

# FBED / JIST

**IĞDIR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

***Journal of the Institute***  
***of Science and Technology***

<http://dergipark.gov.tr/jist>



**Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**

Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

**Journal of the Institute of Science and Technology**  
Abbreviated Title: J. Inst. Sci. and Tech.

**Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal**

**Basılı ISSN: 2146-0574**

**Elektronik ISSN: 2536-4618**

**Veri Tabanı / Indexed by**

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Scientific Indexing Services (SIS), Eurasian Scientific Journal Index, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract, Online Journal Platform and Indexing Association (OJOP)

**Sahibi / Owner**

Doç. Dr. Ahmet TAN / Assoc. Dr. Ahmet TAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

**Baş Editör / Editor in Chief**

Doç. Dr. Fikret TÜRKAN / Assoc. Prof. Dr. Fikret TÜRKAN

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY

Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assoc. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI

Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

**Danışma Kurulu/ Advisory Board**

Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ, *Fizik*, University of Ottawa, Canada

Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingöl Üniversitesi, Agricultural, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

Prof. Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azərbaycan

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir, Türkiye

Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye

Doç. Dr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootehni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

**Yayın ve Mizanpaj Editörleri / Editorial Reviews and Layouts**

Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARACALI TUNÇ

Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ

Öğr. Gör. Binnaz BOZKURT

Öğr. Gör. Cansu ÇOLAK

Öğr. Gör. Evin BAYAR

Öğr. Gör. Rabia ACEMİOĞLU

**Tasarım / Design**

Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

**Web link:** <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist>

**Mail address:** fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU  
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Ferhad MURADOĞLU, <i>Horticulture</i> Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Doç. Dr. Sinan KUL, <i>Environmental Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, <i>Horticulture</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mete YAĞANOĞLU, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Adem KOÇYIĞIT, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Gültekin IŞIK, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Kenan ÇİÇEK, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Ferhat BOZKURT, <i>Computer Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge ÖZKÖK, <i>Computer Engineering</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Said BOYBAY, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi İshak PACAL, <i>Computer Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Murat KARAKILIÇ, <i>Electrical Electronic Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, <i>Plant Protection</i> Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye	Doç. Dr. Seda AKTÜRK, <i>Industrial Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Hamid YILMAZ, <i>Industrial Engineering</i> Bursa Technical University, Bayburt, Türkiye
Prof. Dr. Fatih DADAŞOĞLU, <i>Plant Protection</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. İkram ORAK, <i>Physics</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Alime BAYINDIR EROL, <i>Plant Protection</i> Pamukkale University, Denizli, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Osman AĞAR, <i>Physics</i> Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Abdulkerim KARABULUT, <i>Physics</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ, <i>Plant Protection</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Harun GÜNEY, <i>Physics</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hasan AKAN, <i>Biology</i> Harran University, Şanlıurfa, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, <i>Food Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Tülin GÜVEN GÖKMEN, <i>Biology</i> Çukurova University, Adana, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Yasemin ÇELEBİ, <i>Food Engineering</i> Uşak University, Uşak, Türkiye
Prof. Dr. Medeni AYKUT, <i>Biology</i> Dicle University, Diyarbakır, Türkiye	Doç. Dr. Mubin KOYUNCU, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Erhan ZEYTUN, <i>Biology</i> Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, <i>Food Engineering</i> Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Türkiye
Doç. Dr. Arzu ÜNAL, <i>Biology</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Hacer AKPOLAT, <i>Food Engineering</i> Bayburt University, Bayburt, Türkiye
Doç. Dr. Emel DIRAZ YILDIRIM, <i>Biology</i> Kahramanmaraş Sütçü İmam University, Kahramanmaraş, Türkiye	Doç. Dr. Menekşe BULUT, <i>Food Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, <i>Biology</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, <i>Civil Engineering</i> Erzurum Technical University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hakan KİBAR, <i>Biosystem Engineering</i> Bolu Abant İzzet Baysal University, Bolu, Türkiye	Prof. Dr. Rıza POLAT, <i>Civil Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Sefa ALTİKAT, <i>Biosystem Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, <i>Civil Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Alper NUHOĞLU, <i>Environmental Engineering</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Prof. Dr. Hülya ÖZKOÇ, <i>Environmental Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Prof. Dr. Fatma Zerrin SALTAN, <i>Chemistry</i> Anadolu University, Eskişehir, Türkiye
Doç. Dr. Züleyha REÇBER, <i>Environmental Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ercan BURSAL, <i>Chemistry</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Prof. Dr. Hasan KOTAN, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Bursa Technical University, Bursa, Türkiye
Doç. Dr. Fikret TÜRKAN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, <i>Forestry Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mesut IŞIK, <i>Chemistry</i> Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, Türkiye	Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Doç. Dr. Haydar KILIÇ, <i>Chemistry</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye	Doç. Dr. Can Ali AĞCA, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Doç. Dr. Adnan ÇETİN, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Hasan SAYĞILI, <i>Chemistry</i> Mus Alparslan University, Mus, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Cüneyt ÇAĞLAYAN, <i>Chemistry</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Ahmet TÜLEK, <i>Molecular Biology and Genetic</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Velid UNSAL, <i>Chemistry</i> Mardin Artuklu University, Mardin, Türkiye	Prof. Dr. Mehmet Akif IRMAK, <i>Landscape Architecture</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan BALCI, <i>Chemistry</i> Gümüşhane University, Gümüşhane, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, <i>Landscape Architecture</i> Kırkkale University, Kırkkale, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, <i>Fisheries</i> Ankara University, Ankara, Türkiye
Doç. Dr. Uğur GÜLLER, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Alihsan ŞEKERTEKİN, <i>Map Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Zeynep Şilan TURHAN, <i>Chemistry</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, <i>Agricultural Economy</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Mustafa Zahritin KAZANCIOĞLU, <i>Chemistry</i> Kilis 7 Aralık University, Kilis, Türkiye	Doç. Dr. Bengü EVEREST, <i>Agricultural Economy</i> Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Adem RÜZGAR, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Tuba ALBAYRAK, <i>Agricultural Economy</i> Bozok University, Yozgat, Türkiye
Doç. Dr. Gülşah SAYDAN KANBEROĞLU, <i>Chemistry</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Selime CANAN, <i>Agricultural Economy</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI, <i>Chemistry</i> İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Kasım ŞAHİN, <i>Farming Economy</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selcan KARAKUŞ, <i>Chemistry</i> İstanbul University, İstanbul, Türkiye	Prof. Dr. Bilal KESKİN, <i>Field Crops</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Alime ÇITAK, <i>Chemistry Engineering</i> Eskişehir Osmangazi University, Eskişehir, Türkiye	Prof. Dr. Süleyman TEMEL, <i>Field Crops</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Selçuk EKİCİ, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Tamer ERYİĞİT, <i>Field Crops</i> Van Yüzüncü Yıl University, Van, Türkiye
Prof. Dr. Mahir UZUN, <i>Mechanical Engineering</i> İnönü University, Malatya, Türkiye	Dr. Öğr. Üyesi Esin DADAŞOĞLU, <i>Field Crops</i> Atatürk University, Erzurum, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Ali Rıza DEMİRKIRAN, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Bingöl University, Bingöl, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, <i>Mechanical Engineering</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Prof. Dr. Adem GÜNEŞ, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Erciyes University, Kayseri, Türkiye
Prof. Dr. Serpil HALICI, <i>Mathematics</i> Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. Serdar SARI, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Prof. Dr. Engin ÖZKAN, <i>Mathematics</i> Marmara University, İstanbul, Türkiye	Doç. Dr. Mücahit KARAOĞLU, <i>Soil Science and Plant Nutrition</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, <i>Mathematics</i> Sakarya University, Sakarya, Türkiye	Doç. Dr. Ali İhsan ATALAY, <i>Animal Science</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye
Doç. Dr. Alkan ÖZKAN, <i>Mathematics</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. İsa YILMAZ, <i>Animal Science</i> Muş Alparslan University, Muş, Türkiye
Doç. Dr. Lokman BİLEN, <i>Mathematics</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye	Doç. Dr. Ali Vaiz GARİPOĞLU, <i>Animal Science</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KURU, <i>Materials and Metallurgical Engineering</i> Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK, <i>Animal Science</i> Iğdır University, Iğdır, Türkiye

Dr. Ahmet Burçin BATIBAY, *Materials and Metallurgical Engineering*  
Necmettin Erbakan University, Konya, Türkiye

**ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU**  
**INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Muhammad HANIF, *Mathematic*  
Lahore University, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, *Food and Nutrition*  
Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic

Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, *Computer Engineering*  
University of California, Santa Barbara

Prof. Dr. Tan YANWEN, *Economics*  
South China Agricultural University, Guangzhou, China

Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, *Agri. Biotechnology*  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Zafar IQBAL, *Veterinary Science*  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Abdul WAHID, *Department of Botany*  
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, *Dep. of Bus. Admin.*  
Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece

Prof. Dr. Khalid JAVED, *Dep. of Livestock Prod.*  
University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan

Dr. Reza ABDİ, *Physics*  
University of Bonab, İran

Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, *Forestry*  
Beijing Forestry University, China

Dr. Mahdı HOSSEINI, *Civil Engineering*  
Nanjing Forestry University, China

Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*  
Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaycan

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*  
Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia

Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, *Chemistry*  
Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azerbaycan

Dr. Abdul WAHEED, *Animal Science*  
Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan

Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, *Food Science and Technology*  
Free University of Bozen, Bolzano, Italy

Dr. Ferhat ABBAS, *Vet- Animal Science, CASVAB*  
University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

Dr. Naveen KUMAR, *Horticulture*  
University of Florida, Florida, USA

Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootekni*  
Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

Dr. Mohamad Mazen HAMOUD-AGHA, *Microbiology*  
Institut Polytechnique UniLaSalle, Beauvais, France

Assoc. Prof. Dr. Lilong XIONG, *Chemistry*  
Xi'an Jiaotong University, Beilin, Xi'an, Shaanxi, China

Dr. Neciah DORH, *Electrical Engineering*  
University of Bristol, Bristol, United Kingdom

**DİL EDİTÖRLERİ**  
**LANGUAGE CONSULTANTS**

**İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ**  
**STATISTICS CONSULTANTS**

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL  
İğdır University, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Cem TIRINK  
İğdır University İğdır, Türkiye

Öğr. Gör. Barış YILDIZ  
İğdır University, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Samet Hasan ABACI  
Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye

Öğr. Gör. Gökhan YIDIRIM  
İğdır University, İğdır, Türkiye

**2024 YILI CİLT 13 HAKEM LİSTESİ**  
**REFeree LIST OF 2024 YEAR VOLUME 14**

Prof. Dr. Serdar ÇARBAŞ, Karamanoğlu Mehmetbey University

Prof. Dr. Elçin EKDAL KARALI, Ege University

Prof. Dr. Adem KARA, Erzurum Technical University

Prof. Dr. Elvan ÜSTÜN, Ordu University

Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Atatürk University

Prof. Dr. Emine MALKOÇ, Atatürk University

Prof. Dr. Ali Ünlükara, Erciyes University

Prof. Dr. Ertan MAHİR KORKMAZ, Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Alpay KIRLANGIÇ, Ege University

Prof. Dr. Esra BAĞDA, Sivas Cumhuriyet University

Prof. Dr. Arzu EGE, Manisa Celal Bayar University

Prof. Dr. Fatih Mehmet ÖZKAL, Atatürk University

Prof. Dr. Bahar UYMAZ, Tekirdağ Namık Kemal University

Prof. Dr. Ferhan TÜMER, Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Prof. Dr. Başak TAŞELİ, Giresun University

Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR, Atatürk University

Prof. Dr. Bilal KESKİN, İğdır University

Prof. Dr. Güldemin DARBAŞ, Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Prof. Dr. Cezmi KAYAN, Dicle University

Prof. Dr. Gülizar ALİSOY, Tekirdağ Namık Kemal University

Prof. Dr. Dilek KAYA AKYÜZLÜ, Ankara University

Prof. Dr. Gürkan A. K. GÜRDİL, Ondokuz Mayıs University

- Prof. Dr. Hacı Ahmet DEVECİ, Gaziantep University  
Prof. Dr. Halil İbrahim OĞUZ, Adıyaman University  
Prof. Dr. Harun KAMAN, Akdeniz University  
Prof. Dr. Hatice BAŞ, Yozgat Bozok University  
Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Atatürk University  
Prof. Dr. İlker KAZAZ, Erzurum Technical University  
Prof. Dr. İnci ALBAYRAK, Yıldız Technical University  
Prof. Dr. İsmail ESEN, Karabük University  
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN, Sivas Bilim ve Teknoloji University  
Prof. Dr. Kani ZİLBEYAZ, Ağrı İbrahim Cecen University  
Prof. Dr. Mehmet Akif ÇAM, Ondokuz Mayıs University  
Prof. Dr. Mehmet Burhan KARAKOÇ, İnönü University  
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN, Erciyes University  
Prof. Dr. Mehmet Fikret BALTA, Ordu University  
Prof. Dr. Mehmet ÜNVER, Ankara University  
Prof. Dr. Muharrem KIRAK, Yozgat Bozok University  
Prof. Dr. Murat SUBAŞI, Atatürk University  
Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Prof. Dr. Mustafa TAN, Trakya University  
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Prof. Dr. Necmi İŞLER, Mustafa Kemal University  
Prof. Dr. Nermin ŞARLAK, Konya Technical University  
Prof. Dr. Neslihan DİKBAŞ, Atatürk University  
Prof. Dr. Nezir YILDIRIM, Bingöl University  
Prof. Dr. Oğuz Akın DÜZGÜN, Atatürk University  
Prof. Dr. Osman Gökdoğan, Isparta Uygulamalı Bilimler University  
Prof. Dr. Ömer AKBULUT, Giresun University  
Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ, Batman University  
Prof. Dr. Ömer İŞILDAK, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Prof. Dr. Özlem BARIŞ, Atatürk University  
Prof. Dr. Pınar ATA, Marmara University  
Prof. Dr. Pınar DEMİRCİOĞLU, Aydın Adnan Menderes University  
Prof. Dr. Pınar TUNAY TAŞLI, Pamukkale University  
Prof. Dr. Rajeev BANSAL, University of Connecticut  
Prof. Dr. Recep AYDIN, Atatürk University  
Prof. Dr. Sebahattin ALBAYRAK, Ondokuz Mayıs University  
Prof. Dr. Seha TİRKEŞ, Atılım University  
Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Semta TURAN, Abant İzzet Baysal University  
Prof. Dr. Şebnem SELEN İŞBİLİR, Trakya University  
Prof. Dr. Şevki ARSLAN, Pamukkale University  
Prof. Dr. Şeyda Zorer ÇELEBİ, Van Yüzüncü Yıl University  
Prof. Dr. Tamer AKKAN, Giresun University  
Prof. Dr. Tevfik ÖZEN, Ondokuz Mayıs University  
Prof. Dr. Tuba YILDIRIM, Amasya University  
Prof. Dr. Tufan TURACI, Pamukkale University  
Prof. Dr. Ümit Hakan YILDIZ, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
Prof. Dr. Veysel ÇOMAKLI, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Prof. Dr. Yener AYDIN, Atatürk University  
Prof. Dr. Zafer YÜCESAN, Karadeniz Technical University  
Prof. Dr. Zeki ACAR, Ondokuz Mayıs University  
Doç. Dr. Abdullah Tahir ŞENSOY, Samsun University  
Doç. Dr. Abdullah Taner BİŞGİN, Niğde Ömer Halisdemir University  
Doç. Dr. Abdurrahim YILMAZ, Bolu Abant İzzet Baysal University  
Doç. Dr. Abdülmelik ARAS, Iğdır University  
Doç. Dr. Adem KORKMAZ, Muş Alparslan University  
Doç. Dr. Adem ZENGİN, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Ahmet ATALAY, Atatürk University  
Doç. Dr. Ahmet DEMİRER, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Doç. Dr. Akar DOĞAN, Munzur University  
Doç. Dr. Alev Akpınar BORAZAN, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Ali Sinan DİKE, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji University  
Doç. Dr. Aras TÜRKOĞLU, Necmettin Erbakan University  
Doç. Dr. Arda ACEMİ, Kocaeli University  
Doç. Dr. Aycan Mutlu YAĞANOĞLU, Atatürk University  
Doç. Dr. Ayhan BAŞTÜRK, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Ayşe Güneş BAYIR, Bezm-i Âlem University  
Doç. Dr. Barış ÖZLÜ, Aksaray University  
Doç. Dr. Bilal NİŞANCI, Atatürk University  
Doç. Dr. Canan CİMSİT, Kocaeli University  
Doç. Dr. Canan GÜLMEZ SAMSA, Iğdır University  
Doç. Dr. Ceyhun AKSOYLU, Konya Technical University  
Doç. Dr. Cihan GÜR, Atatürk University  
Doç. Dr. Çiğdem ÖZER, Bitlis Eren University  
Doç. Dr. Dilara ÖZTÜRK, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Ebru AKKEMİK, Siirt University  
Doç. Dr. Elif Feyza TOPDAŞ, Atatürk University  
Doç. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ, İstanbul University  
Doç. Dr. Emrah Kuş, Iğdır University  
Doç. Dr. Emrah KUŞ, Iğdır University  
Doç. Dr. Erdal ÇAÇAN, Bingöl University  
Doç. Dr. Erdal ÇILGIN, Dicle University  
Doç. Dr. Erdiç ALADAĞ, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Erman ERDOĞAN, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Erol ORAL, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Çiğdem ÖZER, Bitlis Eren University

- Doç. Dr. Dilara ÖZTÜRK, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Ebru AKKEMİK, Siirt University  
Doç. Dr. Elif Feyza TOPDAŞ Atatürk University  
Doç. Dr. Emine ELMASLAR ÖZBAŞ, İstanbul University  
Doç. Dr. Emrah Kuş, Iğdır University  
Doç. Dr. Emrah KUŞ, Iğdır University  
Doç. Dr. Erdal ÇAÇAN, Bingöl University  
Doç. Dr. Erdal ÇILGIN, Dicle University  
Doç. Dr. Erdiñ ALADAĞ, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Erman ERDOĞAN, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Erol ORAL, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Esra GÖV, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji University  
Doç. Dr. Faruk ORAL, Bitlis Eren University  
Doç. Dr. Faruk ÜNKER, Gümüşhane University  
Doç. Dr. Fatma EKMEKYAPAR TORUN, Atatürk University  
Doç. Dr. Fevzi TOPAL, Gümüşhane University  
Doç. Dr. Funda AYDIN, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Gökhan ÖZTÜRK, Atatürk University  
Doç. Dr. Gözde AYDOĞDU TIĞ, Ankara University  
Doç. Dr. Gülşah ÇALIŞKAN KOÇ, Uşak University  
Doç. Dr. Gültekin IŞIK, Iğdır University  
Doç. Dr. Habib DOĞAN, Mehmet Akif Ersoy University  
Doç. Dr. Hadi GENCELİ, Yıldız Technical University  
Doç. Dr. Hakan AKSU, Samsun University  
Doç. Dr. Hale GONCE KÖÇKEN, Yıldız Technical University  
Doç. Dr. Halil İbrahim ÖZTÜRK, Erzincan Binali Yıldırım University  
Doç. Dr. Halil ZORER, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Haluk KULAZ, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Hamid CEYLAN, Atatürk University  
Doç. Dr. Harun GÜNEY, Atatürk University  
Doç. Dr. Haydar KARAKAYA, Ondokuz Mayıs University  
Doç. Dr. Hüseyin ARSLAN, Siirt University  
Doç. Dr. Hüseyin DAL, Sakarya University  
Doç. Dr. İbrahim Halil GEÇİBESLER, Bingöl University  
Doç. Dr. İkrım ORAK, Bingöl University  
Doç. Dr. İlyas CAN, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Doç. Dr. Jülide ÖNER, Uşak University  
Doç. Dr. Levent GÖKREM, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Doç. Dr. Levent YAZICI, Yozgat Bozok Üniversitesi  
Doç. Dr. Mehmet Murat CEYLAN, Hatay Mustafa Kemal University  
Doç. Dr. Mehmet Niyazi ÇANKAYA, Uşak University  
Doç. Dr. Mehmet TEKİN, Akdeniz University  
Doç. Dr. Melahat Göktaş, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Melek ÖZPİÇAK, Ondokuz Mayıs University  
Doç. Dr. Meliha KOLDEMİR GÜNDÜZ, Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi  
Doç. Dr. Meltem SAPLIOĞLU, Süleyman Demirel University  
Doç. Dr. Muhammad AZHAR NADEEM, Sivas Bilim ve Teknoloji University  
Doç. Dr. Muharrem Alparslan KURUDİREK, Atatürk University  
Doç. Dr. Murat EYVAZ, Gebze Technical University  
Doç. Dr. Murat KALOĞLU, İnönü University  
Doç. Dr. Murat TAŞYÜREK, Kayseri University  
Doç. Dr. Mustafa KAN, Kırşehir Ahi Evran University  
Doç. Dr. Mustafa Tuğfan BİLKAN, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Doç. Dr. Mutlu İÇHEDEF, Ege University  
Doç. Dr. Necla KIRCALI GÜRİSOY, Ege University  
Doç. Dr. Nejdet DEĞERMENCİ, Kastamonu University  
Doç. Dr. Neşe Okut, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Nizamettin TURAN, Siirt University  
Doç. Dr. Nurcan Yavuz, Selçuk University  
Doç. Dr. Orhan KARAKAYA, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Doç. Dr. Ömer Cihan, Sakarya University  
Doç. Dr. Ömer Ekmekcioğlu, İstanbul Technical University  
Doç. Dr. Ömer Lütfü ÇORBACI, Recep Tayyip Erdoğan University  
Doç. Dr. Ömer SEVGİLİ, Kütahya Sağlık Bilimleri University  
Doç. Dr. Özer SEVİM, Kırıkkale University  
Doç. Dr. Özge SÜFER, Osmaniye Korkut Ata University  
Doç. Dr. Özgür KAMER AKSOY, Aydın Adnan Menderes University  
Doç. Dr. Özlem ÇAKIR, Bayburt University  
Doç. Dr. Pınar GÜLLER, Atatürk University  
Doç. Dr. Pınar Obakan, İstanbul Medeniyet University  
Doç. Dr. Rafiğ Gurbanov, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Ramazan GÜRBÜZ, Iğdır University  
Doç. Dr. Ramazan KALIN, Erzurum Technical University  
Doç. Dr. Resul SEVİNÇEK, Dokuz Eylül University  
Doç. Dr. Sabahattin CÖMERTPAY, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Sabire Yerlikaya, Karamanoğlu Mehmet Bey University  
Doç. Dr. Sefa YILDIRIM, Alanya Alaaddin Keykubat University  
Doç. Dr. Selahattin KOŞUNALP, Bandırma Onyeddi Eylül University  
Doç. Dr. Selçuk DEMİREZEN, Amasya University  
Doç. Dr. Serdar GENÇ, Kırşehir Ahi Evran University  
Doç. Dr. Serdar KOÇKANAT, Sivas Cumhuriyet University  
Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK, Erciyes University  
Doç. Dr. Sertaç GÖKTAŞ, Mersin University  
Doç. Dr. Seval ARAS, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University

- Doç. Dr. Seyit Ali GÜNGÖR, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Sinan BAYINDIR, Bingöl University  
Doç. Dr. Sinan KUL, Bayburt University  
Doç. Dr. Sinan TEMEL, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Şaban KESKİN, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Şeyma DUMAN, Bursa Teknik University  
Doç. Dr. Talha Arslan, Van Yüzüncü Yıl University  
Doç. Dr. Uğur ŞİMŞEK, Iğdır University  
Doç. Dr. Üsâme DEMİR, Bilecik Şeyh Edebali University  
Doç. Dr. Vedat BEYYAVAŞ, Harran University  
Doç. Dr. Veysel ALKAN, Pamukkale University  
Doç. Dr. Yakup YÜREKTÜRK, Bursa Teknik University  
Doç. Dr. Yasin KANBUR, Karabük University  
Doç. Dr. Yeşim AKBULUT, Atatürk University  
Doç. Dr. Yusuf URAS, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Doç. Dr. Zeynep YAMAN, Sakarya University  
Doç. Dr. Zübeyde Filiz ARSLAN, Düzce University  
Doç. Dr. Züleyha REÇBER, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir ÖZDEN, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir ERİŞEK, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah Ammar KARCIOĞLU, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Abdullah Gül, Yozgat Bozok University  
Dr. Öğr. Üyesi Abdussamat GÜZEL, İnönü University  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BATTAL, Muş Alpaslan University  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇAT, Siirt University  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Haşim Yurttakal, Afyon Kocatepe University  
Dr. Öğr. Üyesi Ali Osman Er, Kırıkkale University  
Dr. Öğr. Üyesi Altuğ KARAMAN, Munzur University  
Dr. Öğr. Üyesi ARİF DOLMA, Kocaeli University  
Dr. Öğr. Üyesi Bakiye ÇAKIR, Artvin Çoruh University  
Dr. Öğr. Üyesi Barış Eren, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Başak BAYKARA, Hakkari University  
Dr. Öğr. Üyesi Bayram YURT, Bingöl University  
Dr. Öğr. Üyesi Bengi HAKGÜDER, Uşak University  
Dr. Öğr. Üyesi Burcu Emine TEFON ÖZTÜRK, Akdeniz University  
Dr. Öğr. Üyesi Celal TİLTAY, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Cihan Paloluoğlu, Bayburt University  
Dr. Öğr. Üyesi Deniz Yıldırım, İstanbul Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Derya BETÜL ÜNSAL ÇELİMLİ, Sivas Cumhuriyet University  
Dr. Öğr. Üyesi Didem OVALI DÖNDAŞ, Osmaniye Korkut Ata University  
Dr. Öğr. Üyesi Durmuş Özkan Şahin, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Öğr. Üyesi Ece AVULOĞLU YILMAZ, Amasya University  
Dr. Öğr. Üyesi Egemen FOTO, Necmettin Erbakan University  
Dr. Öğr. Üyesi Elif Baykal KABLAN, Karadeniz Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Elif Duygu KAYA, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Elif Feyza TOPDAS, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Elif Sibel ASLAN, Biruni University  
Dr. Öğr. Üyesi Emre Deniz, Hitit University  
Dr. Öğr. Üyesi Emre KUŞKAPAN, Erzurum Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Enes KAVRUT, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Ensar Arif Sağbaşı, Muğla Sıtkı Koçman University  
Dr. Öğr. Üyesi Erdinç Aladağ, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Erdoğan GÜNER, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Erkan Güler, Giresun University  
Dr. Öğr. Üyesi Erkan KARAKOYUN, Muş Alparslan University  
Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul GÜL, Kayseri University  
Dr. Öğr. Üyesi Eyüp GEDİKLİ, Karadeniz Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatih DEMİREL, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Fatma Merve NACAĞCI, Isparta Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Fevzi ALTUNER, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Fundagül Erem, Zonguldak Bülent Ecevit University  
Dr. Öğr. Üyesi Furkan ÖZEN, Akdeniz University  
Dr. Öğr. Üyesi Gökçen Akgün, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Hacer TÜFEKÇİ, Yozgat Bozok University  
Dr. Öğr. Üyesi Haluk Görkem ALCAN, Kafkas University  
Dr. Öğr. Üyesi Hasan Burak AĞIR, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice KAVUNCUOĞLU, Düzce University  
Dr. Öğr. Üyesi Hatice SEVİM NALKIRAN, Recep Tayyip Erdoğan University  
Dr. Öğr. Üyesi Hilal CAN, Pamukkale University  
Dr. Öğr. Üyesi Hilal TOZLU ÇELİK, Ordu University  
Dr. Öğr. Üyesi Hilmi Saygın SUCUOĞLU, Aydın Adnan Menderes University  
Dr. Öğr. Üyesi İdris SANCAKTAR, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Öğr. Üyesi İlkey YELMEN, İstanbul Atlas University  
Dr. Öğr. Üyesi İlyas YILDIZ, Tokat Gaziosmanpaşa University  
Dr. Öğr. Üyesi İsa BAŞKÖŞE, Ankara University  
Dr. Öğr. Üyesi Kadir AKGÖL, Giresun University  
Dr. Öğr. Üyesi Lütfi NOHUTÇU, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÇINAR, Bitlis Eren University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Ersin AYTEKİN, Tarsus University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Zahid Malaslı, Necmettin Erbakan University  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Zeki KOÇAK, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Melek ZOR, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Dr. Öğr. Üyesi Mert ELVERİCİ, Erzincan Binali Yıldırım University  
Dr. Öğr. Üyesi Merve BALLI YÜKSEL, İstanbul Topkapı University



