Chondrostoma beysehirense*) and Beyşehir siraz (*Capoeta mauricii*), which are in danger of extinction in Lake Beyşehir, the largest freshwater lake in Anatolia. In our study, a genus was detected that is extremely important in terms of biotechnology, such as *Lactobacillus*. Our study shows that Lake Beyşehir is in a position to contribute biotechnologically to the people of the region, in addition to drinking and agricultural irrigation needs.

Acknowledgment

The laboratory studies of this study were carried out in the molecular biology and genetics laboratories of Istanbul University, Faculty of Science. Endless thanks to KOSKİ for providing biochemical measurements of Beyşehir lake, which is our study area. The Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University financed this study. Project number: FDK-2019-34349, Türkiye.

Author Contributions

Fahri Pat: Designed the study; collected water samples and designed the analysis studies, writing-editing.

Sultan Fidan Pedük: Conducting experiments, generating data, performing formal analysis, analyzing the results.

Neşe Akçay: Conducting experiments, generating data, performing analysis.

Hatice Kübra Kızıl Pat: Conducted field studies, experiments, data generation, analysis the results.

Ercan Arıcan: Analysis the results, writing-review and editing.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Bosshard, P. P., Santini, Y., Grüter, D., Stettler, R., & Bachofen, R. (2000). Bacterial diversity and community composition in the chemocline of the meromictic alpine Lake Cadagno as revealed by 16S rDNA analysis. *FEMS microbiology ecology*, 31(2), 173–182. doi:<https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2000.tb00682.x>
- Carvalho, L., McDonald, C., De Hoyos, C., Mischke, U., Phillips, G., Borics, G., Cardoso, A. C. (2013). Sustaining recreational quality of European lakes: Minimizing the health risks from algal blooms through phosphorus control. *Journal of Applied Ecology*, 50(2), 315-323. doi:10.1111/1365-2664.12059
- Cseke, L.J., Kaufman, P.B., Podila, G.K., & Tsai, C.-J. (2003). *Handbook of Molecular and Cellular Methods in Biology and Medicine (2nd ed.)*. Boca Raton: CRC Press. doi:<https://doi.org/10.1201/9781420041712>
- Dinç, A. & Öztürk, R. (2013). Investigation of Beyşehir Lake National Park in terms of Ecology and Tourism. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 118-123. erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/derleme/issue/35088/389202>
- Fenchel, T.M., Jorgensen, B.B. (1977). Detritus food chains of aquatic ecosystems: the role of bacteria. *Advances in Microbial Ecology*, 1-58. doi:<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8219-9>
- Fisher, M. M., & Triplett, E. W. (1999). Automated approach for ribosomal intergenic spacer analysis of microbial diversity and its application to freshwater bacterial communities. *Applied and environmental microbiology*, 65(10), 4630–4636. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.65.10.4630-4636.1999>
- Gilbert et al. (2011). The earth microbiome project: The meeting report for the 1st international Earth Microbiome project conference, Shenzhen, China, June 13th–15th 2011. *Standards in Genomic Sciences*, 5(2), 243–247. doi:<https://doi.org/10.4056/sigs.2134923>
- Glöckner, F. O., Zaichikov, E., Belkova, N., Denissova, L., Pernthaler, J., Pernthaler, A., & Amann, R. (2000). Comparative 16S rRNA analysis of lake bacterioplankton reveals globally distributed phylogenetic clusters including an abundant group of actinobacteria. *Applied and environmental microbiology*, 66(11), 5053–5065. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.66.11.5053-5065.2000>
- Google Maps. (2023, February 16). erişim adresi: <https://www.google.com/maps/place/Bey%C5%9Fehir+G%C3%B6l%C3%BC/@37.7792921,31.2339629,10z/data=!3m1!4b1!4m6!3m5!1s0x14c54f3a7d53feb7:0x4a3d6596ad8ea733!8m2!3d37.7723989!4d31.5212113!16zL20vMGZuZjZw>
- Hobbie, John & Bahr, Michele & Bettez, Neil & Rublee, Parke. (1999). Microbial food webs in oligotrophic Arctic Lakes. *Archiv für Hydrobiologie Special Issues Advances in Limnology*, 54. erişim adresi: <http://plato.acadiau.ca/isme/Symposium10/hobbie.PDF>
- Iliev, I., Yahubyan, G., Marhova, M., Apostolova, E., Gozmanova, M., Gecheva, G., Kostadinova, S., Ivanova, A., & Baev, V. (2017). Metagenomic profiling of the microbial freshwater communities in two Bulgarian reservoirs. *Journal of basic microbiology*, 57(8), 669–679. doi: <https://doi.org/10.1002/jobm.201700137>
- Kayani, M., Doyle, S.M., Sangwan, N., et al. (2018). Metagenomic analysis of basal ice from an Alaskan glacier. *Microbiome*, 6, 123. doi:<https://doi.org/10.1186/s40168-018-0505-5>
- Keegan, K. P., Glass, E. M., & Meyer, F. (2016). MG-Rast, a metagenomics service for analysis of Microbial Community Structure and function. *Microbial Environmental Genomics (MEG)*, 207-233. doi:10.1007/978-1-4939-3369-3_13
- Klindworth, et al. (2013). Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and nextgeneration sequencing-based diversity studies. *Nucleic acids Research*, 41(1), e1. doi: <https://doi.org/10.1093/nar/gks808>

- Kolbert, C. and Persing, D. (1999). Ribosomal DNA Sequencing as a Tool for Identification of Bacterial Pathogens. *Current Opinion in Microbiology*, 2, 299-305. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1369-5274(99)80052-6
- Kuczynski et.al. (2011). Using QIIME to analyze 16S rRNA gene sequences from microbial communities. *Current Protocols in Bioinformatics*, 36(1), 1-20. doi: https://doi.org/10.1002/0471250953.bi1007s36
- López-García A, Pineda-Quiroga C, Atxaerandio R, Pérez A, Hernández I, García-Rodríguez A and González-Recio O. (2018). Comparison of Mothur and QIIME for the Analysis of Rumen Microbiota Composition Based on 16S rRNA Amplicon Sequences. *Front. Microbiol*, 9:3010. doi:http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2018.03010
- Miller, S. and Chiu, C. The Role of Metagenomics and Next-Generation Sequencing in Infectious Disease Diagnosis, *Clinical Chemistry*, Volume 68, Issue 1, January 2022, Pages 115–124, https://doi.org/10.1093/clinchem/hvab173
- Mutlu, M. B., Martínez-García, M., Santos, F., Peña, A., Guven, K., & Antón, J. (2008). Prokaryotic diversity in Tuz Lake, a hypersaline environment in Inland Turkey. *Federation of European Microbiological Societies (FEMS) Microbiology Ecology*, 65, 474-483. doi: https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2008.00510.x
- Oh, S., Caro-Quintero, A., Tsementzi, D., DeLeon-Rodriguez, N., Luo, C., Poretsky, R., & Konstantinidis, K. T. (2011). Metagenomic Insights into the Evolution, Function, and Complexity of the Planktonic Microbial Community of Lake Lanier, a Temperate Freshwater Ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(17), 6000-6011. doi: https://doi.org/10.1128/AEM.00107-11
- Ondov BD, Bergman NH, Phillippy AM. (2011). Interactive metagenomic. *BMC Bioinf*, 12:385. doi:https://doi.org/10.1186/1471-2105-12-385
- Oulas, A., Pavloundi, C., Polymenakou, P., Pavlopoulos, G. A., Papanikolaou, N., Kotoulas, G., Arvanitidis, C., & Iliopoulos, I. (2015). Metagenomics: tools and insights for analyzing next-generation sequencing data derived from biodiversity studies. *Bioinformatics and biology insights*, 9, 75–88. doi:https://doi.org/10.4137/BBI.S12462
- Özparlak, H. , Arslan, G. & Arslan, E. (2012). Determination of Some Metal Levels in Muscle Tissue of Nine Fish Species from the Beyşehir Lake, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12 (4). erişim adresi: https://dergipark.org.tr/tr/pub/trjfas-ayrildi/issue/13267/160203
- Quast, C., Pruesse, E., Yilmaz, P., Gerken, J., Schweer, T., Yarza, P., et al. (2013). The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing. *Nucleic Acids Res.*, 41, D590–D596. doi:https://doi.org/10.1093/nar/gks1219
- Rognes, T., Flouri, T., Nichols, B., Quince, C., and Mahé, F. (2016). VSEARCH: a versatile open-source tool for metagenomics. *PeerJ*, 1–22. doi:https://doi.org/10.7717/peerj.2584
- Saleem, F., Azim, M. K., Mustafa, A., Kori, J. A., & Hussain, M. S. (2019). Metagenomic profiling of freshwater lakes at different altitudes in Pakistan. *Ecological Informatics*, 51, 73-81. doi: https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2019.02.013
- Schloss, P. D., Westcott, S. L., Ryabin, T., Hall, J. R., Hartmann, M., Hollister., (2009). Introducing mothur: open-source, platform-independent, community-supported software for describing and comparing microbial communities. *Appl. Environ. Microbiol*, 75, 7537–7541. doi:https://doi.org/10.1128/AEM.01541-1549
- Şener, Ş. & Taştekin, N. (2019). HYDROGEOLOGICAL AND HYDROGEOCHEMICAL INVESTIGATION OF BEYŞEHİR (KONYA) PLAIN. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, (3) , 647-661. doi: https://doi.org/10.21923/jesd.541781
- Tang, X., Xie, G., Shao, K., Dai, J., Chen, Y., Xu, Q., Gao, G. (2015). Bacterial community composition in oligosaline lake Bosten: Low overlap of betaproteobacteria and bacteroidetes with freshwater ecosystems. *Microbes and Environments*, 30(2), 180-188. doi:https://doi.org/10.1264/jsm2.ME14177
- Tank, S. E., F. W. Lesack, L., & McQueen, D. J. (2009). Elevated pH regulates bacterial carbon cycling in lakes with high photosynthetic activity. *Ecology*, 90(7):1910-22. doi:10.1890/08-1010.1.
- Toyama, D., et. al. (2016). Metagenomics Analysis of Microorganisms in Freshwater Lakes of the Amazon Basin. *Genome announcements*, 4(6), e01440-16. doi:https://doi.org/10.1128/genomeA.01440-16
- W D Hiorns., B A Methé., S A Nierzwicki-Bauer., J P Zehr. (1997). Bacterial diversity in Adirondack mountain lakes as revealed by 16S rRNA gene sequences. *Applied and Environmental Microbiology*, 2957-2960. doi:https://doi.org/10.1128/aem.63.7.2957-2960.1997

- Wang, Q., Garrity, G. M., Tiedje, J. M., and Cole, J. R. (2007). Naive Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 5261–5267. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.00062-07>
- Wang, Y., Sheng, H. F., He, Y., Wu, J. Y., Jiang, Y. X., Tam, N. F. Y., & Zhou, H. W. (2012). Comparison of the levels of bacterial diversity in freshwater, intertidal wetland, and marine sediments by using millions of Illumina tags. *Applied and environmental microbiology*, 78(23), 8264-8271. doi:<https://doi.org/10.1128/AEM.01821-12>
- Westcott, S. L., and Schloss, P. D. (2017). OptiClust, an improved method for assigning amplicon-based sequence data to Operational Taxonomic Units. *mSphere*, 2:e00073-17. doi:<https://doi.org/10.1128/mSphereDirect.00073-17>
- Zhang, K., Yang, X., Kattel, G. et al.(2018) Freshwater lake ecosystem shift caused by social-economic transitions in Yangtze River Basin over the past century. *Sci Rep* 8, 17146. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35482-5>
- Zwart, G., Hiorns, W. D., Methé, B. A., van Agterveld, M. P., Huisman, R., Nold, S. C., Zehr, J. P., & Laanbroek, H. J. (1998). Nearly identical 16S rRNA sequences recovered from lakes in North America and Europe indicate the existence of clades of globally distributed freshwater bacteria. *Systematic and applied microbiology*, 21(4), 546–556. doi:[https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(98\)80067-2](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(98)80067-2)



Investigating the Variation of Selected *Kepler* Objects Mid-Transit Times

Çağlar Püsküllü^{1,*}, Oğuz Öztürk²

^{1,2}Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

^{1,2}Astrophysics Research Center and Ulupınar Observatory, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 14.11.2022

Kabul: 27.04.2023

Yayın: 20.09.2023

Araştırma Makalesi

Abstract – We derived minima times from the transit light curves of Kepler-412, Kepler-422, Kepler-427 and Kepler-435 observed by Kepler space telescope, using Kwee and van Woerden method and Gauss function fitting. All data were collected from NASA Exoplanet Archive in PDCSAP format with the **wget** command directly from operating system console. Minima times were determined with two different methods; the first one is **AVE** software which uses Kwee and van Woerden method and second, Gauss function is written in **R** statistical programming platform. We examined the Observed minus Calculated (O-C) diagram of each system separately, modelled them with linear and quadratic functions. We obtained that linear models give best fits for the O-C diagrams. Parameter uncertainties were estimated by using the Maximum Likelihood method. We calculated dominant frequencies without any statistical significance on Lomb-Scargle periodograms limited by Nyquist frequency window, as implied by the false alarm probability, FAP of each object. We extracted the noise and considered them as a scale of the measurement uncertainties. We presented updated light elements of systems and concluded that linear models of O-C diagrams are the best fits to the data.

Anahtar Kelimeler – Kepler-412, Kepler-422, Kepler-427, Kepler-435, mid-transit time variation of exoplanets

1. Introduction

Transit timing variation (or variation of mid-transit times) analysis is one of the best ways to discover additional orbiting planet or planets in a star-planet system. The analysis itself is well known, from historical O-C studies which are very successful in revealing the mechanisms, such as light-time effect, orbital decay or growth and magnetic activities from eclipsing binary stars. In this respect, it still attracts attention to answer these important questions in this field.

Kepler provides very precise data which spans four-year of observational period enabling to reveal long-term behaviors of thousands and thousands of objects. We selected four objects, Kepler-412, Kepler-422, Kepler-427 and Kepler-435, which have precise photometric data with some potential to display periodical variations in the mid-transit times. Anyone can reach the data presented as PDCSAP transit light curves (see Section 2.1 for technical details) on NASA Exoplanet Archive (NEA). Various methods can be used for measuring the transit times and their uncertainties, with bundled website applications of NEA or on the data downloaded. We chose Kwee and van Woerden (1956) and Gauss fitting methods to derive them by retrieving the data and analyze the potential variations in the observed-calculated (O-C) mid-transit times of each system by fitting linear, parabolic functions and applying Lomb-Scargle frequency analysis (Scargle, 1982; Lomb, 1976) separately. Statistical significance of the results was checked in detail with various methods explained in

¹ cpuskullu@comu.edu.tr

² oguzozturk@comu.edu.tr

*Corresponding Author

Section 2. We applied likelihood methods for the error estimations. All calculations were made on our personal computers (PCs).

Our paper is organized as follows: In Section 2, we present the properties of the systems considered in this study. Information on the collected observational data, methods we applied, their frequency analysis and error estimations were given. Section 3 describes our findings about the variations of the mid-transit times and summarizes our work by discussing the properties of the planets we studied. Discussions on the best model representations of the O-C diagrams for each system were presented in the final section.

2. Materials and Methods

As is well known, star-star or star-planet systems have a periodical motion around the common center of mass of the orbit. If the planet should pass in front of the host star in the line of sight of the observer in the limit of the orbital inclination; we should observe the transits. Therefore, we can discuss changes in the flux with time due to transit events. When the light is dimming; we observe a continuous drop in the flux, and it has a minimum on this curve. We call this curve as 'transit light curve' and the time that coincides with the middle point of this curve is called as the 'mid-transit time'.

We measured the mid-transit times with various methods and calculated them with respect to a reference mid-transit time and orbital period. These observed versus calculated data (O-C) were listed to make a time series to determine periodical changes in the orbital motion.

Where the data is more precise, we investigate more accurate period in particularly derived values from the orbital solution. These estimated two parameters, new period, and mid-transit time for one planet, are known as 'light elements' of the system. As we summarized in the last section, despite the expectations, we have not found any evidence about any additional or perturbing planets in the systems we study.

2.1. Observational Data

First studies on orbital solutions of the exoplanets began with ground-based observations, many observational data were collected by many observational projects. One of the first projects, The Transatlantic Exoplanet Survey - TrES (Rabus et al., 2009; Gibson, 2009) can be given as an example for ground-based observations. When we start to discuss space-based observations, we should mention about Ford et al. 2012; Mazeh et al., 2013; Rowe et al., 2014; Holczer et al., 2016; Thompson et al., 2018 and Kane et al., 2019 which are important studies, on especially, the NASA's *Kepler* Space Telescope.

Kepler was fully operational between 2009 and 2013 (launched at the beginning of the year, 2009, 6th March). First images were taken in May 2009 by *Kepler*'s 42 chips integrated high-quality camera (Borucki et al., 2010). After 4-year long observational period, 4424 exoplanetary systems were discovered at the date, 2021/07/17.

We worked on the tables from the Objects of Interest (KOI) Cumulative List to get Presearch-data-conditioned Simple Aperture Photometry (PDCSAP) Time Series using visualizer module on Exoplanet Archive (NEA) as seen on Figure 1.

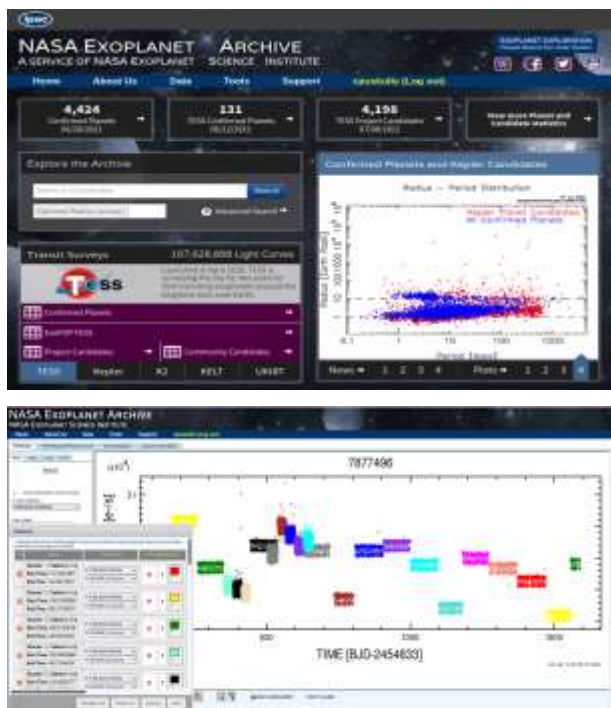


Figure 1. NASA Exoplanet Archive main page and search box (upper panel) and graphical data panel of the object, Kepler-412 (lower panel).

The data was retrieved in the text format with **wget** commands (Foundation, F. S., 2010) provided directly from operating system console. We created their light curves on our PCs with some programming scripts which were written in **R** statistical programming language (R Core Team, 2021). The retrieved text files include three columns: time (BJD), flux (PDCSAP_Flux) and its error. There are two different types of data classified according to the exposure time. These data types are “long cadence” (LC: 30 minutes integration time) and “short cadence” (SC: 59.8 seconds integration time). In this study, we preferred to use the data from the quarters, for which SC data is available, by applying a normalization process to correct the light level of each quarter separately. This choice of SC data decreased the number of points significantly but improved the accuracy and precision because the mid-transit times from LC data will not be adequate for the purpose.

We selected four objects, Kepler-412, Kepler-422, Kepler-427 and Kepler-435 from NEA database after a search for good quality data in a bucket of objects listed as less investigated.

2.2. Mid-Transit Timing Measurements

There are many different methods to measure mid-transit times from a light curve. We select Kwee and van Woerden (1956) method, which measurements were done by a very user-friendly software **AVE** (Analysis of Estellar Variability; Barberá, 1996) developed by Grup d’Estudis Astronòmics in Spain while the other methods are still useful such as Gauss-function fitting, polynomial, Fourier and cubic-spline fitting, etc. Successively, we continue to use AVE; however, we considered Gauss function fitting as a second approach by using an **R** script code we developed. We may also mention about the other plot reader software packages used in the field, such as Minima25 (Nelson, 2018), Cepheus-1 (Suhora Observatory, 2018) and Peranso 2 (Vanmunster, 2007). Users can also employ sophisticated modeling software’s such as EXOFAST (Eastman et al., 2013), JKTeBOP (Southworth et al., 2008), Juliet (Espinoza et al., 2019), Allestitter (Günther and Daylan, 2022), which provide the mid-transit times as well.

AVE is basically a plotting software which uses a graphical interface to measure the minima times on the plot, loaded in text only formatted data files. The program has an ability, limiting the transit curve to detect the minimum precisely by selected end points of the profile with mouse clicks. AVE makes its profile minimum measurements based on Kwee-van Woerden method. The method can only predict the mid-transit time while the given data is symmetrically and evenly distributed. In this respect, a user will follow this algorithm for

AVE, step by step: 1) The researcher will select an interval using the graphical user interface (GUI) to begin fitting a quadratic equation to the distribution. 2) Software will measure the peak of the hill which shows the minimum of the parabola at the given interval (Kwee - van Woerden method). 3) The given result will be recorded with the errors derived from its simple, geometric technique based on folding a symmetric profile.

Preferred second fitting method is Gauss function, are given by Eq 2.1,

$$g(t) = Ae^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}} \tag{2.1}$$

where t is time, A is amplitude, σ is width of the Gauss curve and μ is defined as mid-transit time. The errors estimated here were given by standard deviation (von Essen et al. 2020).

2.3. O-C Diagram and Lomb-Scargle Frequency Analysis

Lomb-Scargle periodograms are evaluated to investigate if there is a dominant periodical variation in nonuniformly distributed O-C diagrams (Lomb 1976, Scargle 1982). The standard periodogram equation (Eq. 2.2) is given by Scargle (1982), describes providing power for each frequency, to extract time shift of τ , predicted from modulation curves of orthogonal sine-cosine functions which include selected time samples t_i . Afterall, we can write the equation of power, P as a function of the independent parameter, angular frequency ω ,

$$P_x(\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{[\sum_j X_j \cos(t_j - \tau)]^2}{[\sum_j \cos^2(t_j - \tau)]} + \frac{[\sum_j X_j \sin(t_j - \tau)]^2}{[\sum_j \sin^2(t_j - \tau)]} \right) \tag{2.2}$$

where the time delay, τ

$$\tan 2\omega\tau = \frac{\sum_j \sin 2\omega t_j}{\sum_j \cos 2\omega t_j} \tag{2.3}$$

The periodical oscillation (Eq 2.3), ω of each frequency is a parameter of classical wave function (Eq 2.4),

$$\phi(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \tag{2.4}$$

Hereafter, the limit of the frequency window will be dependent on the Nyquist frequency, $f_{Nyquist} = 1/2 v$ where v is mean frequency.

We can determine the dominant frequencies of each two objects together with their false alarm probabilities (FAP) using Eq 2.5 (Horne and Baliunas, 1986). In this approach, we calculate the noise with Eq 2.6,

$$P_r = \{Z > z\} = 1 - F_z(z) = 1 - [1 - \exp(-1)^N][Z = maks_n P(\omega_n)] \tag{2.5}$$

where N is random selection in independent frequency number, $P(\omega)$ and z is the power of the frequency,

$$N_i = -6,392 + 1,193N_0 + 0,00098N_0^2 \tag{2.6}$$

The amplitude of the oscillation ($A_{(O-C)}$) and the epoch ($E_{(O-C)}$) are calculated by selected dominant frequencies. In this respect, to derive these frequencies from resonance periods ($f_{(O-C)}$), we need to model sinusoidal oscillation with nonlinear least square analysis methods (with a package of **R** statistical library called as **NLS**: Douglas and Saikat, 2022),

$$T_{mid-transit} = T_0 + P \times E + A_{(O-C)} \sin 2\pi \frac{E - E_{(O-C)}}{P_{(O-C)}} \tag{2.7}$$

The resonances of the sinusoidal oscillation that we want to find, in other words, variation of the amplitude and the phase of the orbital solution are related to the perturbation, due to the third body and the orbital eccentricity (Lithwick et. al, 2012; Maciejewski et al., 2011; Fukui et al., 2011; Mazeh et al, 2013).

Since we have not probed a statistically significant peak during the frequency analysis, we excluded the sinusoidal variation, and continued with fitting 1st and 2nd degree functions to the O-C diagrams (given by Eq.2.13 and Eq.2.14).

2.4. Error Estimation with Maximum Likelihood method

The formal fitting errors of the transit times can be underestimated with respect to the expected while there are still additional observational and instrumental noise. In this situation we arguably consider the red noise (jitter) and its effect on the observations systematically (Pont et al., 2006, Winn, 2008, Petrucci et al. 2015). When the errors are underestimated, the problem should be solved by isolating red noise (s_i) from each observational mid-transit times error estimation (σ_i):

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2 + s_i^2} \tag{2.8}$$

where the terms ω_i are the weighted errors in the given (Eq 2.8). To obtain additional variance, s_i^2 of each value of residuals, we will use Maximum Likelihood Method – MLM method, suggested by Collier Cameron et al. (2006) and Haywood et al. (2016) and we will get a probability function (Eq. 2.9) for the O-C dataset:

$$\ln(L) = \frac{-n}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \chi^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \ln(\sigma_i^2 + s_i^2) \tag{2.9}$$

where χ^2 (chi-squared) is defined as (Eq 2.10),

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_{0,i} - y_{c,i})^2}{\sigma_i^2 + s_i^2} \tag{2.10}$$

where $y_{0,i}$ and $y_{c,i}$ are the observational and modelled O-C values. To obtain the values of maximum probability, we have to derivate the $\ln(L)$ equation (Eq 2.9) respect to s_i until its limit converges to zero (Eq 2.11).

$$\frac{\partial \ln(L)}{\partial s_i} = 2s_i \left(\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2 + s_i^2} - \sum_i \frac{(y_{0,i} - y_{c,i})^2}{\sigma_i^2 + s_i^2} \right) = 0 \tag{2.11}$$

Each equation was solved to obtain additional variance values (s_i)²:

$$\sum_i \frac{1}{\sigma_i^2 + s_i^2} - \sum_i \frac{(y_{0,i} - y_{c,i})^2}{[\sigma_i^2 + s_i^2]^2} = 0 \quad (2.12)$$

Errors estimated from the linear (Eq 2.13) and quadratic equations (Eq 2.14) which are given for the O-C as

$$T_{mid-transit} = T_0 + P \times E \quad (2.13)$$

$$T_{mid-transit} = T_0 + P \times E + c \times E^2 \quad (2.14)$$

where T_0 , P , E and c , respectively, are the reference mid-transit time, orbital period, epoch number (or phase) and the second-degree constant, c gives the rate of the secular change in the orbital period.

We used Akaike Information Criterion (AIC, Akaike 1974, Eq. 2.15) and Bayesian Information Criterion (BIC, Schwarz 1978, Eq 2.16) to decide which model and measurement technique are the best:

$$AIC = -2 \ln L + 2k \quad (2.15)$$

$$BIC = -2 \ln L + k \ln(N) \quad (2.16)$$

where the constant k is the estimated parameter number and N is total number of the mid-transit times.

Using the equations 2.13 and 2.14 and two-measurements methodologies explained after them; we updated the linear ephemeris of the studied systems. When we discuss information criteria (ICs) obtained in this study: we interpret the results in two different ways. Comparing AIC and BIC values of the models provide information on which of the linear and quadratic models should be favored. We also check the significance of the second-degree constant, σ_c obtained from quadratic models as another confidence test. c is the coefficient of the quadratic term and gives the rate of secular change in the orbital period (Öztürk ve Erdem, 2019).

3. Results and Discussion

In this study, we obtained transit light curves of Kepler-412, Kepler-422, Kepler-427 and Kepler-435 from the *Kepler* Exoplanet Data Archive. The minimum times were determined by two different methods. First, based on Kwee and van Woerden; by making use of the **AVE** software. Second by Gauss function-fitting in **R**. To get an orbital solution in our study, we applied linear (Eq. 2.13) and quadratic equations (Eq. 2.14) to the O-C. We didn't consider sinusoidal modelling, because there were no statistically significant peaks in our periodograms, according to frequency analysis. Consequently, we obtained the following results presented in the subsections of this section for each individual system we studied.

3.1. Kepler-412 b

Kepler-412 is a solar analogue (5750 K) star which has a mass of $M_{\star} = 1.167 M_{\odot}$ and a radius of $R_{\star} = 1.287 R_{\odot}$. The measured orbital period of $P = 1.720861232 \pm 4.7 \times 10^{-8}$ days and its planet has a mass of $M_g = 0.94 M_J$ and a radius of $R_g = 1.34 R_J$ (Deleuil ve ark., 2014).

Linear and quadratic models for the O-C diagram are plotted in Figures 2 and 3, the mid-transit times derived with Kwee - van Woerden and Gaussian fitting are given with their uncertainties in Table 1. We describe the terms of each column given Table 1, reference mid-transit time (T_0), period (P), second-degree constant (c) and their significances, respectively. In the last column, we provide two statistics we used for model comparison, which are the values of Akaike Information and Bayesian Information Criteria (AIC and BIC). The results of the frequency analysis are given with the Figure 4.

Second-degree constant of the quadratic model is 5σ out of the significance levels of both for Kwee-van Woerden and Gauss fitting, therefore they were not found to be statistically significant.

Table 1

Best fitting MLM parameters of Kepler-412 b. The coefficients of the model parameters are given in each column: updated reference mid-transit time (T_0), period (P), second-degree constant (c) and their significances, respectively. The last column shows two indicators for model comparison which are Akaike and Bayesian Information Criteria (AIC and BIC).

Model	T_0 (BJD _{TDB} - 2458833)	P (days)	c (days $\times 10^{-9}$)	Significance of c (σ)	AIC/BIC
<i>Kwee and van Woerden (1956)</i>					
Linear Model	520.21468 (5)	1.7208593 (8)	---	---	-641.61/-641.35
Quadratic Model	520.21488 (66)	1.720858 (7)	3.35 (15.02)	0.223	-631.77/-631.38
<i>Gauss Fit</i>					
Linear Model	520.21475 (5)	1.7208595 (7)	---	---	-690.86/-690.58
Quadratic Model	520.21468 (66)	1.720862 (7)	-4.25 (15.13)	0.281	-684.59/-684.18

c : quadratic term.

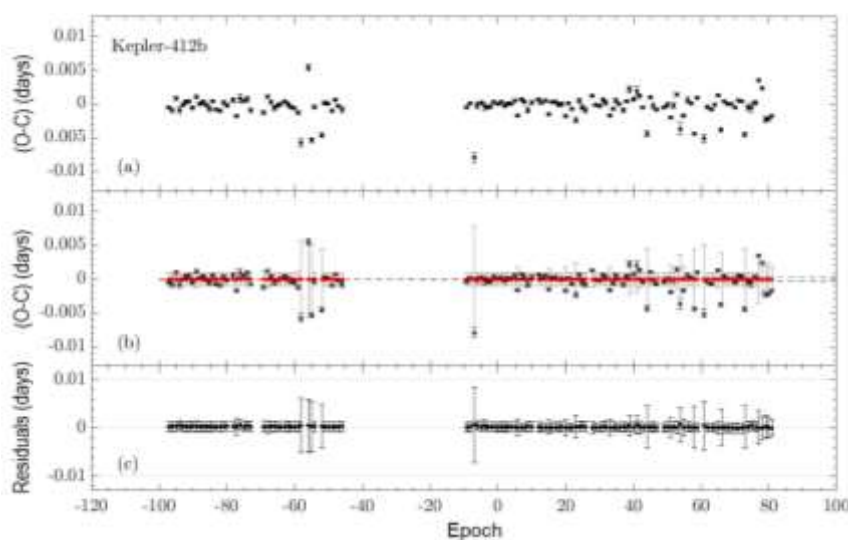


Figure 2. O-C diagram derived from the mid-transit times of Kepler-412 b (black data points with the error bars) calculated by using the Kwee and van Woerden method (a) O-C diagram without the linear fit with MLM method (b) O-C diagram and the linear model obtained with the MLM method (red dots) (c) Residuals of the linear model.

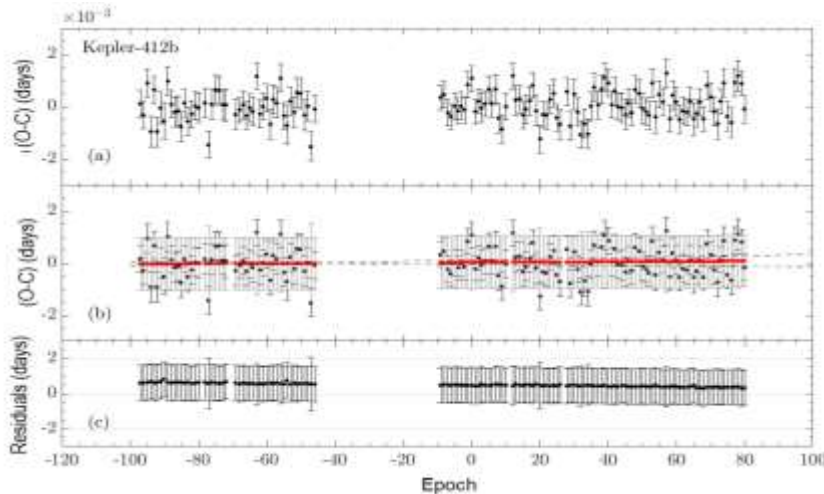


Figure 3. O-C diagram and results of the Gauss fit (for detailed information, please check the Fig.2).

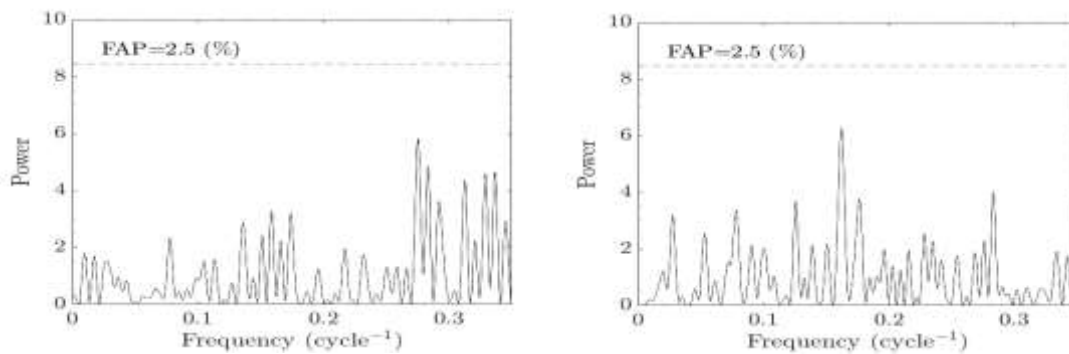


Figure 4. Lomb-Scargle (L-S) periodograms of the O-C data evaluated here, output from (a) AVE (b) Gauss fitting method.

3.2. Kepler-422 b

Kepler-422 has a mass of $M_{\star} = 1.150 M_{\odot}$ and a radius of $R_{\star} = 1.240 R_{\odot}$. It's measured temperature is 5972 K. The masses and radii of its planet derived by Endl et al. (2014) are $M_g = 0.43 M_J$ and radius of $R_g = 1.15 R_J$. They observed the planet is orbiting with a period of $P = 7.8914483 \pm 5 \times 10^{-7}$ days.

Linear and quadratic models for the O-C diagram are plotted in Figures 5 and 6, for the mid-transit times derived with Kwee - van Woerden and Gaussian fitting, respectively and their results are given in Table 2. We describe the terms of each column given Table 2, reference transit time (T_0), period (P), second-degree constant (c) and their significances, respectively. In the last column, we provide two statistics we used for model comparison, which are the values of Akaike Information and Bayesian Information Criteria (AIC and BIC). The results of the frequency analysis are given with the Figure 7.

Second-degree constant of the quadratic model was found to be in 1σ for Kwee-van Woerden fitting, which is significant for Kwee-van Woerden fitting. However c was measured is almost 9σ which is out of the significance levels for Gauss fitting.

Table 2
Best fitting MLM parameters of the Kepler-422b.

Model	T_0 (BJD _{TDB} - 2458833)	P (days)	c (days $\times 10^{-9}$)	Significance of c (σ)	AIC/BIC
<i>Kwee and van Woerden (1956)</i>					
Linear Model	745.43433 (4)	7.8914480 (10)	---	---	-581.64/-581.52
Quadratic Model	745.43441 (6)	7.8914477 (11)	-56.55 (29.29)	1.931	-579.53/-579.35
<i>Gauss Fit</i>					
Linear Model	745.43441 (5)	7.8914494 (11)	---	---	-577.54/-577.42
Quadratic Model	745.43442 (7)	7.8914495 (11)	-3.34 (30.48)	0.110	-575.53/-575.35

c: quadratic term constant

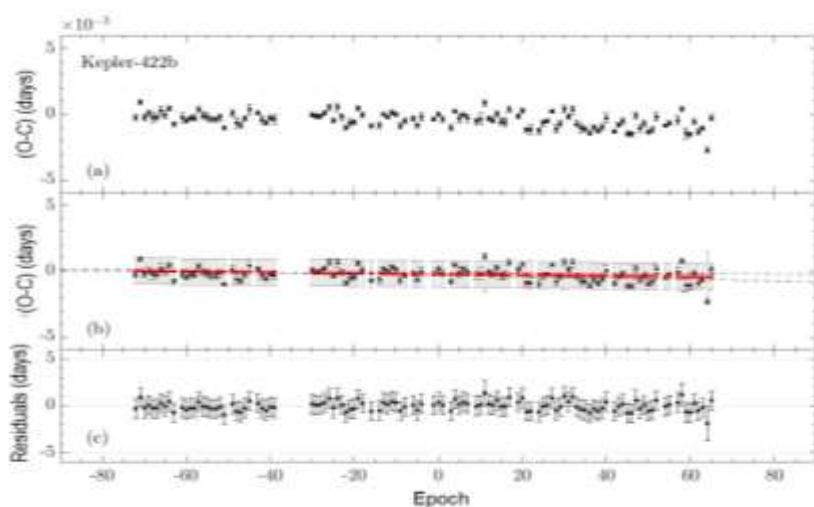


Figure 5. O-C diagram derived from the mid-transit times of Kepler-422 b (black data points with the error bars) calculated by using the Kwee and van Woerden method (a) O-C diagram without the linear fit with MLM method (b) O-C diagram and the linear model obtained with the MLM method (red dots) (c) Residuals of the linear model.

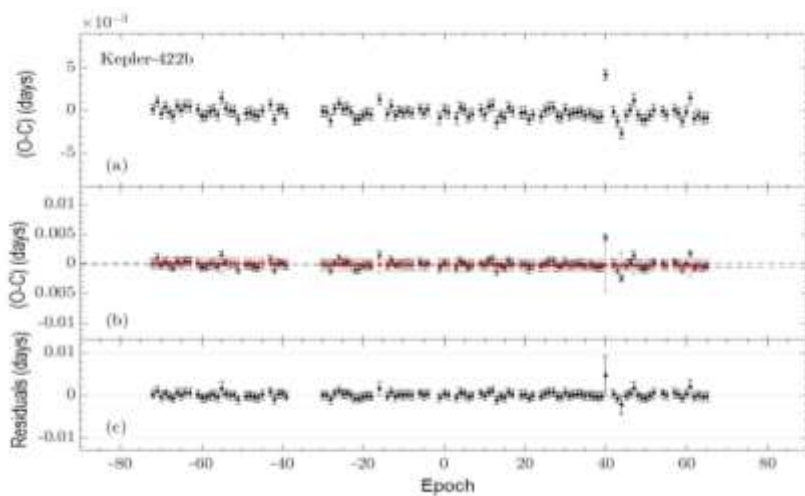


Figure 6. O-C diagram and results of the Gauss fit (detailed information given by Fig.2).

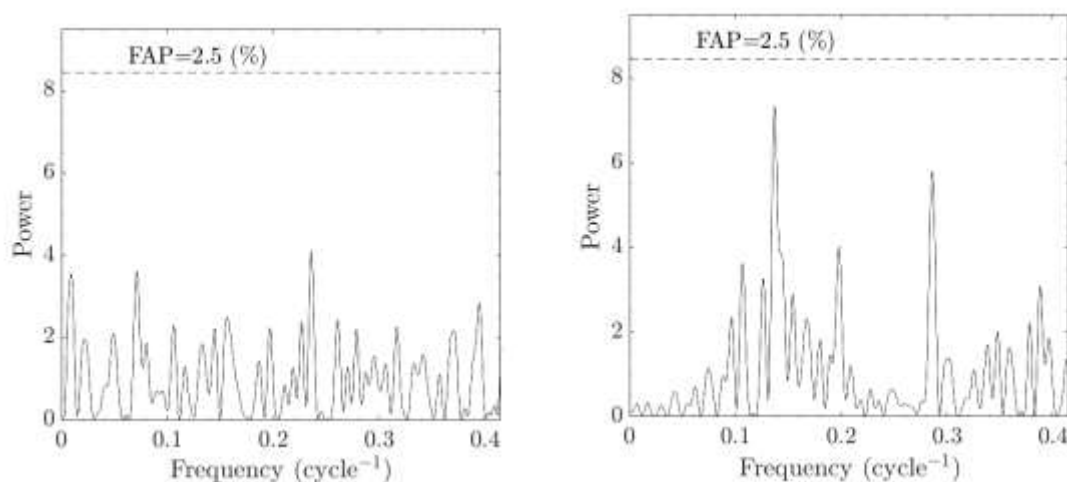


Figure 7. Lomb-Scargle (L-S) periodograms of the O-C data evaluated here, output from (a) AVE (b) Gauss fitting method.

3.3. Kepler-427 b

Kepler-427 has a mass of $M_{\star} = 0.96 M_{\odot}$ and a radius of $R_{\star} = 1.35 R_{\odot}$. The orbital period is calculated to be $P = 10.290994 \pm 1.1 \times 10^{-6}$ days of the planet while its measured mass is $M_g = 0.29 M_J$ and radius is $R_g = 1.23 R_J$ (Hébrard et al., 2014). In some cases, appeared in Kepler-427, the transit depth can change with degenerations of the planet body reliability (Bierkstekter and Schlichting, 2017). In some cases, such as Kepler-427 b, the transit depth can change due to the degeneration in the derived planet parameters (Bierkstekter and Schlichting, 2017). In such situations, we added an additional error for the transit time measurements as explained in Section 3.2.

Linear and quadratic models for the O-C diagram are plotted in Figures 8 and 9, for the mid-transit times derived with Kwee - van Woerden and Gaussian fitting, respectively and their results are given in Table 3. We describe the terms of each column given Table 3, reference transit time (T_0), period (P), second-degree constant (c) and their significances, respectively. In the last column, we provide two statistics we used for model comparison, which are the values of Akaike Information and Bayesian Information Criteria (AIC and BIC). The results of the frequency analysis are given with the Figure 10.

Second-degree constant of the quadratic model was found to be in 1σ for Kwee-van Woerden fitting, which is significant for Kwee-van Woerden fitting. However c was measured is almost 7σ which is out of the significance levels for Gauss fitting.

Table 3

Best fitting MLM parameters of the Kepler-427b.

Model	T_0 (BJD _{TDB} - 2458833)	P (days)	c (days $\times 10^{-9}$)	Significance of c (σ)	AIC/BIC
<i>Kwee and van Woerden (1956)</i>					
Linear Model	528.07955 (9)	10.290997 (9)	---	---	-108.23/-109.54
Quadratic Model	528.07965 (14)	10.290993 (10)	-1905.12 (1106.13)	1.723	-106.45/-108.43
<i>Gauss Fit</i>					
Linear Model	528.07967 (12)	10.290995 (12)	---	---	-107.61/-108.93
Quadratic Model	528.07963 (19)	10.290992 (13)	217.33 (1414.96)	0.154	-105.62/-107.59

c : quadratic term.

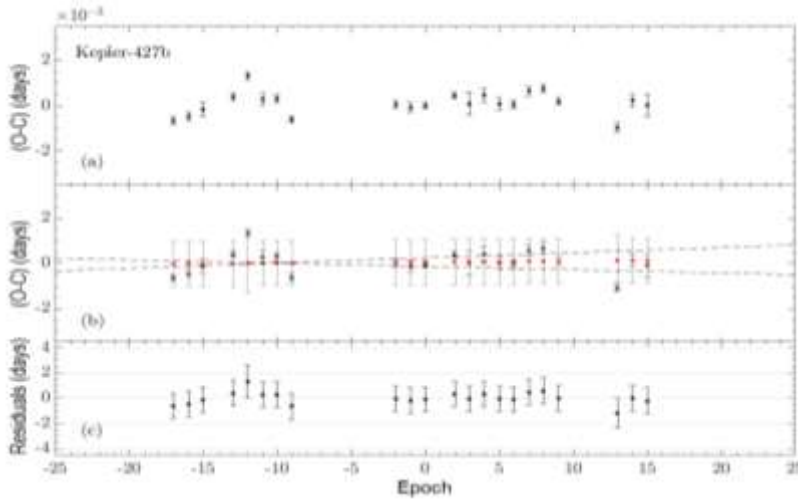


Figure 8. O-C diagram derived from the mid-transit times of Kepler-427 b (black data points with the error bars) calculated by using the Kwee and van Woerden method (a) O-C diagram without the linear fit with MLM method (b) O-C diagram and the linear model obtained with the MLM method (red dots) (c) Residuals of the linear model.

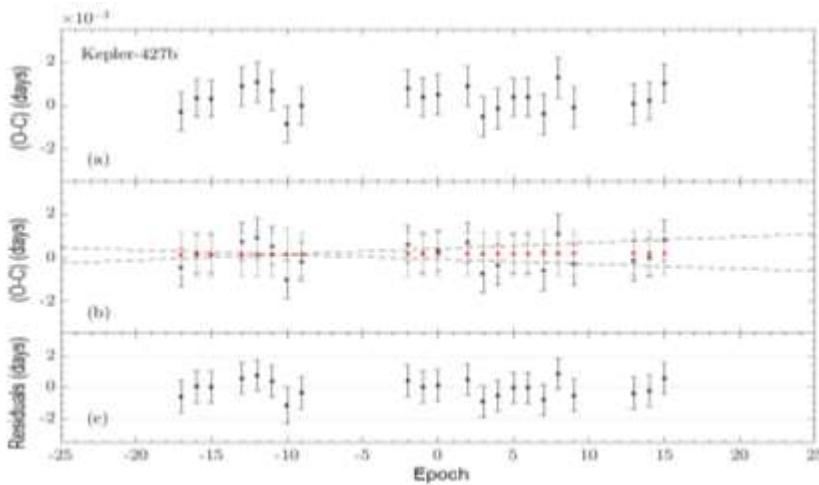


Figure 9. O-C diagram and results of the Gauss fit (detailed information given by Fig.2).

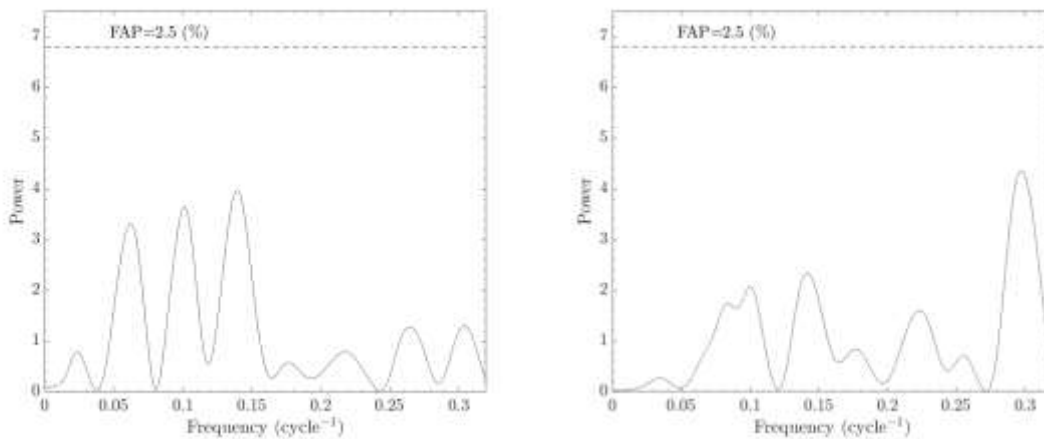


Figure 10. Lomb-Scargle (L-S) periodograms of the O-C data evaluated here, output from (a) AVE (b) Gauss fitting method.

3.4. Kepler-435 b

Kepler-435 is a giant with a measured radius of $R_{\star} = 3.21 R_{\odot}$ and a mass of $M_{\star} = 1.54 M_{\odot}$. The orbital period is $P = 8.6001536 \pm 1.8 \times 10^{-6}$ days. The planet has a mass of $M_g = 0.84 M_J$ and radius of $R_g = 1.99 R_J$ were given by Almenara et al. (2015).

Linear and quadratic models for the O-C diagram are plotted in Figures 11 and 12, for the mid-transit times derived with Kwee - van Woerden and Gaussian fitting, respectively and their results are given in Table 4.

We describe the terms of each column given Table 4, reference transit time (T_0), period (P), second-degree constant (c) and their significances, respectively. In the last column, we provide two statistics we used for model comparison, which are the values of Akaike Information and Bayesian Information Criteria (AIC and BIC). The results of the frequency analysis are given with the Figure 13.

Second-degree constant of the quadratic model was measured lower than 1σ which is significant for Kwee-van Woerden and Gauss fitting. However the number of data points is low, so we might be hitting the low number statistics problem that means, we have not obtained precise model for the quadratic fits.

Table 4
Best fitting MLM parameters of the Kepler-435b.

Model	T_0 (BJD _{TDB} - 2458833)	P (days)	c (days $\times 10^{-9}$)	Significance of c (σ)	AIC/BIC
<i>Kwee and van Woerden (1956)</i>					
Linear Model	796.85348 (8)	8.600160 (3)	---	---	-98.84/-99.97
Quadratic Model	796.85320 (17)	8.600140 (10)	545.15 (257.66)	2.116	-97.01/-98.72
<i>Gauss Fit</i>					
Linear Model	796.85349 (10)	8.600161 (3)	---	---	-119.63/-120.76
Quadratic Model	796.85336 (21)	8.600152 (13)	382.49 (332.03)	1.152	-117.65/-119.36

c : quadratic term constant

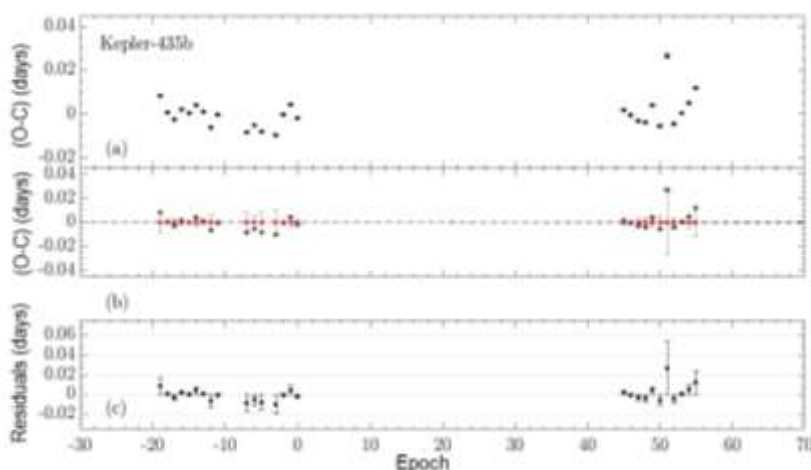


Figure 11. O-C diagram derived from the mid-transit times of Kepler-435 b (black data points with the error bars) calculated by using the Kwee and van Woerden method (a) O-C diagram without the linear fit with MLM method (b) O-C diagram and the linear model obtained with the MLM method (red dots) (c) Residuals of the linear model.

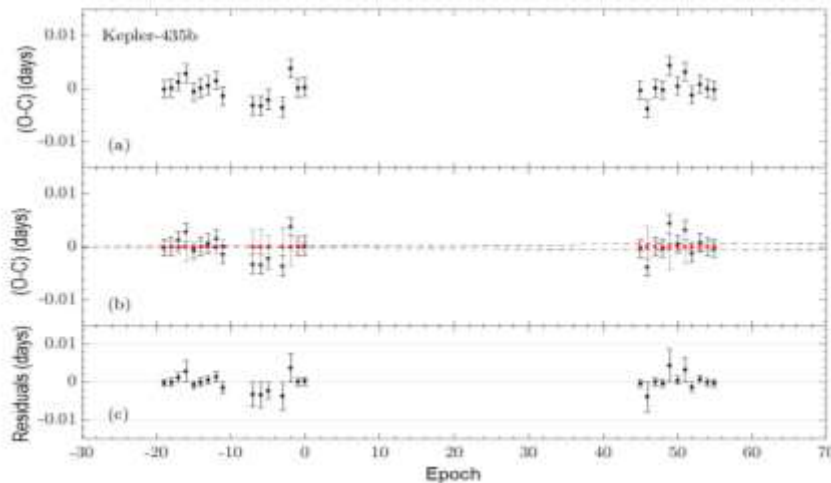


Figure 12. O-C diagram and results of the Gauss fit (detailed information given by Fig.2).

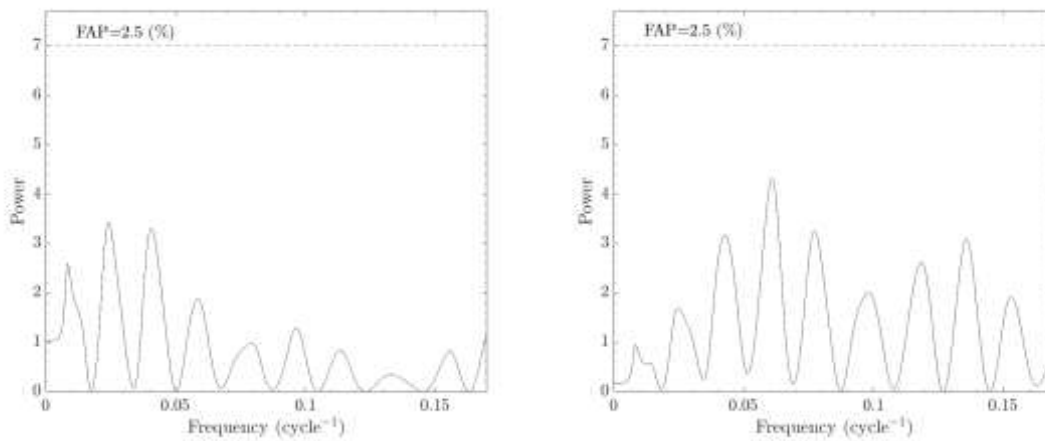


Figure 13. Lomb-Scargle (L-S) periodograms of the O-C data evaluated here, output from (a) AVE (b) Gauss fitting method.

The FAPs of the maximum peaks in the power spectra were below the value of 2.5%; which means that we have no evidence for periodical changes in the O-C diagrams. As a result, we updated the linear ephemeris from the linear fits of the O-C diagrams (Table 5).

Table 5
Light elements obtained from linear model.

Object	T_0		P	
	Kwee-van Woerden	Gauss Model	Kwee-van Woerden	Gauss Model
Kepler-412 b	2459353.21468 (5)	2459353.21475 (5)	1.7208593 (8)	1.7208595 (7)
Kepler-422 b	2459578.43433 (4)	2459578.43441 (5)	7.8914480 (10)	7.8914494 (11)
Kepler-427 b	2459361.07955 (9)	2459361.07967 (12)	10.290997 (9)	10.290995 (12)
Kepler-435 b	2459629.85340 (8)	2459629.85349 (10)	8.600160 (3)	8.600161 (3)

4. Conclusion

In this paper, we focused on the results of the (O-C) variation analysis of four Kepler objects' mid-transit times. These objects were well studied by Kane et al., 2009; Ford et al., 2012; Mazeh et al., 2013; Rowe et al., 2014; Holczer et al., 2016 and Thompson et al., 2018 in addition to their discovery papers. We tried to revise the results of their findings on mid-transit times (see Table 5).

O-C diagrams of Kepler-412b can be seen in Figures 3 and 4 for the mid-transit times derived with KW and Gaussian fitting, respectively. Our linear and quadratic models were applied to all O-C datasets separately by using the MLM method. Obtained parameters were presented in Table 1 where we include the second degree constant, c derived with high errors over 3σ . Figures 6 and 7 show O-C diagrams of Kepler-422 b. For this planet, we obtained c constant as approximately limits of 1σ according to the Kwee and van Woerden method while its significance is lower than Gauss fitting (Table 2). We present O-C diagrams of Kepler-427 b in the Figures 9 and 10. For this object, we found c to be consistent with a constant period within 1σ based on our measurements with the Kwee-van Woerden method, while its significance is found to be even lower based on the measurements by Gaussian fitting. O-C diagrams of Kepler-435 were given in Figure 12 and 13. We reached the conclusion that second degree c constant was not determined precisely for all planets. The secular changes implied by the quadratic fits were not observed within the limits of the uncertainties of the data points (Table 1-4). Comparing the results between AIC and BIC derived from the MLM analysis, we observed that the quality of the fitting is high; We also found that measuring the mid-transit times with Kwee-van Woerden and Gaussian fitting techniques provide similar results.