- Dr. Öğr. Üyesi Mesude Figen DÖNMEZ, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mine Gül Şeker, Gebze Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Ali Çolak, Erzincan University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Ömer Diş, Kahramanmaraş Sütçü İmam University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Said YOLCU, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Ali ÇOLAK, Erzincan Binali Yıldırım University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Anıl Kaya, Giresun University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Hanifi SELVİ, Necmettin Erbakan University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Raci AYDIN, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet Talha Kakız, Osmaniye Korkut Ata University  
Dr. Öğr. Üyesi Murat BALCI, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Murat CAMUZCUOĞLU, Bayburt University  
Dr. Öğr. Üyesi Murat FIÇICI, Ardahan University  
Dr. Öğr. Üyesi Murat Karakılıç, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇAVUŞ, Kayseri University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRKA, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Hamamcı, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Mutlu CANPOLAT, Batman University  
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan Balcı, Gümüşhane University  
Dr. Öğr. Üyesi Okan Mert Katipoğlu, Erzincan Binali Yıldırım University  
Dr. Öğr. Üyesi Olcay BOZDOĞAN, Malatya Turgut Özal University  
Dr. Öğr. Üyesi Omar DAKKAK, Karabük University  
Dr. Öğr. Üyesi Orhan DALKILIÇ, Mersin University  
Dr. Öğr. Üyesi Orhan ERMETİN, Yozgat Bozok University  
Dr. Öğr. Üyesi Osman Doğan BULUT, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Osman Gökalg, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü  
Dr. Öğr. Üyesi Özge ÖZŞEN BATUR, Eskişehir Osmangazi University  
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ÖZDEMİR TOZLU, Erzurum Teknik University  
Dr. Öğr. Üyesi Rabia KÜÇÜK, Malatya Turgut Özal University  
Dr. Öğr. Üyesi Raziye KUL, Atatürk University  
Dr. Öğr. Üyesi Rüya SAĞLAMTAŞ, Ağrı İbrahim Çeçen University  
Dr. Öğr. Üyesi Samet ÇELEBİ, Sakarya Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Samet MERT, Dumlupınar University  
Dr. Öğr. Üyesi Seda TÖZÜM AKGÜL, Isparta Uygulamalı Bilimler University  
Dr. Öğr. Üyesi Serap ÖZEN, İzmir Tınaztepe University  
Dr. Öğr. Üyesi Servet AŞKIN, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Sümeyra Tuna Yıldırım, Erzincan Binali Yıldırım University  
Dr. Öğr. Üyesi Şevki ÖZTÜRK, Çankaya University  
Dr. Öğr. Üyesi Tülay GÜRSOY, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Öğr. Üyesi Utku ZEYBEKOĞLU, Sinop University  
Dr. Öğr. Üyesi Yasin YAKAR, Harran University  
Dr. Öğr. Üyesi Yıldırım ÖZÜPAK, Dicle University  
Dr. Öğr. Üyesi Yunus Onur Yıldız, Sinop University  
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Girgin ERSOY, Bursa Uludağ University  
Dr. Öğr. Üyesi Ziya Çakıcı, İzmir Demokrasi University  
Dr. Öğr. Üyesi, Emre ALARSLAN, Bandırma Onyediy Eylül University  
Dr. Öğr. Üyesi, Hilal TOZLU ÇELİK, Ordu University  
Dr. Öğr. Üyesi, Mehmet DUMAN, Düzce University  
Dr. Abdullah Kürşat AKTAR, Muğla Sıtkı Koçman University  
Dr. Ali Osman TURGUT, Siirt University  
Dr. Anshu KUMAR, Sharda University  
Dr. Barış BAYRAK, Atatürk University  
Dr. Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ, Kocaeli University  
Dr. Bora DÖKEN, İstanbul Teknik University  
Dr. Cem KORKMAZ, Çukurova University  
Dr. Elnaz LATİFİAN, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Emrah MELETLİOĞLU, Atatürk University  
Dr. Gamze YILDIRIM, bir kuruma bağlı değildir  
Dr. Hasan Hataş, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Hayrettin AYAR, Sabancı University  
Dr. Hilmi TORUN, Tarım ve Orman Bakanlığı  
Dr. İshak BARAN, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Kemalettin AĞIZAN, Aydın Adnan Menderes University  
Dr. Kenan GÜRÇAM, Iğdır University  
Dr. Mehmet Emin VURAL, GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü  
Dr. Mustafa ERÇELİK, Sheffield University  
Dr. Onur SİLAHTAR, Van Yüzüncü Yıl University  
Dr. Ruçhan Çömlek, Ondokuz Mayıs University  
Dr. Süheyla AĞIZAN, Selçuk University  
Dr. Taha Tuna GÖKSU, Adıyaman University  
Dr. Tunahan ENGİN, Iğdır University  
Dr. Yasemin TABAK, TÜBİTAK MRC  
Dr. Youssouf DRIOUCHE, Environmental Research Center  
Dr. Zinnur GÖZÜBÜYÜK, Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü  
Dr. Öğr. Gör. Barış Kartal, Adıyaman University  
Dr. Öğr. Gör. Kenan Gürçam, Iğdır University  
Dr. Öğr. Üyesi Uğur BAŞER, Ondokuz Mayıs University  
Öğr. Gör. Betül TAN, Iğdır University

Öğr. Gör. Demet ÇANGA BOĞA, Osmaniye Korkut Ata University	Arş. Gör. Adem KOÇ, Mersin University
Öğr. Gör. Emrah Şimşek, Erzurum Teknik University	Arş. Gör. Yasemin ERŞEPÇİLER CAMBAZ, Erciyes University
Öğr. Gör. Ezelhan ŞELEM, Van Yüzüncü Yıl University	Arş. Gör. Harun Alp, Ege University
Öğr. Gör. Feyyaz ALPSALAZ, Yozgat Bozok University	Arş. Gör. Ercüment Öztürk, Artvin Çoruh University
Öğr. Gör. Mehmet Burukanlı, Bitlis Eren University	Arş. Gör. Fatma DEMİR, Iğdır University
Öğr. Gör. Ramazan ÇINAR, Bilecik Şeyh Edebali University	Arş. Gör. Helin ATAN ÇIRPICI, Ege University
Öğr. Gör. Samiye ADAL, Afyon Kocatepe University	Arş. Gör. Ramazan ACAR, Munzur University
Öğr. Gör. Şuheda KAYA, Ardahan University	Arş. Gör. Şehriban OĞUZ, Van Yüzüncü Yıl University
Öğr. Gör. Veysel Ağan, Harran University	Hatice Bilge İŞGEN, Kocaeli University
	Kadriye ERYILMAZ, Atatürk University

### Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED) YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabılır ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları Bahçe bitkileri, Bilgisayar mühendisliği, Bitki koruma, Biyoloji, Biosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, Technical not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, Technical not ve derleme (toplam yayınların %20) yayınlamaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr) adresine başvurun.

### Journal of the Institute of Science and Technology (JIST) PUBLISHING POLICIES

1. JIST is International Peer Reviewed Journal and published four times a year. Our journal does not charge any fees. All of the articles are accessible by open access and can be downloaded in full text.
2. The articles that can be sent to the journal are Horticulture, Computer engineering, Plant protection, Biology, Biosystem engineering, Environment engineering, Electrical-electronic engineering, Industrial engineering, Physics, Food engineering, Civil engineering, Chemistry, Mechanical engineering, Mathematics, Molecular biology and genetic, Forestry engineering, Landscape architecture, Fisheries, Agricultural economy, Field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
4. JIST intends to publish original research papers, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages.
5. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
6. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copyright for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
7. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
8. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
9. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
10. Please contact for any question to [fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

The Impact of Adversarial Attacks on Deep Learning-based Face Anti-Spoofing Systems  
Çekişmeli Saldırıların Derin Öğrenme Tabanlı Yüz Sahteciliği Önleme Sistemlerine Etkisi  
Ersin KILIÇ, Ömür ŞAHİN, Ahmet Nusret TOPRAK

1397

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Synthetic Data Generation with Modified Artificial Bee Colony Optimization Algorithm and Statistical Modeling  
Değiştirilmiş Yapay Arı Kolonisi Optimizasyon Algoritması ve İstatistiksel Modelleme ile Sentetik Veri Üretimi  
Fatma AKALIN

1408

### Biyoloji / Biology

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Antimicrobial Effect of Drinkable Lugol Solution  
Aysel KARACALI TUNÇ, Büşra Merve SARTIŞ, Mahdi MARZİ, Feray DURSUN, Şevin KAYA

1432

#### Derleme / Review Article

Biochemical Effects of Polyphenols Associated with Macro Components  
Makro Bileşenlerle İlişkili Polifenollerin Biyokimyasal Etkileri  
Aysel GÜVEN

1438

### Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Advanced Predictive Analytics in Agriculture: Case Study on Wheat Kernel Weight  
Alperay ALTIKAT, Mehmet Hakkı ALMA

1448

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Developing a Mass Transfer-Based Reference Evapotranspiration Estimation Model Using Nonlinear Regression Method  
Doğrusal Olmayan Regresyon Yöntemi Kullanılarak Kütle Transferine Dayalı bir Referans Evapotranspirasyon Tahmin Modeli  
Geliştirilmesi  
Selçuk USTA

1461

### Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Ports in Terms of Greenhouse Gas Emissions and Energy: A Case Study  
Eda Nur KAYA, Bilge AYDIN ER, Yüksel ARDALI

1474

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Trend Analysis of Precipitation and Temperature Variables of Siirt  
Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend analizi  
Kübra KAYA, Safa ALKANJO, Veysi KARTAL, Veysel Süleyman YAVUZ, Sema ARİMAN

1489

### Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Institutional Structure, Reforms, and Renewable Energy in the Electricity Market: Analysis and Future  
Elektrik Piyasasında Kurumsal Yapı, Reformlar ve Yenilenebilir Enerji: Analiz ve Gelecek Perspektifleri  
İbrahim Halil DEMİREL, Şahnaz TİĞREK

1512

### Fizik / Physics

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Effect Annealing Temperature on Structural, Morphological and Luminescence Properties of ZnO Thin Films  
ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi  
Osman Salih GÜNDOĞDU, Elif GÜNGÖR

1529

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Investigation of Interface States, Series Resistance and Barrier Height Variation with Frequency in Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitors

Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Kapasitörlerde Arayüzey Durumları, Seri Direnç ve Bariyer Yüksekliğinin Frekansla Değişiminin İncelenmesi

Ramazan LÖK

1538

**Gıda Mühendisliği / Food Engineering**

**Derleme Makalesi / Review Article**

Encapsulation Applications and Current Studies in Food Technology

Gıda Teknolojisinde Enkapsülasyon Uygulamaları ve Güncel Çalışmalar

Kübra KORKMAZ, Yusuf TUNÇTÜRK

1550

**Derleme Makalesi / Review Article**

Use of Postbiotics Produced by *Lactobacillus* spp. as Biopreservatives in Foods: from Probiotics to Postbiotics

*Lactobacillus* spp. Tarafından Üretilen Postbiyotiklerin Gıdalarda Biyokoruyucu Olarak Kullanımı: Probiyotiklerden

Yasemin KAYA, Mustafa ŞENGÜL, Enes DERTLİ

1562

**İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Sustainable Micro-Mobility in Urban Transportation: An Analysis Based on Customer Preferences

Şehir İçi Ulaşımında Sürdürülebilir Mikromobilité: Müşteri Tercihlerine Dayalı Bir İnceleme

Ömer KAYA

1576

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Comparative Study of Progressive Collapse Behavior of Auxetic Concrete Cellular Structures Under Low-Velocity Impact Loading

Kemal SOLAK, Süleyman Nazif ORHAN

1590

**Kimya / Chemistry**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Phytochemical Properties of Safflower Seed (*Carthamus Tinctorius* L.) and Black Cumin Seed (*Nigella Sativa* L.) Cold Pressed Oils

Aspir Tohumu (*Carthamus Tinctorius* L.) ve Çörek Otu Tohumu (*Nigella Sativa* L.) Soğuk Sıkım Yağlarının Fitokimyasal Özellikleri

Muhammed GÜNGÖREN, Mustafa Yunus EMRE

1602

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Development and Validation of a New High Performance Liquid Chromatography Method for the Determination of Sulfonamides in Milk

Sütteki Sülfonamidlerin Tayini için Yeni bir Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Geliştirilmesi ve Valide Edilmesi

Tülay OYMAK

1615

**Araştırma Makalesi / Research Article**

How Does Lavender Affect Lactic Acid Levels Increased With Exercise?

Hülya NALDAN, Muhammet Emin NALDAN, Nurmhammet TAŞ, Ömer AKBULUT

1626

**Araştırma Makalesi / Research Article**

A Novel Approach for the Evaluation of Bio-Oils Obtained from Chestnut Shells by Different Processes

Yunus BAŞAR, Mehmet Salih NAS, Mehmet Hakkı ALMA, İbrahim DEMİRTAŞ

1636

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Development of Polyurethane Elastomer-Based Bio-Composites Reinforced with Basaltic Pumice

Bazaltik Ponza ile Güçlendirilmiş Poliüretan Elastomer Bazlı Biyo-kompozitlerin Geliştirilmesi

Mehmet YURDERİ, Ümit TAYFUN, Ahmet BULUT

1645

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Green Synthesis of Smart Hydrogels via Radiation Crosslinking of Sodium Alginate and Citric Acid for

S. Duygu SÜTEKİN

1655

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Development Of Non-Enzymatic Electrochemical P-Nitrophenol Sensor Based On Carboxylated Graphene Oxide

Zhivan Tayeb Ali HUSSEIN, Muhammet GÜLER

1672

**Derleme Makalesi / Review Article**

Heavy Metal Removal from Wastewater  
Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi  
Nurhayat ATASOY

1684

**Matematik / Mathematics**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Global Existence in a Predator-Prey Model with Nonlinear Indirect Chemotaxis Mechanism  
Ebubekir AKKOYUNLU

1705

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Numerical Solutions of Time fractional Klein Gordon Equation using Crank-Nicolson Finite Difference Method  
Zaman Kesirli Klein Gordon Denkleminin Crank-Nicolson Sonlu Farklar Yöntemi ile Sayısal Çözümleri  
Muhammed GÜNGÖREN, Mustafa Yunus EMRE

1717

**Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Molecular Characterisation of Some Corn (*Zea mays* L.) Genotypes Growing in İğdır Province  
İğdır İlinde Yetiştiriciliği Yapılan Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Genotiplerinin Moleküler Karakterizasyonu  
Gizem CEVİK, Barış EREN

1731

**Orman Mühendisliği / Forestry Engineering**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Relationships among Tree Mixture, Management Type, Stand Density and Diameter Increment in Kazdağı Fir (*Abies nordmanniana subsp. equi-trojani* [Asch. & Sint. ex Boiss] Coode & Cullen) Forests  
Gökhan ÖZÇELİK, Ferhat KARA

1742

**Tarım Ekonomisi / Agricultural Economy**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

The Impact of Agricultural Support on the Cost of Certain Forage Crops in Erzurum Province  
Erzurum İlinde Tarımsal Desteklerin Bazı Yem Bitkilerinin Maliyeti Üzerindeki Etkisi  
Tuba KARABACAK, Murat KÜLEKÇİ, Melih OKCU

1752

**Tarımsal Yapılar ve Sulama / Agricultural Structures and Irrigation**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Allelopathic Effect of Forage Turnip on Germination and Seedling Development of Grass Pea Seeds  
Yem Şalgamının Mürdümük Tohumlarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerinde Allelopatik Etkisi  
Osman Salih GÜNDOĞDU, Elif GÜNGÖR

1761

**Tarla Bitkileri / Field Crops**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Determination of Biochemical and Nutrient Element Contents of Allium Species Grown in Van Ecological Conditions  
Van Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Allium Türlerinin Besin Element İçeriği ile Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi  
Lütfi NOHUTÇU, Rüveyde TUNÇTÜRK, Murat TUNÇTÜRK, Ezelhan ŞELEM

1768

**Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition**

**Araştırma Makalesi / Research Article**

Comparison of Mineralogical Characteristics of Soils on Periglacial Landforms (Non-sorted steps) Developed in Mountainous Masses (Mount Akbaba and Ilgaz Mountains) of Two Different Geographical Regions  
İki Farklı Coğrafi Bölgedeki Dağlık Kütlelerde (Akbaba Dağı ve Ilgaz Dağları) Gelişen Periglasyal Yerçekillerindeki (Girlandlar) Toprakların Mineralojik Özelliklerinin Karşılaştırılması  
Volkan DEDE, Orhan DENGİZ, Hüseyin ŞENOL, İnci DEMİRDAĞ TURAN

1776

**Atıf İçin:** Kılıç, E., Şahin, Ö. ve Toprak, A. N., (2024). Çekişmeli Saldırıların Derin Öğrenme Tabanlı Yüz Sahteciliği Önleme Sistemlerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1397-1407.

**To Cite:** Kılıç, E., Şahin, Ö. & Toprak, A. N., (2024). The Impact of Adversarial Attacks on Deep Learning-based Face Anti-Spoofing Systems. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1397-1407.

## Çekişmeli Saldırıların Derin Öğrenme Tabanlı Yüz Sahteciliği Önleme Sistemlerine Etkisi

Ersin KILIÇ<sup>1,2\*</sup>, Ömür ŞAHİN<sup>2</sup>, Ahmet Nusret TOPRAK<sup>2</sup>.

### Öne Çıkanlar:

- Yüz sahteciliği önleme sistemleri
- Çekişmeli saldırı üretimi

### Anahtar Kelimeler:

- Yüz sahteciliği önleme
- Çekişmeli saldırı
- Derin öğrenme

### ÖZET:

Günümüzde yüz tanıma ve doğrulama sistemleri akıllı telefonlardan güvenlik sistemlerine, ödeme uygulamalarından uzaktan sağlık uygulamalarına kadar birçok alanda yüksek doğrulukla kullanılmaktadır. Yüz tanıma sistemlerini yanıltmanın en yaygın yolu kişinin sisteme kendi yüzü yerine maske, yazıcı çıktısı ya da monitör gibi araçlarla başka birinin yüzünü sunmasıdır. Son yıllarda birçok bilgisayarla görme uygulamasında olduğu gibi yüz tanıma sistemlerinde görüntü sahteciliğini önleme amacıyla da oldukça başarılı derin sinir ağı modelleri geliştirilmiştir. Bu modellerin farklı sahtecilik yöntemlerini hassas bir şekilde tespit edebilmesi ve girdi görüntülere uygulanacak saldırılara karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Bu çalışmada güncel ve başarılı bir görüntü sahteciliği tespit modeli olan DGUA-FAS'ın çekişmeli saldırılara karşı dayanıklılığı araştırılmaktadır. Bu amaçla MIO algoritmasına dayalı kara kutu çekişmeli saldırı üretme yöntemi ile DGUA-FAS modelini yanıltmak amacıyla çekişmeli örnek görüntüler üretilmektedir. Deneysel çalışmalar, DGUA-FAS modelinin saldırı uygulanan tüm görüntüleri hatalı şekilde sınıflandırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, yüz sahteciliği tespit modellerinin çekişmeli saldırılara karşı daha dayanıklı hale gelmesi gerektiğini göstermektedir.

## The Impact of Adversarial Attacks on Deep Learning-based Face Anti-Spoofing Systems

### Highlights:

- Face anti-spoofing system
- Adversarial attack generation

### Keywords:

- Face anti-spoofing
- Adversarial attack
- Deep learning

### ABSTRACT:

Face recognition and verification systems are widely employed in various applications, from smartphones and security systems to payment and remote healthcare services, demonstrating high accuracy. However, a common method to spoof these systems involves presenting a different person's face using tools such as masks, printouts, or monitors instead of the actual user's face. In recent years, similar to advancements in other computer vision tasks, deep neural networks have been developed to effectively combat image forgery in face recognition systems. These models are expected to accurately detect diverse forgery techniques and be resilient to adversarial attacks on input images. This study investigates the robustness of DGUA-FAS, a state-of-the-art image forgery detection model, against adversarial attacks. Adversarial examples are generated using a black-box adversarial attack generation method based on MIO algorithm, to mislead the DGUA-FAS model. Experimental results demonstrate that the DGUA-FAS model misclassifies all attacked images. The findings highlight the necessity for developing face forgery detection models that are more resilient to adversarial attacks.

<sup>1</sup> Ersin KILIÇ ([Orcid ID: 0000-0002-0924-9246](https://orcid.org/0000-0002-0924-9246)), ArkSigner Yazılım ve Donanım San. A.Ş., Bilkent Cyberpark, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup> Ömür ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0003-1213-7445](https://orcid.org/0000-0003-1213-7445)), Ahmet Nusret TOPRAK ([Orcid ID: 0000-0003-4841-9508](https://orcid.org/0000-0003-4841-9508)), Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ersin KILIÇ, e-mail: ersinkilic@erciyes.edu.tr

## GİRİŞ

Yapay zekâ ve biyometri teknolojilerindeki hızlı gelişmeler, yüz tanıma sistemlerinin her alanda daha yaygın olarak kullanılmasına yol açmaktadır. Akıllı telefonlardan güvenlik sistemlerine, ödeme uygulamalarından uzaktan sağlık uygulamalarına kadar yüz tanıma, kimlik doğrulama için tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir. Ancak, bu teknolojinin yaygınlaşmasıyla birlikte, güvenlik açıkları ve potansiyel tehditler de ortaya çıkmaktadır. Bu tehditlerden en önemlilerinden biri, yüz tanıma sistemini kullanan kişinin kendine ait olmayan bir yüzle sistemi kandırmasıdır. Bu amaçla en yaygın kullanılan sahtecilik yöntemleri arasında iki boyutlu ve üç boyutlu maskeler, başkasına ait yüze ait yazıcı çıktısı ya da ekran görüntüsü sayılabilir.

Yüz sahteciliği önleme (Face Anti-Spoofing) yöntemleri, yüz doğrulama sistemlerinde, sistemle etkileşime geçen kişinin gerçek ve canlı olduğundan emin olmak amacıyla kullanılan bir güvenlik mekanizmasıdır (Yu ve ark., 2022). Bu yöntemler, özellikle güvenliğin kritik olduğu ve kimlik doğrulamanın kesinlik gerektirdiği finansal işlemler, güvenlik sistemleri sağlık sektörü gibi alanlarda büyük önem taşımaktadır. Günümüzde birçok alanda olduğu gibi canlılık kontrolü için de derin sinir ağları oldukça başarılı sonuçlar üretmektedir (Yu ve ark., 2022).

Derin öğrenme tekniklerinin bilgisayarla görme sahasındaki başarısı ile yüz sahteciliği tespiti amacıyla da birçok derin sinir ağı modeli önerilmiştir. Yang ve arkadaşları, özellik gösterimi için 8 katmanlı sığ CNN kullanan ilk uçtan uca derin yüz sahteciliği tespiti yöntemini önermiştir. Ancak, verisetlerinin sınırlı sayıda ve çeşitlilikte görüntüler içermesi sebebiyle, yüz sahteciliği tespiti amacıyla geliştirilen CNN tabanlı modeller aşırı uyumlanma (overfitting) problemi yaşayabilmektedir (Yang ve ark., 2014). Literatürdeki bazı çalışmalar yüz sahteciliği tespiti amacıyla girdi görüntüden ürettikleri yapay derinlik haritalarını kullanmaktadır. Böyle bir çalışmada Atoum ve arkadaşları geliştirdikleri evrişimli sinir ağı modelini (DepthNet) ürettikleri yapay derinlik haritaları ile eğitmiştir (Atoum ve ark., 2017). Yu ve arkadaşları DepthNet modelindeki evrişim katmanını merkezi fark evrişim katmanı ile değiştirerek Merkezi Fark Evrişim Ağı (Central Difference Convolution Network, CDCN) mimarisini oluşturmuşlardır (Yu ve ark., 2020). Derinlik tahminine dayanan bir diğer model olan Mekansal Gradyan ve Zamansal Derinlik (Spatial Gradient and Temporal Depth, FAS-SGTD) modeli ise daha ayırt edici ayrıntıları tespit etmeye ve uzaysal-zamansal bilgileri kullanmaya odaklanmaktadır (Wang ve ark., 2020). Jourabloo ve arkadaşları yüz sahteciliği tespitini sahte gürültü modelleme problemi olarak yeniden tanımlayarak, girdi görüntüden sahteciliği ele veren örüntüleri çıkartacak için bir kodlayıcı-kod çözücü mimarisi önermiştir (Jourabloo ve ark., 2018). Son zamanlarda yapılan bir çalışmada ise Hong ve arkadaşları alan genelleştirilmiş saldırıları tespit etmek için bir Transformatör tabanlı özellik çıkarıcı ve Sentetik Bilinmeyen Saldırı Örnek Üretici (synthetic unknown attack sample generator, SUASG) oluşan yeni bir yöntem olan DGUA-FAS'ı önermişlerdir (Hong ve ark., 2023). Bu çalışmada kullanılan SUASG ağları, özellik çıkarıcının eğitimine yardımcı olmak için bilinmeyen saldırı örneklerini simüle etmektedir.

Derin sinir ağlarının ürettiği bu başarılı sonuçlara rağmen Szegedy ve ark. belirli küçük bozulmaların kasıtlı olarak girdi görüntülere eklenmesiyle derin sinir ağlarının yanıltılabileceğini ve görüntülerin hatalı şekilde sınıflandırılmasına neden olunabileceğini göstermiştir (Szegedy ve ark. 2013). Çekişmeli saldırı (adversarial attack) olarak adlandırılan bu yöntem, bir yapay zekâ modelini yanıltmak amacıyla tasarlanan, genellikle insan gözünün fark edemeyeceği kadar küçük değişikliklerin uygulandığı saldırılar olarak tanımlanır (Taşyürek ve Gül, 2023). Literatürde bu saldırıların, özellikle görüntü tanıma, doğal dil işleme ve ses tanıma gibi alanlarda kullanılan yapay zekâ modellerine karşı gerçekleştirildiği çalışmalar bulunmaktadır (Akhtar ve ark, 2021).