We concluded that all O-C variations we studied, can be represented with linear models better than quadratic fits, because the estimated errors are even higher than the values of the quadratic coefficients when we employ two different statistical tests. Therefore we reject the quadratic models in each case. We also discussed the measurement quality of our fitting methods: Kwee van Woerden and Gauss function fitting, by comparing with AIC and BIC values? This was the second condition that why we use the ICs. Our results show that there is no statistically significant difference (see Table 5).

Acknowledgement

This work was supported by the Office of Scientific Research Projects Coordination at Çanakkale Onsekiz Mart University with the Grant number: FBA-2020-3199. We thank TÜBİTAK for their support of the project with the Grant number: 113F353. Moreover, we thank referees, editorial boards, and scientific committees for their useful comments.

This research has made use of the NASA Exoplanet Archive, which is operated by the California Institute of Technology, under contract with the National Aeronautics and Space Administration under the Exoplanet Exploration Program.

In this research, we obtained the literature information from NASA's Astrophysics Data System (ADS), the Exoplanet Orbit Database: *exoplanets.org*, the Extrasolar Planet Encyclopaedia: *exoplanet.eu* (Schneider et al. 2011).

Author Contributions

Çağlar Püsküllü: Retrieved and collected observational data, prepared it for analysis, performed analysis with the software AVE for Kwee-van Woerden method and developed, debugged and applied R script for Gauss function to measure mid-transit times, prepared O-C diagrams and performed Lomb-Scargle periodogram analysis, wrote and submitted the paper. If you like to study on the code, please get in contact with the author.

Oğuz Öztürk: Retrieved and collected observational data, prepared it for analysis, prepared O-C diagrams and performed Lomb-Scargle periodogram analysis with MLM method, reviewed the paper.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Agol, E., Steffen, J., Sari, R., and Clarkson, W. (2005). On detecting terrestrial planets with timing of giant planet transits. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 359, 567. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2005.08922.x>
- Akaike, H. (1974). A new look at statistical model identification. *System identification and time-series analysis. IEEE Trans. Automatic Control*, AC-19, 716.
- Almenara, J. M., Damiani, C., Bouchy, F., Havel, M., Bruno, G., Hébrard, G., Diaz, R. F., Deleuil, M., Barros, S. C. C., Boisse, I., Bonomo, A. S., Montagnier, G., and Santerne, A. (2015). SOPHIE velocimetry of Kepler transit candidates. XV. KOI-614b, KOI-206b, and KOI-680b: a massive warm Jupiter orbiting a G0 metallic dwarf and two highly inflated planets with a distant companion around evolved F-type stars. *Astronomy and Astrophysics*, 575, A71. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424291>
- Barberá, R. (1996). AVE (www.astrogea.org/soft/ave/introave.htm).
- Bierkstekker, J. B. and Schlichting, H. (2017). Determining Exoplanetary Oblateness Using Transit Depth Variations. *The Astronomical Journal*, 154, 164. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-3881/aa88c2>
- Borucki, W. J. et al. (2010). Kepler Planet-Detection Mission: Introduction and First Results. *Science*, 327, 977. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1185402>
- Collier Cameron, A.; Pollacco, D.; Street, R. A.; Lister, T. A.; West, R. G.; Wilson, D. M.; Pont, F.; Christian, D. J.; Clarkson, W. I.; Enoch, B.; Evans, A.; Fitzsimmons, A.; Haswell, C. A.; Hellier, C.; Hodgkin, S. T.; Horne, K.; Irwin, J.; Kane, S. R.; Keenan, F. P.; Norton, A. J. Parley, N. R.; Osborne, J.; Ryans, R.; Skillen, I.; Wheatley, P. J. (2006). A fast hybrid algorithm for exoplanetary transit searches. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 373, 799. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2006.11074.x>
- Deleuil, M., Almenara, J.-M., Santerne, A., Barros, S. C. C., Havel, M., Hébrard, G., Bonomo, A. S., Bouchy, F., Bruno, G., Damiani, C., Díaz, R. F., Montagnier, G., and Moutou, C. (2014). SOPHIE velocimetry of Kepler transit candidates XI. Kepler-412 system: probing the properties of a new inflated hot Jupiter. *Astronomy and Astrophysics*, 564, A56. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201323017>
- Douglas M. Bates and Saikat DebRoy (2022): David M. Gay for the Fortran code used by algorithm = "port".
- Eastman, J., Gaudi, B. S., Agol, E. (2013). EXOFAST: A Fast Exoplanetary Fitting Suite in IDL. *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 125, 923. DOI: <https://doi.org/10.1086/669497>
- Espinoza, N. and Kossakowski, D. and Brahm, R. (2019). Juliet: A Versatile Modelling Tool For Transiting And Non-Transiting Exoplanetary Systems. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 490, 2262-2283. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stz2688>
- Endl, M., Caldwell, D. A., Barclay, T., Huber, D., Isaacson, H., Buchhave, L. A., Brugamyer, E., Robertson, P., Cochran, W. D., MacQueen, P. J., Havel, M., Lucas, P., Howell, S. B., Fischer, D., Quintana, E. and Ciardi, D. R. (2014). Kepler-424 B: A Lonely Hot Jupiter That Found A Companion. *The Astrophysical Journal*, 795, 151. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/795/2/151>
- Exoplanet Archive (KOI Cumulative List, 20 Ekim 2020). <https://exoplanetarchive.ipac.caltech.edu/cgi-bin/TblView/nph-tblView?app=ExoTbIs&config=cumulative>. DOI: ---
- Ford, E. B., Ragozzine, D., Rowe, J. F., Steffen, J. H., Barclay, T., Batalha, N. M., Borucki, W. J., Bryson, S. T., Caldwell, D. A., Fabrycky, D. C., Gautier, T. N., Holman, M. J., Ibrahim, K. A., Kjeldsen, H., Kinemuchi, K., Koch, D. G., Lissauer, J. J., Still, M., Tenenbaum, P., Uddin, K., and Welsh, W. (2012). Transit Timing Observations from Kepler. V. Transit Timing Variation Candidates in the First Sixteen Months from Polynomial Models. *The Astrophysical Journal*, 756, 185. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/756/2/185>
- Foundation, F. S. (2010), Cambridge MA, USA. GNU Wget GNU Wget <http://www.gnu.org/software/wget/>
- Fukui A., Narita N., Tristram P. J., Sumi T., Abe F., Itow Y., Sullivan D. J., Bond I. A., Hirano T., Tamura M., Bennett D. P., Furusawa K., Hayashi F., Hearnshaw J. B., Hosaka S., Kamiya K., Kobara S., Korpela A., Kilmartin P. M., Lin W., Ling C. H., Makita S., Masuda K., Matsubara Y., Miyake N., Muraki Y., Nagaya M., Nishimoto K., Ohnishi K., Omori K., Perrott Y., Rattenbury N., Saito T., Skuljan L., Suzuki D., Sweatman W. L. and Wada K. (2011). Measurements of Transit Timing Variations for WASP-5b. *Publications of the Astronomical Society of Japan*. 63: 287. DOI: <https://doi.org/10.1093/pasj/63.1.287>
- Gibson, N. P.; Pollacco, D.; Simpson, E. K.; Barros, S.; Joshi, Y. C.; Todd, I.; Keenan, F. P.; Skillen, I.; Benn, C.; Christian, D.; Hrudková, M. and Steele, I. A. (2009). A Transit Timing Analysis of Nine Rise Light Curves of the Exoplanet System TrES-3. *The Astrophysical Journal*, 700, 1078. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/700/2/1078>

- Günther, M. N. (2022). Studying exoplanet orbits and dynamics with allesfitter. *European Planetary Science Congress*. EPSC2022-1180. DOI: <https://doi.org/10.5194/epsc2022-1180>
- Haywood, R. D.; Collier Cameron, A.; Unruh, Y. C.; Lovis, C.; Lanza, A. F.; Llama, J.; Deleuil, M.; Fares, R.; Gillon, M.; Moutou, C.; Pepe, F.; Pollacco, D.; Queloz, D. and Ségransan, D. (2016). The Sun as a planet-host star: proxies from SDO images for HARPS radial-velocity variations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 457, 3637. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stw187>
- Hébrard, G., Santerne, A., Montagnier, G., Bruno, G., Deleuil, M., Havel, M., Almenara, J.-M., Damiani, C., Barros, S. C. C., Bonomo, A. S., Bouchy, F., Díaz, R. F. and Moutou, C. (2014). Characterization of the four new transiting planets KOI-188b, KOI-195b, KOI-192b, and KOI-830b. *Astronomy and Astrophysics*, 572, A93. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424268>
- Holczer, T., Mazeh, T., Nachmani, G., Jontof-Hutter, D., Ford, E. B., Fabrycky, D., Ragozzine, D., Kane, M., and Steffen, J. H. (2016). Transit Timing Observations from Kepler. IX. Catalog of the Full Long-cadence Data Set. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 225, 9. DOI: <https://doi.org/10.3847/0067-0049/225/1/9>
- Holman, M. J. and Murray, N. W. (2005). The Use of Transit Timing to Detect Terrestrial-Mass Extrasolar Planets. *Science*, 307, 1288. DOI: <https://doi.org/10.1106/science.1107822>
- Horne J. H. and Baliunas S. L. (1986). A prescription for period analysis of unevenly sampled time series. *The Astrophysical Journal*. 302: 757. DOI: <https://doi.org/10.1086/164037>
- Kane, M., Ragozzine, D., Flowers, X., Holczer, T., Mazeh, T. and Relles, H. M. (2019). Visual Analysis and Demographics of Kepler Transit Timing Variations. *The Astronomical Journal*, 157, 171. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-3881/ab0d91>
- Kwee, K. K. and van Woerden, H. (1956). A method for computing accurately the epoch of minimum of an eclipsing variable. *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands*, 12, 327.
- Lithwick Y., Xie J. and Wu Y. (2012). Extracting Planet Mass and Eccentricity from TTV Data. *The Astrophysical Journal*. 761: 122. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/761/2/122>
- Lithwick, Y., Xie, J., and Wu, Y. (2012). Extracting Planet Mass and Eccentricity from TTV Data. *Astrophysics Journal*, 761, 122. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/761/2/122>
- Lomb, N. R. (1976). Least-squares frequency analysis of unequally spaced data. *Astrophysics and Space Science*, 39, 447. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00648343>
- Maciejewski G., Dimitrov D., Neuhäuser R., Tetzlaff N., Niedzielski A., Raetz S., Chen W. P., Walter F., Marka C., Baar S., Krejcová T., Budaj J., Krushevska V., Tachihara K., Takahashi H. ve Mugrauer M. (2011). Transit timing variation and activity in the WASP-10 planetary system. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 411: 1204-1212. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17753.x>
- Mazeh, T.; Nachmani, G.; Holczer, T.; Fabrycky, D.; Ford, E.; Sanchis-Ojeda, R.; Sokol, G.; Rowe, J.; Zucker, S.; Agol, E.; Carter, J.; Lissauer, J.; Quintana, E.; Ragozzine, D.; Steffen, J. and Welsh, W. (2013). Transit Timing Observations from Kepler. VIII. Catalog of Transit Timing Measurements of the First Twelve Quarters. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 208, 16. DOI: <https://doi.org/10.1088/0067-0049/208/2/16>
- Nelson, B. (2018). Minima25 (<https://www.variablestarssouth.org/software-by-bob-nelson/>).
- Öztürk, O.; Erdem, A. (2019). New photometric analysis of five exoplanets: CoRoT-2b, HAT-P-12b, TrES-2b, WASP-12b, and WASP-52b. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 486, 2290. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stz747>
- Petrucci, R.; Jofré, E.; Melita, M.; Gómez, M.; Mauas, P. (2015). Transit timing variation analysis in southern stars: the case of WASP-28. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 446, 1389. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stu2152>
- Pont, F.; Zucker, S.; Queloz, D. (2006). The effect of red noise on planetary transit detection, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 373, 231. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2006.11012.x>
- Püsküllü, Ç.; Soydugan, F.; Erdem, A.; Budding, E. (2017). Photometric investigation of hot exoplanets: TrES-3b and Qatar-1b. *New Astronomy*, 55, 39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.newast.2017.04.001>
- Rabus, M.; Deeg, H. J.; Alonso, R.; Belmonte, J. A.; Almenara, J. M. (2009). Transit timing analysis of the exoplanets TrES-1 and TrES-2. *Astronomy and Astrophysics*, 508, 1011. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912252>
- R Core Team (2021). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. (<https://www.R-project.org/>).
- Rowe, J. F., Bryson, S. T., Marcy, G. W., Lissauer, J. J., Jontof-Hutter, D., Mullally, F., Gilliland, R. L.,

- Issacson, H., Ford, E., Howell, S. B., Borucki, W. J., Haas, M., Huber, D., Steffen, J. H., Thompson, S. E., Quintana, E., Barclay, T., Still, M., Fortney, J., Gautier, T. N., Hunter, R., Caldwell, D. A., Ciardi, D. R., Devore, E., Cochran, W., Jenkins, J., Agol, E., Carter, J. A., and Geary, J. (2014). Validation of Kepler's Multiple Planet Candidates. III. Light Curve Analysis and Announcement of Hundreds of New Multi-planet Systems. *The Astrophysical Journal*, 784, 45. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/784/1/45>
- Scargle, J. D. (1982). Studies in astronomical time series analysis. II - Statistical aspects of spectral analysis of unevenly spaced data. *The Astrophysical Journal*, 263, 835S. DOI: <https://doi.org/10.1086/160554>
- Schwarz, G. (1978). Estimating the Dimension of a Model. *Annals of Statistics*. 6, 461.
- Southworth, J. (2008). Homogeneous studies of transiting extrasolar planets - I. Light-curve analyses. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 386, 1644-1666. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2008.13145.x>
- Suhora Observatory, Retrieved 24.06.2018 from <http://www.as.up.krakow.pl/miniauto/>.
- Thompson, S. E., Coughlin, J. L., Hoffman, K., Mullally, F., Christiansen, J. L., Burke, C. J., Bryson, S., Batalha, N., Haas, M. R., Catanzarite, J., Rowe, J. F., Barentsen, G., Caldwell, D. A., Clarke, B. D., Jenkins, J. M., Li, J., Latham, D. W., Lissauer, J. J., Mathur, S., Morris, R. L., Seader, S. E., Smith, J. C., Klaus, T. C., Twicken, J. D., Van Cleve, J. E., Wohler, B., Akeson, R., Ciardi, D. R., Cochran, W. D., Henze, C. E., Howell, S. B., Huber, D., Prša, A., Ramírez, S. V., Morton, T. D., Barclay, T., Campbell, J. R., Chaplin, W. J., Charbonneau, D., Christensen-Dalsgaard, J., Dotson, J. L., Doyle, L., Dunham, E. W., Dupree, A. K., Ford, E. B., Geary, J. C., Girouard, F. R., Isaacson, H., Kjeldsen, H., Quintana, E. V., Ragozzine, D., Shabram, M., Shporer, A., Silva Aguirre, V., Steffen, J. H., Still, M., Tenenbaum, P., Welsh, W. F., Wolfgang, A., Zamudio, K. A., Koch, D. G., and Borucki, W. J. (2018). Planetary Candidates Observed by Kepler. VIII. A Fully Automated Catalog with Measured Completeness and Reliability Based on Data Release 25. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 235, 38. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aab4f9>
- Vanmunster, T. (2007). Peranso period analysis software (www.peranso.com).
- von Essen, Carolina; Lund, Mikkel N.; Handberg, Rasmus; Sosa, Marina S.; Gadeberg, Julie Thiim; Kjeldsen, Hans; Vanderspek, Roland K.; Mortensen, Dina S.; Mallonn, M.; Mammana, L.; Morgan, Edward H.; Villaseñor, Jesus Noel S.; Fausnaugh, Michael M.; Ricker, George R. (2020). TESS Data for Asteroseismology: Timing Verification. *The Astronomical Journal*, 160, 34. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-3881/ab93dd>
- Winn, J. N. (2008). Precise Photometry and Spectroscopy of Transits Extreme Solar Systems. *ASP Conference Series*, Vol. 398. Retrieved from: <https://arxiv.org/abs/0710.1098>



Aktif Tektonik Rejim İçerisinde, Çanakkale Boğazı: Tenkit ve Derleme

Tolga Komut^{1,*}, Şebnem Önder², Ebru Özcan³

¹ Yenice Meslek Yüksekokulu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

² Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye

³ Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 01.11.2022

Kabul: 05.04.2023

Yayın: 20.09.2023

Derleme Makalesi

Öz – Aktif tektonik rejimin faylarının çalışılması Çanakkale Boğazı bölgesi gibi mühendislik yapı faaliyetlerinin hızlandırıldığı yerlerde yapılması elzem olan sismik tehlike tetkikinde, en temel bilgiyi sağlar. Boğaz çevresinde, sağ yanal hareketler hâkim olup çoğu Avrasya levha sınırında gerisi de Anadolu'nun içerisindedir. Bunların arasındaki çalışma bölgesindeyse, deprensellik ve jeodetik hareketler göze çarpmaz. Kıyılarındaki denizel taraça yükselmelerinin de tektonik değil jeodinamik hareketlerle ilgili olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada deniz sismiği araştırmalarına dayandırılan, birbirleriyle çelişkili, farklı disiplinlerdeki görüşlerle tutarsız fay modellerinin incelemesi ve bunların tenkit ve değerlendirilmesi yapılmış olup bu gibi karmaşıklaşmış durumların giderilmesi için gerektiğinde eleştirilerle geliştirilmesine uygun örnek bir usul tatbik edilmiştir. Bazı fay önerileri için destekleyici sismik kesit sunulmamış olup bazıları için ise literatürdeki diğer çalışmalarda dahî kesit bulunmaz. Deformasyonların yüzeye ulaştığı vurgusu ile önerilenler nadirdir. Bunların bir kısmını kesen kesitlerde izlenen yüzeye yakın çökellerde, deformasyon görülmemektedir. Diğerleri ise erozyonel bölgeler içerdiği için belirsizdir. Her diri fay gençtir fakat her genç fay diri değildir. Nitekim, Marmara Fayı çok gençtir (200 ka civarında). Boğazın keskin morfolojisi, sıkça rastlandığı gibi paleo-tektonik rejimlere ait fayların zayıflık zonlarının drenaj sistemini kanalize etmesi ile ilgili olabilir. Geçmişteki yaygın bir sıkışma rejimi, geniş bir fay ağının gelişmesine sebep olmuştur. Fakat eldeki verilere göre, boğazdan kaynaklanan tehlikeli deprem beklentisi hasıl olmamalıdır.

Anahtar Kelimeler – Çanakkale boğazı, deniz sismiği, diri fay, epirojeni, jeodinamik

Çanakkale Strait in Active Tectonic Regime: Critical Review

¹Yenice Vocational School, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

²Department of Geophysical Engineering, Faculty of Engineering, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye

³Department of Geophysical Engineering, Faculty of Engineering, Karadeniz Technical University, Çanakkale, Türkiye

Article History

Received: 01.11.2022

Accepted: 05.04.2023

Published: 20.09.2023

Review Article

Abstract – Studies on faults of active tectonics provide the most basic information in the investigations on seismic hazard essential in regions where engineering construction activities are accelerated, such as around the Çanakkale strait. Around the strait, dextral movements are mostly dominant on the Eurasian plate border, the rest in Anatolia. No notable seismicity and geodetic movements in the study region. The marine terrace elevations on its coasts are related to geodynamics, not tectonics. In this study, fault models that are contradictory, and inconsistent in different disciplines based on marine seismic research, are examined, criticized, and evaluated. To eliminate such complications, an exemplary method has been applied, which is suitable to improved with criticism when necessary. Seismic sections are not presented for some fault proposals, and for some, even other studies do not include them. Suggestions with the emphasis that deformations reach the surface are rare. Deformations are not observable in some of these sections. Others are uncertain as they contain erosional zones. Active faults are young, but not every young fault is active. It is fact that the Marmara Fault is rather young (around 200 ka). The sharp morphology of the strait may be related to the weakness zones of faults belonging to paleo-tectonic regimes channelizing the drainage system, as is often the case. A widespread compressional regime in the past led to the development of an extensive fault network. Since it is understood from the available data, there should not be a hazardous earthquake expectation generated in the strait.

Keywords – Çanakkale Strait, marine seismic, active fault, epirogeny, geodynamics

¹ tolgakomut@comu.edu.tr

² selbek@comu.edu.tr

³ ebruozcan@ktu.edu.tr

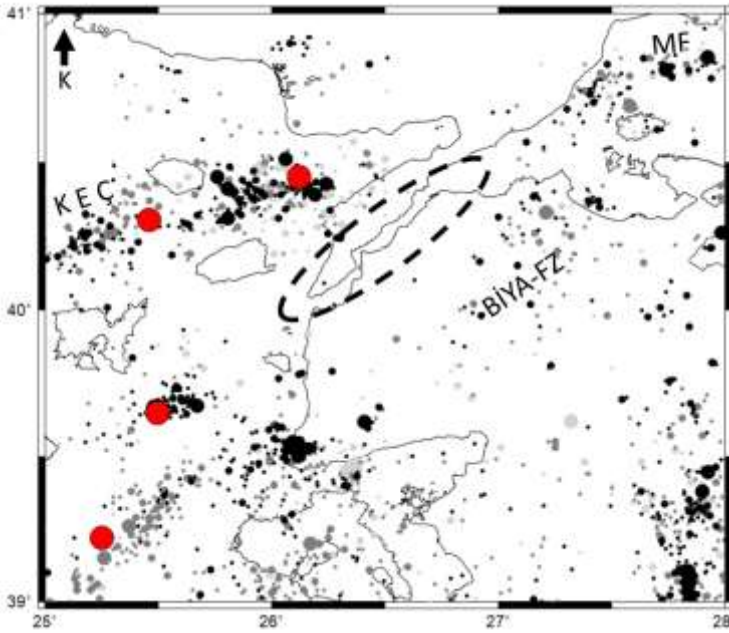
*Sorumlu Yazar

Perinçek ve Karşlıoğlu, 2007; Gökaşan vd., 2008b, 2010; Gökaşan, Görüm, Tur ve Batuk, 2012; Meriç vd., 2009). Denizlerle örtülü bölgelerde diri fay olabileceğinden kuşkulanan yapıları tespit etmenin en geçerli, yegâne yolu deniz sismiğidir. Boğazda yapılmış deniz sismiği çalışmaları (Alpar vd., 1996; Yalıtırak, Alpar, ve Yüce, 1998, 2000; Demirbağ vd., 1999; Ergin vd., 2007; Gökaşan vd., 2008a,b, 2010, 2012; Sağcı, 2009; Meriç vd., 2009) bulunmakta olup bu önerilerin deniz altında olanları sığ deniz sismiği verilerine dayandırılmaktadır. Yapılan fay modeli önerilerinin büyük bir kısmı, bunların aktif olabilecekleri şeklinde yorumlanmıştır.

Anadolu, geçmişte çeşitli tektonik rejimlere maruz kaldığı için bölgenin deprem üreten kabuğu jeolojik tarihte birbirinin üzerine gelişmiş bolca fay (örn., Mützenberg, 1997; Emre vd., 1998; Yılmaz, Gökaşan ve Erbay, 2010; Görgün ve Albora, 2017; Sözbilir vd., 2018; Komut ve Baysal, 2022) barındırmakta ve bu sebepten, birçoğu ölü olan pek çok zayıflık zonu ile temsil edilmektedir. Eosen'de, birbirine doğru yaklaşan iki levhanın taşıdığı iki kıta arasındaki bir okyanusal kabuğun astenosfere doğru yitip kapanımıyla bu kıtaların çarpışmasını (örn., Tüysüz, Barka ve Yiğitbaş, 1998; Görür ve Okay, 1996) takip eden yaygın bir sıkışma rejimi, bölgemizde eşlenik bir fay ağının gelişmesine sebep olmuştur. Bugün bunlar önceden oluşturulmuş zayıflık zonlarını temsil eder (örn., Arpat ve Şentürk, 2003). Böyle zonlar büyük bir kısmı ölü fay ağını temsil ederken bir kısmı zaman zaman neotektoniğin aktif unsurları olarak görev de alabilirler. Çökelişin olmadığı veya aşınmanın olduğu bölgelerde, ölü faylar mevcut yeryüzünü (yaşlı birimlerle temsil edilen) kesmiş halde de bulunabilirler. Aslında, böyle bir durum fayların ne diri ne de ölü oldukları hakkında fikir vermez. Bundan, sadece, en az yüzeydeki birimin yaşı kadar bir geçmişleri olduğu anlaşılabilir. Diğer taraftan, bir birimin faylarla kesilmiş kısmının, bu faylarla deforme olmamış ve aktif tektonik dönemde çökelmiş genç sediman örtüsü ile kaplanmış olması, bu fayın ölü olduğundan ciddi ölçüde kuşkulananmamıza neden olan delillerdendir. Genç sediman örtüsünü kesmiş olması fayın genç olduğunu gösterir, fakat, her genç fay diri olmayabilir. Son yıllarda yapılan ayrıntılı çalışmalarda Marmara ve Kuzey Ege Çukurluğu fay sistemlerinin sadece birkaç yüz bin yıl kadar önce teşekkül ettiği tespit edilmiştir (örn., İmren vd., 2001; Gökaşan vd., 2003; Ustaömer vd., 2008). Bu durum, aktif bir fay gençtir fakat bir fayın genç olması aktif olmasını gerektirmez, düsturuna iyi bir misal teşkil eder. Neotektonik rejim içerisinde gelişse de çok yakın zamanda aktifliğini yitirmiş fayların bulunması ve aktif tektonik rejim içerisinde yeni aktif fay sistemlerinin oluşması muhtemeldir ve bu durum bölgemizde Marmara ve Kuzey Ege Çukurluğu'nda müsaade edildiği üzere mevcuttur (Arpat ve Şentürk, 2000; Arpat vd., 2001; İmren vd., 2001; Gökaşan vd., 2003; Ustaömer vd., 2008; Önder, Görür, Polonia ve Gasperini, 2021). Ayrıca, bir birimin faylı kısmının, o bölgenin aktif tektonik rejim döneminde çökelmiş olsa da o fayın büyük deprem tekrarlama aralığından daha yaşlı birimlerle örtülü olması da bu fayın ölü olduğuna işaret eder. Yeterince genç sayılabilecek bir birimi, başka bir deyişle, aktif tektonik rejim döneminde gelişmiş bir birimi kesen yani diri bir fay olabileceğinden kuşkulandırılabilecek bir yapının, tespit edildikleri takdirde diri olup olmadığının açık olarak ortaya konmasının ancak deprem tekrarlama aralığı modellerinin ortaya konmasında kullanılan paleosismolojik çalışmalarla mümkün olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun için, aktif tektonik dönemde çökelmiş genç sedimanları kesen fayların bulunması, bu fayların aktif olduklarına işaret edebilmesi için yalnızca bir ihtimal olabilir.

Kuzey Anadolu Fayı (KAF), Anadolu bloğunun kuzey sınırını boylu boyunca kat ederek batıda Marmara'ya kadar uzanır (Şekil 1). Avrasya Levhası ile Anadolu arasındaki sağ yanal izafi hareket Marmara'dan itibaren nispeten dar bir fay zonu ile değil büyük kısmı (~20 mm/yıl) kuzeyindekine, yılda 7 mm'lik az kısmı Biga Yarımadası (BİYA) Fay Zonu'na olmak üzere birkaç zona paylaştırılarak alınır (örn., Straub ve Kahle, 1997; Reilinger ve McClusky, 2001; Flerit vd., 2003). Veya, bu bölgedeki sağ yanal fay zonlarıyla belirlenen izafi hareketin büyük bir kısmı Avrasya Levhası sınırında geri kalanı Anadolu'nun içerisinde geniş BİYA Fay Zonu boyunca gerçekleşir (Şekil 1 ve 2). Bu, deprem dağılımından da görülmektedir. Bölge, KAF zonu ile BİYA Fay Zonu arasında bulunup alanın bunlardan etkilendiğini öneren yazarlar vardır (ön: Gökaşan vd., 2008b; Yalıtırak vd., 2000). Ancak, boğaz bölgesinin deprensellik bakımından gayet suskun olduğu (Şekil 2) bilinmekte ve bir diri fay modeli önerebilmemiz için faylanmaya işaret ettiğinden kuşkulandığımız, yer yapısında arızaya sebep olan bir süreksizlik düzleminin her iki yanındaki bloğun aktif olarak izafi hareketi ön şarttır. Her şeyden önce, kabuğu kesen bir süreksizlikle ayrılmış iki bloktan birine, GPS ölçümleri vasıtasıyla, karşısındaki bloğa nispeten yıllık hareket vektörleri (kendi hata paylarını aşacak büyüklükte olmaları kaydıyla) konmak suretiyle blokların birbirlerine nazaran hareket ettikleri tespit edilirse yani bir bloğun, karşısındaki bloğa nazaran yıllık olarak hareket ettiği anlaşılırsa iki blok arasında izafi hareketin alındığı diri fayların

oluşturduğu bir süreksiz zonunun mevcut olabileceği anlaşılır. GPS hız vektörlerinin modelleme çalışmaları, BİYA Fay Zonu'nun boğaz bölgesinin yer aldığı Biga Yarımadası'nın batı kıyılarından epey uzak (iç) kısımlarda uzanan genişçe bir zon halinde kuzeydekine nazaran çok az miktarda deformasyona sebep olduğunu gösterir (örn., Straub ve Kahle, 1997; Flerit vd., 2003; Nyst ve Thatcher, 2004). Boğaz bölgesinde hareket modellenmez. Yaltırak vd. (2000) boğaz kıyılarında görülen genç denizel taraçaların yükselimini, Anadolu'nun kuzey sınırının bölgemizdeki kısmını temsil eden 1912 Mürefte depreminin gerçekleştiği Mürefte (Ganos) Fayı'ndaki sıkışmanın etkisine bağlar. Bölgenin altındaki astenosfer dahil tüm katmanların incelenmesi yolu ile ve jeodetik yöntemlerle (örn., Kahle vd., 2000; Piña-Valdés vd., 2022) yapılan son çalışmalar bölgenin bir genişleme ya da sıkışma etkisi altında olmadığına ve fakat litosferin astenosfer üzerinde yüzdürülme dengesi dikkate alındığında Anadolu ile birlikte bir bütün olarak normalden yüksekte durduğuna veya tutulduğuna (örn., Komut, Gray, Pysklywec ve Göğüş, 2012) işaret etmektedir. Değindiğimiz gibi, eldeki yatay hız verileri de boğaz oluşumunun aktif olmadığını, açık olarak işaret etmektedir. Yapı, geçmişteki bir tektonik olayla ilgili olabilir fakat birçok araştırmacı (örn., Philippson, 1898; Pamir, 1938; Yalçınlar 1949) bunun oluşumunun aktif tektonikle ilgili olmamasının yanı sıra tektonik kökenli de olmadığını öne sürer. Örneğin, Erol (1969) Çanakkale boğazı bölgesinin, Pliyosen sonlarından itibaren bir akarsu vadisi olarak gelişmeye başlayıp en çukur yerinin Kuvaterner'in son safhalarında denizle işgal edildiğini ve bugünkü şeklini aldığı kabul eder ve bu vadinin şekillenmesinde, eski fay zonlarından ziyade erozyon nedeniyle artık, silik hale gelmiş tabaka duruşları ve farklı taş sertliklerinin rolü olduğunu savunur.



Şekil 2. Çanakkale Boğazı ve çevresinde depremsellik (1970'ten itibaren).

Deprem verileri, B.Ü. Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü, Bölgesel Deprem-Tsunami İzleme ve Değerlendirme Merkezi, Deprem Sorgulama Sisteminden alınmıştır. Noktalardan, gri tonlu olup küçük, orta ve büyük olanlar, sırasıyla $M < 4$, $4 \leq M < 5$ ve $5 \leq M < 6$ büyüklüklerine karşılık gelmekte, kırmızı olanlar 6'dan büyük depremleri göstermektedir. Kuzey Ege Çukurluğu (KEÇ) ve Marmara Fayı (MF) düzgün doğrusal depremsellikle belli olmakta, hatları Şekil 1'de kabaca gösterilmiş BİYA Fay Zonu'ndaki (BİYA-FZ) dağınık depremsellik ve bu zonun denizdeki uzanımı depremlerin paralel doğrusal dizilimlerinden takip edilebilmekte, fakat boğazda deprem aktivitesinin olmayışı dikkati çekmektedir (kesik çizgili elipsle gösterilmiştir). KEÇ ile MF arasındaki kesinti (suskun bölge) 1912 Mürefte depreminde kırılan kısımdır. Gri tonlu noktalardan, açık gri, gri ve siyah renkleri, sırasıyla 1980 öncesi, 1980'den itibaren (1980 ≤) 2000'e kadar (< 2000) ve 2000'den itibaren meydana gelen depremleri ifade etmektedir. Böylece açık renkli altlıkta yakın tarihli depremler, daha güvenilir olabilecekleri için ön plana çıkarılmıştır.

Literatürde sunulan fay modelleri üzerinden var ve diri oldukları ve boğazın oluşumunu kontrol ettikleri yoğun olarak gündeme getirilen fayların eğer bunların varlıkları verilerle teyit edilebiliyorlarsa geometrilerinin araştırılması çalışma konumuzdur. Verilerle teyit edilemeyenlerin, bölge hız alanındaki ve deprenselliğindeki durağanlığa rağmen öneri konusu yapılması kritik eleştiriye tabi tutulmuştur. Literatürde, önerilmiş fay modelleri (Şekil 3) hakkında birbirleri ile çelişen görüşlerin olması ve mevcut verilerle tutarlılık arz etmeyen görüşlerin de öne sürülmüş olduğunu fark etmemiz; bazı görüşlerin tenkit de edilip değerlendirilmesinin yapmasının gereğini ortaya çıkarmıştır. Çalışmamızda, fay modellerine dair önerilerin üretilmesinde kullanılan veri ve metodların yeterliliğinin ve öne sürülen her bir modele dair fikirlerin analiz edilmesi, modellerin benzerlik veya ayrılıklarının sebeplerinin kritik edilmesi ve eldeki veriler ışığında boğazın, bölgenin aktif tektonik şeması içerisindeki durumunun sentez edilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmadaki ana hedefimiz doğrultusunda, sismik verilerden hareketle, boğazda var olabileceğinden kuşku edilmiş fayların mevcudiyeti, aynı yer için farklı çalışmalarda literatüre geçirilmiş sismik kesitlerin de göz önüne alınması suretiyle, önerilmiş sismik modellemelerdeki stratigrafik ilişkiler ve yorumlar incelenerek gözden geçirilmiştir. Farklı öneriler çapraz denetime tabi tutulup farklılıklar ve bu farklılıkların nedenleri ortaya konmuştur. Sismik verilerin yorumu hakkındaki sunuş düzenimiz, eleştiri konusu olan görüşlere dair muhtemel farklı görüşlerin kolay ve net anlaşılır bir şekilde belirtilmesine mümkün mertebe yatkın olacak şekilde hazırlanmıştır. Ele alınmış olan konunun eleştiriler ile geliştirilmesi bakımından verimli bir ortam hazırlaması için bu yaklaşımda bulunulmuştur.

Bir fayın faal (aktif) olup olmadığının anlaşılmasında nihai çalışmalardan olan deprem tekrarlama aralığı modellerinin geliştirilmesi seviyesindeki çalışmalara geçmeden önce yeterince genç olan çökel katmanlarını kesen fayların olup olmadığının netleştirilmesi gereklidir. Bu doğrultuda, elde ettiğimiz bilgi ışığında verilerle tutarlı olarak yaptığımız değerlendirmelerle, boğazın aktif tektonik şema içerisindeki durumu veri setlerinin yeterlilik durumu ile birlikte ortaya konmuştur. Bu çalışmanın hazırlanmasında, bölge için yapılmış çeşitli ve çelişkili yorumlarla karmaşıklaşmış durumun çözülebilmesi için gerektiğinde eleştirilerle geliştirilmesine uygun bir usul kullanılmıştır.

2. Deniz Sismiği

Alpar vd. (1996), Ergin vd. (2007), Yaltırak vd. (1998, 2000), Perinçek (2007), Göktaşan vd. (2008b, 2010, 2012) ve Meriç vd. (2009) literatürdeki Çanakkale Boğazı'nda yapılmış sığ deniz sismiği çalışmaları ile ilgilidir. Literatüre geçmiş sismik kesit yerleri ve fay öneri modellerini gösteren haritalar jeo-kodlama yapılarak dijital ortamda koordinatlandırılmış ve bu modeller (Şekil 3, Tablo 1) tek tek analiz edilmiştir. Nispi olarak yoğun (tuzlu) Ege Denizi suyunu boğaz tabanını kat ederek boğaz boyunca KD'ya doğru taşıyan dip akıntısı, Marmara Denizi'nin nispeten az tuzlu suyunu boğaz kıyılarını yalayarak KB'ya taşıyan yüzey akıntısı ve her iki yakadan boğaza sedimanter malzeme taşıyan drenaj sistemleri boğazdaki sedimantasyonu kontrol ederler (örn., Göktaşan vd., 2008b). Fayların, her büyük depremde genç veya güncel sedimanter istifleri (mevcutsa) parçalamaları suretiyle süreksizlikler oluşturmaları tanınabilmelerini sağladığı için fay araştırmalarında, sismik kesitlerle modellenebilen, katmanlaşmadaki arızaları oluşturan süreksizlikler incelenir. Ancak, bunun yapılabilmesi için katman gruplarını temsil eden birimlerin birbirlerinden çökelim yaşları ile birlikte ayırt edilmeleri gereklidir. Diğer taraftan, çökelin aksine, aşınımın olduğu yerlerde faylar yer yüzünü kesse de sırf bu sebepten dolayı bunların diri olabileceklerinden kuşku edilmez. Sismik kesitlerde bir birimin faylarla kesilmiş kısmının, bu faylarla deforme olmamış genç çökel örtüsü ile kaplanmış olması bu fayın ölü olduğundan kuşku edilmesine sebeptir. Bir fayın diri olduğuna yönelik olarak doğan bir kuşkunun iddia derecesine ulaşması ise paleosismolojik çalışmalarla mümkün olabilir. Bu düsturlar gereği ile hareket edildiği takdirde birbirleri ile çelişen fikirler azalır. Ancak, literatürde Çanakkale Boğazı içinde var olabilecek diri faylar hakkında oldukça farklı ve birbiriyle çelişen görüşler mevcuttur. Yaptığımız incelemelerde bunların, verinin yorumundaki hatalar veya büyük çoğunlukla sismik kalitenin düşük olması ile ilgili olduğu anlaşılmıştır. Veri ile destek bulunmayan yorumlara da rastlanmıştır. Sismik kalitenin yeterli olmaması yani verinin elverişli olmaması durumunda yorumun verinin durumu ile birlikte yapılması ve alternatif önerilerin de ele alınması, fikir çeşitliliğinin içinde hakiki meselenin neyden ibaret olduğunun anlaşılması hale gelmesinin önüne geçilmesi için şarttır. Literatürde incelenen akustik veriler; Türk Deniz kuvvetleri, Seyir Hidrografi Oşinografi Dairesi (SHOD) tarafından 1988 yılında toplanan tek kanallı sismik yansıma verisi 1 kilojoule enerji kaynağı ile; 1977,1991 ve 1997 yıllarında toplanan veriler 200 joule; 1980'li

yılların başları, 2005 ve 2006 yıllarında toplanan veriler ise 300 joule Unibom akustik kaynak kullanımı ile elde edilmiştir. Yayınlarında, 1988, 1995 ve 1996 yıllarında 100 joule Sparker, 1997 yılında ise 1.25 kilojoule Sparker sistemle yüksek çözünürlüklü verileri temininin yine SHOD tarafından sağlandığı görülmektedir (Tablo 1). Ana yapısal unsurların tespiti amacıyla Türkiye Petrolleri A.O. (TPAO)'nın çok kanallı sismik yansıma verileri (migrasyonsuz) ve Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA) Sismik I gemisi ile toplanan 24 kanallı sismik yansıma verileri üzerinden de değerlendirmelere yer verilmektedir.



Şekil 3. Çanakkale Boğazı'nda fay modelleri ve sismik kesit yerleri. Topografik harita kuzeyden ışıklandırılarak kabartma (3B) hissi verilmiştir. Kalın siyah çizgi: Sismik kesitlerle kontrol edilen fay modelleri, İnce siyah çizgi: Kesitlerle kontrol edilmeyen fay modelleri. Beyaz noktalı çizgiler: Sismik kesit yerleri. Açık gri düz çizgi: Sahil şeridi. Gri çizgiler: Topoğrafya münhanileri.

Literatürdeki (Smith vd., 1995; Ergin vd., 2007; Alpar vd., 1996; Yaltrak vd., 1998, 2000; Gökaşan vd., 2008ab, 2010, 2012; Meriç vd., 2009; Sağcı, 2009) akustik veriler; boğazda, açılma uyumsuzluk, yansıma geçişleri, korelatif uyumluluk yüzeyleri ve yansıma geometrileri gibi sismik göstergelere göre, sismo-stratigrafik birimlere ayrılmıştır. Çalışmada kullandığımız birim kodlamalarına, karşılık gelen literatürdeki kodlamalar Tablo 2'de verilmiştir. Sismik göstergeler esas olarak dört sismo-stratigrafik birimin varlığına işaret eder. (1) Akustik temel olarak kabul edilen en alttaki birim (B4); orta-yüksek frekanslı, büyük genlikli ve sürekli paralel-yarı paralelden kaotiğe dönüşen yansımalar ile izlenebilen sismik refleksiyon paketidir (örn., Ergin vd., 2007). Sismik kesitlerde bu birimin yer yer sinyal genliklerinin azaldığı ve hatta yansıma dokusunun kaybedildiği de görülmektedir. Alpar vd. (1996) bu sismik fasiyesin üst Miyosen boyunca sığ denizel ortamda çökelmiş klastiklerin boğaz içindeki devamı olabileceğini ortaya koymuş, Yaltrak vd. (2000) birimin alt Pliyosen'de erozyonel olarak yontulduğunu ve üst sınırının, genellikle üst Miyosen'den itibaren devam eden genel bir çökelmezliğe karşılık geldiğini ifade etmiştir. Boğazın, karadaki üst miyosen depolarının devamını temsil eden sismik kesitlerde diğer birimlerden kolaylıkla ayırt edilebilen bu birim içerisinde geliştiği anlaşılmaktadır (örn., Gökaşan vd., 2008b). İzleyen dönemlerde kıyılara yakın kesimlerde boğaza açılan akarsuların delta çökelleri ve yer yer güncel denizel çökellerle örtülmüştür (örn., Gökaşan vd., 2008b; Meriç vd., 2009). (2) Bunun üzerine uyumsuzlukla yer yer örten diğer birimin (B3) ayırt edici refleksiyon özellikleri orta -düşük frekanslı paralel -yarı paralel ve yüksek genlikli bir sismik fasiyesten ibarettir. Düşük enerjili ortamda çökeldiği izlenimini veren bu birimin de üst yüzeyinin aşınımli olduğu yerler vardır. Birimin yaşı,

Smith vd. (1995)'ne göre orta-üst Pleyistosen (ayrıca, Yaltrak vd., 2000), Alpar vd. (1996)'ne göre Treniyen (üst Pleyistosen)'dir. Yaltrak vd. (2000)'ne göre kıyı yakınlarında gözlenen uyumsuzluklardan hareketle bu birimin kıyı boyunca uzanan denizel taraça formasyonları ile ilişkilendirilmesi mümkündür. Yayımda, bunların denizel izotop katlarından MIS7 ve MIS5 boyunca çökelmiş olabileceği vurgulanmıştır. Gökaşan vd. (2010), bu birimin çökelişinin ardından son buzul döneme girildiğini ve birimin kıyı boyunca uzanan denizel taraçaların uzantısı olabileceğini ifade eder (ayrıca, Ergin vd., 2007; Gökaşan vd., 2012). (3) B3 biriminin üzerine uyumsuzlukla ve yer yer akarsu ağızlarında olmak üzere çökelen B2 birimi, orta – düşük genlikli olup hem paralel hem kaotik düzen göstermekte olduğu için bazen yüksek bazen düşük enerji şartlarını göstermektedir (Gökaşan vd., 2008b). Yaltrak vd. (2000) bu birimi alt ve üst uyumsuzluk sınırları ve yansıma geometrilerinden hareketle farklı deniz seviyelerine karşılık gelen iki alt sismik pakete, Gökaşan vd. (2010) ise farklı bölgelerdeki şelflerdeki delta gelişmelerindeki çeşitliliğe göre üçe ayırmaktadır. Boğaz'ın orta kesimi yönünde ilerleyen ve incelen oblik ve sigmoid klinofomlardan oluşan sedimanter fasiyesin denize açılan nehir ağızlarında delta ortamında çökeldiği görülmektedir. Yaltrak vd. (2000) bu birimin klinofom ile karakterize edilen ve bir sismik yansıma alt paketini temsil eden kısmının deniz seviyesinin günümüzden 135-150 bin yıl önce düştüğü döneme ait olduğuna işaret eder. (4) En üstteki birimin (B1) üst kesimi güncel deniz tabanı çökellerini temsil etmekte olup üzerlediği birimleri onlap ve downlap tipi refleksiyon bitimleri ile örten çoğunlukla düşük genlikli paralel uzanan yüksek frekanslı yansıma yüzeyleri ile karakterize edilmektedir (örn. Gökaşan vd., 2012). Gökaşan vd. (2010)'e göre bu birim boğazın bazı kesimlerinde su akıntılarındaki değişimlerin etkisi ile gelişen ve açılmal uyumsuzlukla birbirinden ayırt edilen iki alt üniteden oluşmaktadır. Bu iç uyumsuzluğu Aksu, Hiscott, Kostylev ve Yaltrak (2018)'nin Çanakkale Boğazı'nın Marmara denizi yönündeki kuzeydoğu çıkışından topladığı yüksek çözünürlüklü sığ sismik veride de görmek mümkündür. Düşük enerjili ortamda çökeldiği anlaşılan birimin Holosen'deki son deniz seviyesi yükselimi boyunca çökeldiği vurgulanmaktadır (Alpar vd., 1996; Yaltrak vd.,2000; Ergin vd., 2007; Gökaşan vd., 2008b, 2010, 2012).

Tablo 1

Kesit yerleri ve literatürdeki kesitlere atıfları

Kesit\Atıf	Al96	Ya98	Ya00	Er07	Gö08	Me09	Gö10	Gö12
K1		2Ç1		10c ^x			4a	
K2		2Ç2						
K3	3c	2Ç3	4C-14 [•]		17*	18		8a
K4					11*		6b	
K5			4C-10 [•]					
K6	3b						7	
K7			4C-09 [•]		16*	17		8b
K8					14*		6c	
K9					12*			
K10					18*			
K11	3a				10*			
K12			4C-02 [•]					

Al96: Alpar vd. (1996); Er07: Ergin vd. (2007); Ya98, 00: Yaltrak vd. (1998, 2000); Gö08, 10, 12: Gökaşan vd. (2008b, 2010, 2012); Me09: Meriç vd. (2009). Fay modelleri ve kesit yerleri için Şekil 3'deki haritaya bakınız. Veri kaynakları, •: SHOD 1977; *: SHOD 1980; x: SHOD 1988. Aynı veya benzer kesitler tekrar sunulabilmiş, diğerleri için literatürde veri kaynağı belirtilmemiştir.

Tablo 2

Birimlerin literatürdeki karşılıkları

Birim\Atıf	Al96	Ya98	Ya00	Er07	Gö08	Me09	Gö10	Gö12
Ü1	A1	U3	U3	U4	U1	U1	U1	U1
Ü2	A2	U2	U2	U3	U2	U2	U2	U2
Ü3	A3	U1	U1	U2			U3	U3
Ü4	T	T	T	U1	U3	U3	U4	U4

Atıf kısaltmaları Tablo 1'deki gibidir.

2.1. Fay Modelleri

Literatürde önerilen fay modellerini kesen kesitlerin yerleri ve ilgili kesitlerin hangileri olduğu Şekil 3 ve Tablo 3'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Çalışmamızda verdiğimiz bilgilerin takip edilmesi bunlar vasıtasıyla kolaylaştırılmıştır (ayrıca, Tablo 1 ve 2).

Tablo 3

Fay modelleri ve literatürdeki kesitlere atıfları

Model\Atıf	Ya98	Ya00	Er07	Gö08	Me09	Gö10	Gö12
fm1	K1(2Ç1)		K1(10c)			K1(4a)	
fm2	K1(2Ç1) K2(2Ç2) K3(2Ç3)			K3(17)	K3(18)	K1(4a)	K3(8a)
fm3				K4(11)		K4(6b)	
fm4		K7(4C-09) K5(4C-10)		K7(16)	K7(17)	K6(7)	K7(8b)
fm5		K5(4C-10)		K7(16)	K7(17)	K6(7)	K7(8b)
fm6				K8(14)		K8(6c)	
fm7		K7(4C-09)		K7(16)	K7(17)	K6(7)	
fm8							K7(8b)
fm9		K7(4C-09)		K7(16)	K7(17)		K7(8b)
fm10				K10(18)			

Atıf kısaltmaları Tablo 1'deki gibidir. K#: Kesit yeri kodu. Koyu gri dolgu: Modeli öneren. Açık gri dolgu: Modeli kullanan. Fay modelleri ve kesit yerleri için Şekil 3'deki haritaya bakınız. Kesit kodu yanındaki parantez içerisinde atıftaki şekil numarasına yer verilmiştir.

2.1.1. Kuzey

Boğazın Marmara çıkışına yakın olarak konumlandırılmış 3 parça fay modeli (**fm1-2** ve **fm11**) mevcuttur (Şekil 3). Bunlardan **fm2** olarak kodladığımız ilk olarak Gökaşan vd. (2008b) tarafından ve doğrultu atımlı parçalı bir sistem içerisindeki bir fay segmanını (parçasını) temsil edebilecek bir model olarak önerilmiştir. Bu öneri için yeri **K3** ile gösterilen (Şekil 3) kesitte (Gökaşan vd., 2008b, 2012; Meriç vd., 2009) izlenen, temelde görülen bazı deformasyonlar delil olarak sunulmuştur. Temeli teşkil eden B4 biriminin engebeli erozyonal yüzeyindeki (Gökaşan vd., 2008b) hafif yükseltilerden biri, **fm11** ile buna paralel **fm2** fay modelleri arasında bulunur. Modeller için yapılan bu konumlandırma, kabarıklığın, sekme yapan doğrultu atımlı bir segman çifti (**fm2** ve **fm11**) tarafından oluşturulduğunun yorumlanmasına (Gökaşan vd., 2008b) yol açmıştır. Gökaşan vd.

(2012), pozitif çiçek yapısı şeklinde gelişmiş bu kabarıklık ile Anadolu yakası kıyı yamacı arasında kalan çukurlukta Birim 2'nin çökeldiğini öne sürer. B4 birimi yüzey topoğrafyasında görülen boğaz eksenini boyunca uzanan bir çukurluğun (Göktaşan vd., 2008b) fayla oluşturulmuş bir çizgisellik olabileceğinden kuşkulandırılmış olması öneriyi güçlendiren bir delil olarak sunulsa da Göktaşan vd. (2008b)'nin B4 birimi yüzey topoğrafya haritalarında bu çizgiselliğe paralel uzandığı ifade edilen bir faya (**fm11** modeli) ait olabilecek, B4 birimi topoğrafyasında diğeri (**fm2** modeli) gibi süreklilik arz eden bir çizgisellik bulunmamaktadır. Diğer taraftan, Göktaşan vd. (2008b), sunduğu sismik kesit (**K3**) üzerinden, B4 biriminin, düzenli yapılara işaret eden yansıma yüzeylerinin belirli zonlar boyunca kısmen takip edilebildiğimiz deformasyonlarının, sedimanter yapıların faylar tarafından kesilmeleriyle ifade edilebileceğini öne sürmüştür (ayrıca, Göktaşan vd., 2012). Çalışmada, bu zonların B4 biriminin engebeli erozyonel yüzeyini örten, boğazla sınırlı genç birimlerin (B2 ve B1) içerisinde de kısmen takip edilebilecekleri öne sürülse de bunların izlerinin sunulan kesitte (**K3**) belirgin olmadığı açıktır. Bu kesitte B1 biriminin alt düzeylerinde, belirgin olmayan bazı ötelenmeler kısmen seçilebilirler de birim içerisinde açıkça bir fay zonu olabileceğine işaret edebilecek düzeyde deliller görülememektedir. Kesitte yazarlar tarafından deniz tabanına (yüzeğe) ulaşacak şekilde modellenmiş olanlarının (Göktaşan vd., 2008b) ise deniz tabanında hiçbir deformasyonu bulunmadığı açıkça görülmektedir. Göktaşan vd. (2008b) faylanmayla ilgili yüzey izlerinin, akıntıların erozyonel etkileriyle silinmiş olabileceğini ifade edilmekte ise de buralarda, genç B1 biriminin en üst seviyelerine ait yansıma yüzeylerinin temsil ettiği tabakalar (Göktaşan vd., 2008b) kesitte (**K3**) düzenli (bozulmamış) paralel şekiller sunmaktadır. Bu durum, önerilen modellerin aktif tektonik içinde diri fayları temsil edemeyeceğine delil teşkil etmektedir. Nitekim, aynı kesit üzerinden yapılan bir başka yorumlamada Göktaşan vd. (2012) bu, düzeni bozulmamış yansıma yüzeylerini kesen herhangi bir fay modellememiştir. Aynı yere (**K3**) ait başka bir sismik kesitte de (Göktaşan vd., 2008a) benzer durum söz konusudur. Alpar vd. (1996)'da bu bölgede boğazın karşılıklı kıyıları boyunca uzanan diri fay modelleri şematik olarak gösterilmiş ancak çalışmada bu modellerle ilgili geçerli bir delil ve izaha yer verilmemiştir. Ayrıca, **K3** hattı boyunca uzanan, sundukları şekillerinde verilen sismik kesit görüntüsü faylarla ilgili bir modelleme önerisi yapmaya elverişli değildir. Aynı yere ait Yalıtırak vd. (2000)'de verilmiş sismik kesitte de fay modellemeye uygun bir delil görülmemektedir. Zaten, Yalıtırak vd. (2000) incelediği **fm1**, **fm2** ve **fm11** model hatlarını keser şekilde uzanan 5 adet sismik kesitte herhangi bir fayla ilgili hiçbir delile rastlanmadığını açıkça ifade etmiştir. Bu, yazarların örnek olarak verdiği sismik kesit yorumlama şekillerinden de anlaşılmaktadır. Göktaşan vd. (2010)'de verilmiş olan, çalışmamızda **K1** hattı ile temsil edilen bir kesit (ayrıca Ergin vd., 2007) yine **fm2** modeli ile kesişmektedir (Şekil 3, Tablo 3). Modelin kuzeydoğu uç kısmında bulunan bu kesitte gösterilen genç birimlerde de ve verilen batimetride de, ne bu ne de bir başka model olan **fm1** (Şekil 3) ile ilgili olabilecek faylanmalara dair herhangi bir kanıt rastlanmamıştır. Modeli, bu kesitin bulunduğu yere kadar uzandığını haritaya işlemek suretiyle önermiş olsalar da yazarların kendileri de, delil olarak sundukları bu kesitte (**K1**) birimlerin faylanmış olduğuna dair bir yorumda bulunmamaktadırlar. Yalıtırak vd. (1998) de, yerlerini **K1**, **K2** ve **K3** ile gösterdiğimiz (Şekil 3) sismik profillere dayanarak sismik yapılara ait yapmış olduğu yorumlamalarında herhangi bir fay modeli önermemektedir. **K1** hattındaki bir sismik kesit üzerinden, Göktaşan vd. (2010) tarafından tanımlanan B4 birimi içerisinde gelişmiş bir paleo-kanala rastlayan kısımda, deniz tabanı üzerinde yerel bir çukurluk görülmektedir. Bunun, eski kanal topoğrafyasının taklidi olarak gelişmiş olduğunu ve çökel birikimi arttıkça yüzeydeki belirtisinin azaldığını tahmin ediyoruz. Bu kanalın Arpat (1999)'da tarif edildiği gibi, Kuvaterner'deki buzul döneminde denizlerin alçılmasıyla derinleştirilmiş bir aşınım çukuru olması muhtemeldir. Göktaşan vd. (2008b)'in B4 birimi topoğrafyasında gözlenen **fm2** modelini yerleştirdiği çizgiselliğin buradaki bir fayda meydana gelen yüzey kırıkları ile oluşturulmuş olabileceğini ifade etmiş olması bu yapının aktif olduğuna değil, birimin üzeri örtülmeden önce faal olduğuna dair bir tahmin olabilir. Bu çizgisellik, Marmara çıkışındaki kısmını yeri **K1** ile belirtilmiş sismik kesitte açıkça gördüğümüz (Göktaşan vd., 2010) ve Göktaşan vd. (2008b)'de de ifade edilen, boğazın içerisine kazıldığı B4 birimi içerisinde boğaz boyunca gelişmiş bir paleo-nehir vadisini temsil ediyor olmalıdır. Yerini hem **K1** hem de **K3**'te verdiğimiz sismik kesitlerden Yalıtırak vd. (1998)'nin yorumladığı sismo-stratigrafik yapılarda da Miyosen olarak yaş verdiği temel birim (B4) içerisinde kazılmış ve sonrasında genç birimler tarafından gömülmüş benzer oluk yapısı görülmektedir. Bu temel üzerinde görülen oluk yapısının akarsu aşındırmasıyla oluşmuş bir vadi tabanını temsil ettiği Yalıtırak vd. (1998) tarafından da ifade edilmiştir. Bu yapı ile ilgili olarak Alpar vd. (1996)'ne de bakınız.