Çekişmeli saldırı üretme yöntemleri arasından en bilinenlerinden olan hızlı gradyan işaret yöntemi (Fast Gradient Sign Method, FGSM) kayıp fonksiyonunun gradyan değerini kullanarak giriş görüntüsünü modeli en çok yanıltan yönde değiştirmeyi amaçlar (Goodfellow ve ark, 2014). Kurakin ve arkadaşları ise FGSM'nin yinelemeli bir uygulaması olan Yinelemeli Hızlı Gradyan İşaret Yöntemi'ni (Iterative Fast Gradient Sign Method, I-FGSM) önermiştir (Kurakin ve ark, 2018). Dong ve arkadaşları I-FGSM'ye bir momentum mekanizması ekleyerek bu yöntemi genişletmiş ve Momentum Yinelemeli Hızlı Gradyan İşaret Yöntemi'ni (Momentum Iterative Fast Gradient Sign Method, MI-FGSM) önermişlerdir. Madry ve arkadaşları ise yine FGSM'ye dayalı bir çekişmeli saldırı üretme yöntemi olan Yansıtılmış Gradyan İnişi (Projected Gradient Descent, PGD) geliştirmiştir (Madry ve ark, 2017). Jacobian Tabanlı Belirginlik Haritası Saldırısı (Jacobian-based Saliency Map Attack, JSMA) görüntüye eklenen bozucu etkeni (perturbation) görüntünün daha küçük bölgeleriyle sınırlandırarak diğer yöntemlerden ayrılmaktadır (Papernot ve ark., 2016).

Bu çalışmada, Çoklu Bağımsız Hedef (Many Independent Objective, MIO) algoritmasına dayalı bir kara kutu çekişmeli saldırı üretme yöntemi (Sahin, 2024) yüz sahteciliği önleme sistemlerinin dayanıklılığını test etmek amacıyla uygulanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada son dönemde önerilmiş başarılı bir yüz sahteciliği tespiti ağı olan DGUA-FAS ağının (Hong ve ark., 2023) MIO tabanlı çekişmeli saldırı üretme yöntemine karşı dayanıklılığı araştırılmıştır. Bu amaçla iBeta canlılık tespiti veri setinden beş farklı sahtecilik yöntemi ile üretilmiş dörder görüntü rastgele seçilerek kullanılmıştır. Kullanılan çekişmeli saldırı üretme yönteminin tutarlılığını göstermek yöntem seçilen görüntüler üzerinde on kez birbirinden bağımsız olarak çalıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar önerilen yöntemin tüm denemelerde ağı yanıltarak sahte görüntüleri gerçek olarak sınıflandırmasını sağlandığını göstermektedir.

## MATERYAL VE METOT

Bu bölümde öncelikle çalışmanın temel aldığı problem tanımlanmakta, kullanılan yüz sahteciliği önleme modeli ve bu modeli yanıltmak için kullanılan örneklerin üretildiği çekişmeli saldırı üretme yöntemi tanıtılmaktadır.

### Problem Tanımı

Geleneksel çekişmeli saldırı üretimi yöntemleri genellikle modelin gradyan bilgisine dayalı saydam kutu olarak üretilir. Ancak bu metotlar modelin iç yapısına erişim gerektirdiği için gerçek dünya problemlerine uygun değildir. Bu durum kara kutu yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bartlett ve arkadaşları, arama algoritmaları kullanarak çekişmeli saldırı üretme yöntemi önermiştir. Bu çalışmada önerilen bu yöntem kullanılmıştır (Bartlett ve ark., 2023). Bu metoda göre bir görüntü sınıflandırıcı takip eden eşitlik ile sınıflandırılmaktadır:

$$f: I \rightarrow L \times \mathbb{R}^n \quad (1)$$

burada  $f$  fonksiyonu, girdi olarak,  $i \in I$  görüntüsünü alır ve  $l \in L$  etiketi ile güven vektörünü ( $conf \in \mathbb{R}^n$ ) çıktı olarak döndürür. Güven vektörü ( $conf \in \mathbb{R}^n$ ) her bir etiket değerinin olasılığını azalan sırada göstermektedir. En yüksek olasılıklı güven vektörü  $conf_1$  iken diğer etiketlerin güven değerleri  $conf_1$ ,  $conf_2$ , ...,  $conf_n$  olarak sıralanmaktadır. Bu çalışma için  $f$  fonksiyonu, girdi olarak verilen yüz görüntüsünü sahte ya da gerçek olarak sınıflandıran bir derin sinir ağı modelidir. Ayrıca  $m: I \rightarrow I$ , girdi olarak  $i \in I$  alan bir değişim fonksiyonudur. Buradaki temel amaç mutasyona uğramış ve  $f(m(i)) \neq f(i)$  olan mutasyona uğramış  $m(i)$  değerini bulmaktır. Bu noktada da hedefli ve hedefsiz olmak üzere iki farklı strateji uygulanmaktadır. Sonucu herhangi bir etikete çevirmenin yettiği durumlar hedefsiz,



spesifik olarak belirlenen bir etikete çevirmeye çalışılan yöntemler hedefli olarak adlandırılmaktadır. Burada ağın üretmiş olduğu güven değeri uygunluk değeri olarak kullanılmaktadır. Verilen sınıflandırma modeli  $f: I \rightarrow L \times \mathbb{R}$  fonksiyonuna verilen temel bir  $i$  görüntüsü ve bu görüntünün mutanti  $m(i)$  kullanılarak Eşitlik 2’de sunulan uygunluk fonksiyonu kullanılmıştır.

$$f = \begin{cases} f(m(i))_1^{conf} - f(m(i))_2^{conf} & \text{eğer } f(i)_1^l = f(m(i))_1^l \\ -f(m(i))_1^{conf} & \text{aksi takdirde} \end{cases} \quad (2)$$

Bu denklemdeki temel amaç en olası ikinci güven değerini artırırken en yüksek güven değerini de düşürmektir. Uygunluk değeri  $[-1, 1]$  aralığında tasarlanmıştır ve negatif değerler etiketin değiştirildiğini göstermektedir.

### Bilinmeyen Saldırıların ile Alan Genelleştirilmiş Yüz Sahteciliği Tespiti (DGUA-FAS) Modeli

DGUA-FAS modeli, bilinen ve bilinmeyen saldırıların üstesinden gelmek için bir transformatör ağı ve ek bir sentetik örnek üretici kullanarak etkili bir şekilde yüz sahteciliği tespiti yapmayı hedeflemektedir. Yöntem, farklı alanlardan (veri setlerinden) gelen aynı saldırı türü örneklerinin benzer, farklı türdeki örneklerin ise farklı olacak şekilde tespitini amaçlamaktadır. Sınıflandırma kaybı ( $L_{cls}$ ) ve ilişkilendirme kaybı ( $L_{assoc}$ ) olmak üzere iki temel kayıp fonksiyonuna dayanmaktadır.  $L_{cls}$ , çok sınıflı çapraz entropi kaybı fonksiyonudur. Gerçek yüz örneklerinin, farklı veri setlerinden gelse bile, benzer ve kompakt özellik vektörüne sahip olmasını sağlamak amacıyla,  $L_{assoc}$  kaybı, gerçek yüz örneklerinin özelliklerini orijine yaklaştırarak konsantre olmalarını sağlamaktadır. DGUA-FAS, bu kayıpların yanı sıra başka ek kayıp terimleriyle eğitilmektedir. Model, omurga ağı olarak bir transformatör ağı kullanılmaktadır.

Eğitim sırasında yalnızca bilinen saldırılarla ilgili verilere sahip olursa da modelin bilinmeyen saldırıları da tanıyabilmesi amaçlanmaktadır. Bunun için, eğitim sürecinde simüle edilmiş bilinmeyen saldırı örnekleri kullanılmaktadır. Bu simülasyonlar, ağın farklı katmanları kullanılarak çeşitli zorluk seviyelerinde üretilmekte ve hem eğitim veri dağılımının içinde hem de dışında yer alan örneklerden oluşmaktadır. Bu amaçla, "Sentetik Bilinmeyen Saldırı Örnek Üretici (SUASG)" adı verilen bir yapı tasarlanmıştır. SUASG, eğitimin ilk aşamasında sınıflandırma kaybı ve taklit kaybı (imitation loss,  $L_{imi}$ ) kullanılarak eğitilmektedir. İkinci aşamada ise, SUASG sabitlenmekte ve Transformer tabanlı özellik çıkarıcı, simüle edilmiş bilinmeyen saldırı örnekleriyle eğitilmektedir. Eğitimin sonunda, sadece Transformer tabanlı özellik çıkarıcı ve son sınıflandırma katmanı test aşamasında kullanılmaktadır.

$$L_{assoc} = \frac{1}{|F_{real}|} \sum_{f \in F_{real}} \|f\|_1, \forall f \in F_{real} \quad (3)$$

$$L_{imi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{g=1}^2 \|f_{SUASG}^{g,i} - f_{extract}^{g,i}\|_1 \quad (4)$$

### Çoklu Bağımsız Hedef Algoritması

Çoklu bağımsız hedef algoritması (Many Independent Objective, MIO) ilk olarak Arcuri tarafından test senaryosu üretiminde kullanılmak üzere önerilmiştir (Arcuri, 2018). Daha sonra bu algoritma Sahin tarafından (Sahin, 2024) çekişmeli saldırı üretimi için uygun hale getirilmiştir. MIO algoritması, belirli piksel değerlerinin ağa daha fazla zarar verebileceğini varsayarak çekişmeli saldırı üretmektedir. Bu şekilde, derin ağın en az sayıda değişiklikle yanlış cevabı vermesi sağlanmaktadır. Önerilen algoritmanın ayrıntıları Algoritma 1’de verilmiştir.

**Algoritma 1** Çekişmeli saldırı üretiminde kullanılan MIO algoritmasının adımları

```

1: MFE ← Maksimum uygunluk fonksiyonu değerlendirme sayısı
2: M1 ← Bir mutasyonu oranı
3: M0 ← Sıfır mutasyonu oranı
4: apc ← AdaptifParametreKontrolu(apcstart, apcend, apctime, apcthreshold)
5: arşiv ← Arşiv
6: while !maksimumDeğerlendirme(MFE) ve !degisti do
7:   if arşiv boş ise then
8:     ornek ← çözüm_üret(apc)
9:   else
10:    ornek ← arşivden_örnekle(arşiv, apc)
11:   end if
12:   gerekli_ise_arşive_ekle(ornek, arşiv)
13: end while
14: arşivi_küçült(arşiv)

```

Algoritmanın MFE, M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub>, *apc<sub>start</sub>*, *apc<sub>end</sub>*, *apc<sub>time</sub>*, *apc<sub>threshold</sub>* olmak üzere yedi farklı kontrol parametresi bulunmaktadır ve ilk olarak kontrol parametreleri atamaları yapılmaktadır (satır 1-4). Yeni birey üretimi yalnızca mutasyon operatörü ile yapılmaktadır. Çalışmada üç farklı mutasyon operatörü kullanılmaktadır ve bu operatörler M<sub>0</sub> ve M<sub>1</sub> parametreleri ile kontrol edilmektedir. M<sub>0</sub> parametresi RGB değerlerinin 0 olarak atanma ihtimalini, M<sub>1</sub> parametresi ise 255 olarak atanma ihtimalini belirtmektedir. Üçüncü parametre ise bir Gaussian mutasyondur. Bu mutasyon ile 0-255 aralığında bir değer atanabilmektedir. Bu mutasyonun olasılığı ise  $1 - (M_0 + M_1)$  formülü ile hesaplanmaktadır. Bu değer hesaplanırken kullanılan standart sapma ( $\sigma$ ) değeri adaptif parametre kontrolü (*apc*) mekanizması ile belirlenmektedir. 0-255 aralığındaki yeni piksel değeri, mevcut piksel değeri ve standart sapma  $\sigma$  değeri kullanılarak rastgele normal dağılım ile hesaplanmaktadır. *apc* mekanizmasıyla birlikte gelen  $\sigma$  değerindeki adaptiflik sayesinde keşif/sömürü arasındaki denge sağlanılmaktadır. Bu değer Eşitlik 5'teki gibi hesaplanmaktadır:

$$\sigma = \begin{cases} \begin{matrix} apc_{start} & \text{eğer } budget_{used} < apc_{time} \\ apc_{end} & \text{eğer } budget_{used} > apc_{threshold} \end{matrix} \\ apc_{start} + (apc_{end} - apc_{start}) * \frac{budget_{used} - apc_{time}}{apc_{threshold} - apc_{time}} & \text{aksi takdirde} \end{cases} \quad (5)$$

Bu eşitlikte *apc<sub>start</sub>*, *apc<sub>end</sub>*, *apc<sub>time</sub>* ve *apc<sub>threshold</sub>* olmak üzere dört farklı parametre bulunmaktadır. İlk olarak algoritma kullanılan değerlendirme sayısı (*budget<sub>used</sub>* olarak gösterilmektedir) *apc<sub>time</sub>* olana kadar *apc<sub>start</sub>* değerini döndürmektedir. Bu süreçte algoritma daha büyük adımlar daha fazla atarak keşif sürecini gerçekleştirmektedir. *apc<sub>start</sub>* ve *apc<sub>end</sub>* değer aralığında ise ölçeklenmiştir bir değer döndürmektedir. Burada keşif yavaş yavaş azalmakta ve sömürü sürecini başlatmaktadır. Son olarak *budget<sub>used</sub>* değeri *apc<sub>threshold</sub>* değerini aştığı anda *apc<sub>end</sub>* değerini döndürmektedir.

Ayrıca algoritmada içerisinde bir veya birden fazla çözüm barındıran bir arşiv mekanizması bulunmaktadır. Güven değerini düşüren herhangi bir çözüm doğrudan arşive eklenmektedir (satır 12). Her bir çözüm satır, sütun, değişiklik yapılacak RGB değeri ve bir kalite göstergesi  $c_k$  sayaç değeri barındırmaktadır. Arşivde hiçbir çözüm bulunmaması durumunda algoritma rastgele bir çözüm ile başlar (satır 8). Bu çözüm güven değerini düşüren bir çözüm ise arşive eklenmektedir. Arşive ilk çözüm eklene kadar bu süreç devam eder. İlk çözüm eklendikten sonra ise arşivden örnekleyerek arama devam eder (satır 10). Arşivdeki her bir çözüme bir kalite göstergesi  $c_k$  değeri atanmaktadır. Atanan bu değer arşivden örnekleme yapıldıktan sonra üretilen çözümün kalitesine bağlı olarak değiştirilmektedir. Eğer bu üretilen çözüm güven değerini daha aşağı çekebilen bir çözüm ise  $c_k$  değeri 0 olarak atanır, değilse 1 artırılır. Arşivden örnekleme yaparken  $c_k$  değeri en düşük değer seçilir. Böylelikle arama sürecinde

sömürülebilir bir hedef piksel bulduysa bu pikselin komşularında aramaya devam etmektedir. Son olarak arama,  $budget_{used}$  değeri MFE değerine ulaştığı anda arama sonlandırılır ve arşiv küçültme işlemi başlar. Arşiv küçültme eyleminde arşivdeki her bir birey tek tek değerlendirilir ve çevrilen etiketin güven değeri 0.5 üstünde kalacak şekilde bir budama işlemi yapılır. Burada maksimum değerlendirme sayısının MFE'yi aşmaması için  $budget_{used}$  değeri Eşitlik 6'daki gibi hesaplanır:

$$budget_{used} = (eval_{current} + archive_{size})/MFE \quad (6)$$

burada  $eval_{current}$  mevcut değerlendirme sayısını verirken;  $archive_{size}$  arşivdeki birey sayısını vermektedir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle çalışma kapsamında yapılan deneylerde kullanılan veri seti tanıtılmakta, ardından deneysel kurulumla dair bilgiler verilmekte ve son olarak deneylerde elde edilen sayısal ve görsel sonuçlar sunulmaktadır.

### Veri Seti

Deneyler için kullanılan görüntüler iBeta canlılık tespiti veri setinden<sup>1</sup> seçilmiştir. Görüntüler, maske, 3B maske, fotoğraf, 3B fotoğraf ve monitör olmak üzere beş farklı saldırı tipinden seçilmiştir. Her bir saldırı tipinden dört adet olmak üzere toplam yirmi adet görüntü seçilmiştir.

### Deneysel Kurulum

Bu çalışmadaki deneyler Çekişmeli Örnek Üretici (Adversarial Example Generator) isimli araç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler Intel i9 işlemci ve 64 GB RAM içeren bir bilgisayar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney on kez bağımsız olarak tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kontrol parametre değerleri algoritmanın önerildiği çalışmada (Sahin, 2024) olduğu gibi seçilmiştir.  $M_0$  ve  $M_1$  değerleri sırasıyla 0.4 ve 0.3 iken;  $apc_{start}$ ,  $apc_{end}$ ,  $apc_{time}$ ,  $apc_{threshold}$  değerleri sırasıyla 40, 30, 0.4 ve 0.6 olarak alınmıştır. Son olarak MFE değeri 50000 seçilmiştir ancak algoritmanın geçerli bir atak ürettiği anda durması nedeniyle hiçbir koşmada 50000 değerine ulaşılmamıştır.

### Deneysel Sonuçlar

Bu bölümde, MIO algoritmasına dayalı kapalı kutu çekişmeli saldırı üretme yöntemi kullanılarak elde edilen görüntüler için DGUA-FAS modelinin ürettiği sonuçlar sunulmaktadır. Deneylerde iBeta canlılık tespiti veri setinden seçilen maske, 3B maske, çıktı, 3B çıktı ve monitör sınıflarından dörder görüntü kullanılmıştır. Seçilen tüm görüntüler, saldırı uygulanmadan önce DGUA-FAS modeli tarafından *sahte* olarak sınıflandırılmıştır.

Çizelge 1, MIO algoritması tabanlı yöntemin ürettiği sonuçları göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre bütün sınıflarda ve bütün görüntülerde saldırının başarılı olduğu, *sahte* olarak sınıflandırılması gereken görüntülerin DGUA-FAS modeli tarafından *gerçek* olarak sınıflandırıldığı görülmektedir. Bütün saldırılar sınıf tabanlı incelendiğinde Maske sınıfında değişim sağlanabilmesi için ortalama 194.7 piksel değişikliği gerekmiştir. Algoritmanın uygun saldırıyı üretmek için ihtiyaç duyduğu ortalama zaman ise 24.7-149.0 dakika aralığında değişmektedir. Tablodan anlaşıldığı üzere bu zaman gerekli olan piksel değişikliği ile doğru orantıda artış göstermektedir. 3B Maske sınıfı incelendiğinde ise ortalama 145.4 piksel değişikliği ile sınıf değişimi gerçekleştirilmiştir. Özellikle mask3d\_01 isimli görüntü ortalama 3.9 saniyede ve 22 piksel değişimi ile gerçek sınıfı çıktısı üretmiştir. Monitör sınıfı incelendiğinde ise ortalama 181.8 piksel değişimi ile başarılı sonuç elde edilmiştir. Çıktı

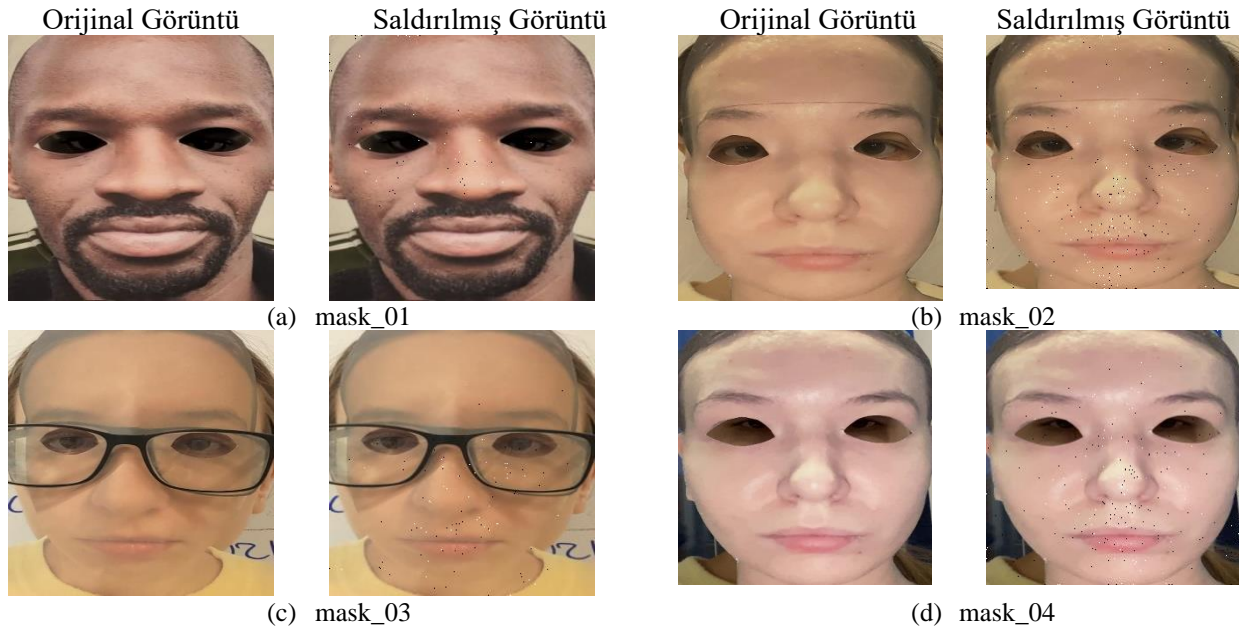
<sup>1</sup> <https://www.kaggle.com/datasets/trainingdatapro/ibeta-level-1-liveness-detection-dataset-part-1>

sınıfına geldiğimizde ortalama 83 piksel değişimi ile sonuca ulaşılmıştır. Buradaki piksel değişikliği ve ihtiyaç duyulan zaman diğer sınıflara göre daha azdır. Son olarak 3B çıktı sınıfı incelendiğinde ortalama 163,1 piksel değişikliği ile sonuca ulaşılmıştır. Genel olarak bakıldığında algoritma Çıktı sınıfında en az zorlanırken monitör sınıfını gerçek etiketine çevirmesi diğer sınıflara kıyasla daha zor gerçekleşmiştir.

**Çizelge 1.** MIO algoritmasına dayalı kapalı kutu çekişmeli saldırı üretme yöntemi ile DGUA-FAS modeli üzerinde gerçekleştirilen saldırı sonuçları

Sınıf	Görüntü	Görüntü Boyutu	Değiştirilen Piksel Sayısı	Başarı Oranı	İşlem Süresi
Maske	mask_01	256×256	72.8	100.0	24.7
	mask_02	256×256	335.0	100.0	149.0
	mask_03	256×256	112.8	100.0	45.3
	mask_04	256×256	258.2	100.0	84.3
3B Maske	mask3d_01	256×256	22.0	100.0	3.9
	mask3d_02	256×256	53.8	100.0	14.2
	mask3d_03	256×256	205.2	100.0	84.9
	mask3d_04	256×256	300.7	100.0	120.3
Monitör	monitor_01	256×256	210.4	100.0	72.4
	monitor_02	256×256	111.1	100.0	30.2
	monitor_03	256×256	151.5	100.0	95.7
	monitor_04	256×256	254.2	100.0	125.8
Çıktı	outline_01	256×256	68.8	100.0	22.3
	outline_02	256×256	64.6	100.0	16.1
	outline_03	256×256	137.0	100.0	61.7
	outline_04	256×256	61.5	100.0	23.3
3B Çıktı	outline3d_01	256×256	64.9	100.0	18.0
	outline3d_02	256×256	119.5	100.0	33.3
	outline3d_03	256×256	204.4	100.0	123.2
	outline3d_04	256×256	263.6	100.0	198.7
ORTALAMA:			153.6	100.0	67.4

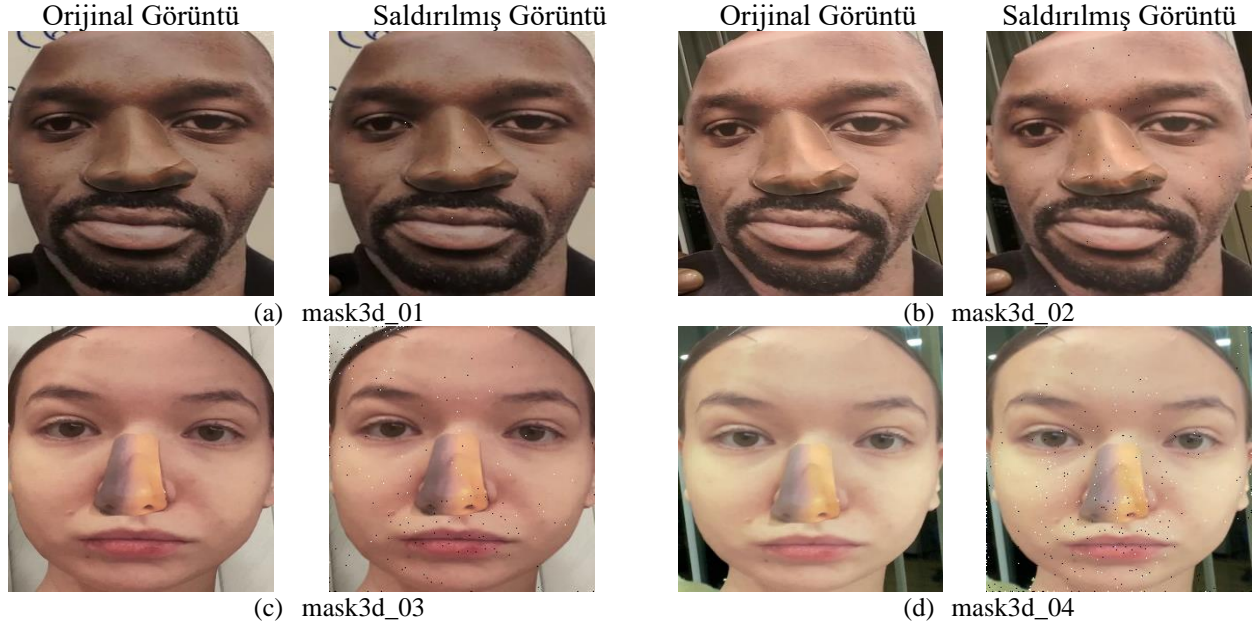
Deney kapsamında kullanılan maske görüntüleri ve MIO algoritması tabanlı kapalı kutu çekişmeli saldırı üretme yönteminin ürettiği saldırılar uygulanarak elde edilen görüntüler Şekil 1’de görülmektedir. Şekil 1 (a) ve (c)’de görüntülerden anlaşılacağı üzere özellikle mask\_01 ve mask\_03 görüntülerinde oldukça sınırlı sayıda piksel değişikliğe uğratarak modelin yanıltılması mümkün olmuştur.