2.1.2. Orta

Nara burnundan karşı kıyıya uzanan, çalışmamızda yeri **K8** ile gösterilmiş (Şekil 3, Tablo 3) bir sismik kesitte, güncel çökelinin bulunmadığı, boğazın temel birim içerisine "V" şeklinde dar bir vadi olarak kazıldığı, bu erozyonun temel birimi de aşındırıp açığa çıkartıldığı net görülmektedir (Gökaşan vd., 2008b, Gökaşan vd., 2010). Kesitte görülen tüm üniteler aşınmaya maruz kalmış olup B1 birimi ise muhtemelen hiç depolanmamış belki de tamamen aşınmıştır. Bunda, genç çökellerin olmadığı, boğazın kazıldığı Gökaşan vd. (2010)'de de ifade edilmekte ve kesitlerinde net olarak görülmektedir. Nara Burnu'nu kuzeyinden teğet kesip yaklaşık D-B uzanacak şekilde (Gökaşan vd. (2008b) tarafından önerilerek) haritaya geçirilen **fm6** modelini (ayrıca Gökaşan vd., 2010) doğrulamasını bekledikleri yerde kesen bu yegane sismik kesit (Şekil 3) herhangi bir fay modellemeye imkân vermez. Aşınımın güçlü olduğu yerlerde bu, beklenmez de. Bu kesitin bulunduğu (**K8**) buradaki erozyonal bölgeyi kat eden, temel birimin (B4) topoğrafya haritasında doğrusal çizgiselliklerin görülmesi (Gökaşan vd., 2008b) bunların aktif tektonik şemanın bir elemanı olarak modellemesine (**fm6**) değil, ancak, bazı ölü faylar olabileceğinden kuşkulanılmasına sebep olabilirler. Bu çizgiselliklerin, temelin üst topoğrafyasını kontrol etmiş oldukları Gökaşan vd. (2008b) çalışmasının kendisinde de ifade edilmektedir. Çizgiselliğin, B4 birimi topoğrafyasından (tabaka üst yüzey rölyefinden) tanımlandığı ve boğaz boyunca genç çökelleri kontrol etmediği anlaşılmaktadır. Yani çizgiselliği oluşturabilecek rejimin, bu bölgede aktif tektonik rejimin hâkim olduğu zaman dilimi içerisinde sürekliliği yoktur, geçmişte kalmıştır. Buraya ait kesit, Gökaşan vd. (2008b) tarafından önerilen (ayrıca, Gökaşan vd., 2010) boyu 8 km'yi bularak boğazla ilgili olarak önerilmiş en uzun fay hatlarından birinin olabileceğine işaret eden **fm6** modeli için delil teşkil etmesi gereken, literatüre girmiş yegane veri olup kesitte herhangi bir yapısal deformasyon olmadığı hem Gökaşan vd. (2008b, 2010) çalışmalarında ifade edilmekte hem de sundukları kesitlerde açıkça görülmektedir.

Diğer taraftan, **fm6** modelinin 1 km kadar güneyinde buna paralel olarak uzanacak şekilde yine Gökaşan vd. (2008b) tarafından önerilmiş (ayrıca, Gökaşan vd., 2010, 2012; Meriç vd., 2009) diğer bir fay hattı modeliyle (**fm19**) kesişen, **fm19** ile ilgili delil içerebilecek hiçbir sismik kesit literatürde bulunmaz (Şekil 3, Tablo 3). Modeli kullanmış olan çalışmalarda, bununla ilgili olabilecek bir ifadeye de rastlanmamaktadır. Bu sebeple haritaya kaydedilmesindeki neden anlaşılamamaktadır. Dolayısıyla bu ve bunun gibiler, önerenden farklı bir çalışmada sunulmuş sismik kesitlerle de kesilmiyorlarsa (Şekil 3), bir dayanakları olmadığı için çalışmamızda değerlendirmeye alınmamıştır. Bu modelin ve benzer durumda olanlarının (**fm20-25, 11-18**) ölü veya diri fay haritaları hazırlanırken göz ardı edilmesi önemli bir şarttır. Karada ya da denizde yapılmış bazı gözlemlerde fay olabileceği bakımından kuşku duyulan çizgiselliklerin uzantılarının, hele ki **fm6** gibi uzun sayılabilecek hatlar için, delillerle desteklenemediği böyle durumlarda diğerlerinden ayrılabilmesi için en azından farklı bir gösterimle ifade edilip açıklanması gerekir. Gökaşan vd. (2008b)'nin "F1" olarak haritaladığı zon, hattını **K9** ile belirttiğimiz ve yine bu yazarlar tarafından verilmiş bir sismik kesitle, hem kesitin bunu kesmiş olduğu belirtilmekte hem de yayında sunulan haritada kesişmedikleri görülmekte (Şekil 3) üstelik kesite paralel uzanmaktadır. Yayında, bununla ilgili bir ifadeye de rastlanmaması dışında bu kesit üzerinde de bu zonu tanımlanıyor olmasının nedeni anlaşılmamıştır. Ancak, bu kesit Yalıtırak vd. (2000)'nin önerisi olan, fakat "F1" ile ortaya sürülen zona aykırı açıda bulunan, bir başka modelle (**fm20**) kesişmektedir (Şekil 3). Bu çalışmada da modellerini destekler nitelikte bir kesit yine sunulmamış olup Gökaşan vd. (2008b)'de verilen kesitte (**K9**), Yalıtırak vd. (2000)'nde önerilen **fm20** modeli ile ilişkili olabilecek açık bir deformasyon belirtisine de rastlanmadığını (Tablo 3) gördük. Bu kesitte görülen temel birimde, Gökaşan vd. (2008b) ve araştırmamızda attığımız diğer bazı çalışmalarda açıkça görülen yansıma yüzeylerindeki ötelenmeler veya bunların açı değiştirmeleri ile ayırt edilebilecek süreksizlikler dahi kolaylıkla izlenememektedir. Gökaşan vd. (2008b)'nin açık olmasalar da önerdiği deformasyonlara ait birkaç süreksizliğe ait yorumların çoğu ya temel birim içerisinde sonlanmakta ya da üzerleri örtülü durumdadır. B1 birimi içerisine uzatılmış bir adet zon boyunca B1 birimi yansıma yüzeylerinde hiç ötelenme görülmemekte, deniz tabanı topoğrafyası kesitinde de belirli bir anomali bulunmamaktadır. Nitekim, Gökaşan vd. (2008b) de bu kesitle kesişir durumda olan bir fay modeli teklifinde bulunmamıştır. Gökaşan vd. (2008b) tarafından haritaya alınan diğer bir fay modeli **fm4, fm6**'nin sola kıvrılarak biraz doğrudu değiştiren kuzeydoğuya devamını oluşturan bir parça gibidir (Şekil 3). Gökaşan vd. (2008b) bunları "Nara" olarak isimlendirir ve bunları çevresindeki diğerleri (**fm5, 17-18**) ile birlikte (Şekil 3) topluca "F1 fay zonu" olarak tanımlar. Gökaşan vd. (2008b)'de verilen, **K7** sismik hattında bulunan (Şekil 3, Tablo 3), sismik kesitte (ayrıca, Meriç vd., 2009; Gökaşan vd., 2012), deformasyona dair göze çarpan en belirgin öneri, Anadolu kıyısına yakın kesimdedir (**fm4-5, 17-18**). Benzer öneri güneyindeki bu kesitte (**K7**

hattı) olduğu kadar açıkça olmasa da **fm4** (ayrıca **fm5, 17-18**) modelinin kuzeydoğu uzantısında **K6** hattında bulunan kesit üzerinden de (Şekil 3, Tablo 3) yapılmıştır (Gökaşan vd., 2010). Model doğrultu atımlı ve serbestlemeli bir aktif fay (negatif çiçek yapısı) olarak önerilmiştir (Gökaşan vd., 2012). **K7** hattını kestiği yerde deniz tabanını teşkil eden (yüzeleyen) B2 birimi yansıma yüzeylerindeki deformasyonlarla ilgili olabilecek çizgisellik önerileri, deniz tabanına kadar ulaşmaktadır (Gökaşan vd., 2008b). Ancak, bir fay zonunun sebep olduğu deformasyonlar yer yüzüne kadar (deniz tabanına kadar) devam ediyor (Gökaşan vd., 2008b) olsa da güncel çökel biriminin (B1) bu kesimde mevcut olmadığı (**K7**), göz önünde bulundurulması gereken kritik bir husustur. Kuzeydoğusundaki devamında B1 biriminin mevcut olduğu kesimlerinde (Gökaşan vd., 2010) ise bunun ve hatta yer yer olmak üzere B2 biriminin, deformasyonun üzerine örtü rolü oynadığı (**K6**) ise diğer bir kritik husustur. Ayrıca, sismik kesitlerde açık olarak seçilmeler de belki faylanmalar sebebiyle gelişmiş, Gökaşan vd. (2008b, 2012) tarafından çiçek yapısı sunduğu ifade edilen deformasyonlar düşey atımlara işaret etmemektedir. Fakat, doğrultu atımlı zonlarda yerel sıkışma veya genişlemeler nedeniyle oluşan sırasıyla pozitif veya negatif çiçek yapılarının, bazı yerlerde her ikisinin de bulunduğu karmaşık durumlar olup hibrit yapıları (Huang ve Liu, 2017) temsil etseler de yani üzerlerinde sistematik bir etkinin belirtileri görülmesi de, eğim (düşey) atımlar sunması şarttır. Gökaşan vd. (2008b, 2012) önerdiği çiçek yapısı, Yalıtırak vd. (2000)'nin **fm7** modelini önerirken kullandığı yine **K7** hattına paralel uzanan bir başka kesitte (Şekil 3) ve **K6**'da (Gökaşan vd., 2010) görülememektedir (ayrıca, Gökaşan vd., 2008a). **K6** hattının 2 km kadar kuzeydoğusunda **K5** hattında bulunan Yalıtırak vd. (2000) tarafından sunulan **fm4** modeli ile kesişen bir başka kesitte (Şekil 3) de **fm4**'ün buraya kadar uzandığını doğrulayacak bir durum yoktur. Diğer taraftan, **K7** hattındaki kesitte temel birim (B1) içerisinde dar hatlar boyunca izlenebilen belirgin deformasyonlar birimin yansıma yüzeylerinin eğim açılarını rahatça fark edilir düzeyde değiştirmesinden anlaşılmaktadır (Gökaşan vd., 2008b). Benzer durum **fm4** ve **fm5** modellerinin kuzeydoğu uzantıları ile kesişen **K6** hattında bulunan kesitte (Gökaşan vd., 2010) de vardır. Bunlar Gökaşan vd. (2008b)'nin temel birim topoğrafyasındaki kanal benzeri yapılardan tanımladığı birbirlerine paralel "L1" ve "L2" çizgisellikleri ile çakışır. Fakat kesitlerde, bunların diri faylarla ilişkili olduğuna dair verinin yetersizliği ortadadır. Sismik kesitlerde bir fayın diri olduğuna dair delil, fayın tekrarlama aralığından yaşlı güncel çökellerin çökemeleri esnasında oluşan orijinal istif yapısının fay tarafından oluşturulan belirli yüzeyler boyunca genellikle kesilip kaydırılması şeklinde bozulmuş yani deformasyona uğradığının gözükmesidir. Fakat bu, deniz tabanının erozyonu dolayısıyla B2 üst kesiminin silinmiş veya hiç depolanmamış olması sebebiyle, kesitte görülmez. B1 birimi ise hiç yoktur. Hatta önerilen modeller boyunca bunları kesecek şekilde alınan bazı kesitlerde bunların deformasyon zonunu örttüğü yerler vardır. Erozyona maruz kalan bir yerde bulunan yapılar, bunlar çiçek yapıları sunsa da bir fayın diri olabileceğine dair yeterli delil olması mümkün değildir.

Yeri **K7** hattında bulunan Gökaşan vd. (2008b) tarafından verilmiş (ayrıca, Meriç vd., 2009; Gökaşan vd., 2012) sismik kesitte (Şekil 3, Tablo 3) yazarlar, B1 biriminin boğazın merkezi veya Gelibolu Yarımadası kıyısına yakın kısmındaki bazı kesimlerinin altındaki birimlerle (Birim B2 ve B4) birlikte deforme olduğunu ifade eder. B4 biriminin eğimli ve kıvrımlı düzenli yapılara işaret eden yansıma yüzeylerinin bazı zonlar boyunca kısmen takip edilebildiğimiz, eğimlerinin değişimi ve yer yer kesintilere sebep olan deformasyonları (Gökaşan vd., 2008b) göz önünde bulundurulduğunda bu düzenli yapıların faylar tarafından kesilmeleriyle ifade edilebileceğinin belirtilmesi yerinde bir tespittir. Fakat, bunların boğazda çökelen genç birimlerin (B2 ve B1) içerisinde de genellikle devamlılık arz etmedikleri, kuşullanılabileceklerinin ise kesitte yeterince belirgin olmadıklarını gördük. Bunlardan **fm8** modelini, Gökaşan vd. (2008b) fay haritasına yerleştirirse de **K7** hattındaki (Şekil 3) kesit yorumlamasında alt birimleri kesen fayı, kendisi de, yüzeye ulaşacak şekilde devam ettirememiş B1 alt düzeylerinde bırakabilmiştir. Delil olarak verilen sismik görüntünün, kalitesinin bu kesitteki (Gökaşan vd., 2008b) genç birimler içerisinde fay olduğunu iddia etmek için yetersiz olduğu da rahat görülmektedir. Aynı durum, **K4** hattında bulunan sismik kesitle (Gökaşan vd., 2008b, 2010) kesişen haritaya işlenmiş **fm3** (Gökaşan vd., 2008b) modeli (Şekil 3) için de geçerlidir. Mesela, Gökaşan vd. (2010) sundukları **K6** hattındaki kesit üzerinden genç birimlerin alt düzeylerinin benzer şekilde kesildikleri süreksizlikleri belirtirler de, **fm8** ve yine Gökaşan vd. (2008b) tarafından ortaya konan **fm16** modellerinin uzantısı olacak şekilde, fayların varlığına dair herhangi bir teklifte bulunmamışlar ve bunları fay haritalarına işlememişlerdir. Kesitin ilgili kesimlerinde genç birimleri en azından derinde (temel birimde) boydan boya kesen yani süreklilik arz eden faal (aktif) bir deformasyon zonu bulunmaz. Süreksizliklerden genç birimlerin alt kesimlerini kesecek şekilde bırakabildikleri ise kesitin kalitesi nedeniyle şüphelidir. Üstelik, temel birimde görülen bu

süreksizlikler genç birimler içerisinde belirgin değildirler. Yalıtırac vd. (2000)'nin fay haritalarına işlemek suretiyle önerdiği **fm7** modeli, kıyıya paralel uzanan **fm4** fay modelini takip ederek değil de **K7** hattını çiçek yapısının önerildiği (Gökaşan vd., 2008b, 2012) yerden kesip doğrultu açısı kuzeye daha yakın olacak şekilde kuzeydoğuya doğru uzanmaktadır (Şekil 3). Ancak, **K7** hattı civarında bulunan bu kesitin kalitesi diğerlerine nazaran bir hayli kötüdür. Yazarların, sundukları bu sismik kesit üzerindeki çizimleriyle tavsiye ettikleri birkaç deformasyon hattını belirtmek suretiyle yaptığı yorumdan anlaşıldığı üzere haritaya işlenen fay (**fm7**) yüzeye ulaşmamaktadır. 3 km kadar kuzeydoğuda buna paralel konumda olan **K6** hattında bulunan bir başka sismik kesitte (Gökaşan vd., 2010) de **fm7** modeli için benzer durum söz konusudur. Yalıtırac vd. (2000)'nin fay modeli (**fm7**) ile **K6** hattında bulunan kesitin (Gökaşan vd., 2010) kesişim bölgesinde Gökaşan vd. (2008b) fay haritasına bir fay modeli teklif edememiştir. Yine benzer durum, **fm7**'nin muhtemel uzantısını ile kesişen **K5** hattında bulunan kesitte (Yalıtırac vd., 2000) de vardır (Şekil 3). Yalıtırac vd. (2000) de kesitlerinde temel birimi kesen süreksizlikleri görseller de ne **fm7** ne de yine Gökaşan vd. (2008b) tarafından ortaya konan **fm16** modellerinin uzantısı (Şekil 3) durumunda bulunan, genç birimleri kesen diri olabilecek fayların varlığına dair bir model teklifinde bulunamamıştır. Yapılan sismik yorumlamalarından, önerilen **fm7** ile kodladığımız modelin, Anadolu yakasına yakın kesimde **K7** ile kesiştiği kısımda yüzeye varmadan temel içerisinde sonlandığı (Yalıtırac vd., 2000) ya da yer yüzünde erozyona uğrayan B2 birimini kat ederek yüzeye ulaştığı (Gökaşan vd., 2008b); kuzeydoğuya devamında erozyona uğramış temelin yüzeyine erişip uyumsuz olarak temel üzerine yerleşen B1 birimi ile örtüldüğü (Gökaşan vd., 2010); daha kuzeydoğudaki muhtemel uzantısının boğazın merkezi kesimlerinde ihtimalen kesiştiği **K5** hattında temelin üzerine uyumsuzlukla gelen B2 birimi ile örtüldüğü (Yalıtırac vd., 2000) anlaşılmaktadır. Birim 4 içerisinde yer yer bulunan deformasyon zonlarının, yerlerini Şekil 3'deki haritada **K7** hattı ile belirttiğimiz sismik kesitlerde görüleceği üzere, bazen birim üst topoğrafyasında düzensizliklerin arttığı yerlerde olması (Gökaşan vd., 2008b, Yalıtırac vd., 2000) bu birim içerisindeki faylanma varlığını belki ayrıca destekleyebilir. Fakat bu durum, diri bir fayla ilgili olsaydı birimin boğazda çökelenlerden bir hayli yaşlı olması sebebiyle bu düzensizliklerin yüzeyde (boğaz tabanında) görülenden çok daha belirgin olması gerekirdi. Gökaşan vd. (2008b) yeri **K7** hattında bulunan sismik kesitin yorumunda, haritasına bir model olarak işlemese de, çiçek yapısı önerisiyle boğazın en derin yeri arasında da fay zonları önermiştir. Üç adet olan bu zonlardan sadece batimetrideki bir düzensizliğe tekabül edenini yüzeye ulaşacak şekilde yorumlamıştır. Halbuki bu zonun sebep olmuş olabileceği temel birim yüzey düzensizliği diğerlerinden göre belirgin fark göstermez.

2.1.3. Güney

Meriç vd. (2009) tarafından olasılıklı olarak da olsa ifade edildiği boğazın Ege çıkışındaki Anadolu kıyısına yakın birbirine paralel olarak önerdikleri iki fay modeli (**fm24-25**) ve karşı kıyıya yakın modeller ile kesişebilecek yegâne sismik kesit **K12** hattındadır (Şekil 3). Yalıtırac vd. (2000) tarafından sunulmuş olan bu kesitten ve bu kesit üzerinden yaptığı yorumdan anlaşıldığı üzere hiçbir deformasyon emaresi görülmemektedir. Bunların uzantılarının kesilmiş olabileceği **K11** hattındaki kesitte (Gökaşan vd., 2008b, Şekil 3) ise temel birim içinde bile varlığının ayırt edilmesi zor olan, yazarlar tarafından yer yer kesikli çizgilerle belirtilmiş süreksizlik önerilerinin B2 ve B1 genç birimleri içerisinde takip edilmeleri hemen hemen imkânsızdır. Bunların yüzeye ulaşmayıp B1 birimini baştan başa kat etmedikleri Gökaşan vd. (2008b)'nin yorumundan anlaşılmaktadır. Nitekim, bu hattı takip eden sismik kesit boyunca Gökaşan vd. (2008b) haritalarına işlemek suretiyle herhangi bir fay modeli tavsiyesinde bulunmamışlardır. Bu kesitle kesişen tek model Yalıtırac vd. (2000)'nin önerdiği **fm23** modelidir (ayrıca, Meriç vd., 2009, Şekil 3). Fakat bu modeli destekleyecek bir kesit sunmadığı gibi, Gökaşan vd. (2008b)'nin sunduğu **K11** hattındaki kesitten bunun en azından diri fay olmadığı anlaşılır. Yalıtırac vd. (2000) bu modelle kesişen "C-3" olarak kodlamış olduğu bir sismik hat (Tablo 1) için Çanakkale boğazının bütününe içeren bir diyagram üzerinde kesitin kendisini sunmamış olmakla birlikte çizimle yaptığı yorumunda yüzeyi kesmekle beraber, yorumunda derinde devamı olmayan belirsiz bir deformasyon hattı gösterir. Kesitin kendisi sunulmadığı için bu kritik durum hakkında bir şey söylemek mümkün olmayıp önerdiği fay modelinin veriyle desteklenmemiş olduğu görülmektedir. Bu modelin kuzeyinde bulunan yine Yalıtırac vd. (2000) tarafından önerilen fay modelini destekler nitelikte herhangi bir sismik kesite dayalı kanıt çalışmada rastlanılmamakta ve de yorum çizimlerinde açıkça ilgililiği olabilecek bir yapı görülmemektedir. Ancak, Gökaşan vd. (2008b)'de bu modeli kesen yerini **K10** ile gösterdiğimiz (Şekil 3) bir kesit sunulmuştur. Yalıtırac vd. (2000)'nin de yorumlamalarında yararlanmış

olabileceği bu kesiti inceleyen Gökaşan vd. (2008b) **fm22** ile kesişme bölgesinden (Şekil 3) geçen haritaya işlenebilecek herhangi bir fay önerisinde bulunamamıştır. Kesitte bazı hatların varlığı yorumlanmış olsa da sismik ayrımlılık veri kalitesinin yetersizliği nedeniyle oldukça kötü durumda olup yazarların sunduğu diğer kesitlerde rahatça seçilebilen temel içerisindeki deformasyonlar bile bu kesitte net değildir.

Gökaşan vd. (2008b)'de verilen bu kesitin merkezi kesimindeki bir oluk şeklinde boğazın derinleştiği kesim için yazarlar "F3" ile adlandırdıkları bir fay zonunun varlığını önermektedir. Bu kısım, çalışmalarında, **fm10** ile kodladığımız bir fay olarak modeli ile temsil edilir. Ancak, **K10** hattında bulunan bir kesitte (Gökaşan vd., 2008b, Şekil 3) birimlerin yansıma yüzeylerinin sürekliliklerinde gelişmiş olabilecek bir yapısal bozulma, sunulan kesitten seçilecek durumda değildir. Yazarların sunduğu diğer kesitlerde görülebilen temeldeki süreksizlikler bile belli değil ve hatta diğer sunduğu kesitlerde açıkça görülen bu birime has, mesela kıvrım yapıları bile, bu kesitte kolayca izlenememektedir. Modelin önerildiği kısımdaki deniz tabanındaki oluk yapısının B2 ve temel birimleri üst yüzeylerinde de gelişmiş olduğu, yazarların yapmış olduğu birim sınırı ayrımı yorumlarından belki anlaşılabilir. Temel birim üst yüzeyinde (topoğrafyası) bulunan çizgiselliklerden Gökaşan vd. (2008b)'nin "L5" ile adlandırdıkları biri bu yapı ile çakışmaktadır. Bunun tıpkı Boğaz'ın Marmara çıkışındaki gibi eski kanal tipi yapıların artıklarından (Gökaşan vd., 2008b, 2010; Yalıtırak vd., 1998; Ergin vd., 2007) olduğunu, yazarlarla bu konuda aynı fikirde olup, tahmin ediyoruz. Benzer akıntı vadisi boğaz eksenini boyunca kuzeydoğuya boğazın daraldığı kısımda daha belirgin haldedir. Burada da temel üst yüzeyinin benzer yapıya sahip olduğu Gökaşan vd. (2008b)'de "L4" ile verilen çizgisellikten bilinmektedir (ayrıca, Gökaşan vd., 2008a). Aynı durumda olan burası için bir fay modeli tesis edilemeyip "L5" çizgiselliğinin bir fayın var olabileceğine işaret ediliyor olması çelişkisi, modelin verilerle ve kurgulanan ilişkilerle açıkça desteklenemediğinin alametidir. Ayrıca, eleştirdiğimiz **fm10** modelinin kuzeydoğu uzantısı ile kesişen Gökaşan vd. (2008a) tarafından sunulan bir proje raporunda bulunan bir sismik kesit de ve yorumu da bu modeli destekler nitelikte değildir. Gökaşan vd. (2008b)'nin "L4" ile adlandırdığı çizgiselliğe yakın konumda olsa da bununla üst üste binmeyen ve süreklilik arz etmeyen, yine, Gökaşan vd. (2008b)'nin haritalamak suretiyle önerdiği kısa (1 km kadar) modelini (**fm21**) destekler hiçbir veriye literatürde rastlanmaz (Şekil 3).

2.2. Değerlendirme

Gökaşan vd. (2008b) Çanakkale Boğazı boyunca uzanan, Boğaz'ın keskin hatlarının şekillenmesinde de rol oynamış diri fay zonlarının varlığını önerir. Önerisini, bunların Anadolu'nun Avrasya levhasına nazaran batıya doğru hareketinin kuzey sınırını teşkil eden, KAF'nın faaliyetleri ile ilişkili olabileceğini ifade ederek yapmaktadır. Yalıtırak vd. (2002) de yakın tarihteki yükselmeye işaret eden bölgedeki sahil şeridini takip eden deniz sekilerinin varlığını yorumlarken KAF'nın transpresyonel faaliyetlerini sorumlu görmüştür (ayrıca, Sakıncı ve Yalıtırak 1997). Ancak, şimdiye değin literatüre geçmiş sismik kesitleri incelendiğimizde; genç sedimanter istiflerde öneri konusu olan diri fayların sebep olduğu deformasyonların bulunduğu çıkarımının yapılması için yeterli verinin mevcut olmadığı anlaşılmıştır. Kıyıyı takip eden deniz sekileri dışında, yüksek olanlarının da varlığı (Şekil 1), transpresyonel etki önerisini açıklamayı daha da zora sokar. Ayrıca, GPS kayma hızları da boğaz bölgesindeki bir deformasyonu doğrulamaz. Boğaza keskin hatlar veren jeomorfoloji ise önceki tektonik rejimlere ait fayların zayıflık zonlarının drenaj sistemini kanalize etmesi (epijenik) ile ilgili olabilir. Gökaşan vd. (2008b)'nin, diri fay önerilerine destekleyici olarak sunduğu temel birimin topoğrafyasındaki çizgisellikler, genellikle eski kanal yapılarını veya geçmişteki tektonik rejimde faaliyet göstermiş kalıntı fayları ifade ediyor olabilir. Nitekim, benzer veriyi tekrar inceleyen Gökaşan vd. (2012), boğazdaki fay modellerini, bunların ancak ikincil nitelikte olabilecekleri doğrultusunda ifadelerle tanımlar ve Çanakkale Boğazı'nın, Marmara ile açık denizler arasında su bağlantısı kurma görevi aldıktan sonra erozyonel kuvvetle kazıldığı genel sonucuna varır (ayrıca, Demirbağ vd., 1999). Gökaşan vd. (2010) de Boğaz'ın baskın olarak erozyonla açıldığını ve bugünkü morfolojisini kazandığını bildirmekte, fakat aynı zamanda, diri fayları boğaz morfolojisini kontrol eden bir başka faktör olarak görmektedir. Elmas ve Meriç (1998) boğazın, KAF'ndan ayrılan kollardan biri ile KAF kontrolünde, tektonik olarak aktif bir bölgede olduğunun ve çevrede boğaza paralel uzananın faylar tarafından kontrol edilen bir havzayı temsil ettiği görüşündedir. Ancak diğer taraftan, bunun gerçekleşmesi ya da senkinalleşmeden sonra devam etmesi için gerekli olan temelle üst Miyosen/Pliyosen birimlerini sınırlayarak Ezine'den Şarköy'e uzandığını öne sürdüğü fayın, çalışmış olduğu sedimanter formasyonların yaşından hareketle, ancak erken Pliyosen'e kadar aktivitesini sürdürmüş olabileceğine dair sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Nitekim, Saner (1985), boğazın batı yakasındaki Kuvaterner depoların deformasyon geçirmemiş olduklarından hareketle yakın zamanda tektonizmaya maruz

kalmadıklarını ortaya koyar. Diğer taraftan Alpar vd. (1996) boğazın, boğazın içinde sahile koşut fayların kontrolünde olduğunu savunur ancak buna delil göstermek için örnek olarak sunduğu kesit görüntülerinin kalitesi bu görüşünü dikkate alabilmemiz için yetersizdir.

Gökaşan vd. (2008b)'nin boğazdaki aktif tektonik süreçte görev aldığı düşünüldüğü üç ana diri fay zonu önerisinin en güneyindekinin içinde yer alan ve boğazdaki diğerlerinden uzunlukları ile öne çıkanlardan olan fay modeli hattı (**fm10**) ile kesişen, literatürde örnek olarak sunulmuş sadece bir adet sismik kesit (Şekil 3) bulunmaktadır (**K10**). Kesit (Gökaşan vd., 2008b) incelendiğinde; kalitesinin bir diri fayı modellemeye imkân verecek seviyede, yorumlama yapmaya elverişli olmadığı açıkça anlaşılır. Zon içerisinde ve boğazın Ege çıkışına doğru, bu zonun uzantısında olabilecek konumda modellenen (**fm21, fm24-25**) fay hatlarını (Meriç vd., 2009; Gökaşan vd., 2008b) kesen (Şekil 3), bu önerilerin neden yapıldığına dair hiçbir örnek kesit literatürde sunulmamıştır. Benzer şekilde önerilmiş olan **fm20, fm22** ve **fm23** modelleri (Yaltrak vd., 2000) ile ilgili olabilecek literatürdeki diğer yayınlarda bulunan kesitlerde ise diri fay modellemeye imkân verebilecek bir yorumlama ve de belirti görülmez (Şekil 3, Tablo 1).

Boğazın diğer çıkışına (Marmara) doğru uzanan bir diğer fay zonu önerisi (Gökaşan vd., 2008b) üç parça fay modeli (**fm1-2, 11**) ile temsil edilir (Şekil 3, Tablo 1 ve 3). Burada temel birim topoğrafyasında bulunan uzunca bir kabartının, öneriyi yapan yazarlar tarafından, genel olarak sağ yanal bir sistemde bir sola sekme ile oluşturulmuş olabileceği yorumlanması yapılır. Bu yorumun destekleyicisi olarak yayında verilen örnek kesitte (Şekil 3: **K3**), temel birimde bazı deformasyon yapıları görülse de genç birimlerdeki yüzeye kadar devamlılık arz eden paralel ve süreklilik gösteren sismik yansıma yüzeyleri bu görüşe aykırıdır. Yazarların genç birimlerde yüzeye kadar olmasa da fayları takip edebildiklerini ifade ettikleri kısımlarda kesit (**K3**) kalitesi net bir muhakemeye izin vermez. Üstelik, temel birim topoğrafyasından dolayı ortaya koydukları fay modelinin varlığını gösterdiğini ifade ettikleri çizgisellik boğaz tabanı morfolojisinde yoktur. Yaltrak vd. (2000)'de de, incelenen sismik kesitlerde fay modellemeye uygun deliller olmadığı net olarak ortaya konur. Sağ yanal bir fayda sola sekme ile veya herhangi bir doğrultu atımlı fayda bir sekmenin neden olabileceği bir basınç sırtı yapısı boyunca sekmeyi oluşturan iki parçadan hiçbiri boyunca, **fm2** modelini temsil ettiğini düşündükleri gibi, genişlemeden kaynaklı bir oluşun gelişmiş olması beklenemez. Çünkü bu yapıların oluşturduğu düzende sıkışma hâkim olur. Yani, Gökaşan vd. (2008b)'de sunulmuş B4 birimi yüzey topoğrafyası haritasında boğaz eksenini boyunca kısmen devamlılık arz eden çizgisel oluşun hem bunu oluşturacak bir serbestlemeli fayı hem de basınç sırtını oluşturan sekmenin bir parçasını temsil etmesi beklenmez. Drenaj sistemlerinin paleo-tektonik dönemlerden kalan ölü fayların sebep olduğu eski zayıflık zonlarını takip etmesi, bu zonlar boyunca yataklarını açıp vadiler oluşturması, sıklıkla rastlanan bir durumdur. Marmara açıklarına doğru devamlılığı olan bu çizgiselliği oluşturan kanalın (Sağcı, 2009), bunun boyunca genç sedimanter tabakalaşmayı bozan bir unsur olmadan (Şekil 3: **K1**; Tablo 3), bir diri faya işaret edeceğini teklif etmek için bir sebep de yoktur. Zaten, sunulan bu kesit üzerinde deformasyona dair bir yorumlama bulunmamasına rağmen Gökaşan vd. (2006b)'de **fm1** yine de fay modeli olarak sunulmaktadır (ayrıca, Meriç vd., 2009; Gökaşan vd., 2010, 2012). Modellerden en uzun olanını (**fm2**) da kesen **K1** kesitinde de birimlerde deformasyon görülmez. **K3** kesitini tekrar ele alan Gökaşan vd. (2012) daha önce genç birimler içerisinde tâkip edildiği öne sürülen bu fay tekliflerinin bir çoğunu kesit yorumlarından kaldırmıştır. Boğazın kuzey kısmına yakın **fm11-15** modellerini (Gökaşan vd., 2008b) kesen hiçbir örnek kesit literatürde sunulmamıştır (Şekil 3).

Gökaşan vd. (2008b)'nin boğazın zigzaglı geometri sunan orta kısmını kesen fay zonu önerisinin (ayrıca, Gökaşan vd., 2010) karada da devamlılığı olduğu ifade edilen Nâra Burnu'nu kuzeyinden teğet geçen (Şekil 3) D-B doğrultulu uzantısında, uzunluğu ile öne çıkan modelin (**fm6**) varlığını kanıtlamaya yönelik bir örnek sismik kesit (**K8**) görüntüsü sunulmuştur. Bu kesimle ilgili diğerinde olduğu gibi literatürde sunulan yegâne sismik görüntüyü temsil eden ve boğazın daraldığı bölgedeki güçlü erozyonun geçerli delillerinden birine iyi bir emsal olan bu kesitin, herhangi bir fayın varlığını destekler özellikleri olmadığı açıktır. Zaten, kesiti literatüre kazandıran Gökaşan vd. (2008b), bu kesit üzerinde yapısal yorumlama çizimleri yapmamıştır. Bu uzantıyı kestirdiğini ve varlığını, üzerinde yaptıkları yapısal yorumlamaları ile de desteklendiğini öne sürdükleri, literatüre örnek olarak verilmiş diğer bir kesit (**K9**), yeri haritalarından anlaşıldığı üzere zona kesen bir pozisyonda değildir (Şekil 3). Zona dikine değil de paralel konumda bulunan bu kesit, zonun dışında ve 2 km kadar da uzağında bulunur. Öneri konusu olan fay zonunun KD istikametinde uzandığı kısmı (**fm4-5**) kesen bir kesitte (**K7**) belki doğrultu atımlı faylara has bir yapı olan çiçek yapısı gibi bir deformasyon görülür

(Gökaşan vd., 2008b). Bu tür yapıları oluşturan eğim atım bileşeni de olan faylar, sunduğu atımların eğim-
aşağı (negatif) veya -yukarı (pozitif) olmasına göre, fayın lokal yön değiştirmesinden kaynaklanan hat boyunca
lokal serbestleme veya lokal sıkışmaya işaret ederler. Ancak, kesitte benzer yapıyı oluşturan faylarda düşey
atımı seçmek, yönüne karar vermek zordur ve belirgin olmayan bu yapının fay zonunu kuzeydoğuda 3 km
kadar ileride kesen başka bir kesitte (**K6**) belirginliğinin azaldığı ve 2 km kadar daha ileride kesen başka bir
yayında (Yaltırak vd., 2000) sunulan kesitte (**K5**) ise neredeyse tamamen yitirildiği görülmektedir. Bu yapının
sunduğu süreksizliklerin yüzeye kadar ulaştığı, en güneydeki kesitte (**K7**) görülse de bu bölgedeki erozyon ya
kesitlerde görülenlerden daha genç birimleri silmiş veya bunlar hiç birikmemiştir. Bu sebeple, yapının faal
olabileceğini söyleyebilmek için bir neden bulunmamaktadır. Üstelik, kuzeyindeki kesitte (**K6**), süreksizlik
gösteriyor olabilecek yapıyı oluşturan bu birimlerin yer yer, süreklilik arz eden daha genç birimlerle örtülü
durumda bulunması yapının faal olmadığına, ölü olduğuna delalet eder. Öneri konusu yapılmış bazı (Gökaşan
vd., 2008b) fay modelleri (**fm17-19**) ile kesişip önerilmeleri için örnek teşkil edebilecek kesitlerin literatürde
bulunmadığı görülmekte, bazıları için (**fm3, fm7-8**) kesit sunulmuş olsa da ilgili çalışmalarda verilen örnek
kesitler üzerinden yapılan yorumlamalarında (Yaltırak vd., 2000; Gökaşan vd., 2008b) çizilen hatların yüzeye
ulaştırılmadığı görülmektedir. Yaltırak vd. (2000)'nin önerdiği **fm9** ile gösterdiğimiz (Şekil 3) fay modelini
benzer veriyi (**K7**) kullanan Gökaşan vd. (2008b), çalışmasında sunduğu fay haritasına yansıtmamıştır (ayrıca,
Gökaşan vd., 2012). Bu tür durumların genel sebebi, sismik kesitlerin kalitesinin yetersizliğinin farklı
çalışmalarda aynı veri kullanılsa da yorumlamaların çeşitlenmesine yol açmasıdır. Kuşkuyla yapıların
belirgin olmayışları (şüpheli oldukları) nedeniyle genç birimler içerisinde açıkça ortaya konabilmiş bir
faylanma bulunmamaktadır. Diğer taraftan boğazdaki kesitlerde rahatça görülebilen belirgin yapılar da vardır.
K7 kodlu kesitin (Gökaşan vd., 2008b, 2012) Anadolu kıyısına yakın kesiminde temel birim (B4) yüzeyinde
görülen hayli belirgin düzensizliğin bu bölgede önemli deformasyonu yansıttığının açık olması, buna iyi
emsaldir. Burada, temel birim (B4) yüzeyinde görülen düzensizlik, kesitin diğer kısmında bunu yer yer örten
genç B2 birimi yüzeyinde görülen düzensizliğe kıyasla çok belirgindir.

Kuzeydeki ve güneydeki zonu ve orta kesimdeki fay zonunun önemli bir kısmını temsil eden fay modelleri,
önerilen zonlar bakımından sunulan kesitlerde bir karşılığı bulunmamasına rağmen, herhangi bir destekleyici
farklı örnek kesit de sunulmamak suretiyle Gökaşan vd. (2008b)'den hemen hemen olduğu gibi alınarak Meriç
vd. (2009), Gökaşan vd. (2010) ve Gökaşan vd. (2012) gibi araştırmaların fay haritalarında da yer alabilmiştir
(Tablo 3). Çanakkale Boğazı ile ilgili mevcut literatür, tam olarak taranıp incelendiğinde boğazda varlığı
önerilen yaklaşık 25 adet fay modellendiği görülür (Şekil 3). Çalışmalarda ortaya konan veri ve bunların
yorumları analiz edildiğinde, fay modellerinin çoğunun (21 adet) kesitlerde diri olduklarını destekleyebilecek
hiçbir yapısal hadise bulunmadan (**fm1-3, 6-8, 11-25**), bunlardan bir çoğunun (15 adet) önerildiği yayında
kesildiği örnek kesit gösterilmeden (**fm11-25**) ve bunların çoğunun (**fm11-15, 17-19, 21, 24-25**) ise, diğer
yayınlardakiler de dahil olmak üzere yani literatürde, kesildiği hiçbir örnek deniz sismiği kesiti sunulmadan
(Şekil 3) önerildiği görülmüştür. Genel olarak, deformasyonların sebep olduğu nispeten yaşlı birimlerde açık
olarak görülen süreksizliklerin genç birimler içerisinde belirgin olmayıp yüzeye ulaşmamış olarak
yorumlandığı görülmektedir. Dolayısıyla boğazın eksenini ve Gelibolu Yarımadası'na yakın kesimlerinde,
literatürde sunulan haritalara işlenmiş (Yaltırak vd., 2000, Gökaşan vd., 2008b) veya bunlara atfen alınmış
(Gökaşan vd., 2010, 2012; Meriç vd., 2009) fay modellerinin diri faylar olduklarına dair herhangi bir net delilin
literatürde mevcut olmadığı kolayca anlaşılır. Sunulan kesitler üzerinde deformasyonların yüzeye ulaşacağı
şekilde yorumlananları sadece 4 adet modele karşılık gelmekte ancak bunlardan **fm9** ve **fm10** modellerini
kesen kesitlerde yansıma yüzeylerinde deformasyon görülememektedir (Şekil 3, Tablo 3). Yüzeyi kestiği
yüzeye kadar ulaşan yansıma yüzeylerinin deformasyonundan anlaşılabilen iki fayı temsil eden diğer iki model
(**fm4-5**) ise kesitten anlaşılacağı üzere erozyonel bölgededir. Örnekleri yayında sunulmak suretiyle deniz
sismiği verisiyle delillendirilmiş olmayıp yine de var olduğu önerilen faylar sunulan modellerin yarısına
yakınına teşkil eder. Bunlar, en azından, verilerle destekleniyor olabileceği düşünülen diğerlerinden ayrılacak
şekilde bir ifade (örn.: farklı çizgi çeşidi) kullanmak suretiyle haritalara işlenmesi, yaptığımız tarama ve kritik
çalışmamızda karşı karşıya kaldığımız gibi başka karışıklıklara mahal vermemesi bakımından elzemdir.
Özellikle bölgenin diri faylarının tespitine hedeflenmiş çalışmalarda, başka çalışmalarda sunulmuş kesitler
titizlikle incelenmek suretiyle önerilenlerin de bunlarda sunulan veriye değinmek suretiyle ortaya konması
gereklidir ki, önerilen modeller, veri ve yorumları ile açık bir şekilde anlaşılabilir hale gelsin.

3. Çevredeki Aktif Tektonik Hatlar

Gökaşan vd. (2008b) genel olarak, boğazın bir akıntı vadisi şeklinde değil de Anadolu'nun aktif tektoniğinin ana unsurlarından biri olan KAF'nın Marmara bölgesinin güneyinde uzanan sentetik segmentlerinin temsil ettiği KB-GD uzanan bir sağ yanal doğrultu atımlı fay sistemi etkisi ile oluşturulduğu fikrini savunur. Yaltırak vd. (2000)'in de çalışma alanımızın tektonik olarak aktif rejimlerden etkilendiğine dair yorumları vardır. Bunu, Mürefte (Şarköy, Ganos) Fayı'ndaki lokal bir sıkışmayla bağlantılı olduğunu ifade ederek açıklamaktadır. Ancak, Çanakkale Boğazı'nın, Marmara'dan uzanıp Saros Körfezi'ni kat edip Kuzey Ege Çukurluğu'na uzanan, boğaza ortalama ~30 km uzakta bulunan (en uzak yeri 50 km mesafede) fay zonu ile, en yakın yeri boğaza 50 km uzakta olan BİYA Fay Zonu arasında bulunması (Şekil 1); bu iki fay zonu tarafından etkilenebileceği çıkarımının yapılabildiği eldeki sismik verinin bu doğrultuda yorumlanmaya çalışılması için yeterli değildir. Çünkü, zonlarla ilgili öne çıkan bazıları aşağıda sıralayacağımız bir çok farklı disiplinlerden edinilen bilgiler, bunun gerekmediğine işaret eder. Üzerinde ~20mm/yıl hız bulunan Anadolu ile Avrasya Levhasının arasındaki sınır, Marmara Denizi'ni doğu batı kat ederek Kuzey Ege Çukurluğu'na uzanırken, Anadolu içerisinde kalan yılda ~7 mm'lik (örn., Reilinger ve McClusky, 2001) toplam sağ yanal içsel deformasyon, Marmara'nın güneyinde bulunan, Biga Yarımadası'nda yarımada'yı kuzeydoğu güneybatı kat eden birkaç ana fay zonundan oluşan (örn., Flerit vd., 2003) 30 km kadar genişliğe sahip bir zona (BİYA Fay Zonu) yayılır. Zondaki ana hatlar olarak ifade edilebilecek bu ana fay zonlarının her birinde, yıllık olarak GPS hareket vektörü uzunlukları, bunların hatâ elipsi eksenlerinin uzunluklarına yakın yani kayma hızı az (yılda birkaç milimetre) miktardadır (örn., Straub ve Kahle, 1997; Flerit vd., 2003). Zon, yarımada'nın güneybatısından karadaki doğrultusunu kaybetmeden Ege Denizi ortalarındaki en derin kısmı teşkil eden eksene (Arpat, 1976) ulaşacak şekilde uzanır (örn., Kreemer ve Chamot-Rooke, 2004; Nyst ve Thatcher, 2004). Kahle vd. (2000)'in GPS ölçümleriyle oluşturulan hız alanından istifleyle hesaplanan bölgesel normal yamulma (strain) modellemesine göre hesap hata miktarlarının Anadolu ve çevresine göre minimumu temsil ettiği Çanakkale Boğazı ve çevresinde ne sıkışma ne de genişlemeye dair bir anomali görülmekte, 0 nstrain/a değerindeki eş yamulma eğrisi bölgeyi adeta çevreleyecek işaretlemektedir (Şekil 1). Benzer durum, Piña-Valdés vd. (2022)'de verilen en yeni GPS düşey hız dağılımında da ve sıkışma-genişleme yamulma alanında da açıkça görülmektedir. Okay, Tüysüz ve Kaya (2004) jeodetik veri kullanarak yaptığı yapısal jeoloji ve morfolojiye dayalı yorumlarını Ganos hattında yani Mürefte Fay Zonunda, sadece Avrasya tarafında etkisi olabilecek lokal bir sıkışmalı deformasyon olduğuyla sonuçlandırır (ayrıca, Yaltırak vd., 1998). Buradaki Işıklar dağıtımının Marmara havzası çökme bölgesi sınırını dışında kalmış, sıkışmalı paleo-tektonik dönemden kalma bir yükselti olması muhtemeldir (Arpat, 2017).

Her ne kadar GPS hızları, bazı yayınlarda çek-ayır modeli olarak geçen Marmara Denizi'nin baklava düzenli çukurluklarını sınırlayan baklava modeli (BM) olarak isimlendirdiğimiz şablondaki aktif fay modellerine, bu şablonun doğru olduğu kabulüyle dağıtılacak şekilde (projekte edilecek şekilde) modellenmek yoluyla oturtulduğunda Mürefte Fayı ve Saros Körfezi'nde sağ yanal hareket dışında sıkışma elde ediliyorsa da şablondaki KD-GB uzanan hatların hemen hepsinde sıkışma ile karşı karşıya kalmaktadır (Straub ve Kahle, 1997). GPS'le elde edilen modelin bütününe bakıldığında açıklanması zor durumlar olduğu görülür. Bu, GPS hızları ile test edilen BM'nin geçersiz olabileceğine işaret eder. Marmara'nın bütünü değil de sorunlu kısımdan uzak durularak batısında kalan kısıtlı bir kesimindeki GPS hız alanı modele (Barka ve Kandinsky-Cade, 1988) uygulandığında (Straub vd., 1997) ise kabul edilemez bir şekilde ve BM'de önerilen aksine bol sol yanal atım yönleri ile karşı karşıya kalınmıştır. BM'yi sadece çerçevesi kalacak şekilde basitleştirmek yoluna giderek yaptıkları projeksiyonlarda (Kahle vd., 1998, 1999, 2000) ise araştırmacılar tüm Marmara'da, açıklanamaz bir sıkışma ile karşı karşıya kalmaktadırlar. Bu, GPS hızları ile fay modellemelerini test eden araştırmacılar, Marmara'da deformasyonun, BM'ye uyarak değil Marmara'yı ve Kuzey Ege Çukurluğunu boylamasına kat eden tek bir basit hatla alınması gerektiğini defaatle belirtmişlerdir (Straub ve Kahle, 1997; Straub vd., 1997). Yani, modellemelerde Ganos hattı boyunca görüldüğü önerilen sıkışma bu geçersiz tecrübelerin ürünüdür. Anlaşılmaktadır ki, Marmara Denizi'nin çukurlukları önceki dönemde şekillenmiş bir çökme alanını teşkil etmektedir. Hattın kat ettiği yükselti ise daha önceki bir dönemden kalmış olabilir. Bu bölgenin batısında kalan Saros Körfezi'nin sismotektoniği ise sıkışmaya değil pür sağ yanal deformasyona işaret eder. Körfezde meydana gelen 2003 sismik aktivitesi odak mekanizması çözümleri çukurlukta dar bir düşey düzlem boyunca uzanacak şekilde sağ yanal atım gösterir ve az bir miktar genişleme bileşenine de sahiptir (Karabulut vd., 2006). Sıkışma göstermeyen benzer durum, genişleme bileşeni baskın olacak şekilde

yine körfezde meydana gelen 1975 depremi için de geçerlidir (Taymaz, Jackson ve McKenzie, 1991). Deniz sismliği çalışmaları ise körfezin genişleme bileşenine sahip bir doğrultu atım sistemi (negatif çiçek yapısı) içerisinde olduğunu ortaya koyar (Kurt, Demirbağ ve Kuşçu, 2000; Ustaömer vd., 2008). Diğer taraftan, Saner (1985) Miyosen'den itibaren Mürefte Fayı boyunca görülen faylanmaların sıkışmaya işaret etmediğini tespit etmiştir. Ayrıca, Yaltrık (1998), Mürefte Fayı'nın erken-orta Eosen'de ve sonrasında geç Oligosen-erken Miyosen'de pozitif bir çiçek yapısı şeklinde ortaya çıktığını, Gelibolu Yarımadası'nın kuzeyindeki Saros Körfezi oluşumu esnasındaki deformasyondan ancak Pleyistosen'e kadar güçlü olarak etkilendiğini ve Gelibolu Yarımadası kuzey kıyısına koşut Anafartalar Fayı'nın bu hadise ile ilgili olduğunu önerir. Ve ayrıca, Okay vd. (2004) karadaki yükseltinin monoklinal transpresyonel bir yapı olduğunu, Avrasya levhası tarafında kaldığını ve Gelibolu Yarımadası'na doğru yayılmadığını yani deformasyonun burayı kat eden aktif fay hattıyla (Mürefte Fayı) sınırlı kaldığını ifade ederler. Varsa, az miktardaki sıkışmanın etkisinin, çalışma alanımıza (Şekil 1) yayılacak denli (30-50 km) etkin olması (Yaltrık vd., 2002) beklenmez. Bölgemize, daha odaklı jeodetik çalışmalar da böyle bir etkinliğin olmadığını gösterir (Şekil 1). KAF ile ilişkili bir transpresyonel yapı olduğu yaygın olarak savunulan (örn., Dewey ve Şengör, 1979) Işıklar Dağının Marmara Denizi bölgesinin çökmesi dışında kalan bir yükselim olması muhtemeldir (Arpat, 2017). Boğazın her iki yakasındaki noktalarda bir proje kapsamındaki kampanyalarla GPS ile alınmış ölçümler analiz edilerek sunulmuş, hız vektörlerinin (Baykal ve Tari, 2007), boğaza paralel bileşenleri alındığında boğazın her iki yakasında yaklaşık olarak eş değer taşıdıkları anlaşılır. Birbirlerine yaklaşım veya sağ yanal kaymaya işaret etmezler. Diğer bir deyişle, boğaz eksenini yönündeki bileşenleri alınmak suretiyle yön değişimi devreden çıkartılarak skalarlaştırılabilir vektör değerleri interpolate edilirse eş hız eğrileri boğazı dikine kesmektedir. Bu açıkça, hareketsizliğe işaret eder. Çanakkale Boğazı'nın, KAF Zonu (Mürefte Fayı) ve BİYA Fay Zonu arasında bu ikisinin etkisi altında kalan bir bölgede bunların etkisinde olduğu gibi bir genel görüşü bulunan Gökaşan vd. (2012), diğer taraftan, tamamında değil de boğazın bazı kesimlerinde fayların bulunduğu fikrini bunların ikincil nitelikte olabilecekleri ifadesi ile birlikte savunur. Çünkü genel görüş bölgenin aktif tektoniğin etkisi altında olduğu yönünde ise de sismik veriler aktif tektoniğe dair unsurların boğazda var olduğunu doğrulamaz. Aktif fayların yüzey izlerinin (jeomorfolojik ifadelerinin) korunamamış olabileceğinden, akıntı sitemleri sorumlu tutulabilir. Fakat genç çökelişin mevcut olduğu ve muhtemelen de hali hazırda çökelişin sürdüğü yüzeye yakın kısımlarda faylanma sonrası örtülmek suretiyle saklanmış olabilecek yapısal süreksizliklere dair kanıtların örnek olarak verilen kesitlerle sunulamaması, veriyle desteklenememiş modellerin diri fayları temsil ettiğinden kuşkulanamamıza sebep olması bakımından yeterlidir. Ayrıca yeryüzünde, izlerinin yani faylara ait jeomorfolojik ifadelerin bulunmaması, daha çok, bu kanaatin kısmi destekleyicisi olabilir. Boğazın, bir akıntı vadisi şeklinde erozyonla değil faal tektonik unsurlara ya da subjektif bir ifadeyle diri faylara erozyonun eşlik etmesi yoluyla oluşmuş olabileceği fikrinin uyanmasına; vadisinin, zigzag dönüşler de gösteren yer yer keskin kenarlı görüntüsü rol oynayabilir. Fakat, bu morfoloji için fayların diri olması şart değildir. Sismik kesitlerde diri faylara işaret eden yapıların bulunmaması da göz önünde bulundurulduğunda, bu keskin morfoloji, boğazın, diri fay zonaları (KAF Zonu ve BİYA Fay Zonu) arasında bulunduğu için bunların etkisi altında olabileceği görüşüne de kanıt teşkil etmeyebilir.

4. Tartışma ve Sonuç

Çeşitli yazarlar (örn., Philippson, 1898; Pamir, 1938; Yalçınlar 1949) tarafından savunulan, boğazın erozyonla oluşturulmuş olabileceği fikri, kanalın çizgisellikler ve keskin dönüşler sunan geometrisi ile; (1) sınırlarının tabaka duruşları (örn., Erol, 1969), (2) sertlikleri bakımından birbirlerinden ayrı olmaları nedeniyle erozyonlarında farklılık göstererek beliren tabaka sınırlarının geometrisi (örn., Erol, 1969) ve bilhassa da (3) önceden var olan yapısal unsurların oluşturduğu zayıflık zonlarıyla tespit edilmiş (örn., Erol, 1992) olabilecekleri ihtimalleri ile birlikte düşünüldüğü taktirde, tutarlılık arz eder. Geometrisi önceden teşekkül etmiş, bugün faal değil de ölü fay ağı olarak, kalıntı durumundaki zayıflık zonları ile kanalize edilen bir akarsu erozyonu ile ortaya çıkan morfolojinin (epijenik vadi) sıradan bir akarsu erozyonununun farklılıklar göstermesi beklenen bir durumdur. Bölge ve çevresi jeolojik geçmişte etkin tektonik hadiselerle sahne olduğu için (örn., Görür ve Elbek, 2013) kabuğunun, yapısal süreksizliklerin nadir olarak bulunduğu homojen bir yapıya sahip olması beklenmemelidir. Anadolu'nun tamamı, jeolojik geçmişte çok çeşitli tektonik rejimler altında bulunduğundan kabuğu birçok fay sistemi ile kesilmiş olup bugün bunlar kabuk içindeki yapısal süreksizliklerin müsebbibi olan ölü fay ağını temsil eder. Bu faylar kabukta zayıflık zonları teşkil eder.