**Şekil 1.** Maske Sınıfına ait Görsel Sonuçlar

3B maske sınıfına ait orijinal ve saldırı gerçekleştirilmiş görüntüler ise Şekil 2’de verilmektedir. Özellikle mask2d\_01 (Şekil 2 (a)) ve mask3d\_02 (Şekil 2 (b)) görüntüleri için gözle ayırt etmenin dahi zor olduğu sınırlı sayıda pikselin değişikliğe uğradığı görülmektedir. Diğer taraftan mask3d\_04 (Şekil 2

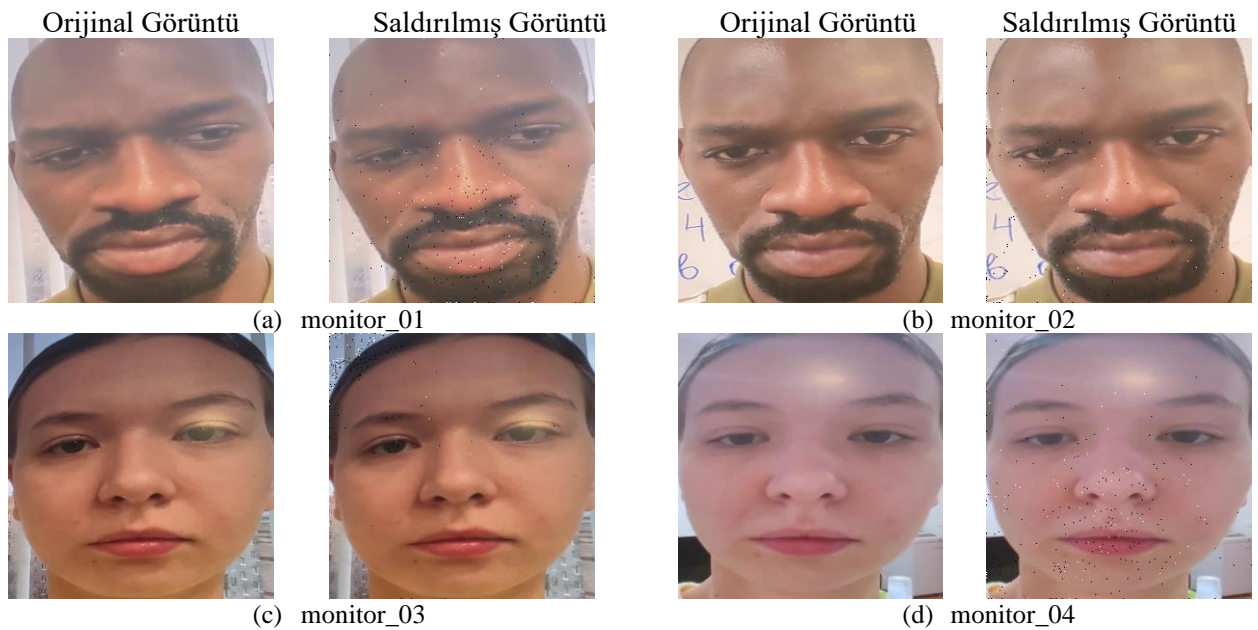
(d) görüntüsünün hatalı olarak sınıflandırılması için daha fazla sayıda piksel değerinin değiştirilmesi gerekmektedir.



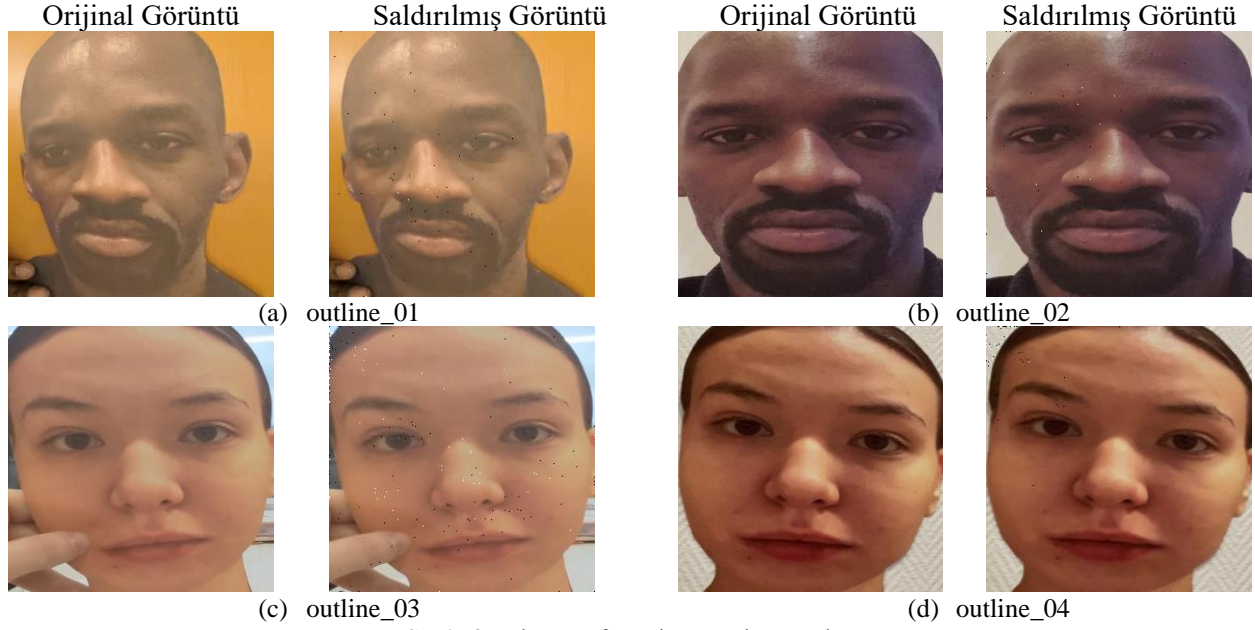
Şekil 2. 3B Maske Sınıfına ait Görsel Sonuçlar

Şekil 3, monitör sınıfına ait orijinal ve saldırı uygulanmış görüntüleri göstermektedir. Monitör sınıfından seçilen monitör\_02 (Şekil 3 (b)) ve monitör\_03 (Şekil 3 (c)) görüntülerinde az sayıda piksel değişikliğe uğratarak modelin yanıltıldığı görülmektedir. Diğer taraftan monitör\_01 (Şekil 3 (a)) ve monitör\_04 (Şekil 3 (d)) görüntüleri için daha fazla pikselin değiştirilmesi gerekmektedir.

Çıktı sınıfına ait orijinal ve saldırı uygulanmış görüntüler Şekil 4'te verilmiştir. Çıktı sınıfındaki tüm görüntüler için modelin yanıltılması için gereken piksel sayısı oldukça sınırlı kalmıştır. Diğer sınıflara ait saldırı uygulanmış görüntülerle beraber değerlendirildiğinde DGUA-FAS modelinin çıktı sınıfındaki görüntüleri için daha kolay yanıltılabildiği görülmüştür. Buradan çıktı sınıfındaki görüntülerin kamera karşısındaki gerçek bir kişiyi gösteren görüntülere daha fazla benzediği çıkarımına da varılabilmektedir.



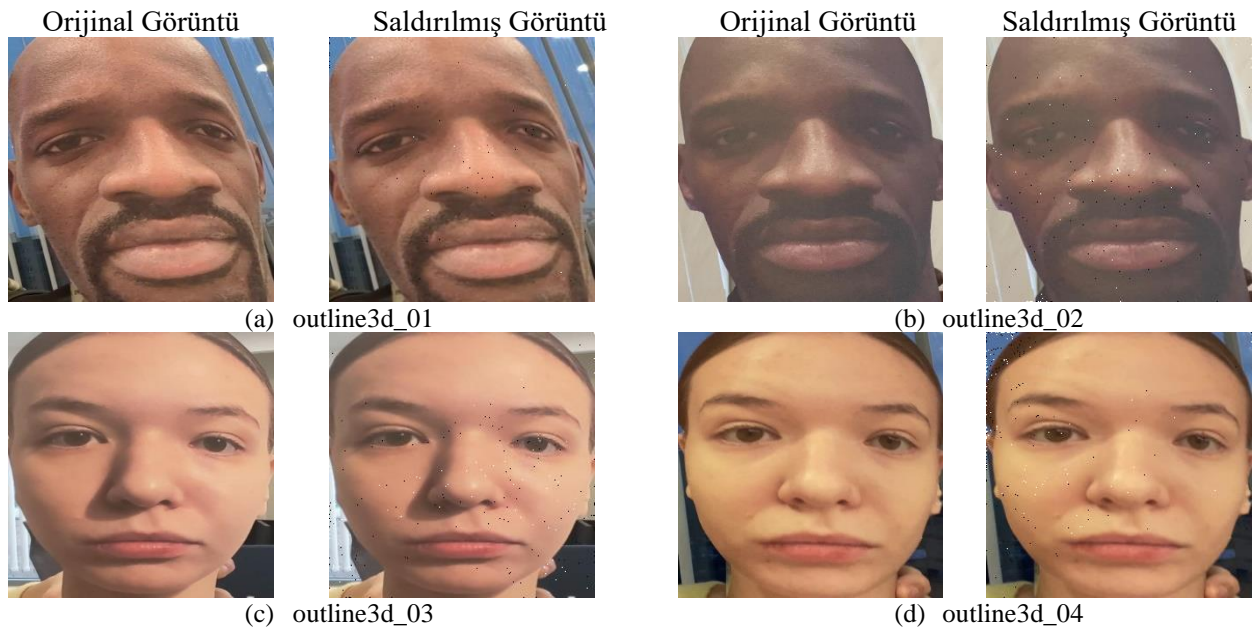
Şekil 3. Monitör Sınıfına ait Görsel Sonuçlar



Şekil 4. Çıktı Sınıfına ait Görsel Sonuçlar

Veri setinin son sınıfı olan 3B çıktı sınıfından orijinal ve saldırı uygulanmış görüntüler Şekil 5'te görülmektedir. Özellikle Şekil 5 (a)'da görülen outline3d\_01 görüntüsü için modelin yanıltılması için az sayıda pikselin değiştirilmesinin yeterli olduğu anlaşılmaktadır. Buna karşın, Şekil 5 (d) ile verilen outline3d\_04 görüntüsü için modelin yanıltılması için daha fazla sayıda pikselin değeri değiştirilmiştir.

Bu bölümde verilen sayısal ve görsel sonuçlar beraberce değerlendirildiğinde MIO algoritması tabanlı çekişmeli saldırı üretme yöntemi ile üretilen saldırıların maske, 3B maske, monitör, çıktı ve 3B çıktıya ait *sahte* görüntülere eklenmesiyle elde edilen tüm görüntüler için DGUA-FAS modelinin yanıltıldığı ve bu görüntülerin kamera karşısındaki gerçek bir kişiyi ifade eden *gerçek* sınıfına ait olarak etiketlendiği görülmüştür.



Şekil 5. 3B Çıktı Sınıfına ait Görsel Sonuçlar

## SONUÇ

Günümüzde akıllı telefonlardan güvenlik sistemlerine, ödeme uygulamalarından uzaktan sağlık uygulamalarına yaygın bir kullanım alanı olan yüz tanıma ve doğrulama sistemleri için yüz sahteciliğinin

önlenmesi büyük bir öneme sahiptir. Literatürde yüz sahteciliği önleme amacıyla geliştirilmiş çok sayıda derin sinir ağı modeli bulunmaktadır. Bu yöntemlerin farklı sahtecilik yöntemlerini hassas bir şekilde tespit edebilmesi ve girdi görüntülere uygulanacak saldırılara karşı dayanıklı olması beklenmektedir. Bu çalışmada, güncel ve başarılı bir yüz sahteciliği tespit modeli olan DGUA-FAS modeli için MIO algoritması tabanlı kapalı kutu çekişmeli saldırı üretme yöntemi ile saldırılar üretilmiştir. Çalışma kapsamında test edilen çekişmeli örneklerin büyük kısmında DGUA-FAS modelinin görüntüleri hatalı şekilde *gerçek* olarak sınıflandırdığı ve başarısız olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüz sahteciliği tespit modellerinin çekişmeli saldırılara karşı daha dayanıklı hale gelmesi gerektiğini göstermiştir.

Gelecek çalışmalarda kapalı kutu çekişmeli saldırı yöntemlerinin daha fazla yüz sahteciliği tespiti modeline uygulanması ve bu modellerin belirlenen çekişmeli örneklerle yeniden eğitilerek daha dayanıklı hale getirilip getirilemeyeceğinin araştırılması planlanmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (ERU-BAP) Koordinasyon Birimi tarafından FBA-2024-13536 numaralı proje kapsamında desteklenmektedir. Bu çalışmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

## Çıkar Çatışması

Yazarlar aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Akhtar, N., Mian, A., Kardan, N., & Shah, M. (2021). Advances in adversarial attacks and defenses in computer vision: A survey. *IEEE Access*, 9, 155161-155196.
- Arcuri, A. (2018). Test suite generation with the Many Independent Objective (MIO) algorithm. *Information and Software Technology*, 104, 195-206.
- Atoum, Y., Liu, Y., Jourabloo, A., & Liu, X. (2017, October). Face anti-spoofing using patch and depth-based CNNs. In *2017 IEEE international joint conference on biometrics (IJB)* (pp. 319-328). IEEE.
- Bartlett, A., Liem, C. C., & Panichella, A. (2023, May). On the Strengths of Pure Evolutionary Algorithms in Generating Adversarial Examples. In *2023 IEEE/ACM International Workshop on Search-Based and Fuzz Testing (SBFT)* (pp. 1-8). IEEE.
- Dong, Y., Liao, F., Pang, T., Hu, X., & Zhu, J. (2017). Discovering adversarial examples with momentum. *arXiv preprint arXiv:1710.06081*, 5.
- Goodfellow, I. J., Shlens, J., & Szegedy, C. (2014). Explaining and harnessing adversarial examples. *arXiv preprint arXiv:1412.6572*.
- Hong, Z. W., Lin, Y. C., Liu, H. T., Yeh, Y. R., & Chen, C. S. (2023, October). Domain-Generalized Face Anti-Spoofing with Unknown Attacks. In *2023 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP)* (pp. 820-824). IEEE.
- Jourabloo, A., Liu, Y., & Liu, X. (2018). Face de-spoofing: Anti-spoofing via noise modeling. In *Proceedings of the European conference on computer vision (ECCV)* (pp. 290-306).

- Kurakin, A., Goodfellow, I. J., & Bengio, S. (2018). Adversarial examples in the physical world. In *Artificial intelligence safety and security* (pp. 99-112). Chapman and Hall/CRC.
- Madry, A., Makelov, A., Schmidt, L., Tsipras, D., & Vladu, A. (2017). Towards deep learning models resistant to adversarial attacks. *arXiv preprint arXiv:1706.06083*.
- Papernot, N., McDaniel, P., Jha, S., Fredrikson, M., Celik, Z. B., & Swami, A. (2016, March). The limitations of deep learning in adversarial settings. In *2016 IEEE European symposium on security and privacy (EuroS&P)* (pp. 372-387). IEEE.
- Sahin, O. (2024). Generation of black-box adversarial attacks using many independent objective-based algorithm for testing the robustness of deep neural networks. *Applied Soft Computing*, 164, 111969.
- Szegedy, C., Zaremba, W., Sutskever, I., Bruna, J., Erhan, D., Goodfellow, I., & Fergus, R. (2013). Intriguing properties of neural networks. *arXiv preprint arXiv:1312.6199*.
- Taşyürek, M., & Gül, E. (2023). Nesne Tespitinde En Uygun Modelin Seçimi İçin Görüntüler Üzerinde Evrişimli Sinir Ağları ile Çekişmeli Saldırı Tespiti. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(4), 2353-2363.
- Wang, Z., Yu, Z., Zhao, C., Zhu, X., Qin, Y., Zhou, Q., ... & Lei, Z. (2020). Deep spatial gradient and temporal depth learning for face anti-spoofing. In *Proceedings of the IEEE/CVF conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 5042-5051).
- Yang, J., Lei, Z., & Li, S. Z. (2014). Learn convolutional neural network for face anti-spoofing. *arXiv preprint arXiv:1408.5601*.
- Yu, Z., Zhao, C., Wang, Z., Qin, Y., Su, Z., Li, X., ... & Zhao, G. (2020). Searching central difference convolutional networks for face anti-spoofing. In *Proceedings of the IEEE/CVF conference on computer vision and pattern recognition* (pp. 5295-5305).
- Yu, Z., Qin, Y., Li, X., Zhao, C., Lei, Z., & Zhao, G. (2022). Deep learning for face anti-spoofing: A survey. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 45(5), 5609-5631.



**Atf İçin:** Akalın, F., (2024). Değiştirilmiş Yapay Arı Kolonisi Optimizasyon Algoritması ve İstatistiksel Modelleme ile Sentetik Veri Üretimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1408-1431.

**To Cite:** Akalın, F., (2024). A Synthetic Data Generation Approach Based on a Modified Artificial Bee Colony Optimization Algorithm and Machine Learning Methods. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1408-1431.

## Değiştirilmiş Yapay Arı Kolonisi Optimizasyon Algoritması ve İstatistiksel Modelleme ile Sentetik Veri Üretimi

Fatma AKALIN<sup>1\*</sup>

### Öne Çıkanlar:

- Sentetik Veri,
- Optimizasyon Algoritması,
- Makine Öğrenmesi

### Anahtar Kelimeler:

- Sentetik veri üretimi
- Değiştirilmiş ABC optimizasyon algoritması,
- R-kare katsayısı,
- Polinom regresyonu,
- Karar ağacı sınıflandırıcısı

### ÖZET:

Makine öğrenmesi, gerçek yaşam verilerini analiz etmede ve değerlendirmede kullanılan güçlü bir karar destek sistemidir. Bu sistem, yeni çözümler üretmeyi ve performansını iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, veri bilimi alanıyla ilişkilidir. Bu ilişki temelinde veriler vardır. Verilerden anlamlı içgörüler çıkarma etkinliği, model eğitiminin kalitesine bağlıdır. Bu performansı iyileştirmek için, veriler arasındaki kombinasyonların çeşitliliği ve veri kümesindeki toplam veri sayısı artırılmalıdır. Ancak bu konuda, yetersiz veri erişimi, yasal düzenlemeler, etik kurallar, gizlilik prosedürleri, gizlilik, veri paylaşımı kısıtlamaları ve maliyet parametreleri engellerdir. Tüm bu sorunları çözmek, işlevselliği iyileştirmek ve güçlü makine öğrenimi çıkarımları sağlamak için sentetik veri üretimi, veri bilimi alanında temel bir adımdır. Bu nedenle, bu çalışmada 3 temel aşamadan oluşan yeni bir sentetik veri üretimi yaklaşımı önerilmiştir. İlk aşamada, orijinal verilerin dağılımına benzer şekilde sentetik veri üretimi, modifiye edilmiş ABC (Yapay Arı Kolonisi) optimizasyon algoritması ile gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada, üretilen yapay veriler arasında regresyon yöntemleriyle analiz edilen istatistiksel değerlendirme ile bağımsız değişkenler kategori bilgileri belirlenmiştir. Üçüncü aşamada, üretilen yapay verilerin etkinliği ve uygulanabilirliği, makine öğrenimi sınıflandırıcıları ile değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda, önerilen sentetik veri üretim yönteminin, veri sayısının artışı ile orantılı olarak makine öğrenmesi sınıflandırıcılarının performansını artırdığı kanıtlanmıştır. Maksimum performans gösteren karar ağacı algoritması, zenginleştirilmiş 5 ayrı veri kümesi üzerinde sırasıyla %100, %92.5, %100, %85, %66 başarı oranları üretmiştir.

## Synthetic Data Generation with Modified Artificial Bee Colony Optimization Algorithm and Statistical Modeling

### Highlights:

- Synthetic data,
- Optimization algorithm,
- Machine learning

### Keywords:

- Synthetic data generation,
- Modified ABC optimization algorithm,
- R-squared coefficient,
- Polynomial regression,
- Decision tree classifier

### ABSTRACT:

Machine learning is a powerful decision support system used in analyzing and evaluating real-life data. This system aims to create new solutions and improve performance. Therefore, it is related to the field of data science. There are data on the basis of this relationship. The effectiveness of drawing meaningful insights from data depends on the quality of the model's training. To improve this performance, the variety of combinations among the data and the total number of data in the dataset should be increased. But in this topic, insufficient data access, legal regulations, ethical rules, confidentiality procedures, privacy, data sharing restrictions and cost parameters are obstacles. Synthetic data generation is a basic step in the field of data science in order to solve all these problems, improve functionality and provide powerful machine-learning inferences. Therefore, a new synthetic data generation approach consisting of 3 basic stages is proposed in this study. In the first stage, synthetic data production similar to the distribution of the original data was carried out with the modified ABC (Artificial Bee Colony) optimization algorithm. In the second stage, the category information of the independent variables was determined by the statistical evaluation analyzed with regression methods among the artificial data produced. In the third stage, the efficiency and applicability of the artificial data produced were evaluated with supervised machine learning classifiers. As a result of the evaluation, it has been proven that the proposed synthetic data generation approach improves the performance of machine learning classifiers in proportion to the increasing number of data. The decision tree algorithm that showed maximum performance produced success rates of 100%, 92.5%, 100%, 85%, and 66% on 5 separate enriched datasets, respectively.

<sup>1</sup> Fatma AKALIN ([Orcid ID: 0000-0001-6670-915X](https://orcid.org/0000-0001-6670-915X)), Sakarya University, Faculty of Computer and Information Sciences, Department of Information Systems Engineering Sakarya, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma AKALIN, e-mail: fatmaakalin@sakarya.edu.tr

**Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval:** There is no requirement for an ethics committee.

## INTRODUCTION

Machine learning is a framework for managing and analyzing data. By this framework, target tasks are performed by machines through algorithms and statistical models. In machine learning, a classification task is used to predict a discrete value output, and a regression task is used to model the relationship between continuous variables. These tasks, considered in the scope of supervised learning build a training process using labeled input data (Hashimoto, 2020; El Mrabet et al., 2021).

Recently, machine learning has been a popular field preferred for performing complex tasks (Kinaneva et al., 2021). Through this area, tasks in intelligent computer systems can be integrated into machines autonomously, adapted to many real-life problems, analyzed through real-life problems, and given answers to target problems with the inferences obtained as a result of the analysis. However, there are obstacles in appearing the potential related to the machine learning approach. Poor quality of data, wrong supply, unbalanced number of samples between categories and insufficient data input are the factors that negatively affect the success of the analysis process. For the development and implementation of the machine learning framework, solutions must first be found for these problems. Data collection and adding a description is a recommended solution. But this solution is both time-consuming and expensive. At the same time, it is not used in areas where the risk of revealing sensitive and critical information is not preferred (Lu et al., 2021).

Generating synthetic data is a fundamental step in data science and protects security and privacy. At the same time, more successful training is carried out with the rich data variety created for datasets with a small number of samples. This is an important solution for different real-world applications where insufficient data is available. Innovation is achieved through this approach, increasing functionality (Lu et al., 2021). In order to contribute to this development and remove the barriers that limit the power of machine learning, new approaches to synthetic data generation have been developed. In this context, the MC-GEN approach was proposed in the (Li et al., 2023) study. By the MC-GEN approach, which has feature-level clustering, sample-level clustering, privacy sanitizer, and generative model components, synthetic data is produced under a differential privacy guarantee to protect privacy. It has been stated that synthetic datasets produced using the MC-GEN approach with successful parameter tuning show similar performance to the original datasets. Synthetic Data Vault (SDV) system is proposed in the (Patki et al., 2016) study, which creates a model by repetition of all possible relationships between the data in the database. Through this system, data are synthesized using the sample space taken from a part of the database. However, it has been stated that the boundaries of the SVD are not always correct in a noisy parent table. In order to construct a structurally and statistically similar dataset around the privacy procedure, the DataSynthesizer tool is presented in (Ping et al., 2017) study. By this tool, which consists of DataDescriber, DataGenerator and ModelInspector modules, the data types, correlations and distributions of the attributes in the dataset are evaluated, and a data summary is produced by preprocessing to protect confidentiality. Then, samples from this summary are used and synthetic data are obtained. In the final stage, the summarization process is evaluated by the data owner. It is stated that this open-source system is used as a component in various applications. In the (Dahmen & Cook, 2019) study, which is based on simple and realistic concepts, a synthetic data generation method called SynSys is proposed. It is stated that this proposed approach for synthetic data generation with the combination of Hidden Markov Models and regression algorithms produces realistic data. In the (Li et al., 2020) study is suggested the SYNC approach. This study using state-of-the-art machine learning and statistical methods, states that the proposed data are very similar and consistent with real population behaviours. A software tool named HAPNEST has been developed for human genetics applications in

the (Wharrie et al., 2022) study which aims to create synthetic datasets using public datasets. As a result of the evaluation done with Kinship analysis and IBS analysis, it was stated that the HAPNEST software tool provides a balance for relevance and sample diversity. In the (Douzas et al., 2022) study, the Geometric Small Data Oversampling Technique was proposed to provide a successful analysis of datasets with a small number of samples. With this technique, new samples were created using the geometric regions around the existing data. It has been stated that this study, which is an open-source project, is more successful than standard synthetic data generation approaches. The (Arab et al., 2023) study aimed to authenticate using offline handwriting. The proposed approach includes mutation, cloning, and resource competition mechanisms of artificial immune systems. It has been stated that this approach provides an improvement of %8. These studies generally investigate various synthetic data generation methods to provide better performance with small data sets. For example, methods such as MC-GEN, SDV, DataSynthesizer offer different approaches to data generation. On the other hand, SynSys, SYNC, HAPNEST and Geometric Small Data Oversampling Technique suggest various methods to obtain more realistic and high-performance results in data generation. In this direction, each study makes significant contributions to synthetic data production with its own specific methods and approaches. Also, these studies in the literature indicate that the synthetic data generation approach offers a suitable solution for data analysis. Because there are strict privacy regulations such as the General Data Protection Regulation (GDPR), and these regulations present a complex and expensive process to obtain and store data. It is also not considered a reliable approach to protecting sensitive data as it contains identifiable information (Douzas et al., 2022). In addition, some sectors can not obtain enough data for a successful analysis within the scope of the target subject. As a result of this, the size of the sample can not contain enough data for a successful analysis. In this context, there is a practical rule called “a dumb algorithm with lots and lots of data beats a clever one with modest amounts of it”. This rule explains that reliable and successful performance cannot be expected from small sample-size datasets (Douzas et al., 2022). As well as the insufficient sample size, the unbalanced learning problem also negatively affects the training of machine learning models (Douzas et al., 2022). For this reason, sufficient and balanced datasets should be studied to make a reliable assessment.

Synthetic data generation is a fundamental step, especially in the field of data science. But, there is no standard framework in this scope (Li et al., 2020) and, studies related to the utility of synthetic data continue. These studies are developing in two separate directions, designing a new mechanism for generating synthetic data and, evaluating the performance of existing synthetic data generators (Dankar & Ibrahim, 2021). In addition to this situation, the insufficient number of samples in data sets creates significant difficulties in machine learning and data analysis processes. Because the sample diversity and distribution of data points required for models to learn effectively and make reliable predictions are often limited. The failure to fully reveal the relationships between the data and to clearly identify patterns weakens the generalization ability of the model. Insufficient number of samples, especially in data sets with complex relationships or rare events, is an obstacle for the model to learn the critical points and produce reliable results in real-world applications. Synthetic data generation is also critical for such scenarios. Synthetic data generation improves the performance of the model by ensuring that relationships and patterns between data are accurately revealed and contributes to more reliable results.

In this study, artificial data generation was performed for 2 and 3 category classes in datasets where the number of sample data varied between a maximum of 90 and a minimum of 14. In this direction, firstly, synthetic data showing a distribution similar to the original dataset were produced with the artificial bee colony optimization algorithm. Then, with the help of regression algorithms, the statistical features, relationships and patterns captured specific to the category among the examples in the original

data set were also discovered among the synthetic data. At the end of this discovery process, category assignment was made for synthetic data. Thus, by providing various data for training, the capacity of the model to learn different situations and patterns was increased. Additionally, generalization ability has been improved. For this reason, the fact that the enriched dataset shows more performance than the original dataset within the scope of performance criteria obtained using classification algorithms is a criterion that shows the conformity of the produced synthetic data to the original data. That is, it is success of the proposed data generation approach. In this context, as a result of the classification process performed with k nearest neighbor, logistic regression, support vector machines, decision tree and random forest classification algorithms on 5 different data sets, an improvement was achieved on the performance criteria specific to each data set. The conducted experiments show the usability of the proposed methodology within the sample and category boundaries determined in the categories of other, computer science, social science, health and medicine.

## MATERIALS AND METHODS

Synthetic data generation is an appropriate approach for conditions where data collection is difficult and costly. It allows for an increase in the available data, produces a balanced distribution among the categories, improves educational success in direct proportion to the increasing amount of data, and produces a safe sample for situations with confidentiality regulations and ethical boundaries (Douzas et al., 2022). Therefore, a novel synthetic data generation approach a fundamental step of data analysis (Li et al., 2020), has been developed in this study. In the scope of this approach, the datasets used in the study, the artificial bee colony optimization algorithm, the modified artificial bee colony optimization algorithm, and regression and classification processes are explained in detail below.

### Datasets

Knowledge, experience and intelligence functions are human characteristics, and the realization of these characteristics by machines is among the future goals for many sectors. However, there are some obstacles to the real-life adaptation of these goals planned to make inferences from the data. For example, some industries may not be able to generate sufficient sample sizes for successful analysis based on their target problems (Douzas et al., 2022) or obtaining and storing data for industries with strict confidentiality regulations presents a complex and expensive process. Therefore, the synthetic data generation stage is a necessary step for many fields. But, there isn't a standard framework for this stage (Li et al., 2020).

In this study, a new synthetic data generation approach has been developed. The success of this developed approach was analyzed on datasets in different subjects with insufficient sample sizes. In this direction, data sets with sample numbers varying between a maximum of 90 and a minimum of 14 were selected. In order to investigate the functionality of the proposed methodology, data defined in the categories of other, computer science, social science, health and medicine were studied. In this context, datasets were obtained from the public gene bank (UCI, 2024a), UCI (the University of California Irvine Machine Learning Repository). All datasets used in the study are explained in detail below.

### Lenses public dataset (UCI, 2024b)

It is a dataset related to contact lens selection. A decision is made about the type of lens to be used by the attributes presented in the dataset. The attributes are the age of the patient, spectacle prescription, astigmatic, and tear production rate, and the decision is evaluated in the three different categories. These categories are the patient should be fitted with hard contact lenses, the patient should be fitted with soft contact lenses, the patient should not be fitted with contact lenses. There are 24 samples in this dataset.

But, the number of samples is not enough to decide the actual category type. For this reason, the distribution information of the data in the original data set and the relationship of the data with the categories were analyzed. Then, an enriched dataset was created using this information.

#### **Covid-19 surveillance dataset (UCI, 2024c)**

This dataset is Coronavirus Disease (COVID-19) Surveillance dataset. It provides guidance on the prevention and control of coronavirus disease (COVID-19) by the attributes presented in the dataset. The attributes are given as A01, A02, A03, A04, A05, A06 and A07, and the decision is evaluated in 3 different categories. These categories are PUS, PIM, and PWS. But, there is only one example for the PWS type. Since there aren't different samples for the PWS type, successful relationships are not made between the attributes of the PWS type and, successful statistical inferences are not made. For this reason, the dataset presented a total of 14 data was evaluated with 13 samples and 2 categories. But, the number of examples is insufficient to decide the actual category type. For this reason, the distribution information of the data in the original data set and the relationship of the data with the categories were analyzed. Then, an enriched dataset was created using this information.

#### **Ballons dataset (UCI, 2024d)**

It is a dataset used for cognitive psychology experiments. It consists of 4 sub-datasets. Sub-datasets contain different conditions of an experiment, but these have the same attributes. The decision is made with the attributes presented in the data set. The attributes are color, size, act and age, and the decision is evaluated in 2 separate categories. These categories are inflated = T and inflated = F. There are 16 samples in each sub-dataset of this dataset. But, the number of examples is insufficient to decide the actual category type. For this reason, the distribution information of the data in the original data set and the relationship of the data with the categories were analyzed. Then, an enriched dataset was created using this information.

#### **Caesarian section classification dataset (UCI, 2024e)**

It is a data set that provides information about the results of cesarean section on pregnant women who have the most important features of delivery problems in the medical field. It is decided whether there will be a cesarean delivery or not by attributes presented in the data set. The attributes are age, delivery number, delivery time, blood of pressure and heart problem, and the decision is evaluated in 2 separate categories. These categories are caesarian=No and caesarian=Yes. There are 80 samples in this dataset. But, the number of examples is insufficient to decide the actual category type. For this reason, the distribution information of the data in the original data set and the relationship of the data with the categories were analyzed. Then, an enriched dataset was created using this information.

#### **Post-operative patient dataset (UCI, 2024f)**

It is a data set that provides information about the surgical process of patients in the postoperative recovery area. It is decided where the patients should be sent after the surgery by the attributes presented in the dataset. Attributes are L-CORE (patient's internal temperature in C), L-SURF (patient's surface temperature in C), L-O2 (oxygen saturation in %), L-BP (last measurement of blood pressure), SURF-STBL (stability) of patient's surface temperature), CORE-STBL (stability of patient's core temperature), BP-STBL (stability of patient's blood pressure), COMFORT (patient's perceived comfort at discharge, measured as an integer between 0 and 20), and the decision is evaluated in 3 separate categories. These categories are I (patient sent to Intensive Care Unit), S (patient prepared to go home), and A (patient sent to general hospital floor). But, there is only one example for the I (patient sent to Intensive Care Unit). In addition, there are also samples with missing data. In such a case, since there aren't different cases

for the I type, successful relationships between the attributes of this data are not made, and successful statistical analyzes are not performed. This case is also discussed in missing data. For this reason, the dataset presented as 90 with a total number of data was evaluated over 86 samples and 2 categories. But, the number of examples is insufficient to decide the actual category type. For this reason, the distribution information of the data in the original data set and the relationship of the data with the categories were analyzed. Then, an enriched dataset was created using this information.

In this study, enriched datasets in the scope of Social, Life, Computer and Other subject fields were used. Then, the success of the proposed synthetic data generation approach was tested with classification algorithms. At the classification stage, 60% and 40% of the dataset were separated as training and test datasets, respectively. At the end of the study, the success of the proposed approach was evaluated.

### Artificial Bee Colony Optimization Algorithm

It is a popular optimization algorithm inspired by the foraging behaviour of honey bees (Akay et al., 2021). It was developed by Derviş Karaboğa in 2005 (Alvarado-Iniesta et al., 2013). It presents a mathematical analysis of the hierarchy between the food sources around the hive and the bees. The main goal is to find optimal solutions. This process is carried out with information sharing by employed bees, onlooker bees and scout bees in the honey bee colony (Akay et al., 2021). The most important factor in sharing information among bees is the dance area. Information about the location and quality of the food source is shared through the dance area. However, the working period of bees with self-organize is not simultaneous. All stages of the model that summarizes the working period are presented below (Karaboğa, 2020).

1-The scout bees search randomly around the hive to find food.

2- After the food sources are found, the scout bees turn into employed bees, and the discovered food is carried to the hive by the employed bees.

3- After the food sources are left to the hive by the employed bees, two different options emerge. The first option is to return the employed bee to the source. The second option is to present the information about the source to the onlooker bees in the hive with the figures made by employed bees in the dance area.

4- The figures of dance are watched by the onlooker bees, and a choice is made between the discovered sources through the inferences made from the figures.

The intelligent behaviours performed by the bees among the food sources around the hive are modelled by the ABC (Artificial Bee Colony) algorithm. Each step of the ABC algorithm is analyzed in detail below.

### Production of food sources

In order to construct the mathematical model of the ABC algorithm, the search space must be created. The search space is the area that has the food resources. In this field, random places are generated as the amount defined using the parameters whose lower and upper limits are determined. The mathematical expression of this step is given in Equation 1.

$$X_{ij} = x_j^{min} + \text{rand}(0,1) (x_j^{max} - x_j^{min}) \quad (1)$$

The  $i$  variable in Equation 1 is a parameter determined between 1 and FS. FS is the total number of food sources. The variable  $j$  is a randomly generated integer between 1 and PN. The PN variable represents the total number of parameters to be optimized. After the creation of the areas for food

sources, all the bees employed in the hive work in coordination, and the optimum solution is produced (Karaboğa, 2020).

### Sending to food sources of worker bees

In the process of constructing the model of the ABC algorithm, some assumptions were made. The first assumption is that the food at each source must be supplied by an employed bee. With this assumption, the number of employed bees is accepted as equal to the total number of food. The second assumption is that the total number of employed bees must be equal to the total number of onlooker bees. In the model, food sources are solutions, and the source with the most food is the optimum solution. Each worker bee evaluates and compares the food status of its neighbouring food sources (Karaboğa, 2020). The mathematical expression of this situation is given in Equation 2.

$$V_{ij} = X_{ij} + \Phi_{ij}(X_{ij} - X_{kj}) \quad k \neq i \quad (2)$$

The  $k \neq i$  in Equation 2 shows that two different points are not equal. The  $V_i$  source is found by changing the parameter of each source expressed with  $X_i$ . The  $V_i$  source is the neighbour of  $X_i$ . The difference between the  $j$ th parameter of the  $X_k$  neighbour solution and the  $j$ th parameter of the current source is taken and multiplied by  $\Phi$ . The  $k$  parameter is determined between 1 to PN, and  $\Phi$  takes a random value between -1 and +1. The decreasing difference between the  $x_{ij}$  and  $x_{kj}$  shows that the solutions are similar. As a result of resembling each other the solutions, the amount of change will adaptively decrease. Thus, the lower and upper limit values of the  $j$ th parameter will be shifted (Karaboğa, 2020). This situation is explained in Equation 3.

$$v_{ij} = \begin{cases} x_j^{min} & , v_{ij} < x_j^{min} \\ v_{ij} & , x_j^{min} \leq v_{ij} \leq x_j^{max} \\ x_j^{max} & , v_{ij} > x_j^{max} \end{cases} \quad (3)$$

$V_i$  and  $X_i$  given in Equation 3 represent new and old sources, respectively. The new and old answers obtained by implementing the ABC algorithm are given in equations 4 and 5, respectively.

$$V_i = (V_{i1}, V_{i2}, V_{i3}, \dots, V_{iFS}) \quad (4)$$

$$X_i = (X_{i1}, X_{i2}, X_{i3}, \dots, X_{iFS}) \quad (5)$$

The foraging process of the bees employed in the hive is provided through iteration cycles. At the end of each cycle, the “counter of failure in develop of a solution” is checked. In the condition that the counter is above the determined limit value, it is considered that the food is finished in the related region. As a result of this, the employed bee turns into a scout bee, and the random solution search process starts again. In case the counter does not exceed the determined limit value, the quality of the  $v_i$  source produced between the minimum and maximum limits is calculated, and then the fitness value is assigned. The mathematical expression of the fitness value that presents the output related to the quality of the source is given in equation 6 (Karaboğa, 2020).

$$\text{fitness}_i = \begin{cases} \frac{1}{1+f_i} & , f_i \geq 0 \\ 1 + \text{abs}(f_i) & , f_i < 0 \end{cases} \quad (6)$$

The  $f_i$  is the cost value of the  $v_i$  resource. The amount of food between the  $x_i$  and  $v_i$  sources represents the fitness value. According to the fitness value, whether the new solution is better than the old solution is investigated. If it offers a more successful solution, the information of the new resource

is memorized. Otherwise, the employed bee goes to the  $x_i$  source, but it cannot develop a solution. When the "counter of failure in develop of a solution" reaches the limit value for  $x_i$  source, this area is abandoned (Karaboğa, 2020).

### Calculating probability values by onlooker bees and choosing food source regions

Information about the resources discovered by the employed bees is transferred to the onlooker bees with dance figures. Then, probabilistic region selection is performed in direct proportion to the quality of the source. In the basic ABC algorithm, probabilistic region selection is done with the roulette wheel. The fitness value determined for each source is proportional to the angles of the slices on the roulette wheel. The mathematical expression of this ratio is given in Equation 7 (Karaboğa, 2020).

$$P_i = \frac{fitness_i}{\sum_{j=1}^{PN} fitness_j} \quad (7)$$

The quality of the source in Equation 7 is expressed by the  $fitness_i$  parameter. As the quality of the source increases, the  $P_i$  value will increase, and the probability of selecting the related region will increase. After selection by the onlooker bees, the new solution will be evaluated and their suitability compared. As a result of the new solution being better, the new state will be maintained. This will continue until the cycle control limit (counter of failure in develop of a solution) is reached (Karaboğa, 2020).

ABC algorithm based on swarm intelligence is simple, flexible, and it is a controllable algorithm with few control parameters. It aims to find the global optimum values without getting stuck to local optimum values. It is adaptable to real-world problems (Karaboğa, 2020). In this study, the contribution of the artificial bee colony optimization algorithm to the synthetic data generation process is explained under the title "Adaptation of Artificial Bee Colony Optimization Algorithm to Synthetic Data Generation Process".

### Adaptation of Artificial Bee Colony Optimization Algorithm to Synthetic Data Generation Process

ABC algorithm is a successful and popular optimization algorithm preferred for solving real-world problems. It is used in numeric, binary, integer, mixed integer and combinatorial optimization problems. At the same time, there are ABC algorithm-based studies for routing, rule mining, team orienteering, timetabling, travelling salesman and vehicle routing in the scope of combinatorial optimization (Kaya et al., 2022). It is inspired by these studies. Then the contribution of the artificial bee colony optimization algorithm to the synthetic data production process, which keeps light on the solution of real-world problems, is evaluated. This contribution is explained in detail below.

In the first step of the improved ABC algorithm to generate synthetic data, the search space is constructed. For this, random locations are generated in the defined number using the parameters whose lower and upper limits are determined. The mathematical expression of this is given in equation 8.

$$X_i = \text{unifrnd}(\text{min}, \text{max}, \text{size}) \quad (8)$$

The  $i$  variable given in Equation 8 is a parameter determined between 1 and FS. FS is the total number of food sources. In the improved ABC algorithm using Equation 1, the food source is created in the total "size" amount and between the parameters whose minimum and maximum values are defined. Then, the whole region is evaluated by equations given in Equation 2 and Equation 3.

The foraging process of all the bees employed in the hive is provided throughout the cycles. At the end of each cycle "counter of failure in develop of a solution" is checked. In case the counter exceeds the determined limit value, the employed bee turns into a scout bee, and the random solution search



process starts again. Otherwise, the quality of the source is evaluated with the fitness function. The fitness value is found using the equation given in equation 9 (Karaboğa, 2022) . For this reason, the cost parameter ( $cost_i$ ) given in equation 9 has been carefully designed to fit the distribution in the original dataset of generated solutions. The pseudo code of the cost function is given below.

### Pseudo-Code of the cost function

**Algorithm** newVariance(A,n):

**Input:** The A array storing food source in the total "size" amount and between the parameters whose minimum and maximum values are defined

**Output:** Variance of the array

```
v <- length[A]
```

```
v_ort <- mean[A]
```

```
mean <- 0
```

kvd <- 3.25 % The variance value of the sequence in the original data is assigned to the kvd variable. This value is updated depending on the distribution of the array in every instance.

```
for i <- 1 to v
```

```
mean = (x(i) - v_ort) * (x(i) - v_ort)
```

```
end
```

```
if ((mean/v) > kvd)
```

```
    mean=mean-(mean*(1/mean))
```

```
end
```

```
if ((mean/v) == kvd)
```

```
    mean=mean+0
```

```
end
```

```
if ((mean/v) < kvd)
```

```
    mean=mean+(mean*(1/mean))
```

```
end
```

```
z = mean / v
```

```
return z
```

The algorithm named " newVariance " is used as a cost function. In this function, it is aimed that randomly assigned solutions resemble the distribution in the original array. For this, the variance value in the original array is compared with the variance value in the randomly generated array, and two different situations appear. The large variance value representing the distance from the arithmetic mean indicates that the cost is large. Otherwise, the cost will be small. When cost is large, fitness should be small, and when cost is small, fitness should be large. Therefore, in order to adaptively update the synthetic sequences created to resemble the original data, the outputs produced by the cost function should be given as input to the fitness function given in Equation 9.

$$\text{fitness}_i = \begin{cases} \frac{1}{1+\text{cost}_i}, & \text{cost}_i \geq 0 \\ 1 + |\text{cost}_i|, & \text{cost}_i < 0 \end{cases} \quad (9)$$

The variance value obtained adaptively using the function named " newVariance " is assigned to the  $\text{cost}_i$  variable in equation 9. After this process, the fitness value of each bee is calculated according to its cost. A high fitness value indicates that the solution is high quality. Then, the obtained fitness value is normalized and the bees' probability of making a choice is determined. Onlooker bees select a source they have identified and search for new positions around this source. If a bee reaches its abandonment limit, a new position is found for this bee and the exploration process begins again. The algorithm stores the best solutions obtained so far in each iteration, and these solutions are continuously updated throughout the 100 iterations determined by the assigned 40 bees. The aim of the study is to find the solution set that provides the lowest cost. In order to better express the process of the proposed methodology, an explanation is provided below as items.

### 1- New Cost Function Proposal

A new cost function is proposed to understand the population, evaluate the population and produce data distribution similar to the original data set.

### 2- Probabilistic Region Selection

Probabilistic region selection was made using the roulette wheel method used in the basic ABC algorithm.

### 3- Source Quality and Its Fitness

The quality of the source is expressed by the suitability parameter. As presented in Equation 7, as the quality of the source increases, the  $P_i$  value will increase and the probability of selecting of related region will increase.

### 4- Selection Process of Onlooker Bees

Following the selection process carried out by the onlooker bees, new solutions will be evaluated and their suitability will be compared.

### 5- Cycle Process

All these processes will continue until the loop control limit is reached.

### 6- Algorithm Results

The generated data will be used after the algorithm working process is completed. However, since the produced data is not an integer, rounding will be performed to the nearest integer value between the minimum and maximum parameters.

The main loop of the ABC algorithm invokes the cost function for each individual in the population for a certain number of iterations. So the total time complexity is  $O(\text{Maxit} * \text{nPop} * \text{cost})$ . The cost function has  $O(v)$  time complexity as it processes  $v$  number of elements. In this context, the total time complexity of the algorithm is  $O(\text{Maxit} * \text{nPop} * v)$ . (Number of Iterations = 100 and Number of Population = 40). In summary the final time complexity is  $O(N)$ .

### Providing Category Definition of The Produced Synthetic Data

Regression analysis is an approach used in the fields of machine learning and computational statistics. It offers a measure of fitness for performance evaluations of developed models (Chicco et al., 2021). The mathematical relationship between the independent and dependent variables in the data sets using this fitness measure is interpreted.

In this study, the R-squared ( $R^2$ ) coefficient was used to reveal the relevance between the dependent and independent variables in the original datasets. The mathematical expression of the  $R^2$  coefficient is given in Equation 10.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (X_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^m (Y' - Y_i)^2} \quad (10)$$

The parameters  $X_i$  and  $Y_i$  given in Equation 10 are the estimated  $i^{\text{th}}$  value and the actual  $i^{\text{th}}$  value, respectively. The  $y'$  value is the average of the actual values. The  $m$  is the total number of data in the dataset (Chicco et al., 2021).

The fact that the  $r^2$  coefficient, which evaluates the degree of interpretation of the independent variables and the performance of the closeness of the estimated values to the real values, is close to 1 indicates that the mathematical relationship is strong (Parhi & Patro, 2023).

The  $R^2$  value used in this study is a statistic that measures how well the model explains the relationships between the data. It is also used to determine the effect of independent variables on the dependent variable. For this reason, it is a statistical modeling preferred in determining the categories.

### Regression

Supervised learning is a machine learning task. It maps target input to output via sample input-output pairs. Regression problems are included in supervised learning. In regression problems, the result that presents a continuous output is estimated by the attributes in the sample data (Kinaneva et al., 2021).

In this study, five different regression analyzes were performed using Linear Regression, Polynomial Regression, Support Vector Regression, Decision Tree Regression and Random Forest Regression methods from data with binary or multi-category in the original datasets. As a result of the regression analysis, the  $R^2$  coefficient was calculated. Among these coefficients, the coefficient value closest to 1 was accepted as the most successful analysis.

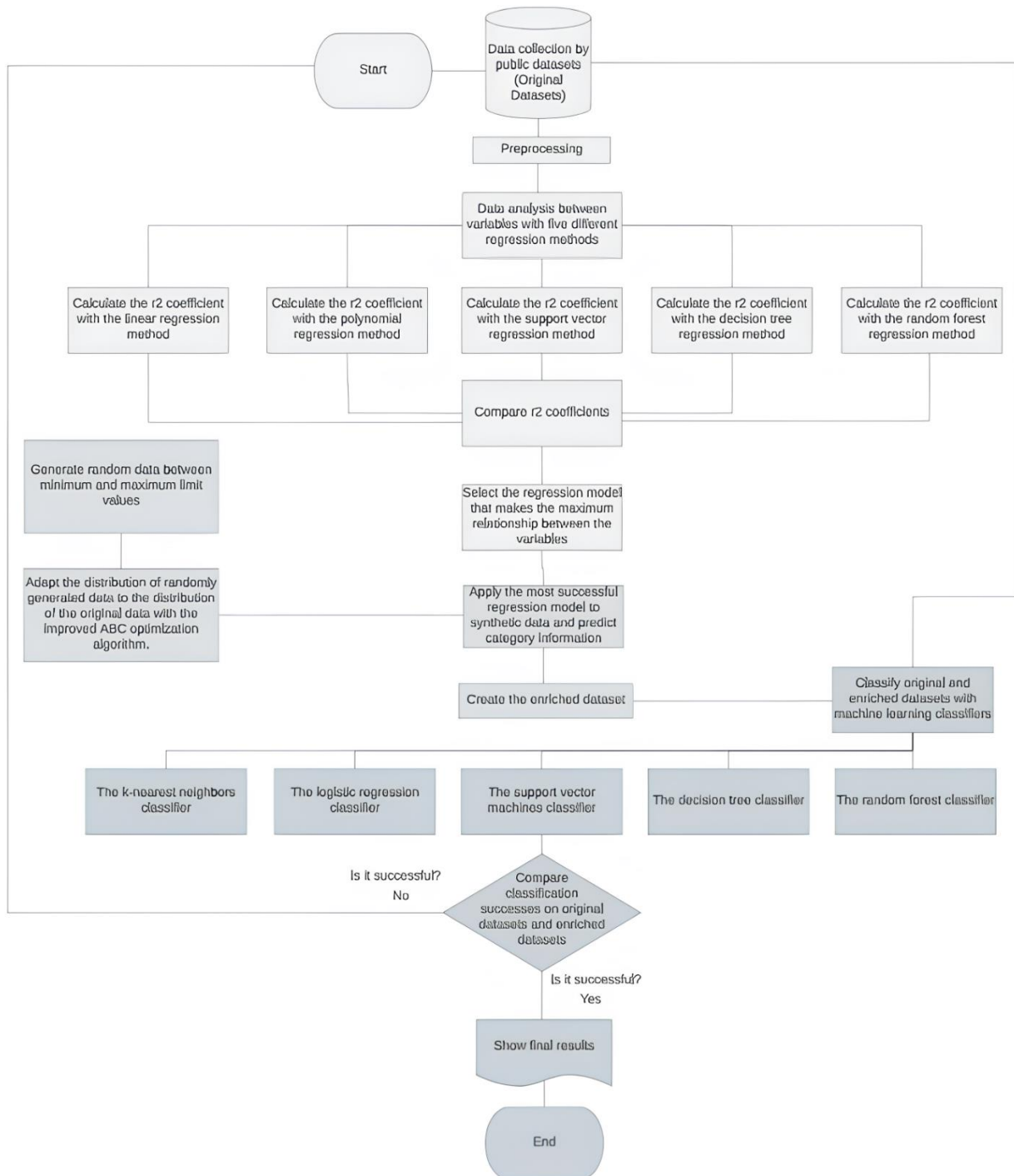
The regression model, which was defined as successful as a result of the analysis, was applied to the synthetic data created by the modified ABC algorithm. With this process, the category of synthetic data was estimated. In the final stage, the synthetic data whose category was defined and the original data were written in the same csv document and given as input to the classification algorithms.

### Classification

Classification is the process of interrelating outputs that offer potential solutions as a result of analyzing the data set created in the scope of a specific problem. After training the model with the classification process, analyses are made on the data sets, decisions are made and potential predictions are created (Brnabic & Hess, 2021).

Classification problems are included in the supervised learning framework. In classification problems, the algorithm makes a relation between the attributes of the sample data and maps the input variable to a discrete category (Kinaneva et al., 2021).

In this study, classification was provided between the binary or multi-category data in the original datasets with the k-nearest neighbor, logistic, support vector machines, decision tree and random forest-supervised machine learning classifiers. Then, synthetic data was added to the original data and reclassified on the enriched dataset. Thus, the power of making relationships and producing inferences between the data in the original and enriched data sets was evaluated. The flow diagram of the hybrid structure, in which the modified artificial bee colony optimization algorithm, regression and classification for synthetic data production are used together, is given in Figure 1.



**Figure 1.** The flow diagram of the proposed hybrid structure

In the first stage of the proposed structure, datasets with little data were supplied from the UCI (UCI, 2024a) public dataset. Then, the data were made suitable for analysis with the preprocessing step. In the second stage, the relationship of the independent variables with the dependent variable in each data set was analyzed with five different regression methods, and the analysis results were evaluated over the  $r^2$  coefficients. In the third stage, the regression model with the maximum  $r^2$  coefficient was applied to data produced with the improved ABC optimization algorithm. Thus, a category definition was made for synthetic data with a distribution similar to the original data distribution, and an enriched data set was created. In the fourth stage, 5 different machine learning classifiers were used on the enriched dataset with the original dataset. In the fifth stage, the success rates of machine learning classifiers were compared for both original datasets and enriched datasets. As a result of this comparison,

it is expected that the success rate achieved for the enriched dataset was higher than the success rate for the original dataset. Because the amount of data is an important parameter in the training carried out with machine learning algorithms. While discovering patterns among data is easier and possible for a rich dataset, it is difficult and meaningless for a dataset with insufficient data. In addition to this, if the patterns among the generated synthetic data differ from the patterns among the original data, the classification process will fail. For this reason, it is an important criterion to compare the enriched and original datasets to measure the similarity of the synthetic data produced at the end of the classification to the original data. In order to measure the success of the proposed hierarchy, the accuracy rate achieved through the enriched dataset is aimed to be more successful.