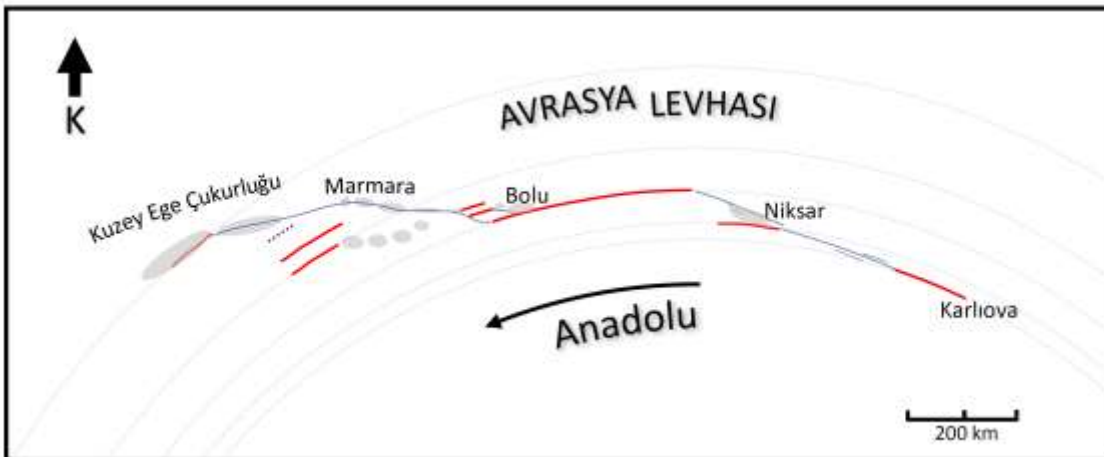
Örneğin, Sözbilir vd. (2018)'in bölgemize en yakın olup nispeten ayrıntılı incelenen Tuzla (Şekil 1) bölgesi ve civarında bir örneğini tespit ettiği birbirini kesen KD-GB ve KB-GD doğrultulu (konjuge, eşlenik) fay sisteminin varlığının (ayrıca, Mützenberg, 1997), tüm yarımada ve çevresindeki kabuğun önemli bir hususiyeti olduğu iyi bilinir (örn., Emre vd., 1998). Aslında bu sistem Oligosen sonunda çok daha geniş bir alanı etkileyecek şekilde K-G sıkışmanın bir ürünü olarak ortaya çıkmış, Marmara Denizi'nin baklava düzenli çukurlukları, İstanbul ve Çanakkale boğazları, Marmara'ya dökülen akarsuların izlediği zigzag yataklar buna dahildir (örn., Arpat ve Şentürk, 2003). Benzer sistemin varlığının delillerinden olabilecek vadilerini kazmış akarsuların ve buna dik kolların kullandığı, aynı yönlü jeomorfolojik hatlar, yer yer aynı rejimin diğer bir unsuru olabilecek D-B ve buna dik hatlarla beraber, çalışma alanımız ve çevresinde de kaydedilmiştir (Erol, 1969). Perinçek (2006)'nın boğaz sınırlarını büyük ölçüde takip ettiğini delillerini sunmamış olsa da, öne sürdüğü faylar, ancak bunlar (ayrıca, Hochstaetter, 1870) olabilir. Benzer öneri aynı şekilde Yılmaz (2003) tarafından da yapılmıştır. Önceki tektonik rejimlerde (paleo-tektonik) mesela sıkıştırılmakla ya da bunun da üzerinde gelmiş başka bir sistemle kabukta oluşturulmuş veya geçmişte tekrar kullanılmış bir zayıflık zonu düzleminin bulunduğu bölge mevcut tektonik sisteme (aktif tektonik sistem) ait bir deformasyon zonu içerisinde kalırsa (1) oryantasyonu buna tam olarak uygun düştüğü takdirde tekrar aktif olarak kullanılabilir duruma gelebilir, (2) kısmen uygun düştüğü takdirde de tekrar kullanılabilir duruma gelebilir ama tam uyumlu oryantasyona gelinceye kadar işlenir ve (3) diğerleri yani uygunsuz oryantasyonda olanlar zaman zaman veya geçici bir süre için küçük ve belki orta büyüklükte depremlere de sebep olabilecek gerginliği (stres) barındırabilirler (örn., Komut ve Baysal, 2022). Gökaşan vd. (2012)'nin boğazda, ancak ikincil fayların olabileceği yönündeki ifadelerinden kastları üçüncüye; bunlar, büyük deprem üretmeye elverişli hatlar olmayıp kabuğun yalnız elastik olacak şekilde yamulduğu bölgelerde gerilime dayanamayan zaman zaman da depremlere (büyük olmayan) boşalan zayıf zonlar olabilirler. Sakin bölgelerde böyle bir şey beklenmez. Gökaşan vd. (2008b)'nin tanımladığı sismik kesitlerdeki en genç birimlerde veya morfolojide karşılığı olmayan temel birimin topoğrafyasındaki çizgisellikler de geçmişteki tektonik rejimde faaliyet göstermiş kalıntı fayları ifade ediyor olabilirler. Ancak boğaz, bilhassa, değindiğimiz üzere, GPS hız değişim (deformasyon) alanında, yani faal bir fay zonu içerisinde bulunmadığı için (Şekil 1) bunların oluşturduğu zayıflık zonlarında deprem oluşması beklentisi hasıl olmamalıdır. Diğer taraftan, Tuzla jeotermal alanında zaman zaman belirginleşebilen bir ana şokunun bulunmaması gibi deprem fırtınalarına has sismik aktivitenin varlığının nedeni olarak da öne sürülen bu zayıflık zonları, bir fay zonu içerisinde (ve etkisinde) kalmış ikincil faylara yarımada iyi bir misal olabilir (Komut ve Baysal, 2022). Gelibolu Yarımadası'nın körfezine yakın yakasında görülen kısıtlı depremsellik, Saros Körfezi'ndeki etkin deformasyon zonunun kısmi tesirinde kalmış ikincil faylara (üçüncü tip) örnek teşkil ediyor olabilir (Şekil 2). Benzer durum ileride, boğazın Marmara çıkışında da görülebilir.

Kabukta zayıflık zonları oluşturan kalıntı fay zonu yapıları temel birim yüzey morfolojisini kontrol etmekle kalmayıp sıklıkla yüzey morfolojisini (yeryüzü topoğrafyasını) de etkiler hatta denetleyebilirler. Bunların, deniz sularının bir vadiyi kullanarak kanal oluşturması öncesi burada uzanan bir akarsuyun, eski bir tektonik zona belki de sağlam bir çatıyı teşkil eden kabuğu aşındıktan sonra çökmüş yayvan bir antiklinal eksenine intibak etmiş olabileceği modelinde (örn., Erol, 1969, 1992) sunulduğu gibi, drenaj ağlarını ve sonrasında bunlara intibak eden deniz kanalının (İstanbul Boğazı'nda da görüldüğü gibi) yer yer keskin dirsekler (örn., Nara geçidindeki zigzag) yapan şeklini kontrol etmelerinde (Erol, 1969), yani jeomorfolojisinin oluşumunda önemli rol oynamalarına sıkça rastlanır. Bölgede geniş alanda yayılım gösteren böyle bir ölü fay ağı, geçmişte muhtemelen birden çok fazdan oluşmuş bölgesel sıkışmanın sebep olduğu bir deformasyon sürecinin ürünüdür. Ayrıca, aktif tektonik şema, neotektonik rejim içerisinde de değişimler geçiriyor hele ki aktif tektonik sistem yakın zamanda faaliyete geçmişse, diğer bir deyişle, varlığı nispeten uzun süredir süregelen değilse, Yalıtık (1996)'da da belirtildiği gibi ölü faylar bilhassa da ölümleri geçse (gençse) sıklıkla diri faylarla karıştırılabilirler. Mesela, Marmara içerisindeki aktif deformasyon zonunun tespiti üzerine yapılan hassas incelemeler neticesinde; diri olan fay hattının tahmin edilenden çok daha genç, sadece bir kaç yüzbin yıldır faal olduğu, bununla birlikte bu fayın, aktif şema içinde aktif değil ama genç olarak tanımlanabilecek yapısal unsurları, kestiği tespit edilmiştir (İmren vd., 2001; Gökaşan vd., 2003). Bu baskın ve faal pür sağ yanal zon, çok yakın bir geçmişi olduğunu vurgulamak için Gökaşan vd. (2003) tarafından "Yeni Marmara Fayı" olarak isimlendirilmiştir. Ancak, öncesinde, veriler buna benzer bir sistemin değil daha karmaşık farklı bir sistemin bulunduğuna işaret ettiği için, sistemi Marmara Fayı olarak isimlendirmek yeterli olacaktır. Bu,

Marmara'nın evriminin basit olmadığını ve en son aşamasının genç olarak tanımlanan karmaşık yapılardan çok daha genç (200 ka) olduğunu göstermektedir (Gokaşan vd., 2003). Zamanı bakımından benzer durumu bu benzerliği belirtmek suretiyle Ustaömer vd. (2008), Saros Körfezi'ndeki uzun basenin içerisinde gelişen yeni ve dar bir zona yerleşmiş bir transtansiyonel sistem ile ifade etmekte çok daha genç olan (< 200 ka) bu yapıyı "iç depresyon" olarak isimlendirmektedir. Marmara Fayı'nın çek-ayır sistemlerle (BM) değil de baklava düzenli çukurlukları kesecek şekilde Marmara'yı kat eden çok genç dar bir zonla temsil edildiğinin, çok ayrıntılı sismik çalışmalar yapılmadan önce de deniz tabanı morfolojisinde seçilen küçük değerlerdeki toplam atımlardan hareketle belirtildiği not edilmelidir (örn., Arpat ve Şentürk, 2000; Arpat vd., 2001). Pınar (1943)'ün sismotektonik yaklaşımıyla fayın uzanımı üzerine kabaca yaptığı önerisi geçerlilik kazanmıştır. GPS hızlarının BM'ne projekte edildiği çalışmalarda da Marmara'da deformasyonun, BM'ye uyarak değil Marmara'yı ve Kuzey Ege Çukurluğunu boylamasına kat eden tek bir basit hatla alınması gerektiği bu meşhur modeli tenkit eder vasıfta yeterince güçlü olmasa da defaatle ifade edilmiştir (örn., Straub ve Kahle, 1997; Straub vd., 1997). Yapısal jeoloji analizleri ile, bilhassa genç fazlarının ayırt edilmesi yani yaşlarıyla birlikte bu fayların ait olduğu deformasyon fazlarının sınıflanması ve bilhassa da faal yapılardan ayrılmaları bu karışıklığı bertaraf etmek bakımından elzemdir. Hulûsa; bir fayın genç olması aktif olmasını gerektirmez. Bouguer gravite anomalisini bir çeşit yönsellik (steerable) filtresi algoritması ile çeşitli yönlerde tarayan Görgün ve Albora (2017) güney Marmara bölgesinde geçmişteki bir sıkışma ortamında gelişmiş olabilecek istikametlerde çizgisellikler (örn., Yılmaz vd., 2010) belirlemişlerdir. Bunların, hassas yapısal jeoloji çalışmalarıyla genç bilhassa da aktif tektonik hatlarla karıştırılmasının üstesinden gelinememesi durumunda, odak mekanizması çözümleri ile denestirilmeleri yanlışlıklara sebep olur. Deprem veri kalitesi ve işlenmesi aşamalarında yaşanan zorluklardan kaynaklanan belirsizlikler, bol ve çeşitlilik arz eden yapısal izlerin mutlak yaşlarının belirsizliği ile birlikte, ele alınıp denestirildiklerinde tamamen yanlış sismotektonik yorumlamalara gidilebilmektedir. Yorumların çeşitlenmesi ve disiplinler-arası tutarsızlıklar bu tür bir duruma girildiğinin güçlü belirtilerindedir. Aktif tektonik modellerin tutarlılıklarının GPS hızları ile denetlenmesi genellikle en işe yarar yaklaşımlardandır. Bunun için, kurulacak modelin öncelikle hız alanı ile uyumluluğu bunun güvenilirliği hakkında geçerliliği olabilecek bir fikir verir. Tektonik hatlarla, mesela çoğu zaman çok seçenek sunabilen küçük ve orta büyüklüklerde depremlerden oluşan bir deprem kümesine dair odak mekanizması çözümlerinin denestirilme çabaları yapısal jeoloji geçmişi, deformasyon rejimi fazları iyi bilinmeyen bölgelerde çok yanıltıcı olabilir. Benzer karışıklık tabaka duruşlarından kaynaklanan çizgiselliklerin faylarla ilgili olabileceğinin ele alınması sonucunda da ortaya çıkmaktadır. Boğazın genel doğrultusunda uzanan esasen jeolojik geçmişte teşekkül etmiş bir yapının oluşturduğu dik yamaçların (Erol, 1969) yanlışlıkla faylarla ilişkilendirilmesi bunlara çalışma alanımızdan bir örnektir. Erol ve Nuttal (1972) boğaz çıkışının Ege kıyılarında tespit ettiği ve boğazın bazı kesimlerinde boğaza koşut doğrultuda (KKD-GGB) uzanan sarp yarılarla ifade edilen doğrusal fay yamaçların (dikliklerinin) diri faylara ait olmadıklarını bildirmiştir. Drenaj sistemlerinin, kalıntı fayların oluşturduğu zayıflık zonlarından oryantasyonları uygun olanları kullanarak gelişmeleri beklenmedik bir durum değildir. Gökaşan vd. (2008b)'nin temelin topoğrafyasında gördükleri çizgisellikler belki de bunlardan kalma olabilirler. Bir zayıflık zonu ağına intibak eden bir drenaj sistemi, erozyonuyla morfolojiyi bu zonları takip edecek şekilde belirginleştirebilir. Boğazda denizaltında görülen akarsu taraçasına benzer yapılar (Pfannenstiel, 1944) ve boğazın iki yakasının oluşturduğu vadi morfolojisi yapının esasen bir akarsu vadisi olabileceğine işaret etmektedir (Philippon, 1898; Pamir, 1938; Yalçınlar, 1949; Erol, 1969). Derinleşmiş böyle bir vadinin, deniz bağlantısı vazifesi aldıktan sonra yükselmesi sebebiyle güçlü bir şekilde kazılırken de akarsuyun intibak ettiği vadi şeklini korumuş olması mümkündür. Boğazın fayların kontrolündeymişçesine keskin hatları takip ediyor yer yer zigzaglar da yapıyor olması bunun aktif tektoniğin bir unsuru olabileceğinin yorumlanmasında başlıca sebeptir. Böyle bir yoruma, ancak boğazın paleo-tektonik dönemden kalan eski zayıflık zonu yapılarını takip ediyor olabileceği ihtimali göz önünde bulundurulmadığı takdirde tartışmasız olarak gidilebilir.

Bazı araştırmacılar (Sakıncı ve Yalıtırak, 1997; Yalıtırak vd., 2002) kıyı şeridini yakından takip eden denizel sekilerin (örn., Sakıncı ve Yalıtırak, 1997; Yalıtırak vd., 2002; Avcıoğlu vd., 2013; Aydaş vd., 2015) mevcudiyetlerini, bir tektonik hattaki, bölgenin hafifçe yükselmesi ile neticelenecek lokal bir transpresyonun deformasyonları ile açıklamışlardır. Anadolu'nun Avrasya levhası sınırındaki Marmara Denizi içinden geçip Kuzey Ege Çukurluğu'na uzanan pür sağ yanal tektonik hatta meydana gelmiş lokal (kısıtlı bir kesimde) bir doğrultu değişiminden kaynaklanabilecek bir sıkışmalı gerilim alanının, boğazı kontrol edecek denli geniş bir

çevrede etkili olması önerisinin (Yaltırak vd., 2002) açıklanması kolay değildir. Tersine, GPS ölçümleri kullanılarak bir fay ağı şablonuna endeksli değil de serbest interpolasyonla yapılan deformasyon modellerinde (Kahle, vd., 2000) bölgenin geniş bir alana yayılmış sıkışmalı bir gerilimin içerisinde olmadığı (Şekil 1) ve dolayısıyla bununla ilgili bir deformasyon geçirmiyor olduğu hemen anlaşılır (ayrıca, Piña Valdés, vd., 2022). Lokal GPS hızları da Çanakkale Boğazı'nda hareketliliğe işaret etmez (Baykal ve Tarı, 2007). Diğer taraftan sabit Avrasya levhası cihetinden, Anadolu; kendi içerisinde fakat belirli bir yönde (batıya) düzenli olarak artacak şekilde deforme olsa da Ölü deniz ile Kızıl deniz arasındaki bir Euler nokta (Şekil 1'in yer gösterim haritasının sağ alt köşesi), merkez olacak şekilde saat istikametinin tersine açısız hızla düzenli bir genel hareket yapar (örn., Aktuğ vd., 2009). Avrasya Levhası ile aralarındaki bu hareketin alındığı, Anadolu'nun kuzey sınırı (KAF), tek bir dairenin çeperine oturmayıp merkezi aynı olmak kaydıyla batıya doğru gittikçe, çapları belirgin şekilde genişleyen farklı çemberlere ait yaylarla çizilebilmektedir (Şekil 4). Bunun için sağ yanal olan KAF, merkezi aynı olup batıya doğru sağa sıçrayarak genişleyen yaylardan oluşan bir kavsililiği arz eder ki, bu genel durum hareket eden bloğun dış çeperinde sıkışma değil serbestlemeye tekabül eder. Gerçeğe en yakın (örn., küresel) gösterimi sunan projeksiyonu kullanmak KAF'nın bu geometrisini fark edebilmeyi kolaylaştırır (Şekil 4). Güncel sistemin Marmara'ya, yakın zamanda (200 ka kadar eskiden) yerleşmesinden önce burası da büyük sıçrama yapan bir bölgeye değil de açısız hıza uygun kavsililik arz eden paralel fay hatlarıyla temsil edilmiş olabilir. Anadolu'nun döndüğünü ifade eden güncel hız alanının (GPS hızları) Marmara havzasının açıldığı dönemdeki hızlar ile uyumlu olabileceği Armijo vd. (1999)'un elde ettiği kendi içinde epey tutarlılık arz eden kinematik modelden de anlaşılmaktadır. Fakat, bugün için gelişimini tamamlamış olduğu anlaşılan Marmara çukurluklarının, çek-ayır (BM) kökenli olmaktan ziyade birbirine komşu blokların tek merkezli kavsililiğe uyum gösteren saçılmış (splay) doğrultu atımlı transfer fayları arasında, batıya doğru artacak şekilde farklı derecelerde güneybatıya çekilmeleri ile açılmış olmaları muhtemeldir. Diğer bir deyişle, Marmara çukurluklarının, güneybatıya doğru olan hareketin Güney Ege Yitim Zonuna doğru çekilme nedeniyle artışının etkisiyle (örn., Le Pichon ve Angelier, 1979; Oral vd., 1995; Royden, 1993; Aktuğ vd., 2009), Anadolu'nun, üst bloktan (Avrasya Levhası) sıyrılıp (Bécel vd., 2009) alınmasıyla, sıçrayan transfer faylar arasında yarım grabenler olarak gelişmiş olabilecekleri üzerinde durmak gereklidir. Bu fayların o dönemde tekrar kullanılan zayıflık zonları olmaları da muhtemeldir çünkü yönleri bölgesel ölü fay ağı ile ve Boğaziçi (İstanbul Boğazı) ve Çanakkale Boğazı'yla da uyum sağlar. Ege genişleme rejiminin muhtemelen daha etkin olduğu ve Kuzeybatı Anadolu'ya kadar yayıldığı o dönemde, bunlardan belki de en doğudakinin transfer fayı Çanakkale Boğazı boyunca ve çevresindeki bir zon boyunca uzanıyordu. Sonrasında, yitim zonu gerilemesi (subduction retreat) veya hendek emmesi (trench suction) Anadolu'nun hareketine sebebiyet verdiği için (örn., Oral vd., 1995), muhtemelen yakın zamanda Güney Ege Yitim Zonu'ndaki bir duraklama neticesinde sistem eski etkisini yitirmiş olabilir. Kuzeybatı Anadolu'da, Marmara içerisinde görülen bu genç lokal genişleme rejimi bunun için sonlanmış olup üzerine, batıda Ege'ye de uzanan daha genç ve ayrıca aktif bir pür sağ yanal sistem (örn., İmren vd., 2001; Gokaşan vd., 2003) yerleşmiş olabilir. Bu pür yanal sistemden kaynaklanıyor olan ne kendi üzerinde uzanan ne de boğaz bölgesine yayılan etkin bir sıkışma beklenmemektedir.



Şekil 4. Anadolu'yla Avrasya Levhası arasındaki tektonik sınır.

Anadolu, Sina Yarımadası'nın doğusunda bulunan bir noktada merkezleri (Şekil 1'e iliştirilmiş küçük harita) olan dairelerin kavislerini izleyecek şekilde saat istikametinin tersinde dönerek hareket eder. Kuzey komşusu Avrasya Levhası, arasındaki sınır (KAF), batıya doğru merkezi aynı olan Batı'ya doğru daha geniş birkaç dairenin çeperlerine uyacak şekilde gelişmiştir. Sağ yanal harekete sahip bu sınırın sağa sıçrama bölgelerinde serbestleme olması kinematik gereğidir. Kırmızı düz çizgiler, sınır zonunun bu dairelerin çeperlerine oturan kısımlarını; mavi hatlar sıçramaların gerçekleştiği kısımları temsil eder. Gri dolgu: Basenler. Kavisli vektör Anadolu'nun Avrasya Levhasına nazaran temsili hareketini ifade eder. Kesikli çizgi: Çanakkale Boğazı.

Var olabileceği düşünülen önceki sistemin evrimini tamamen bitmiş yeni sistemin pür yanal fayı tüm önceki yapılara adeta boydan boya bir çizik atmıştır. Nitekim, Baykal ve Tarı (2007)'nin GPS ölçüm sonuçları da boğaz bölgesinde hareketsizliği (Şekil 1), açık bir ifadeyle, boğazın iki yakasının birbirine nazaran hareket etmediğini destekler. Yerel jeodetik ölçümler ağ kurulumu doğru yapıldığı takdirde bir bölgede diri faylar olup olmadığını anlamada, en hassas, pratik ve geçerli araçlardan birini teşkil ederler. İzafe hareket yoksa düzleminde birikmiş elastik yamulma stresinin bir fay düzlemindeki sürtünmeyi yenmesi (aşması) ile deprem meydana getirebilecek bir fay da kırılma dışında bir deformasyon da yoktur. Çünkü her şeyden önce izafi yer değiştirme yani yamulma yoktur. Yalçınlar (1949) yaptığı jeomorfolojik müşahedelerde boğazın deniz seviyesi üstünde kalan kısmının, altında kalan kısmının devamı niteliğinde olması nedeniyle bu jeomorfolojik yapının karasal bir gelişimin eseri olduğu ve esasen bir akarsu tarafından oluşturulduğunda şüphe olmadığına kanaat getirmiştir (ayrıca, Erol, 1969). Yani, yapı aktif olarak deforme olmadığı gibi, oluşumunda da tektonizmanın etkisinin varlığı da tartışma götürür. Yalçınlar (1949) ve Erol (1969) gibi araştırmacıların yaklaşımı ile Pfannenstiel (1944)'ün, boğazın girinti yapan kısımlarında boğazın olduğu yerde bulunan bir vadiye ait olabilecek deniz altında kalmış, eğer alt üst akıntı sınırı ile alakalı (Erol, 1969) değilse, akarsu taraçaları olabilecek sualtı basamaklarına dair tespiti örtüşürler.

Çanakkale Boğazı oluşumunun, çeşitli disiplinlerden elde edilmiş veri setleri ile tutarsızlıklar sunması sebebiyle esas itibarıyla tektonik kökenli olmadığı kabul edilmek (sıradan akarsu erozyonu) suretiyle ortaya konan modellerde (örn., Erol, 1969, 1992; Erol ve Nuttal, 1972), en önemli meselelerden biri yükselme ve kazılma hâdiselerine cevap getirecek tutarlılıkta bir muhakeme geliştirmektir, çünkü yüksek seviyelerde ve iç bölgelere doğru (sahil şeridinden uzak) denizel sekiler vardır (örn., English, 1902; Pfannenstiel, 1944) ve denizin, boğazın çevresindeki geniş alanları istila edip geri çekildiğine dair gözlemler giderek artmaktadır (Şentürk ve Karaköse, 1987; Arpat ve Şentürk, 2000; Komut ve Kapan, 2020). Bunu yapabilmek için elimizde yakın zamana kadar oluşumları hakkında kabul edilebilir bir öneri ortaya konamamış olan ve fakat varlığı açıkça ortada olan boğaz çevresinde bulunan yüksek denizel sekilerin gelişimi göz önüne alınmalıdır. Bunlar tektonik ve östatik sebeplerle alakalı değilse, peki neden vardılar? Erol (1969), yükselme ve Pliyosen'den bu yana derine kazılma hadisesini kısmen de olsa bölgenin Neojen sonlarında çalışmış faylarla yükseltilmesi ile açıklar. Yalçın vd. (2002) denizel taraçaların varlığını bölgenin KAF'nın Mürefte Fayı kesimindeki sıkışmalı bükülmenin etkisiyle yükselmesine bağlar. Erol (1992) ise boğazın içerisinde olduğu genişçe bir bölgenin daha önce (Orta Miyosen sonlarında), KAF'nın kenar faylarının (uzantılarının) transpresyonel etkisiyle yükseltilmiş olduğunu savunur. Bugünkü kıyı çizgisini yakından takip etmeyen yüksek ve genç eski kıyı çizgilerinin mevcudiyeti, açıklanması gereken bir önemli mesele olup bu bölgenin gelişimine dair belki ortaya atılabilecek bir tektonik model, bunların oluşumu için yapılan öneriyle de tutarlılığı tesis ettirilecek şekilde olmalıdır. Zira, Pleyistosen'de deniz seviyesinde bulunan Akdeniz fasiesi çökellerinin 100 m yüksekliği aşacak şekilde yükseltilmesine sebep olan düşey hareketler boğazın oluşumunu açıklamak bakımından âdetâ bir anahtar görevi alabilirler (Komut ve Kapan, 2020). Gelibolu yarımadasının içerisinde bulunduğu genişçe satırların günümüzde 50, 100, 300-400 m yükseklik seviyelerinde bulunacak şekilde geniş sahalar kaplıyor olması (örn., Penck 1917; Chaput, 1936; Yalçınlar, 1949; Erol ve Nuttal 1972) morfolojinin deniz seviyesinde düzleşmesi yani bir satıl (peneplen) oluşumundan sonra Yalçınlar (1949) gibi araştırmacıların (örn., Penck, 1917) da belirttiği gibi epirojenik olarak devresellikler de gösterecek şekilde yükseldiğini veya bununla beraber bir pedimentleşmeyi düşünmemizi gerektirir. Erol (1969) bölgemizdeki yüksek denizel sekilerin varlığıyla ilgili haberlere, muhtemelen o zamanlarda müşahedeler bugünkü gibi artmış olmadığı için, şüpheyle yaklaşmakta fakat bugünkü morfoloji için nispeten yatay bir yapı üzerine akarsuların gömülmesi şeklindeki bir evrimi kabul etmektedir. Bugün, düşey seviye değişimlerine sebebiyet veren astenosfer dinamiği ile ilgili hadisenin (Komut vd., 2012) bununla ilgisi olduğu ve muhtemelen sıkça olmasa da devresellik gösterdiği düşünülmektedir. Bu devreselliğin Marmara Denizi ile Ege Denizi arasında hem set hem geçit görevi gören Çanakkale Boğazı

eşiğinin zaman zaman su geçişine izin vermemesine neden olmuş olması kuvvetle muhtemeldir. Komut ve Kapan (2020) yüksekte (100 m <) görülen denizel taraçalar mevzusunun östatik yani deniz hareketleriyle alakalandırılmayacağını, bunların ancak geniş bir sahanın (bölgesel), yer kabuğunun epirojenik hareketi ile yükselmesi yoluyla açıklanabileceğini belirtmiştir. Miyosen başlarında Marmara Denizi bölgesindeki yüksek alandan Karadeniz'e doğru gelişmiş bir pediment+peneplen düzleminden arta kalmış düzlükler (Arpat, 2017), geniş sahalar kapladığının belirtildiğini ifade ettiğimiz yükseltilmiş düzlüğün bir parçasına iyi bir misal olabilir.