## RESULTS AND DISCUSSION

Increasing the number of data-based solutions is a crucial goal for the data science world. The synthetic data generation approach is preferred as an alternative preprocessing step in this goal framework. Because synthetic data generation enhances inference power, also it improves educational success depending on the increasing number of data. It creates a solution for cases where confidentiality regulations and ethical limits exist in the original data and strengthens the functionality. However, the distribution of the original data should be preserved among the data arising from real-world problems during the creation of synthetic data. The generated synthetic data should produce patterns similar to the original data. Because data that misrepresents the dataset produces ineffective or incorrect outputs. Therefore, the statistical flow between the data should be analyzed, and reliable synthetic data should be produced by maintaining the distribution of the original data. Then, the efficiency and applicability of the generated data should be evaluated. Human evaluation, statistical difference evaluation, evaluation using a pre-trained machine learning model, training on the synthetic dataset and testing on the real dataset (TSTR), and application-specific evaluation are different evaluation strategies. These strategies should be chosen according to the purpose. At the same time, the use of a combination of these strategies will be useful in evaluating the successful and unsuccessful aspects of the generated synthetic data (Lu et al., 2021).

This study proposes a new synthetic data generation approach using statistical analysis and machine learning approaches. In the first stage of this approach, the distribution of synthetic data produced in the amount of "size" between the minimum and maximum limit values with the ABC optimization algorithm is simulated as the distribution of the original data. Then, the squared( $R^2$ ) coefficient is calculated by five different regression analysis methods to find out the relationship between the independent variables with category information of the original data. The  $R^2$  coefficient expresses the relevance between the dependent and independent variables in the original data sets. These relevance values reached in the scope of five different regression methods for each original data set are given in Table 1.

**Table 1.** Relevance values reaching in the scope of five different regression methods in original datasets.

Squared ( $R^2$ )	Linear Regression	Polynomial Regression	Support Vector Regression	Decision Tree Regression	Random Forest Regression
Lenses Dataset	0.598	1.0	0.827	1.0	0.874
COVID Dataset	0.888	1.0	0.808	1.0	0.894
Balloons Dataset 1	0.761	1.0	0.991	1.0	1.0
Balloons Dataset 2	0.761	1.0	0.991	1.0	1.0
Balloons Dataset 3	0.761	1.0	0.991	1.0	0.987
Balloons Dataset 4	0.571	1.0	0.926	1.0	0.796
Caesarian Section Dataset	0.162	0.897	0.373	0.897	0.688
Post-Operative Dataset	0.037	0.807	0.134	0.807	0.665

Table 1 presents the  $R^2$  coefficients reached by the Linear Regression, Polynomial Regression, Support Vector Regression, Decision Tree Regression and Random Forest Regression methods for each dataset. The regression model, which has the maximum  $R^2$  coefficient among these coefficients, indicates that the relationship between the independent variables and the dependent variable is strong. For this reason, the Polynomial Regression model, which has the  $R^2$  coefficient characterizing the maximum relationship for each data set, was applied to the synthetic data created by the modified ABC algorithm. With this implementation, category information was determined and an enriched data set was created. In the last step, the classification process was performed on the original and enriched datasets with supervised machine learning classifiers, and the success of the proposed approach was analyzed.

The evaluation criteria used to evaluate the success of the proposed approach have been explained below.

### **True negative**

Examples where the negative class is correctly predicted by the model (Akalin & Yumuşak, 2022).

### **False positive**

Examples where the model predicts a positive sample when it is actually negative (Akalin & Yumuşak, 2022).

### **False negative**

Examples where a sample that is actually positive is predicted as negative by the model (Akalin & Yumuşak, 2022).

### **True positive**

Examples where the positive class is correctly predicted by the model (Akalin & Yumuşak, 2022).

### **Accuracy rate**

It is the ratio of correct predictions for each category to all predictions. Its mathematical expression is given in equation 11 (Akalin & Yumuşak, 2022).

$$DP+DN/DP+YP+DN+YN \quad (11)$$

It is aimed that the accuracy rate in the dataset enriched by synthetic data production will be higher than the accuracy rate in the original dataset.

### **Sensitivity/recall**

It is the rate of true positives. Its mathematical expression is given in equation 12 (Akalin & Yumuşak, 2022).

$$DP/DP+YN \quad (12)$$

It is aimed that the sensitivity rate in the dataset enriched by synthetic data production will be higher than the sensitivity rate in the original dataset.

### **Precision**

It is the ratio of true positives to total positive predictions. Its mathematical expression is given in equation 13 (Akalin & Yumuşak, 2022).

$$DP/DP+YP \quad (13)$$

It is aimed that the Precision ratio in the dataset enriched with synthetic data generation will be higher than the Precision ratio in the original dataset.

**F score**

It is the harmonic mean of precision and sensitivity values. It enables the evaluation of unbalanced estimates made between categories. Its mathematical expression is given in equation 14 (Akalin & Yumuşak, 2022).

$$F \text{ Score} = (2 * \text{precision} * \text{sensitivity}) / (\text{precision} + \text{sensitivity}) \quad (14)$$

It is aimed that the F-Score ratio in the dataset enriched by synthetic data generation will be higher than the F-Score ratio in the original dataset. The outputs obtained using k-nearest neighbor, logistic, support vector machines, decision tree and random forest supervised machine learning classifiers for the original dataset and the enriched dataset through these experimental criteria are presented in Table 2-9.

**Table 2.** Lenses Dataset (Original dataset and Enriched dataset)

Original Lenses Dataset	24 data Acc. Rate	Category 1			Category 2			Category 3		
		Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.9	0.5	1	0.666	1	1	1	1	0.857	0.922
SVM	0.9	1	1	1	1	0.5	0.66	0.875	1	0.933
DT	0.9	0.5	1	0.666	1	1	1	1	0.857	0.933
RF	0.7	0.5	1	0.666	0.5	0.5	0.5	0.833	0.714	0.768
Log. Rg.	0.9	1	1	1	1	0.5	0.5	0.875	1	0.933
Enriched Lenses Dataset	100 data Acc. Rate	Category 1			Category 2			Category 3		
KNN	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SVM	0.95	1	1	1	1	0.8	0.888	0.925	1	0.961
DT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	0.975	1	1	1	0.909	1	0.952	1	0.96	0.979

**Table 3.** COVID-19 Surveillance Dataset (Original dataset and Enriched dataset)

Original COVID Dataset	13 data Acc. Rate	Category 1			Category 2			Category 3		
		Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.5	0.6	1	0.75	0	0	0	0	0	0
SVM	0.5	0.5	1	0.666	0	0	0	0	0	0
DT	0.666	0.75	1	0.857	0.5	0.5	0.5	0	0	0
RF	0.166	0.333	0.333	0.326	0	0	0	0	0	0
Log. Rg.	0.5	0.666	0.666	0.653	0.333	0.5	0.401	0	0	0
Enriched COVID Dataset	100 data Acc. Rate	Category 1			Category 2			Category 3		
KNN	0.65	0.789	0.714	0.749	0.454	0.454	0.454	0.6	0.75	0.666
SVM	0.8	1	0.761	0.864	0.588	0.909	0.714	0.857	0.75	0.799
DT	0.925	0.952	0.952	0.951	0.9	0.818	0.857	0.888	1	0.936
RF	0.75	0.8	0.761	0.780	0.583	0.636	0.608	0.875	0.875	0.875
Log. Rg.	0.85	0.9	0.857	0.878	0.727	0.727	0.727	0.888	1	0.932

**Table 4.** Balloons Dataset 1 (Original dataset and Enriched dataset)

Original Balloons Dataset 1	16 data Acc. Rate	Category 1			Category 2		
		Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.75	0.666	0.666	0.666	0.8	0.8	0.8
SVM	0.5	0.428	1	0.599	1	0.2	0.333
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	0.75	0.6	1	0.75	1	0.6	0.75
Log. Rg.	0.875	0.75	1	0.857	1	0.8	0.888

Continuation of Table 4. Balloons Dataset 1 (Original dataset and Enriched dataset)

Enriched Balloons Dataset 1	100 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	1	1	1	1	1	1	1
SVM	1	1	1	1	1	1	1
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	1	1	1	1	1	1	1

Table 5. Balloons Dataset 2 (Original dataset and Enriched dataset)

Original Balloons Dataset 2	16 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.875	1	0.75	0.857	0.8	1	0.888
SVM	0.75	0.666	1	0.799	1	0.5	0.666
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	0.75	0.666	1	0.799	1	0.5	0.666
Enriched Balloons Dataset 2	100 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	1	1	1	1	1	1	1
SVM	1	1	1	1	1	1	1
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	1	1	1	1	1	1	1

Table 6. Balloons Dataset 3 (Original dataset and Enriched dataset)

Original Balloons Dataset 3	16 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.75	0.5	1	0.666	1	0.666	0.799
SVM	0.625	0.4	1	0.571	1	0.5	0.666
DT	0.75	1	1	1	1	1	1
RF	0.875	0.666	1	0.799	1	0.833	0.908
Log. Rg.	1	1	1	1	1	1	1
Enriched Balloons Dataset 3	100 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	1	1	1	1	1	1	1
SVM	1	1	1	1	1	1	1
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	1	1	1	1	1	1	1

Table 7. Balloons Dataset 4 (Original dataset and Enriched dataset)

Original Balloons Dataset 4	16 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.428	0	0	0	0.428	1	0.599
SVM	0.428	0	0	0	0.428	1	0.599
DT	0.857	1	0.75	0.857	0.428	1	0.599
RF	0.571	0.666	0.5	0.571	0.5	0.666	0.571
Log. Rg.	0.428	0	0	0	0.428	1	0.599
Enriched Balloons Dataset 4	100 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	1	1	1	1	1	1	1
SVM	0.85	0.736	0.933	0.823	0.952	0.8	0.869
DT	1	1	1	1	1	1	1
RF	1	1	1	1	1	1	1
Log. Rg.	0.9	1	0.733	0.846	0.862	1	0.925



**Table 8.** Caesarian Section Dataset (Original dataset and Enriched dataset)

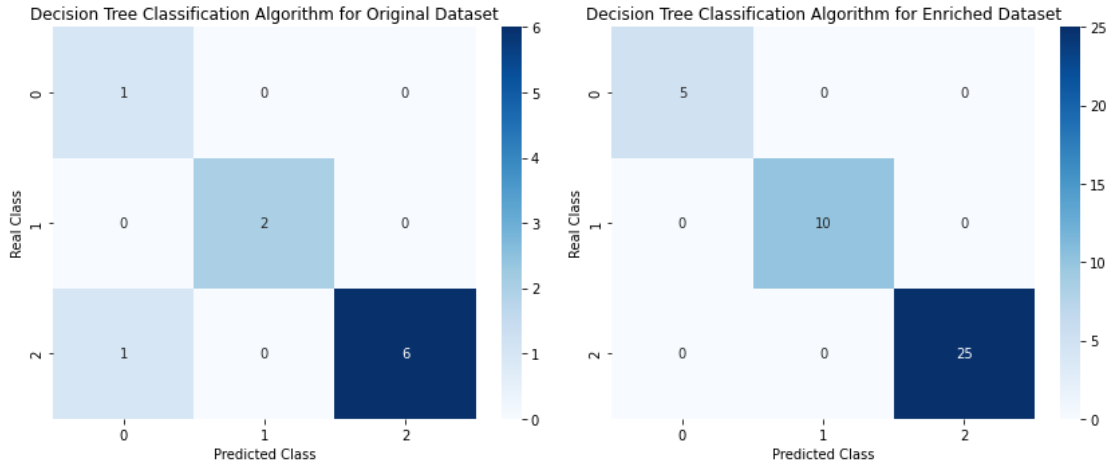
Original Caesarian Section Dataset	80 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.718	0.769	0.625	0.689	0.684	0.812	0.745
SVM	0.562	0.583	0.437	0.499	0.55	0.687	0.611
DT	0.593	0.588	0.625	0.606	0.6	0.562	0.580
RF	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687	0.687
Log. Rg.	0.593	0.615	0.5	0.551	0.578	0.687	0.628
Enriched Caesarian Section Dataset	250 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.76	0.745	0.803	0.772	0.777	0.714	0.744
SVM	0.65	0.605	0.901	0.724	0.791	0.387	0.519
DT	0.85	0.891	0.803	0.845	0.814	0.897	0.854
RF	0.81	0.82	0.803	0.811	0.8	0.816	0.808
Log. Rg.	0.77	0.818	0.764	0.790	0.732	0.836	0.780

**Table 9.** Post-Operative Dataset (Original dataset and Enriched dataset)

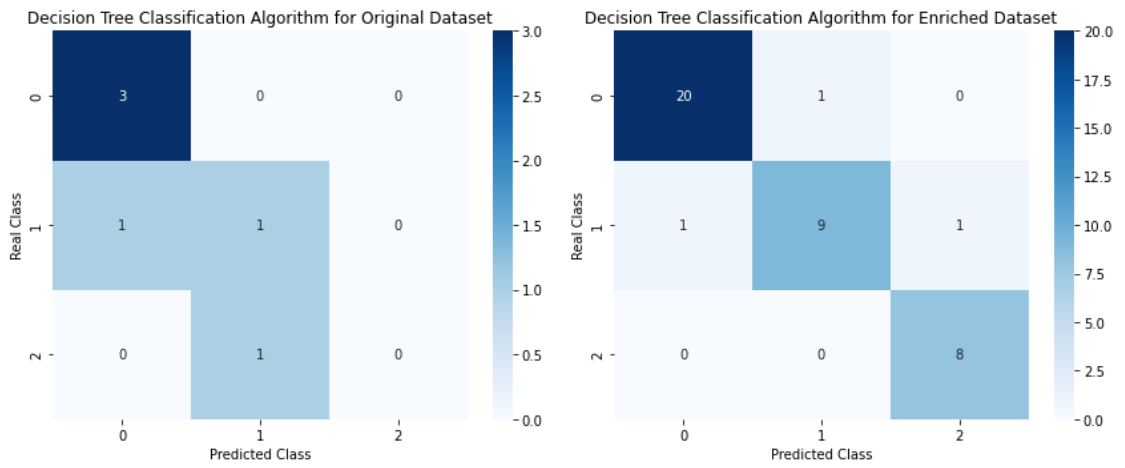
Original Post-Operative Dataset	86 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.571	0.689	0.769	0.727	0	0	0
SVM	0.714	0.735	0.961	0.833	0	0	0
DT	0.571	0.739	0.653	0.693	0.25	0.333	0.285
RF	0.657	0.718	0.884	0.793	0	0	0
Log. Rg.	0.685	0.727	0.923	0.813	0	0	0
Enriched Post-Operative Dataset	250 data		Category 1			Category 2	
	Acc. Rate	Prec.	Sens.	F Sc.	Prec.	Sens.	F Sc.
KNN	0.64	0.676	0.745	0.708	0.571	0.487	0.526
SVM	0.76	0.753	0.881	0.812	0.774	0.585	0.666
DT	0.66	0.698	0.745	0.721	0.594	0.536	0.563
RF	0.71	0.714	0.847	0.775	0.7	0.512	0.591
Log. Rg.	0.82	0.788	0.949	0.861	0.896	0.634	0.742

When Table 2-9 is examined, it is seen that the performance criteria reached in the enriched datasets are more successful than the performance criteria achieved in the original datasets. More successful training was carried out with the enriched dataset with patterns similar to the original dataset. Because the increase in the number of data provided more relationships to be learned and more inferences to be made. Experimental results show that patterns between data are detected more successfully with the Decision Tree machine learning classifier among all classifiers. The synthetic data generation approach, which positively affects educational power's success, clearly explains the importance of producing synthetic data. In addition, these criteria summarize the success of the proposed approach. In this study, synthetic data with a similar spread to the original data were produced by the ABC optimization algorithm. Then, the statistical relationship between dependent and independent variables was analyzed. This statistical relationship should have close statistical inferences for the analysis performed on the enriched dataset and the analysis performed on the original dataset. With these inferences, patterns and relationships between data will be discovered with machine learning classifiers, and performance will be evaluated. As a result of classification, the evaluation performance of the enriched datasets should be more successful than the original datasets. Because the sufficient number of data reveals the power of machine learning algorithms. For this reason, the increase in the success rate with the increasing number of data in the presented study indicates that proportional relations are established, and suitable approaches are preferred.

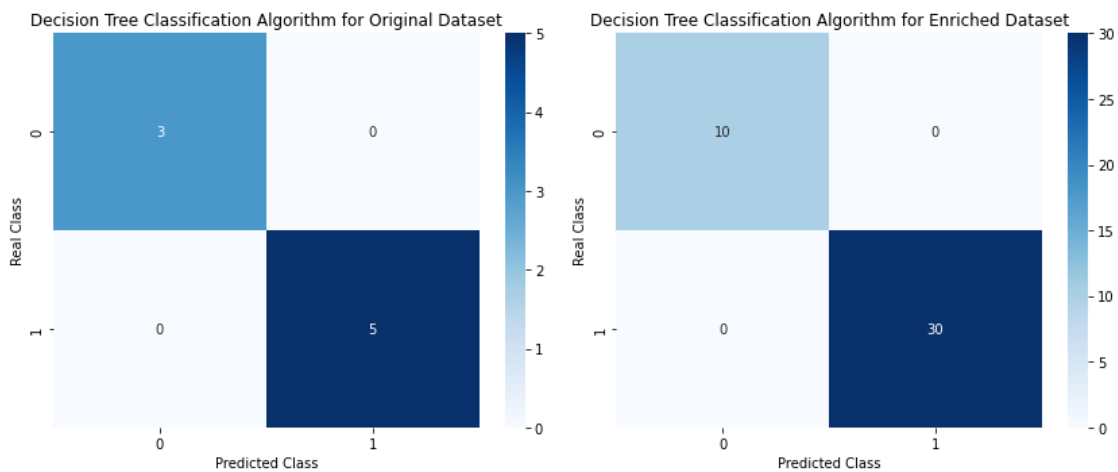
For an deep analysis of the decision tree classification algorithm that showed maximum success within the framework of the performance criteria given in Table 2-9, the confusion matrices obtained in the original and enriched datasets for each dataset are given in Figure 2-10.



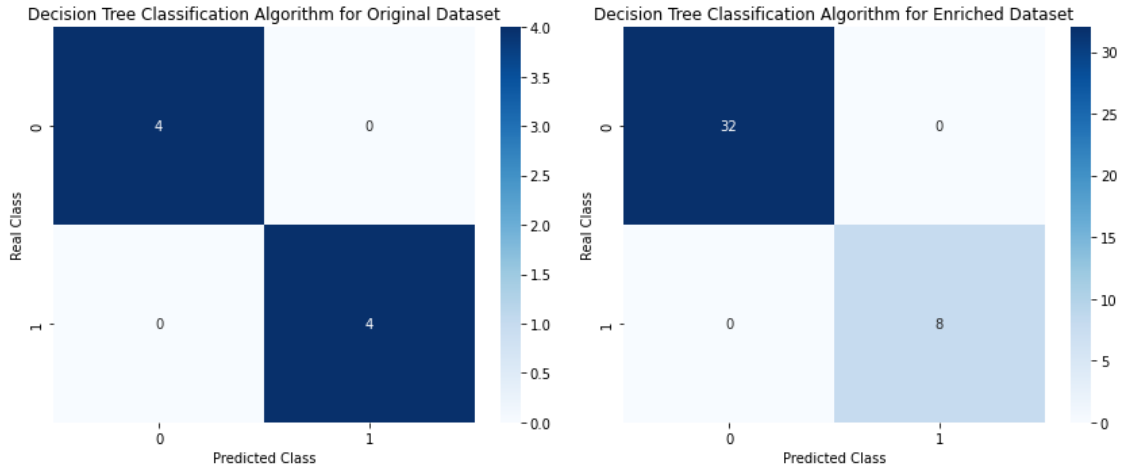
Şekil 3. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Lenses dataset



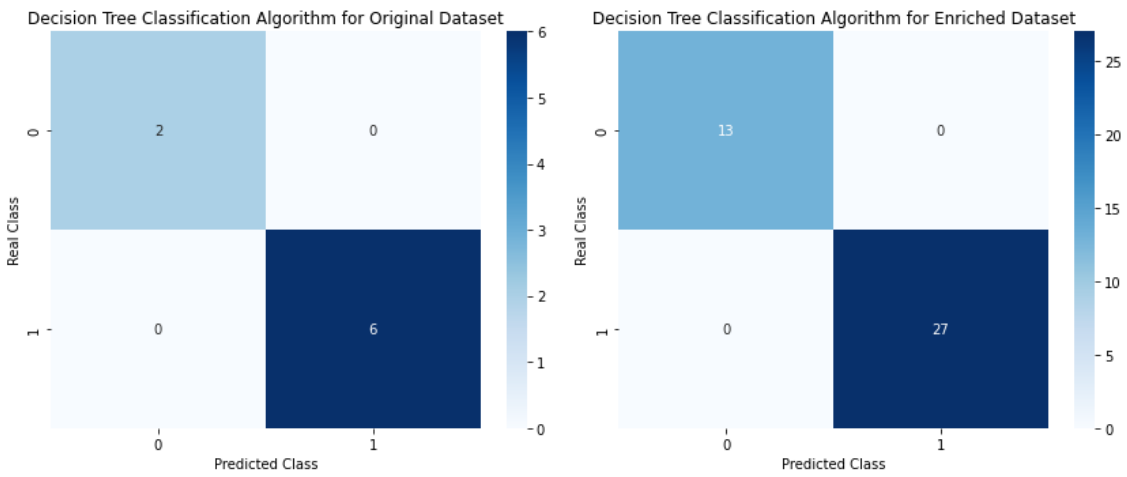
Şekil 4. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the COVID-19 Surveillance dataset



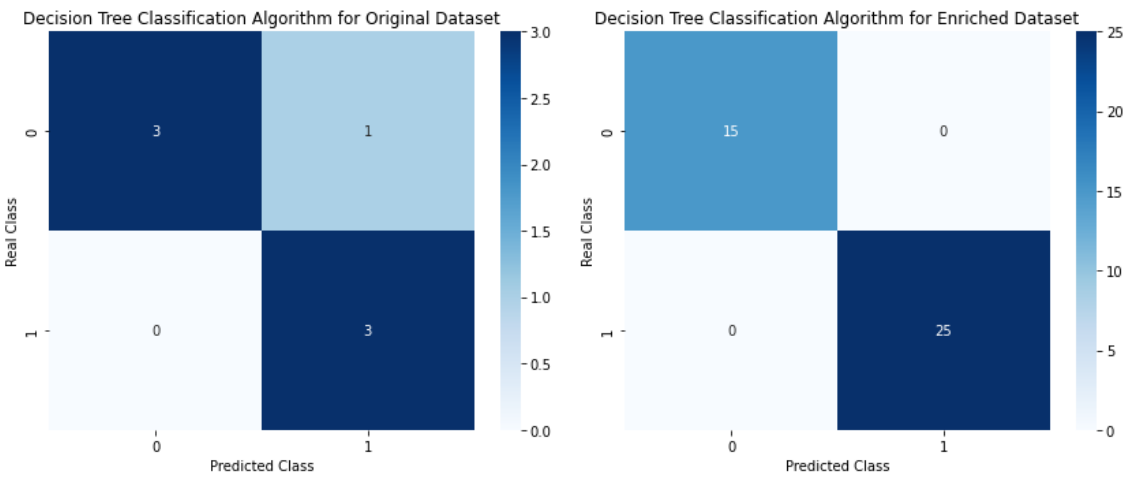
Şekil 5. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Balloons dataset 1



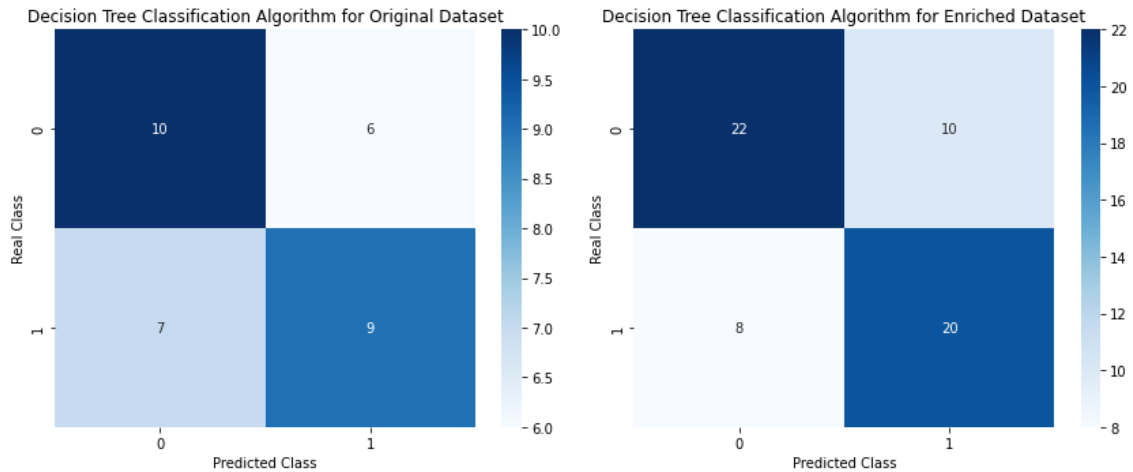
Şekil 6. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Balloons dataset 2



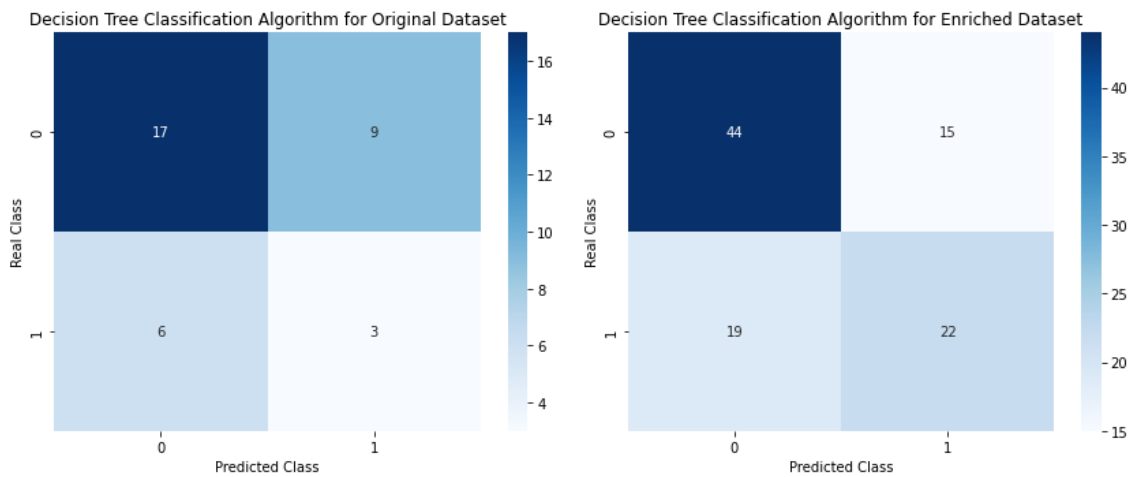
Şekil 7. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Balloons dataset 3



Şekil 8. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Balloons dataset 4



Şekil 9. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Caesarian Section dataset



Şekil 10. Confusion matrices obtained for both the original and enriched datasets in the Post-Operative dataset

When the confusion matrices given in Figure 2-10 are examined, it is seen that the decision tree algorithm that produces maximum performance identifies true positives and true negatives more strongly on the enriched datasets compared to the original dataset. In this context,

-In the enriched Lenses dataset, it is seen that each category is detected correctly compared to the original dataset.

-While there was no correct prediction for category 3 in the original COVID-19 Surveillance dataset, all instances for category 3 were correctly detected in the enriched dataset.

-The Decision Tree classification algorithm produced 100% accurate predictions on all original and enriched datasets within the scope of Balloons Dataset 1, Balloons Dataset 2 and Balloons Dataset 3. On the other hand, while not every category was detected correctly in the original Balloons Dataset 4 dataset, every category was detected correctly in the enriched Balloons Dataset 4 dataset.

-While almost half of the samples classified with the decision tree algorithm in the original Caesarian Section dataset were predicted incorrectly, approximately two-thirds of the predictions for both categories were detected correctly in the enriched Caesarian Section dataset.

- While almost half of the samples classified with the decision tree algorithm in the original Post-Operative Patients dataset were predicted incorrectly, approximately two-thirds of the predictions in the enriched Post-Operative Patients dataset were detected correctly.

This proposed methodology provides a functional process for improving performance and detection accuracy for each dataset. In addition, it is expected that detection performance will increase if a model that is more suitable for the nature of the dataset and more powerful than the decision tree classification algorithm is used. This situation is clearly depicted in Table 9.

Besides the increasing success rate, the proposed approach has limitations that need to be discussed. The first limitation of the proposed approach is that it is optimized with the ABC optimization algorithm after random values are generated. The heuristic ABC algorithm used in the optimization process has a convergence property but does not guarantee the exact solution. For this reason, the algorithm was re-run in case data exceeded the minimum and maximum limits during the production of data similar to the original data distribution. The second limitation of the proposed approach is scaling the data for category detection in synthetic data after the regression model that models the relationship with maximum success is chosen. This will make the being meaningful of inferences produced for category detection. The third limitation of the proposed approach is that the regression result for category definition is not an integer. These results should be rounded to the nearest integer. The fourth limitation of the proposed approach is that an adequate inference cannot be made with insufficient or incomplete data on the target category. Because the proposed method offers a strong performance as a result of successfully learning the relationships and patterns in the original data.

The synthetic data generation approach proposed through this study has presented a novelty to making inferences about the past or producing smart systems about the future. In addition, a solution point has been produced for time, cost and legal problems, and functionality has been improved.

## CONCLUSION

The realization of human knowledge, experience and intelligence by machines is the future goal of many sectors. This innovation plan aims to make inferences from existing data and is closely related to data science. Because data science provides to produce successful decisions with the suitability of the selected model to the problem and a sufficient number of data. However, some sectors do not have the working area to produce sufficient data. On the other hand, legal problems for fields that can generate huge datasets may be, and these legal problems prevent the process. Therefore, generating synthetic data instead of identifiable data in the original dataset will tolerate these problems.

In this study, a novel synthetic data generation approach is proposed. The basic steps of this proposed approach are given below.

- 1- Analyze the distribution of the original data with a small sample space
- 2- Generate random data between minimum and maximum limit values
- 3- Create the distribution of randomly generated data similar to the distribution of the original data by means of the modified artificial bee colony optimization algorithm.
- 4- Calculate the squared(R<sup>2</sup>) coefficient by means of five different regression analysis methods to find out the relationship between the independent variables in the original data and the category information
- 5- Choose the regression method that has the maximum squared(R<sup>2</sup>) coefficient among the coefficients calculated by the Linear Regression, Polynomial Regression, Support Vector Regression, Decision Tree Regression and Random Forest Regression methods
- 6- Apply the regression model with the maximum R<sup>2</sup> coefficient to the synthetic data generated by the improved ABC algorithm, and then write the category of the predicted synthetic data.

7- Classify the original dataset and the enriched dataset containing the original data with the k-nearest neighbour, logistic, support vector machines, decision tree and random forest supervised machine learning classifiers, respectively.

8- Compare the success rates achieved for both datasets and evaluate the success of the proposed approach.

The proposed synthetic data generation approach summarized in eight items produced high-quality, accurate, sufficient datasets with a balanced distribution between categories. Thus, stronger machine-learning analyzes were made using enriched datasets. It is thought that the hierarchy created by this study is a solution point in real-world problems. It is planned to be used as a pre-processing step in the innovation processes of different fields for this approach improving functionality. Moreover with the novel synthetic data generation approach proposed in this study, a new solution has been developed for time, cost, legal problems and data scarcity situations. Functionality has been improved and powerful machine-learning inferences have been made,

In the future, it is planned to integrate the transformer approach, which has a self-attention mechanism, into the proposed methodology to discover stronger relationships between data and make more accurate category determination. Because this mechanism learns long-range dependencies between data points, it also allows each data point to evaluate its relationships with all other data points.

## ACKNOWLEDGEMENTS

There are no supported projects.

## Conflict of Interest

The authors declare that there is no financial support or relationship that could pose a conflict of interest.

## Author's Contributions

The article is single-authored.

## REFERENCES

- Akalın, F., & Yumuşak, N. (2022). DNA genom dizilimi üzerinde dijital sinyal işleme teknikleri kullanılarak elde edilen ekson ve intron bölgelerinin EfficientNetB7 mimarisi ile sınıflandırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 37(3), 1355–1371. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.900987>.
- Akay, B., Karaboga, D., Gorkemli, B., & Kaya, E. (2021). A survey on the artificial bee colony algorithm variants for binary, integer, and mixed integer programming problems. *Applied Soft Computing*, 106, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2021.107351>.
- Alvarado-Iniesta, A., Garcia-Alcaraz, J. L., Rodriguez-Borbon, M. I., & Maldonado, A. (2013). Optimization of the material flow in a manufacturing plant by use of artificial bee colony algorithm. *Expert Systems with Applications*, 40, 4785–4790. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2013.02.029>.
- Arab, N., Nemmour, H., & Chibani, Y. (2023). A new synthetic feature generation scheme based on artificial immune systems for robust offline signature verification. *Expert Systems with Applications*, 213. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.119306>.
- Brnabic, A., & Hess, L. M. (2021). Systematic literature review of machine learning methods used in the analysis of real-world data for patient-provider decision making. *BMC Medical Informatics and Decision Making*, 21. <https://doi.org/10.1186/s12911-021-01403-2>.

- Chicco, D., Warrens, M. J., & Jurman, G. (2021). The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. *PeerJ Computer Science*, 7, 1–24. <https://doi.org/10.7717/PEERJ-CS.623>.
- Dahmen, J., & Cook, D. (2019). SynSys: A synthetic data generation system for healthcare applications. *Sensors*, 19(5), 1–11. <https://doi.org/10.3390/s19051181>.
- Dankar, F. K., & Ibrahim, M. (2021). Fake it till you make it: Guidelines for effective synthetic data generation. *Applied Sciences*, 11, 1–18. <https://doi.org/10.3390/app11052158>.
- Douzas, G., Lechleitner, M., & Bacao, F. (2022). Improving the quality of predictive models in small data GSDOT: A new algorithm for generating synthetic data. *PLoS One*, 17(4), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0265626>.
- El Mrabet, M. A., El Makkaoui, K., & Faize, A. (2021). Supervised machine learning: A survey. In *Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Communication Technologies and Networking (CommNet 2021)*. <https://doi.org/10.1109/CommNet52204.2021.9641998>.
- Hashimoto, D. A., Ward, T. M., & Meireles, O. R. (2020). The role of artificial intelligence in surgery. *Advances in Surgery*, 54, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.yasu.2020.05.010>.
- Karaboğa, D. (2020). Yapay Zeka Optimizasyon Algoritmaları, Nobel Akademik Yayıncılık, 7. Baskı.
- Kaya, E., Gorkemli, B., Akay, B., & Karaboga, D. (2022). A review on the studies employing artificial bee colony algorithm to solve combinatorial optimization problems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2022.105311>.
- Kinaneva, D., Hristov, G., Kyuchukov, P., Georgiev, G., Zahariev, P., & Daskalov, R. (2021). Machine learning algorithms for regression analysis and predictions of numerical data. In *2021 3rd International Congress on Human-Computer Interaction, Optimization and Robotic Applications (HORA)*.
- Li, M., Zhuang, D., & Chang, J. M. (2023). MC-GEN: Multi-level clustering for private synthetic data generation. *Knowledge-Based Systems*, 264, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.knosys.2022.110239>.
- Li, Z., Zhao, Y., & Fu, J. (2020). SynC: A copula-based framework for generating synthetic data from aggregated sources. In *2020 IEEE International Conference on Data Mining Workshops (ICDMW)* (pp. 571–578). <https://doi.org/10.1109/ICDMW51313.2020.00082>.
- Lu, Y., Shen, M., Wang, H., & Wei, W. (2021). Machine learning for synthetic data generation: A review. *Journal of Big Data*, 14(8), 1–18.
- Parhi, S. K., & Patro, S. K. (2023). Prediction of compressive strength of geopolymers using a hybrid ensemble of grey wolf optimized machine learning estimators. *Journal of Building Engineering*, 71. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106521>.
- Patki, N., Wedge, R., & Veeramachaneni, K. (2016). The synthetic data vault. In *2016 IEEE International Conference on Data Science and Advanced Analytics (DSAA)* (pp. 399–410). <https://doi.org/10.1109/DSAA.2016.49>.
- Ping, H., Stoyanovich, J., & Howe, B. (2017). DataSynthesizer: Privacy-preserving synthetic datasets. In *Proceedings of the 29th International Conference on Scientific and Statistical Database Management (SSDBM '17)* (pp. 1–5). <https://doi.org/10.1145/3085504.3091117>.
- UCI. (2024a). (the University of California Irvine Machine Learning Repository). <https://archive.ics.uci.edu/>.
- UCI. (2024b). (the University of California Irvine Machine Learning Repository)- Lenses. <https://archive.ics.uci.edu/dataset/58/lenses>.
- UCI. (2024c). (the University of California Irvine Machine Learning Repository)- COVID-19 Surveillance. <https://archive.ics.uci.edu/dataset/567/covid+19+surveillance>.

- UCI. (2024d). (the University of California Irvine Machine Learning Repository)- Balloons. <https://archive.ics.uci.edu/dataset/13/balloons>.
- UCI. (2024e). (the University of California Irvine Machine Learning Repository)- Caesarian Section. <https://archive.ics.uci.edu/dataset/472/caesarian+section+classification+dataset>.
- UCI. (2024f). (the University of California Irvine Machine Learning Repository)- Post-Operative Patient. <https://archive.ics.uci.edu/dataset/82/post+operative+patient>.
- Wharrie, S., et al. (2022). HAPNEST: An efficient tool for generating large-scale genetics datasets from limited training data. In *NeurIPS 2022 Workshop on Synthetic Data Empowering Machine Learning Research* (pp. 1–7).



### Antimicrobial Effect of Drinkable Lugol Solution

Ayşe KARACALI TUNÇ<sup>1\*</sup>, Büşra Merve SARITAŞ<sup>2</sup>, Mahdi MARZİ<sup>3</sup>, Feray DURSUN<sup>4</sup>, Şevin KAYA<sup>5</sup>

#### Highlights:

- Antimicrobial effect
- Using Lugol's solution as a supplement
- Infection agents

#### Keywords:

- Multidrug resistance
- Lugol (Iodine)
- Antibiotic sensitivity

#### ABSTRACT:

The death rates due to infection in patients receiving long-term antibiotic treatment and hospitalized patients are quite alarming. Treatment of multidrug-resistant strains of *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*, which cause widespread nosocomial infection, has become a global problem. Alternative treatment methods are needed for these species, which use all their resistance mechanisms day by day. Recently, it has been seen that iodine (lugol) solution has been used in the treatment of many infections. Significant results are observed, especially for nosocomial and wound infections. The literature on the antimicrobial effect of Lugol solution is very limited. In order to scientifically support such treatments, we aimed to investigate the antimicrobial effect of lugol on resistant bacteria in a laboratory environment. In our laboratory, we have previously isolated *Acinetobacter baumannii*, *Shigella sonnei*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* strains with known antibiotic resistance. For these isolates, the agar dilution method prepared with different concentrations of lugol and the Broth Microdilution Method were used. As a result of our study, it was observed that drinkable Lugol solution affects multidrug-resistant microorganisms at very low concentrations. Thus, Lugol's success in infection treatments will be scientifically supported.

<sup>1</sup> Ayşe KARACALI TUNÇ ([Orcid ID: 0000-0002-6453-9887](https://orcid.org/0000-0002-6453-9887)), İğdır University, Faculty of Dentistry, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup> Büşra Merve SARITAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-8955-4699](https://orcid.org/0000-0001-8955-4699)), İğdır University, Vocational School of Health Services, Dental Services, İğdır, Türkiye

<sup>3</sup> Mahdi MARZİ ([Orcid ID: 0000-0002-8518-0818](https://orcid.org/0000-0002-8518-0818)), Fenerbahçe University, Faculty of Pharmacy, İstanbul, Türkiye

<sup>4</sup> Feray DURSUN ([Orcid ID: 0000-0003-1206-1380](https://orcid.org/0000-0003-1206-1380)), İğdır Dr. Nevruz Erez State Hospital, İğdır, Türkiye

<sup>5</sup> Şevin KAYA ([Orcid ID: 0009-0001-3570-1304](https://orcid.org/0009-0001-3570-1304)), İğdır University, Vocational School of Health Services, İğdır, Türkiye

\*Corresponding Author: Ayşe KARACALI TUNÇ, e-mail: ayse\_karacali@hotmail.com

This study was produced from Şevin Kaya's TÜBİTAK 2209 1919B012219225 Student project.

**Ethics Committee Approval:** Ethics Committee Approval was received for the bacteria included in this article with the decision of the "İğdır University Non-invasive Clinical Research Ethics Committee" Date: 14.09.2023 Meeting No. 2023-1, Decision No: 2023-1.

## INTRODUCTION

The use of antiseptics for treatment purposes dates back to ancient times. Many deaths were prevented by using them as sprays on wounds in the 1800s (Grønseth et al., 2022). However, the possibility that it would cause antiseptic toxicity later prevented it from being treated. Antibiotic discoveries for treatment have begun, and the use of antibiotics has been preferred. The prevalence of multidrug-resistant bacteria increased after antibiotic use. To prevent this, antiseptics have since become a hot topic. Antiseptics do not target a specific area as antibiotics do. Since it targets many regions in microorganisms, it prevents the development of antimicrobial resistance.

Iodine has long been known as an antimicrobial agent. Several clinical studies have also shown the efficacy of iodine and povidone iodine (PI) in oral hygiene. However, limited studies have been performed on iodine's effect on infections (Tam et al., 2006). Polyvinylpyrrolidone-iodine is a widely used antiseptic introduced by Shelanski and Shelanski in 1956. It is a water-soluble compound that results from the combination of molecular iodine and polyvinylpyrrolidone (Siggia, 1957). The preparations of polyvinylpyrrolidone-iodine commercially available are povidone-iodine solution, scrub, ointment, and foam; of these, the solution is the most commonly used. The 10 percent polyvinylpyrrolidone-iodine solution generally contains 90 percent water, 8.5 percent polyvinylpyrrolidone, 1 percent available iodine, and iodide (Zamora, 1986). The content of Lugol's solution consists of 85% water, 5% iodine and 10% potassium iodide.

The spread of multidrug-resistant microorganisms emerging in hospitals has become a cause for concern. Bacteria with intense antibiotic resistance are a serious problem for society. In addition, the increase in the death rate due to difficulty in treatment poses both financial loss and a great difficulty for healthcare professionals (Ibrahim et al., 2021). For this reason, new alternatives are being sought to prevent antibiotic resistance. Lugol solution is used as an antiseptic in skin, wound and soft tissue infections. No therapeutic use has been found for *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa*, which cause nosocomial infections. In addition, no literature has been found in which Lugol's solution is included in the treatment of multidrug-resistant microorganisms. Therefore, in our study, we aimed to see to what extent the antimicrobial effect of Lugol's solution was on strains with multidrug resistance. At the same time, we believe that we will provide a scientific basis for the drinkable Lugol solution used in daily life and will contribute to the literature.

## MATERIALS AND METHODS

### Bacteria Isolation

In order to revive our *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei* and *Staphylococcus aureus* isolates, which were previously diagnosed with the VITEK 2 device in Iğdır State Hospital, they were planted in 5% sheep blood agar. It was incubated at 37°C for 18-24 h.

### Lugol's solution

2% Lugol solution iodine drops (law material) were commercially available. Then, 1% Lugol solution was prepared with DNase free.

### Broth microdilution method of lugol's solution

The antimicrobial activity of the diluted Lugol solution was evaluated by the broth microdilution mL method. 100 microliters of brain heart infusion (BHI) was added to each well. 100µl of Lugol's 1% dilution was added to the first well. Thus, dilutions were made at concentrations of 5µg/mL,

2.5µg/mL, 1.25µg/mL, 0.625µg/mL, 0.312µg/mL, 0.156µg/mL and 0.078µg/mL starting from the first well. Finally, the wells were inoculated with 0.5 McFarland turbid microorganisms. The first well with no growth after incubation was considered the MIC value.

### Disc diffusion method of lugol's solution

The 2% Lugol solution we obtained commercially was reduced to 1% concentration with DNase free. Stock solution was prepared. Mueller Hinton Agar was prepared by pouring 20 mL into each petri dish. Passages from our stock bacteria were cultured twice and their antimicrobial susceptibility was evaluated using the disk diffusion method from the subculture. Bacteria were prepared to 0.5 McFarland turbidity and plated evenly on Müller hinton agar. Disks impregnated with 10 µl Lugol were placed on it. Zone diameters formed after 18-24 h. of incubation were measured and evaluated in 37 cases. The experiment was repeated 3 times and the averages were evaluated. DMSO solvent was used as a negative control.

### Antibiotic resistance of strains

**Table 1.** Antibiotic Resistance of Multidrug Resistant Isolates

	Cefta	Trim/ Sulfa	Mero	Amik	Genta	Cipro	İmi	Col
<i>A. baumannii</i>	+	+	+	+	+	+	+	-
<i>E. coli</i>	+	+	-	-	-	+	-	-
<i>P. aeruginosa</i>	+	-	+	+	+	-	+	-
<i>S. sonnei</i>	+	+	-	-	-	+	+	-
<i>S. aureus</i>	+	+	-	-	-	+	-	-

\*Ceftazidime (Seft), Trimethoprim/ Sulfamethoxazole (Trim/Sulfa), Meropenem (Mero), Amikacin (Ami), Gentamicin (Genta), Ciprofloxacin (Cipro), İmipenem (İmi), Colistin (Col)

## RESULTS AND DISCUSSION

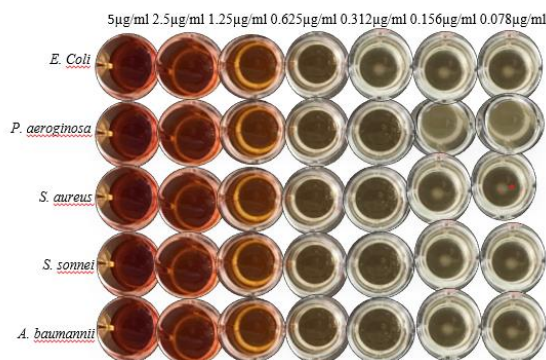
Multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella sonnei* and *Staphylococcus aureus* strains isolated from clinical samples at Iğdır State Hospital were randomly selected and included in the study.

Lugol's solution showed a significant antimicrobial effect against multi drug resistance bacteria. Our strains are hospital isolates and all have multiple antibiotic resistance. The MIC values of Lugol's solution 1%'lik for *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aureginosa*, *Shigella sonnei* and *Staphylococcus aureus* strains with high antibiotic resistance are given in Table 2 and Figure 1.

**Table 2.** Antimicrobial Effect of Multidrug Resistant Strains

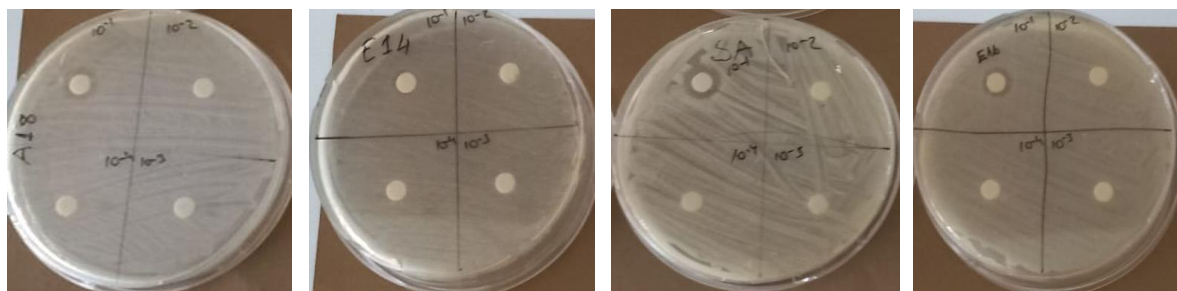
Strain	MİC	Disk Difüzyon
<i>Escherichia coli</i>	0.312 µg/mL	10 mm
<i>Acinetobacter baumannii</i>	0.156 µg/mL	10 mm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0.156 µg/mL	10 mm
<i>Staphylococcus aureus</i>	0.156 µg/mL	13 mm
<i>Shigella sonnei</i>	0.156 µg/mL	12 mm

## Antimicrobial Effect of Drinkable Lugol Solution



**Figure 1.** MIC Values of Multidrug Resistant Strains

According to the results of 1% Lugol solution, 4 different concentrations ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ) were studied according to the disk diffusion method. The best result was found at  $10^{-1}$  dilution. As seen in the table, it had the same effect with 10 mm diameter for *Acinetobacter baumannii*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*. A diameter of 12mm-13mm was effective for *Shigella sonnei* and *Staphylococcus aureus*, respectively (Figure 2).



**Figure 2.** Disc Diffusion of Multidrug-Resistant Strains

Lugol (iodine) has been used as an antiseptic for many years. Nowadays, it has started to be preferred among infection treatments (Hendley et al., 1978). In the 1900s, it was preferred in the treatment of drug-resistant spirochetes and inactivation of contaminated viruses on hand (Akatsu and Hideyo, 1917). In the study conducted by Hendley et al., the iodine (lugol) solution was tested for virucidal activity against rhinovirus type different minute. A 1% aqueous iodine solution was very effective in eliminating infectious rhinovirus from fingertip rinses (Hendley et al., 1978). For a long time, it was used only in wound treatments. As a result of increased antibiotic resistance, the healing time of diseases has been prolonged. People are resorting to alternative ways to get treatment without medication.

In 1867 Joseph Lister published a paper in *The Lancet* on the application of antiseptics, which paved the way for antiseptic surgery. It saved thousands of patients from lethal infections acquired during and after surgery (Toledo., 2010).

Lugol (iodine), which has a very wide spectrum of action, is effective against multidrug resistant bacteria, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium tuberculosis*, fungi, viruses and protozoa (Akbulut., 2023). *Streptococcus mutans* is the nightmare of tooth biofilm. In Avshalom Tam's study, they found that it prevented the biofilm formed by *Streptococcus mutans* on the teeth (Tam et al., 2006). In the analysis performed on *Candida albicans* and *Candida glabrata*, it was concluded that lugol reduces cellular viability in a dose-dependent (Du et al., 2023).

The cytotoxic Lugol effect is characterized by increased oxidative stress and decreased superoxide dismutase and catalase enzyme activities. In a study comparing the bactericidal and

cytotoxic effects of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), povidone iodine (PVP-I) and Lugol's solution, they reported that high concentrations of Lugol had a bactericidal effect on *E-coli* (Tonoyan et al., 2018).

The antibacterial and antibiofilm effects of lugol against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* found on the skin were investigated. They used 5% Lugol solution for MRSA on mouse skin. They observed that after lugol applied for 5 days, MRSA was significantly reduced and the biofilm was eradicated (Grønseth et al., 2022).

The increasing occurrence of antibiotic resistance in pathogenic bacteria, coupled with a dramatic decline in the number of newly approved antibiotics, represents a major societal challenge.

It is frequently encountered in the treatment of nosocomial and gastrointestinal infections, especially in social media, which has become popular culture. When we investigate this situation academically, we encounter very little data. It is evidence-based in the treatment of wound and skin infections (Grønseth et al., 2017). However, there is no literature in which multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii*, *Shigella sonnei*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* strains, which are frequently encountered in hospital infections, are studied together.

## CONCLUSION

There are feedback that individual people using it have been cured, but no experimental results have been found in the laboratory environment for nosocomial infection agents such as *Acinetobacter baumannii* and *Pseudomonas aeruginosa*. Antiviral, antibacterial and antifungal effects have been shown in limited studies. There is insufficient data regarding Lugol's solution to prove that it will contribute to alternative treatment by preventing antibiotic resistance. We think that it should be tested on cytotoxicity and live experimental animals.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank TÜBİTAK for supporting the study.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Akatsu, S., & Noguchi, H. (1917). The drug-fastness of spirochetes to arsenic, mercurial, and iodide compounds in vitro. *The Journal of Experimental Medicine*, 25(3), 349-362.
- Akbulut, E. (2023). İntravitreal enjeksiyon yapılan hastalarda tekrarlayan povidon iyot uygulamasının inflamatuvar ve sitolojik etkisi/Inflammatory and cytological effect of repeated application of povidone iodine in patients undergoing intravitreal injection (Doctoral dissertation).
- Du, M., Li, F., & Hu, Y. (2023). A Uniform Design Method Can Optimize the Combinatorial Parameters of Antimicrobial Photodynamic Therapy, Including the Concentrations of Methylene Blue and Potassium Iodide, Light Dose, and Methylene Blue's Incubation Time, to Improve Fungicidal Effects on *Candida* Species. *Microorganisms*, 11(10), 2557.
- Grønseth, T., Ovchinnikov, K. V., Carlsen, H., Benth, J. Š., Diep, D. B., Von Unge, M., & Silvola, J. T. (2023). Lugol's solution and Gentian violet eradicate methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* biofilm in skin wound infections. *International Wound Journal*, 20(1), 120-130.

- Grønseth, T., Vestby, L. K., Nesse, L. L., Thoen, E., Habimana, O., Von Unge, M., & Silvola, J. T. (2017). Lugol's solution eradicates *Staphylococcus aureus* biofilm in vitro. *International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology*, 103, 58-64.
- Hendley, J. O., Mika, L. A., & Gwaltney Jr, J. M. (1978). Evaluation of virucidal compounds for inactivation of rhinovirus on hands. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 14(5), 690-694.
- Ibrahim, S., Al-Saryi, N., Al-Kadmy, I. M. S., & Aziz, S. N. (2021). Multidrug-resistant *Acinetobacter baumannii* as an emerging concern in hospitals. *Molecular biology reports*, 48(10), 6987–6998. <https://doi.org/10.1007/s11033-021-06690-6>
- Siggia, S. (1957). The chemistry of polyvinylpyrrolidone-iodine. *Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific ed.)*, 46(3), 201-204.
- Tam, A., Shemesh, M., Wormser, U., Sintov, A., & Steinberg, D. (2006). Effect of different iodine formulations on the expression and activity of *Streptococcus mutans* glucosyltransferase and fructosyltransferase in biofilm and planktonic environments. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 57(5), 865-871.
- Toledo-Pereyra LH. (2010). Joseph Lister's surgical revolution. *J Invest Surg.*;23(5):241-243.
- Tonoyan, L., Boyd, A., Fleming, G. T., Friel, R., Gately, C. M., Mc Cay, P. H., & O'Flaherty, V. (2018). In vitro comparative cytotoxicity study of a novel biocidal iodo-thiocyanate complex. *Toxicology in Vitro*, 50, 264-273.
- Zamora, J. L. (1986). Chemical and microbiologic characteristics and toxicity of povidone-iodine solutions. *The American journal of surgery*, 151(3), 400-406.