Çeşitli çalışmalarda öne sürülen, Batı Anadolu'nun tamamını içerisine alan geniş alanları etkileyen yükselimin (örn., Arpat ve Bingöl, 1969; Arpat, 1976; Ardos, 1995) astenosferdeki yukarı yönlü konveksiyonun etkisi ile üzerindeki kabuğun kabarmasının etkisi ile gelişmiş olabileceği son zamanlarda birçok disiplinden destekleyici veri ile birlikte ele alınarak astenosferik konveksiyonun kabuğa etkilerinin nümerik termo-dinamik modellenmesi (Komut vd., 2012) ve izostatik denge esaslarına göre topoğrafyada bulunan anomalilerin yorumlanması (Komut ve Pürçek., 2021) yoluyla yapılan astenosfer-dinamiği ile ilgili çalışmalarla ortaya konmaktadır. Bu sayede, açıklanmayı bekleyen ve meşhur ve geçerli olduğuna genel kabul gören tektonik modellerle tutarsız durumda olan halbuki yerbilimsel veri ve birçok jeofizik anomali ile tutarlılık arz eden bu modellerle açıklanabilmektedir. Bölgenin tektonik aktivite açısından sakin oluşu ve yükselerek, adeta asılı kalmış penepren morfolojisi göstermesi; tıpkı menderesli akarsuların gömülüp gömük menderesler oluşturması gibi, (1) geçmişte diri olan fayların oluşturduğu zayıflık zonu sitemini kullandıktan sonra (2) bunun üzerine akarsuların gömülüp ardından (3) bölge alçaldıktan sonra denizin bu akarsu vadisine intibak ederek (süperempose) bu kanalı bir deniz geçidi olarak kullanması ve yüksek sekilerin oluşması ve sonrasında (4) bölge bahsi geçen astenosferdeki jeoterm dengesizliğine büyük oranda bağı olan termo-dinamik güçlerle yükseldikçe daha da derinleşmiş menderesli değil de sert dönüşler yapan keskin kenarlardan oluşan bir boğazın ortaya çıkması şeklinde düşünülen bir gelişimle açıklanabilmektedir. Diğer taraftan eskiden faal olan fayların o zaman taze olan morfolojik ifadeleri erozyonla işlendiği için bugünkü ifadeleri yer yer tespit edilseler de silik olup ancak boğazın doğrusal gidişi veya Nara geçidinde olduğu gibi bıraktıkları zigzaglı makro izleri gözler önündedir. Buna paralel olarak, benzer genel ifade İstanbul Boğazı'nda (Boğaziçi) ve İstanbul Yarımadası'nın güneyindeki birbirine paralel uzanan vadilerde, mesela, Haliç, Küçükçekmece ve Büyükçekmece'de de görülür. Bu vadileri dolduran haliçler bunları açıkça işaretler. Bu haliçler Marmara çevresinde Çanakkale'de de dahil (örn., Sarı Çay) yaygın olarak gördüğümüz deniz yükselmesi ile boğulan vadilerdir (örn., Erguvanlı, 1957; Arpat, 1999). Kabukta ve birimlerde zayıflık teşkil eden önceden mevcut olan fakat şimdi ölü olan fay zonlarına ve bunlarla dikine kesişen benzeri yapısal çizgiselliklere akarsular uyabilirler (örn., Erol, 1969). Ancak bölgemizde bunların tekrar aktive olduklarına dair geçerli veriler bulunmamaktadır. Sonuç olarak, evet, Anadolu'da faylar çok yaygın olarak vardır ve boğazda da olabilirler, bu ölü faylar deformasyon zonları içerisinde kaldıklarında deprem de üretebilirler ancak bu şekilde deformasyon zonu içinde kalmasından dolayı ikincil özellikte değil de diri faylardan olup büyük deprem üretebilmeleri için aktif tektoniğin esas unsuru olmaları gerekir. Eldeki veriler dahilinde, boğazda mevcudiyetleri muhtemel fayların belki genç olsalar da diri olarak tanımlanabilmeleri mümkün değildir.

Yazar Katkıları

Tolga Komut: Çalışma ve sunuş düzenini tasarlamış, tenkitli karşılaştırmalarla neticeleri çıkartıp yazmıştır.

Şebnem Önder: Sismik kesitleri incelemiş, kesitlerdeki stratigrafik ilişkileri ve yapısal unsurları tespit ve kontrol etmiştir.

Ebru Özcan: Literatürdeki fay modellerini ve sismik kesitleri CBS ortamında bir araya getirmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Teşekkür

Yazarlar, yazıyı okuyup kritik ettiği için sayın Esen Arpat'a, şekillerin çizimindeki emeklerinden dolayı sayın Alper Demirci'ye, kritik hatlardaki sismik kesitlerin teminini sağlayan Türk Deniz Kuvvetleri, Seyir Hidrografi Oşinografi Dairesi (SHOD)'ne teşekkür eder. Önemli bir tartışma konusunu hakikate yaklaşan bir sonuca götürebilme girişimimizdeki motivasyonlarımızdan olan geleceğin bilim adamları ve tüm çocuklarımız için müteşekkirimiz.

Kaynaklar

- Aktug, B., Nocquet, J. M, Cingöz, A., Parsons, B., Erkan, Y., England, P., Lenk, O., Gürdal, A., Kilicoglu, A., Akdeniz, H. ve Tekgül, A. (2009). Deformation of western Turkey from a combination of permanent and campaign GPS data: limits to block-like behavior. *Journal of Geophysical Research*, 114(B10), B10404. <https://doi.org/10.1029/2008JB006000>
- Aksu, A. E., Hiscott, R. N., Kostylev, V. E. Yaltrak, C. (2018). Organized patches of bioherm growth where the Strait of Dardanelles enters the Marmara Sea, Turkey. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 490, 325-346. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.11.010>
- Alpar, B., Yüce, H. ve Doğan, E. (1996). Gas-charged Late Quaternary sediments in strait of Çanakkale (Dardanelles). *Turkish J. Mar. Sci.*, 2, 155-169. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jbme/issue/9884/122080>.
- Altunel, E., Meghraoui, M., Akyüz, H.S. ve Dikbas, A. (2004). Characteristics of the 1912 co-seismic rupture along the North Anatolian Fault Zone (Turkey): Implications for the expected Marmara earthquake. *Terra Nova*, 16, 198–204. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2004.00552.x>
- Ardos, M. (1995). Türkiye Ovalarının Jeomorfolojisi, cilt 1, 2. baskı, Çantay Kitabevi, İstanbul. ISBN: 9757206032.
- Armijo, R., Meyer, B., Hubert, A. ve Barka, A. (1999). Westward propagation of the North Anatolian Fault into the northern Aegean: Timing and kinematics. *Geology*, 27(3), 267-270. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0267:WPOTNA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0267:WPOTNA>2.3.CO;2)
- Arpat, E. ve Bingöl, E. (1969). Ege Bölgesi Graben Sisteminin gelişimi üzerine düşünceler. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, 73, 1–10. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/598965>
- Arpat, E. (1976). Doğal uzanım açısından Ege Denizinin jeolojik yapısı. *Yeryuvarı ve İnsan*, 1(4), 15-19.
- Arpat, E. (1999). Büyükçekmece ile Küçükçekmece (İstanbul) heyelanlarının genel özellikleri ve yaratıkları başlıca sorunlar: 52. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiriler Kitabı, 10-12 Mayıs 1999* (ss. 17-23). Ankara, Türkiye.
- Arpat, E. ve Şentürk, K. (2000). Marmara Denizi'nin gelişimi. *Marmara Denizi 2000 Sempozyumu, 11-12 Kasım 2000* (ss. 231-237). İstanbul, Türkiye. Erişim adresi: http://tudav.org/wp-content/uploads/2018/04/marmara_2000.pdf
- Arpat, E., Herece, E., Komut, T. ve Şentürk, K. (2001). 1999 Kocaeli ve Düzce Depremlerine neden olan fayların Marmara Bölgesinin sismotektonik yapısı içindeki yerleri: 54. *Türkiye Jeoloji Kurultayı, 7-10 Mayıs 2001* (no: 54-29). Ankara, Türkiye.
- Arpat, E. ve Şentürk, K. (2003). İstanbul Yöresinin, Orta Eosen'den bu yana, jeolojik gelişiminin ana çizgileri: *İstanbul Jeolojisi Sempozyumu, 20-21 Aralık 2003* (ss. 39-48). Türkiye.
- Arpat, E. (2017). Erken Miyosen'de Marmara Denizi bölgesinden Karadeniz'e doğru yönelmiş bir akarsu sisteminin çökelleri: *İstanbul'un Jeolojisi Sempozyumu 5, Bildiriler Kitabı, 12-14 Mayıs 2017* (ss.73-83). İstanbul, Türkiye. Erişim adresi: https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/f89154b003006a7_ek.pdf
- Avcıoğlu, M., Erginal, A. E., Kiyak N. G., Kapan-Yesilyurt S. ve Yiğitbaş E. (2013). A Preliminary note on depositional characteristics and optical luminescence age of a marine terrace, Strait of Canakkale, Turkey. *Journal of Coastal Research*, 29(1), 225-230. <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-11-00235.1>
- Aydaş, C., Engin, B., Kapan Yeşilyurt, S., Komut, T., Aydın, T. ve Paksu, U. (2015). Dose estimation kinetics and dating of fossil marine mollusc shells from Northwestern part of Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 105, 72-79. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.07.053>
- Barka, A. A. ve Kadinsky-Cade, K., (1988). Strike-Slip fault geometry in Turkey and its influence on earthquake activity. *Tectonics*, 7(3), 663-684. <https://doi.org/10.1029/TC007i003p00663>
- Baykal, O. ve Tarı, E. (2007). Kuzey Anadolu fayının Batı Marmara bölümünün kinematığının GPS ölçmeleri

- ile belirlenmesi. TÜBİTAK ÇAYDAG projesi (103Y033). İstanbul, Türkiye.
- Bécel, A., Laigle, M., de Voogd, B., Hirn, A., Taymaz, T., Galvé, A., Shimmamura, H., Murai, Y., Lépine, J. C., Sapin, M. ve Özalaybey, S. (2009). Moho, crustal architecture and deep deformation under the North Marmara Trough, from the SEISMARMARA Leg 1 offshore–onshore reflection–refraction survey, *Tectonophysics*, 467, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2008.10.022>
- Chaput, E. (1936). Voyages d'études géologiques et, géomorphologiques en Turquie. *Mém Inst. Français d'Archeol, d'Istanbul*, 202-204. Çev.: Türkiyede jeolojik ve jeomorfojenik tetkik seyahatleri. A. Tanoğlu, (1947), İstanbul Üniversitesi.
- Demirbağ, E. (1999). Sığ sismik veriler ile Çanakkale Boğazı'nın oluşumunun incelenmesi alt projesi. TÜBİTAK, Ulusal Deniz Jeolojisi ve Jeofiziği araştırma Programı, YDABÇAG-432/G. İstanbul, Türkiye.
- Dewey, J. F. ve Şengör, A. M. C., (1979). Aegean and surrounding regions: complex multiplate and continuum tectonics in a convergent zone. *Geol. Soc. Am. Bull*, 90(1), 84-92. Erişim adresi: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1979\)90<84:AASRCM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1979)90<84:AASRCM>2.0.CO;2)
- Elmas, A. ve Meriç, E. (1998). The seaway connection between the Sea of Marmara and Mediterranean: tectonic development of the Dardanelles. *Int Geol Rev*, 40(2), 144-163. <https://doi.org/10.1080/00206819809465203>
- Emre, Ö., Erkal, T., Tchepalyga, A., Kazancı, N., Keçer, M. ve Ünay, E. (1998). Doğu Marmara bölgesinin Neojen – Kuvaternerdeki evrimi. *MTA Dergisi*, 120, 233-258. Erişim adresi: https://dergi.mta.gov.tr/dosyalar/images/mtadergi/makaleler/tr/20150529152958_358_22756916.pdf
- Emre, Ö., Duman, T.Y., Özalp, S., Şaroğlu, F., Olgun, Ş., Elmacı, H. ve Çan, T. (2018). Active fault database of Turkey. *Bull. Earthquake. Eng.*, 16, 3229–3275. <https://doi.org/10.1007/s10518-016-0041-2>
- English, T. (1902). Coal- and petroleum-deposits in European Turkey. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 58, 150-162. <https://doi.org/10.1144/GSL.JGS.1902.058.01-04.12>
- Ergin, M., Uluadam, E., Sarıkavak, K., Keskin, Ş., Gökaşan, E. ve Tur, H. (2007). Late Quaternary sedimentation and tectonics in the submarine Şarkoy Canyon, Western Marmara Sea (Turkey). *Geol. Soc. Spec. Publ.* 291(1), 231–257. <https://doi.org/10.1144/SP291.11>
- Erguvanlı, K. (1957). Outline of geology of the Dardanelles. *Geological Magazine*, 94(1), 47-53. <https://doi.org/10.1017/S0016756800068291>
- Erol, O. (1969). Çanakkale Boğazı çevresinin jeomorfolojisi hakkında ön not. *Coğrafya Araştırmaları Dergisi*, 2, 53-71.
- Erol, O. (1992). Çanakkale yöresinin jeomorfolojik ve neotektonik evrimi. *Türkiye Petrol Jeologları (TPJD) Bülteni*, 4(1), 147-165. Erişim adresi: <http://www.tpjd.org.tr/images/bultenler/pdf/aralik1992.pdf>
- Erol, O. ve Nuttal, C. P. (1972). Çanakkale yöresinin bazı denizel Kuvaterner depoları. *Coğrafya Araştırmaları Dergisi*, 5-6, 27-91.
- Flerit, F., Armijo, R., King, G. C. P., Meyer, B., ve Barka, A. (2003). Slip partitioning in the Sea of Marmara pull-apart determined from GPS velocity vectors. *Geophysical Journal International* 154(1), 1-7. <https://doi.org/10.1046/j.1365-246X.2003.01899.x>
- Gokaşan, E., Ustaömer, T., Gazioğlu, C., Yucel, Z. Y., Öztürk, K., Tur, H., Ecevitoglu, B. ve Tok, B. (2003). Morpho-tectonic evolution of the Marmara Sea inferred from multi-beam bathymetric and seismic data. *Geo-Marine Lett.*, 23, 19–33. <https://doi.org/10.1007/s00367-003-0120-7>
- Gökaşan, E., Türker, A., Ustaömer, T., Özyalvaç, M., Tur, H., Birkan, H., Görüm, T., Hisarlı, T., Aydın, Ş., Batuk, F., Meriç, E., Ergin, M., Orbay, N., Ecevitoglu, B., Ersoy, Ş., Aysal, N., Ustaömer, A., Üçtaş, Z., Çılgın, O., Özturan, M., Öngen, S., Özkar Öngen, İ., Pınar, A., Caner, H., Çağlak, F., Sarı, E., Kırıcı-Elmas, E., ve Özmen A. (2008a). *Çanakkale Boğazı ve çevresinin jeolojik evriminin incelenmesi* (TÜBİTAK Projesi - 104Y024). İstanbul, Türkiye.
- Gökaşan, E., Ergin, M., Özyalvaç, M., Sur, H. I., Tur, H., Görüm, T., Ustaömer, T., Batuk, F. G., Alp, H., Birkan, H., Türker, A., Gezgin, E. ve Özturan, M. (2008b). Factors controlling the morphological evolution of the Çanakkale Strait (Dardanelles, Turkey). *Geo-Marine Lett.*, 28, 107–129. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0094-y>
- Gökaşan, E., Tur, H., Ergin, M., Görüm, T., Batuk, F. G., Sağcı, N., Ustaömer, T., Emem, O. ve Alp, H., (2010). Late Quaternary evolution of the Çanakkale Strait region (Dardanelles, NW Turkey):

- implications of a major erosional event for the postglacial Mediterranean-Marmara Sea connection. *Geo-Marine Lett.* 30, 113–131. <https://doi.org/10.1007/s00367-009-0166-2>
- Gökaşan, E., Görüm, T., Tur, H. ve Batuk, F. (2012). Morpho-tectonic evolution of the Çanakkale basin (NW Anatolia): evidence for a recent tectonic inversion from transpression to transtension. *Geo-Marine Lett.*, 32, 227–239. <https://doi.org/10.1007/s00367-011-0262-y>
- Görgün, E. ve Albora, A. M. (2017). Seismotectonic investigation of Biga Peninsula in SW Marmara region using steerable filter technique, potential field data and recent seismicity. *Pure Appl Geophys*, 174, 3889–3904. <https://doi.org/10.1007/s00024-017-1604-0>
- Görür, N. ve Okay, A. I. (1996). A fore-arc origin for the Thrace Basin, NW Turkey. *Geol. Rundsch.* 85, 662–668. <https://doi.org/10.1007/BF02440103>
- Görür, N. ve Elbek, Ş. (2013). Tectonic events responsible for shaping the Sea of Marmara and its surrounding region. *Geodinamica Acta* 26, 1–11. <https://doi.org/10.1080/09853111.2013.859346>
- Hochstaetter, F. (1870). Die geologischen Verhältnisse des östlichen Theiles der europäischen Türkei. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 20, 265-461. Erişim adresi: https://opac.geologie.ac.at/wwwopacx/wwwopac.ashx?command=getcontent&server=images&value=JB0203_365_A.pdf
- Huang, L. ve Liu, C-Y. (2017). Three types of flower structures in a divergent-wrench fault zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(12), 10478-10497. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1002/2017JB01467>
- İmren, C., Le Pichon, X., Rangin, C., Demirba, E., Ecevitolu, B. ve Görür, N. (2001). The North Anatolian Fault within the sea of Marmara: A new interpretation based on multi-channel seismic and multi-beam bathymetry data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 186, 143–158. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00241-2)
- Kahle, H-G., Straub, C., Reilinger, R., McClusky, S., King, R., Hurst, K., Veis, G., Kastens, K. ve Cross, P. (1998). The strain rate field in the eastern Mediterranean region, estimated by repeated GPS measurements. *Tectonophysics*, 294 (3-4), 237-252. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00102-4](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00102-4)
- Kahle, H-G., Cocard, M., Peter, Y., Geiger, A., Reilinger, R., McClusky, S., King, R., Barka, A. ve Veis, G. (1999). The GPS strain rate field in the Aegean Sea and Western Anatolia. *Geophysical Research Letters* 26(16), 2513-2516. <https://doi.org/10.1029/1999GL900403>
- Kahle, H-G., Cocard, M., Peter, Y., Geiger, A., Reilinger, R., Barka, A. ve Veis, G. (2000). GPS-derived strain rate field within the boundary zones of the Eurasian, African, and Arabian Plates. *Journal of Geophysical Research* 105(B10), 23353-23370. <https://doi.org/10.1029/2000JB900238>
- Kahle, H-G., Cocard, M., Peter, Y., Geiger, A., Reilinger, R., Barka, A. ve Veis, G. (2000). GPS-derived strain rate field within the boundary zones of the Eurasian, African, and Arabian Plates. *Journal of Geophysical Research* 105(B10), 23353-23370. <https://doi.org/10.1029/2000JB900238>
- Karabulut, H., Roumelioti, Z., Benetatos, C., Mutlu, A. K., Özalaybey, S., Aktar, M. ve Kiratzi, A. (2006). A source study of the 6 July 2003 (Mw 5.7) earthquake sequence in the Gulf of Saros (Northern Aegean Sea): Seismological evidence for the western continuation of the Ganos fault. *Tectonophysics*, 412(3-4), 195–216. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2005.09.009>
- Komut, T., Gray, R., Pysklywec, R. ve Göğüş, O. H. (2012). Mantle flow uplift of western Anatolia and the Aegean: Interpretations from geophysical analyses and geodynamic modeling. *Journal of Geophysical Research*, 117, B11412. <https://doi.org/10.1029/2012JB009306>
- Komut, T. ve Kapan, S. (2020). Çanakkale Boğazı, Özbek Denizel Sekisi oluşum yaşı için ESR tekniği ile bir ön değerlendirme. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2), 253–263. <https://doi.org/10.28979/jarnas.844788>
- Komut, T. ve Pürçek, İ. (2021). Uplift of the western Anatolia and its relationship with crustal deformation. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(1722). <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08088-x>
- Komut, T. ve Baysal, R. (2022). Tuzla earthquake swarm in Turkey. *Acta Geophysica*, 70, 1037-1045. <https://doi.org/10.1007/s11600-022-00784-w>

- Kreemer, C. ve Chamot-Rooke, N. (2004). Contemporary kinematics of the southern Aegean and the Mediterranean Ridge. *Geophysical Journal International*, 157(3), 1377-1392. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2004.02270>.
- Kurt, H., Demirbağ, E. ve Kuşçu, İ. (2000). Active submarine tectonism and formation of the Gulf of Saros, Northeast Aegean Sea, inferred from multi-channel seismic reflection data. *Mar. Geol.* 165(1-4), 13–26. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(00\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00005-0)
- Le Pichon, X. ve Angelier, J. (1979). The Hellenic arc and trench system: A key to the neotectonic evolution of the eastern Mediterranean area, *Tectonophysics*, 60, 1–42. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(79\)90131-8](https://doi.org/10.1016/0040-1951(79)90131-8)
- Meriç, E., Avşar, N., Nazik, A., Yokeş, B., Ergin, M., Eryılmaz, M., Yücesoy-Eryılmaz, F., Gökaşan, E., Suner, F., Tur, H., Aydın, Ş. ve Dinçer, F. (2009). Çanakkale Boğazı'nın güncel bentik Foraminifer, Ostrakod, Mollusk topluluğunu denetleyen faktörler ile çökel dağılımının jeokimyası. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 52(2), 155-216.
- Mützenberg, S. (1997). Nature and origin of the thermal springs in the Tuzla area, Western Anatolia, Turkey: C. Schindler, M. Pfister (Ed.), *Active tectonics of Northwestern Anatolia–The Marmara Poly–Project* (301–320). Zürich. ISBN: 3728124257
- Nyst, M. ve Thatcher, W. (2004). New constraints on the active tectonic deformation of the Aegean. *Journal of Geophysical Research* 109, B11406. <https://doi.org/10.1029/2003JB002830>
- Okay, A. I., Tüysüz, O. ve Kaya, Ş. (2004). From transpression to transtension: Changes in morphology and structure around a bend on the North Anatolian Fault in the Marmara region. *Tectonophysics*, 391, 259–282. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.07.016>
- Oral, M., R. E., Reilinger, M., Toksöz, N., King, R. W., Barka, A. A., Kinik, I. ve Lenk O. (1995). Global positioning system offers evidence of plate motions in eastern Mediterranean. *Eos Transactions AGU*, 76(2), 9-11. <https://doi.org/10.1029/EO076i002p00009-01>
- Önder, Ş., Görür, N., Polonia, A. ve Gasperini, L. (2021). Fault-controlled gas escapes in the shelf sediments of the Saros Gulf, NE Aegean Sea. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 30(8), 862-881. <https://doi.org/10.3906/yer-2107-28>
- Pamir, H. N. (1938). İstanbul Boğazı'nın teşekkülü meselesi. *MTA Bülteni*, 13, 61-69.
- Penck, W. (1917). Bau und oberflächenformen der Dardanellenlandschaft: *Berlin, Zeitscher Gesellsch. Erdkunde zu Berlin*, 30-49.
- Perinçek, D. (2006). Marmara-Trakya havzalarının yapısal evrimi ve fayların zamansal gelişimi. *Gençjeo*, 3, 27-37.
- Perinçek, D. ve Karşlıoğlu, Ö. (2007). Çanakkale Boğazının oluşumu ve Kuvaterner yaşlı birimlerin dağılımında fayların kısmi rolü: 60. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri*, 16-22 Nisan 2007 (478-479). Ankara, Türkiye. Erişim adresi: https://www.jmo.org.tr/resimler/ek-ler/56af13f4c4a6a4e_ek.pdf
- Philippon, A. (1898). Bosphorus und Hellespond. *Geogr. Zeitschr*, 4, 16-26.
- Pfannenstiel, M. (1944). Die diluvialen entwicklungsstadien und die urgeschichte von Dardanellen, Marmarameer und Bosphorus. *Geol. Rundschau* 34, 342–434. <https://doi.org/10.1007/bf01803097>
- Pınar, N. (1943). Marmara Denizi havzasının sismik jeoloji ve meteorolojisi. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Monografileri, *Tabii İlimler Kısmı*, 5.
- Piña-Valdés, J., Socquet, A., Beauval, C., Doin, M., D'Agostino, N. ve Shen, Z. (2022). 3D GNSS velocity field sheds light on the deformation mechanisms in Europe: Effects of the vertical crustal motion on the distribution of seismicity. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 127, 1–25. <https://doi.org/10.1029/2021jb023451>
- Reilinger, R. ve McClusky, S. (2001). GPS constraints on block motions and deformations in western Turkey and the Aegean: Implications for earthquake hazards. T. Taymaz (Ed.), *Seismotectonics of the North-Western Anatolia- Aegean and Recent Turkish Earthquakes*, (ss. 14– 20). İstanbul Technical University, İstanbul, Türkiye. ISBN 975-97518-0-1
- Royden, L. H. (1993). Evolution of retreating subduction boundaries formed during the continental collision. *Tectonics*, 12(3), 629–638. <https://doi.org/10.1029/92TC02641>

- Sağcı, N. (2009). *Çanakkale Boğazı Marmara Denizi çıkışında toplanan sığ sismik verilerin Değerlendirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye. Erişim Adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Sakinç, M. ve Yaltrak, C. (1997). Güney Trakya sahillerinin denizel Pleyistosen çökelleri ve paleocoğrafyası. *MTA Dergisi*, 119, 43–62.
- Saner, S. (1985). Saros körfezi dolayının çökeltme istifleri ve tektonik yerleşimi, Kuzeydoğu Ege Denizi, Türkiye. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 28, 1-10.
- Smith, A. D., Taymaz, T., Oktay, F., Yüce, H., Alpar, B., Başaran, H., Jackson J. A., Kara, S. ve Şimşek, M. (1995). High resolution seismic profiling in the Sea of Marmara. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 107(8), 923–936. Erişim Adresi: <https://web.itu.edu.tr/~taymaz/docs/1995-Smith-Taymaz-et-al-Marmara-GSA-Bulletin-1995.pdf>
- Sözbilir, H., Uzel, B., Sümer, Ö., Eski, S., Softa, M., Tepe, Ç., Özkaymak, Ç. ve Baba, A. (2018). Çanakkale–Ayvacık deprem fırtınasının (14 Ocak-20 Mart 2017) sismik kaynakları. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B- Teorik Bilimler*, 6, 1–7. <https://doi.org/10.20290/aubtdb.498805>
- Straub, C. ve Kahle, H. G. (1997). Recent crustal deformation and strain accumulation in the Marmara Sea region, NW Anatolia, inferred from repeated GPS measurements: C. Schindler ve M. Pfister (Ed.), *Active tectonics of Northwestern Anatolia–The Marmara Poly–Project* (417-447). Zürich, İsviçre. ISBN: 3728124257
- Straub, C., Kahle, H. G. ve Schindler, C. (1997). GPS and geologic estimates of the tectonic activity in the Marmara Sea region, NW Anatolia. *Journal of Geophysical Research*, 102(B12), 27587-27601. <https://doi.org/10.1029/97JB02563>
- Şentürk, K. ve Karaköse, C. (1987). *Çanakkale Boğazı ve dolayının jeolojisi*. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü. Rapor No: 9333, Ankara.
- Taymaz, T., Jackson, J. ve McKenzie, D. (1991). Active tectonics of the north and central Aegean Sea. *Geophys. J. Int.*, 106, 433–490. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1991.tb03906.x>
- Tüysüz, O., Barka, A. ve Yigitbaş, E. (1998). Geology of the Saros graben and its implications for the evolution of the North Anatolian Fault in the Ganos-Saros region, northwestern Turkey. *Tectonophysics* 293, 105–126. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00085-7)
- Ustaömer, T., Gökaşan, E., Tur, H., Görüm, T., Batuk, F. G., Kalafat, D., Alp, H., Ecevitoglu, B. ve Birkan, H. (2008). Faulting, mass-wasting and deposition in an active dextral shear zone, the Gulf of Saros and the NE Aegean Sea, NW Turkey. *Geo-Marine Lett.*, 28, 171–193. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0099-6>
- Yalçınlar, İ. (1949). Çanakkale Boğazı civarının jeomorfolojisi üzerine müşahedeler. *Türk Coğrafya Dergisi*, 11-12, 129-138.
- Yaltrak, C. (1996). Ganos Fay Sistemi'nin tektonik tarihi. *Türkiye Petrol Jeologları Bülteni (TPJD) Bülteni*, 8(1), 137–156.
- Yaltrak, C., Alpar, B. ve Yüce, H. (1998). Tectonic elements controlling the evolution of the Gulf of Saros (Northeastern Aegean Sea, Turkey). *Tectonophysics*, 300(1-2), 227–248. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00242-X](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00242-X)
- Yaltrak, C., Alpar, B., Sakinç, M. ve Yüce, H. (2000). Origin of the strait of Çanakkale (Dardanelles): regional tectonics and the Mediterranean-Marmara incursion. *Mar. Geol.* 164, 139–156. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00134-6)
- Yaltrak, C., Sakinç, M., Aksu, A. E., Hiscott, R. N., Galleb, B. ve Ulgen, U. B. (2002). Late Pleistocene uplift history along the southwestern Marmara Sea determined from raised coastal deposits and global sealevel variations. *Marine Geology*, 190(1-2), 283-305. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00351-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00351-1)
- Yılmaz, Y. (2003). Seismotectonics and geology of Troia and surrounding areas, Northwest Anatolia.: G. A. Wagner, E. Pernicka, H. P. Uerpmann (Ed.), *Troia and the Troad. Natural Science in Archaeology* (55–75). Springer, Berlin, Heidelberg. Erişim adresi: https://doi.org/10.1007/978-3-662-05308-9_5
- Yılmaz, Y., Gökaşan, E., Erbay, A.Y. (2010). Morphotectonic development of the Marmara Region. *Tectonophysics*, 488, 51–70. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2009.05.012>