**Atf İçin:** Güven A., (2024). Makro Bileşenlerle İlişkili Polifenollerin Biyokimyasal Etkileri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1438-1447.

**To Cite:** Güven A., (2024). Biochemical Effects of Polyphenols Associated with Macro Components. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1438-1447.

## Makro Bileşenlerle İlişkili Polifenollerin Biyokimyasal Etkileri

Aysel GÜVEN<sup>1</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Flavonoidler ve içerikleri
- Polifenoller ve Sağlık
- Polifenol biyokimyası

### **Anahtar Kelimeler:**

- Flavonoidler
- Fenolik asitler
- Stilbenler
- Lignanlar
- Sağlık

### **ÖZET:**

Uzun yıllardır ağırlıklı olarak şeker, tuz, doymamış yağlar ve işlenmiş hazır gıdalarla beslenme alışkanlığı giderek artmış bu da beraberinde kronik hastalıklara yakalanma oranını arttırmıştır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan çok çeşitli sağlık sorunları insanları, daha sağlıklı beslenme arayışlarına götürmüştür. Bu da temel besin bileşenleri olan karbonhidratlar, proteinler ve yağların sekonder metabolitleri olan fenolik bileşenlerce zengin yenilebilir meyvelerin, sebzelerin, baharatların, yemişlerin, tohumların ve çiçeklerin önemini arttırmıştır. Bu derlemede makro bileşenlerle ilişkili polifenollerin polifenol bileşikler olan flavonoidler, fenolik asitler, stilbenler ve lignanların biyokimyasal etkilerine bağlı olarak sağlık üzerine faydaları ortaya konmaya çalışılmıştır.

## Biochemical Effects of Polyphenols Associated with Macro Components

### **ABSTRACT:**

For many years, the habit of eating mainly sugar, salt, unsaturated fats and processed ready-to-eat foods has gradually increased, which has increased the rate of chronic diseases. A wide variety of health problems that have arisen as a result of this have led people to seek healthier nutrition. This has increased the importance of edible fruits, vegetables, spices, nuts, seeds and flowers rich in phenolic components, which are secondary metabolites of carbohydrates, proteins and fats, which are essential nutritional components. In this review, it was tried to reveal the health benefits of polyphenols associated with macro components due to the biochemical effects of polyphenol compounds such as flavonoids, phenolic acids, stilbenes and lignans.

### **Highlights:**

- Flavonoids and compaonts
- Pollyphenolics and health
- Biochemistr of pollyphenolics

### **Keywords:**

- Flavonoids
- Phenolic acid
- Stilbenes
- Lignans
- Health

<sup>1</sup> Aysel GÜVEN ([ORCID: 0000-0001-7511-7105](https://orcid.org/0000-0001-7511-7105)) Başkent University, Health Services Vocational School, Pathology Laboratory techniques, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aysel Güven, e-mail: ayselguven@hotmail.com

## INTRODUCTION

Polyphenolic substances are nutrients that must be included and consumed in daily eating habits for people of all age groups due to their rich nutritional content and phenolic substances they contain, protecting them from diseases and being anti-aging (Zerriouh et al., 2017; Lorrain et al., 2012; Çimen et al., 2020; Saini et al., 2020; Zhang et al., 2020). In general, foodstuffs contain a different number of phytochemicals between 500-25000, and "phenolic compounds", which make up about 500 of them, are the most popular compound group due to their close relationship with health (Acosta-Estrada et al., 2014). It is estimated that 5–10% of the total dietary polyphenols are absorbed from the small intestine, while 90–95% are fermented by the colon microbiota. Thanks to this mutual interaction between polyphenols and gut bacteria, host health is maintained, the formation of chronic diseases is prevented, and the progression of existing health problems is prevented (Kumar and Baojun, 2017; Saini et al., 2020).

In this study, it was tried to reveal the health benefits of polyphenols associated with macro components depending on their biochemical effects.

## Polyphenols

Polyphenols are secondary metabolites synthesized from phenylalanine and tyrosine, which are responsible for the coloring of plants in parts of plants such as flowers, leaves, fruits, stems and roots, and also protect plants against insects, microorganisms, ultraviolet rays and extreme heat. Polyphenols are usually not free, but are formed in ester or glycoside form, structurally by attaching one or more benzene rings and OH groups (Shahidi, and Yeo, 2016). Over 8000 polyphenol compounds have been identified so far, which are subject to main classification within themselves due to differences in their chemical structures. Polyphenols in plants are examined in four classes as flavonoids, phenolic acids, stilbenes and lignans according to the number of phenol rings, the function of the structural elements connecting the rings, the structure of their skeletons and the hydroxylation, oxidation, glycolysis and acylation status of heterocyclic rings (Lagos et al., 2015; Manach et al., 2004).

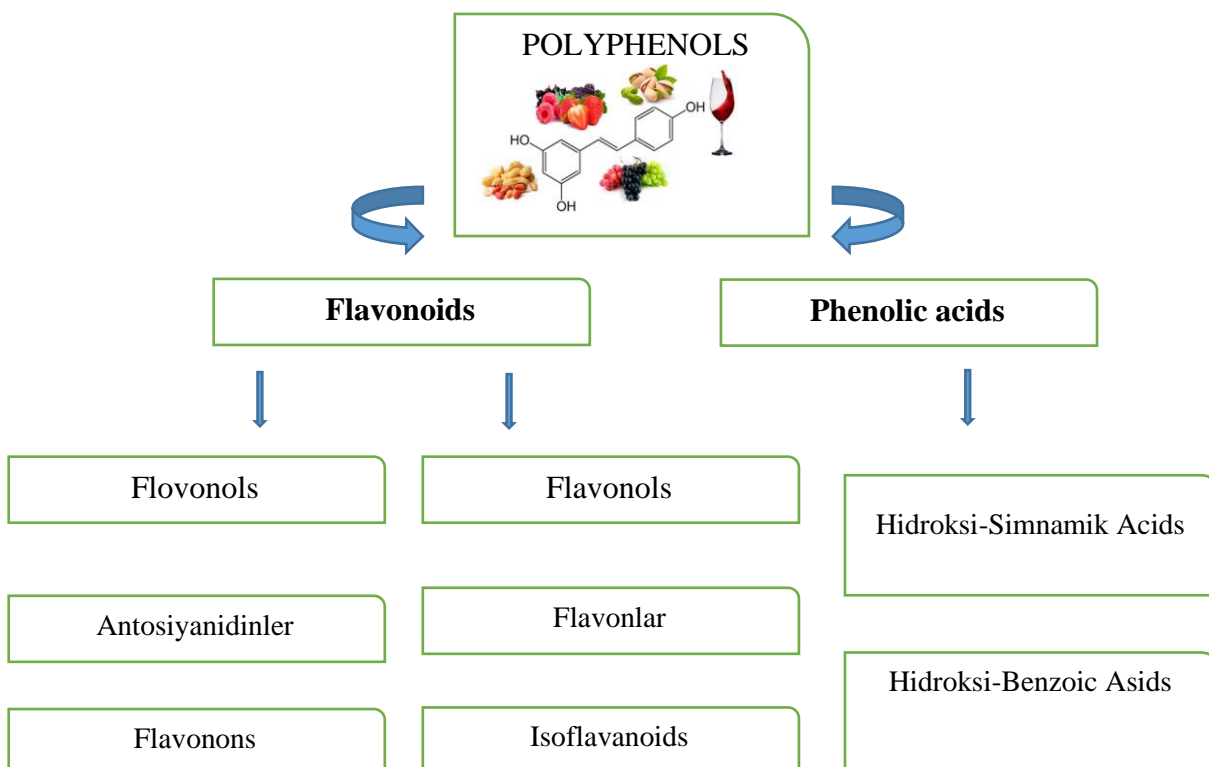


Figure 1. Classification of polyphenols)



While some of the phenolic compounds are involved in the formation of the taste of vegetables and fruits, some of them are involved in the formation of yellow, yellow-brown, red-blue tones. The role of phenolic compounds in this coloring causes problems such as enzymatic browning in the processing of vegetables and fruits (Yalçın et al., 2017). Approximately 60% of dietary polyphenols are flavonoids and 30% are phenolic acids (Spencer et al., 2008).

### **Polyphenols Associated with Macro Components**

The bioavailability of phenolic compounds in foods is associated with their release from the food matrix in the gastrointestinal tract, their absorption and passage into the bloodstream system. In particular, the binding of polyphenols in some foods to macromolecules such as proteins, carbohydrates and lipids in the cell wall structure greatly affects their bioavailability in the gastrointestinal tract. Dozens of studies have shown that these complex formations have positive effects on the elimination of many health problems (Karabulut and Yemiş, 2019; Zhang et al., 2020, Zhang et al., 2020, Öztürk and Yılmaz 2024).

Complexes formed by phenolics with macromolecules mostly cause positive changes, but in some studies, they cause a decrease in nutritional values or enzyme activities (Zerriouh et al., 2017; Lorrain et al., 2012; Çimen et al., 2020; Saini et al., 2020; Zhang et al., 2020). Thanks to these macro structures, which act as nanocarriers, the most important benefit in terms of health is that phenolics can be transported to the colon system without changing their antioxidant activity. Similarly, many gastrointestinal diseases, especially colon cancer, can be prevented by supporting the antioxidant and antimicrobial environment in the colon environment (Santos, et al., 2013). Smaller molecules, such as phenolic acid, are formed by fermenting polyphenols that are resistant to enzymes in the colon. Thus, the formation of active metabolites is ensured. This activity is very important for the biological action of polyphenols. Polyphenol-rich foods such as blackberries, grapes, pomegranates, apples, oranges, legumes, tea, wine, cocoa, and other foods provide great health benefits and regulate the composition of the gut microbiota (Plamada ve Vodnar, 2021; Maniglia et al., 2021).

As a result of enzymatic browning caused by the polyphenol oxidase enzyme, fruits and vegetables are damaged, as well as their colors and tastes are adversely affected, and their nutritional value decreases significantly.

### **Protein-phenolic Compounds**

Phenolic compounds and proteins in the food matrix can be linked to each other by covalent and non-covalent bonds (Le Bourvellec and Renard, 2012). The protein-phenolic relationship is based on fundamentally non-covalent interactions between the aromatic ring (-OH groups) of phenolics and the hydrophobic regions (-COOH groups) of proteins (Le Bourvellec and Renard, 2012; Czubinski et al., 2017). As a result of the complexation of proteins with phenolic compounds, the secondary and tertiary structures of proteins undergo changes with the increase in  $\alpha$ -helix and  $\beta$ conformation. The structure of proteins and the composition of amino acids in the structure are also of great importance in the formation of the protein-phenolic complex structure (Friesen, et al., 2015). It is known that proteins rich in proline amino acids, which are especially flexible, have higher affinity against phenolic compounds. Due to its ring structure, the amino acid proline prevents the conversion of hydrogen bonds to the  $\alpha$ -helix structure and creates suitable binding sites for phenolic compounds (Acosta-Estrada et al., 2014; Soares et al., 2012). Phenolic compounds such as tannins and flavonols can act together with antibiotics to inhibit the ability of pathogens to cause disease. The interaction between phenolic compounds and protein can reduce the nutritional value of coffee by adversely affecting antimicrobial activity and bioavailability from some amino acids. At the same time, the conditions of the environment in which they are located,

such as pH, temperature, type of substances, hydrophilic/hydrophobic properties and ionic force, can be decisive in the interaction between proteins and phenolic compounds. Proteins can form complexes with phenolic compounds thanks to their hydrophobic regions. It is stated that the reason for the feeling of astringency left in the mouth when eating fruits and vegetables with high phenolic content is the protein-phenolic complex and this is due to the precipitation of proanthocyanidins by binding to saliva proteins with high proline content (Czubinski, J., Dwiecki, K. 2017). Variables such as the degree of polymerization of proanthocyanidins, the percentage of esterification with gallic acid, and the number of -OH groups have been found to have effects on their effect on complexing with proteins (Czubinski, J., Dwiecki, K. 2017; Rinaldi et al., 2014; Friesen et al., 2015). It can be said that the increase of these variables triggers the hydrophobicity and multiple bonds forming ability of proanthocyanidins and thus increases the formation of the proanthocyanidin-protein complex. Astringency, especially in products such as tea and wine, occurs as a result of protein-phenolic interaction.

In a study, it was emphasized that the high proline content of casein micelles had an effect on the affinity of casein micelles, especially against catechin in the structure of tea (Hasn et al., 2011), and in a study on soy proteins-phenolic relationship, it was stated that there was a decrease in the amount of some amino acids such as lysine, cysteine and tryptophan in the complex formed (Rawel et al., 2002).

### **Carbohydrate-phenolic compounds**

As one of our body's main sources of nutrients and energy, carbohydrates can interact with phenolic compounds and alter the bio-accessibility/bio-availability of phenolic compounds. The relationship between carbohydrates and phenolic compounds is influenced by hydrogen bonds, hydrophobic interactions, non-covalent hydrogen, van der Waals and hydrophobic bonds formed between the hydroxyl groups of carbohydrate and glycosidic oxygen atoms and proanthocyanidins in the cell wall. The hydrophobic pores of carbohydrates are very effective in forming complexes with carbohydrates by interacting with cellulose and dietary fibers, which are among the cell wall materials (Watrelet et al., 2014; Renard et al., 2017). Polyphenols can form complexes with various carbohydrates such as cyclodextrin, pectin, cellulose and dietary fiber. This complex is known to have many positive effects on health (Jakobek, 2015).

In a study, it was emphasized that curcumin, which is highly unstable in alkaline environments, shows higher stability in alkaline environment when it forms a complex with carbohydrate structures in this interaction where hydrogen bonds are dominant in the establishment of the carbohydrate-curcumin complex structure (Zhou et al., 2016). In another study, the effect of anthocyanins on tannin cell wall interaction in red and white wines was examined, and it was revealed that tannins and anthocyanins compete to bind to cell wall adsorption sites depending on the anthocyanin content and concentration (Bautista-Ortin et al., 2016). Its carbohydrate-phenolic complex structure helps to transport phenolic compounds from the digestive system to the colon system by maintaining its activity. The complex structure has not been shown to have any negative effects on the digestibility of carbohydrates in the body. Similarly, in an *in vivo* study, mouse subjects were fed only 1 g of procyanidin and 1 g of procyanidin + 2 g of carbohydrate-rich food product and the amount of phenolics in blood plasma samples was analyzed. As a result of the study, higher phenolic metabolites were detected *in vitro* compared to mouse subjects (Serra et al., 2010).

### **Lipid-phenolic compounds**

Any molecule that may have an effect on the emulsion properties or lipase activity of oils can affect the oil absorption process. Polyphenols are able to change the surface or size of the oil droplets,

which in this case are important for lipase activity. By their effect on emulsion properties, polyphenols can lead to a decrease in lipase activity and thus a decrease in oil absorption (Ortega et al., 2009).

In a study examining the effect of lipid-phenolic complexes on digestion, it was emphasized that phenolic compounds in cocoa have higher availability in chocolate products with high fat content (Ortega et al., 2009). In addition, it is known that the complex structure of phenolic compounds with lipids prevents lipid oxidation and provides positive health effects by reducing the absorption of lipids (Lorrain et al., 2012). In addition, it has been revealed that lipids that form complexes with phenolics are absorbed at a lower rate in the gastrointestinal tract compared to blood samples taken from subjects who consume meat products and red wine together (Georelik et al., 2013). With regard to cardiovascular health, flavonoids inhibit low-density lipoprotein (LDL) oxidation by altering lipid metabolism, thereby reducing atherosclerotic lesion formation, inhibiting platelet aggregation, and reducing vascular cell adhesion molecule expression (Georelik et al., 2013; Saini et al., 2020; Zhang et al., 2020).

### **Digestion of polyphenols associated with macro components**

In protein-phenolic complexes, protein digestibility may increase or decrease depending on the structure. In particular, the digestibility of hydrophobic and aromatic amino acids phenyl alanine, proline, tyrosine and tryptophan in the upper gastrointestinal tract decreases, while its digestibility in the small intestine increases with pancreatic enzymes (Petzke et al., 2005). Phenolics change the structure, quality, sensory properties (especially bitter taste) and functionality of proteins. Nutritional losses in complex proteins are associated with the degradation of essential amino acids and the inhibition of proteolytic, glycolytic enzymes (Le et al., 2012).

It is possible to describe the path and changes of phenolic compounds due to macro components in the human body as follows. Protein-phenolic, lipid-phenolic and carbohydrate-phenolic complex components taken orally pass into the stomach from interaction with salivary enzymes. Their bound phenolic structures, which are resistant to acidic conditions, leave the stomach environment unchanged and undergo enzymatic hydrolysis at a rate of approximately 5-10% directly in the small intestine with Phase I modifications (oxidation, reduction). Various metabolites are formed while the polyphenolic structures reaching the blind intestine (appendix) from here are hydrolyzed by Phase II enzymes and microflora in the colon without depolymerization and digested into simple phenols. As the absorbed components are transported to the liver through the blood, sulfated, methylated and glucuronidated conjugates are formed. Some components pass back into the small intestine through the bile duct and are discharged through the urea duct (Bohn, 2014).

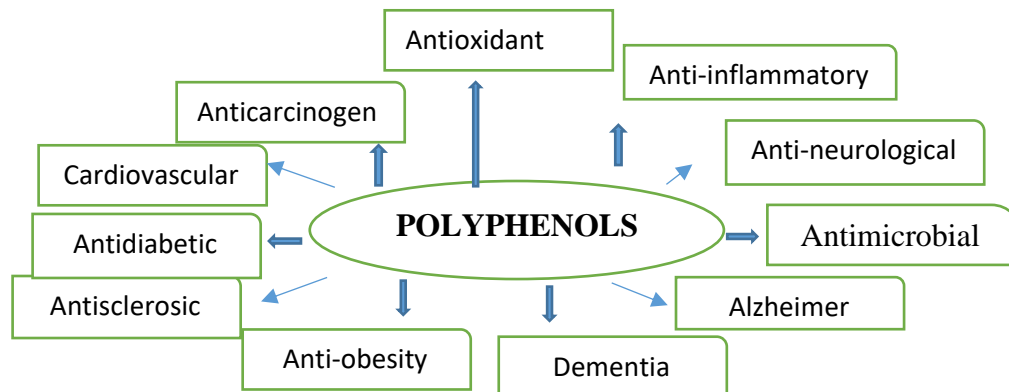
Bound phenolic compounds, which cannot be released during digestion, can create a positive antioxidant environment in the colon until they reach the colon from the gastrointestinal tract. Therefore, they can neutralize the free radicals they encounter or react with oxidation by-products such as semi-quinone and quinone (Gorelik et al., 2013).

Consumption of foods containing bound phenolics can promote the growth of beneficial bacteria in the intestine as well as inhibit the growth of pathogenic bacteria. These complex components can be fermented into smaller components or metabolites that have proven positive effects on health, acting as substrates for microbial flora in the colon. It is stated that ellagitannin derivatives (urolithins and pyrogallol) and chlorogenic acid derivatives (dihydrocaffeic acid, dihydroferulic acid and feruloylglycine), which are metabolites formed in the colon as a result of fermentation of phenolic compounds, can prevent diabetic complications (Verzelloni et al., 2011). In addition to this effect, it is stated that the fermentation of polyphenols reaching the colon provides metabolites with various positive effects on health such as hydroxyphenylacetic, phenylpropionic, phenylvalerolactones, phenylvaleric

acids, phenylpropionic acids, phenylacetic acids, hypercuric, benzoic acid and phenylbutyric acid (Saura et al., 2020).

### Effects of natural plant polyphenols on the human body

There is a growing body of evidence regarding the beneficial roles of natural plant polyphenols in the human body. These are: inflammations, cancer, cardiovascular diseases, obesity, diabetes, neurological disorders, antioxidative effect on osteoporosis and immune system regulation, antibacterial, anticarcinogenic, anti-inflammatory, anti-diabetic, anti-neurodegenerative, anticholesteremic, anticholesterolemic effects (Saini et al., 2020; López-Oliva et al., 2013; Dewi, 2019; Çimen et al., 2020).



**Figure 2.** Bioactivities of polyphenols

Phenolic compounds show antioxidant activity due to their ability to be easily oxidized because they have at least one aromatic ring and at least one hydroxyl group attached to this ring. Vitamins A, C and E, which are found in green and red leafy vegetables and fruits, which generally contain phenolic components, show more antioxidant properties. Most of the flavonoids, including flavanols, show their free radical scavenging, inhibiting hydrolytic and oxidative enzymes, and anti-inflammatory activities due to their ability to scavenge or neutralize free radicals due to the location of hydroxyl groups (Alkan and Rakıcioğlu, 2021; Anantharaju et al., 2016; López-Oliva et al., 2013; Dewi, 2019). Accordingly, it has been reported that there is an inverse correlation between the risk of developing lung, stomach, mouth, pharynx, esophagus, colon and rectum cancers and fruit and vegetable consumption (López-Oliva et al., 2013; Dewi, 2019). The antioxidant capacity of flavonoids depends on their molecular structure, and one of the reasons for these effects has been associated with the pro-oxidant activity of polyphenols. Because high doses of some polyphenolic compounds have been shown to cause DNA damage, apoptosis, and cell death (Zhou et al., 2016). In addition, polyphenols have protective effects against some types of cancer, inhibiting the number and growth of tumors, on the other hand, they also show cytotoxic and apoptosis stimulating effects and initiating the activities of various enzymes in cancer cells (Soyocak and Koç, 2020).

Studies have shown that phenolics protect colon cancer from oxidative and antifertility effects, and phenolics in tea protect DNA in cellular structure from oxidative stress (Zerouh et al., 2017, Sanchez-Tena et al., 2013). In another study, flavonoids, phenolic acids, stilbenes and lignans-derived components found in polyphenols show their protective effects against cancer with their cancer-reducing effects, and various mechanisms such as inhibiting enzymes that activate carcinogens, regulating cell receptors and other proteins (Alkan and Rakıcioğlu, 2021; Li et al., 2022).

The anticholesterolemic activities of flavonoids and derivatives obtained from plants are shown by bioactive components such as alkaloids, terpenoids and flavonoids, especially in essential oils. Polyphenols taken from some plant foods such as extra virgin olive oil, dark chocolate, black and green

tea, forest fruits, citrus fruits and grapes have been shown to have a protective effect on the cardiovascular system through different mechanisms (inhibiting the oxidation of LDL, increasing HDL, reducing LDL and triglycerides). Luteolin, the flavonoid component of artichoke, has been found to play an important role in inhibiting cholesterol biosynthesis and reducing serum cholesterol (Cansey et al., 2024).

Another effect of polyphenol compounds is on the intestinal flora. It has been concluded that polyphenol compounds can also increase the richness of the intestinal flora, reduce the activity of carcinogenic bacteria, stabilize the ratio of the core flora, and maintain the homeostasis of the intestinal microenvironment (Li et al., 2022). Polyphenols show all these effects together with carbohydrates by positively affecting the development of the colon microbiota. In particular, the binding of polyphenols in some foods to macromolecules such as proteins, carbohydrates, and lipids in the cell wall structure greatly affects their bioavailability in the gastrointestinal tract (Zhang et al. 2020). 5-10% of the total polyphenols in the diet are usually absorbed in the small intestine by deglycosylation. The remaining 90-95% of the small intestine that is not absorbed is broken down by colon bacteria in the large intestine. As a result of the activity of the intestinal microbiota, polyphenols are reduced to simpler derivatives by the breakdown of glycosidic bonds in the structure of polyphenols and the deterioration of the heterocyclic structure. Thus, the absorption of polyphenols in the gastrointestinal (GI) tract increases. Short-chain fatty acids, which are produced as a result of carbohydrate metabolism of the gut microbiota, inhibit the development of pathogens by lowering the intraluminal pH level of the gut (López-Oliva et al., 2013; Pérez-Jiménez et al., 2013). In human studies, it is reported that the levels of probiotic bacteria such as *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* increase in the intestinal microbiota with regular consumption of polyphenol-rich foods, while the levels of pathogenic bacteria such as *Clostridium* species and *Staphylococcus aureus* decrease (Shahidi, 2016) In this way, polyphenol-rich foods such as blackberries, grapes, apples, oranges, legumes, tea, cocoa, honey and wine are effective in regulating the composition of the gut microbiota can be said.

Some plant polyphenols also have effects on the immune system and inflammatory cells. Chlorogenic acid found in vegetables and fruits; Phenolic substances formed by the esterification of caffeic acid and quinic acid act on cytokine and cytokine receptors, while some of them affect the secretory process. Olive leaf extract treatment has been reported to reduce inflammation, while Hydroxytyrosol and 3,4-Dihydroxyphenylglycol purified from olive leaf also have the ability to reduce inflammation in vitro through inhibition of pro-inflammatory cytokines (TNF- $\alpha$ , IL-6 and IL-1 $\beta$ ). A diet rich in polyphenols; It reduces the risk of developing diabetes. These positively regulate insulin and glucagon-like peptide (GLP-1) pathways and increase insulin sensitivity in peripheral tissues (Dominguez, Avila et al., 2017; Sarı, 2017; Yaman, 2015). It also strongly inhibits the enzymes  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase and thus contributes to normal glucose balance by regulating the absorption of glucose from the intestines.

Regarding cardiovascular health, flavonoids alter lipid metabolism, inhibit low-density lipoprotein (LDL) oxidation, reduce atherosclerotic lesion formation, inhibit platelet aggregation, reduce vascular cell adhesion molecule expression, improve endothelial function, and may lower blood pressure (Saini et al., 2020).

## CONCLUSION

Phenolic compounds have the ability to bind to the cell wall and structures such as proteins, carbohydrates and lipids in the environment with hydrophobic and hydrophilic interactions, hydrogen and covalent bonds due to their aromatic rings and hydroxyl groups. Phenolics, which are found together

with the macrocomponents of foods such as edible fruits, vegetables, spices, nuts, seeds and flowers, can be covalently attached to structures such as cellulose, pectin and protein in the cell wall by ester, ether or acetal bonds. There are many effective factors such as molecular weight, degree of polymerization, number of aromatic groups in the interaction of phenolics with macromolecules. And these factors affect the bioavailability of phenolic compounds in foods, their release from the food matrix in the digestive or intestinal tract, their absorption and passage into the blood circulation system. In particular, polyphenols in some foods bind to macromolecules such as proteins, carbohydrates and lipids in the cell wall structure and greatly affect the bioavailability in the gastrointestinal tract.

As a result, more studies need to be conducted on the regular consumption of foods rich in polyphenols to reveal the macro components in different food combinations.

## REFERENCES

- Acosta-Estrada, B. A. Gutiérrez-Urbe, J. A. & Serna-Saldívar, S. O. (2014). Bound phenolics in foods, a review. *Food chemistry*, 152, 46-55.
- Acosta-Estrada, B.A. Gutiérrez-Urbe, J.A. SernaSaldívar, S.O. (2014). Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*, 152, 46-55
- Alkan, Ş. B. & Rakıcıoğlu, N. (2021). Kanserin Önlenmesi ve Tedavisinde Polifenollerin Rolü. *Celal Bayar Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(2), 372-379.
- Anantharaju, P.G, Gowda, P.C, Vimalambike, M.G, Madhunapantula, S.V, An overview on the role of dietary phenolics for the treatment of cancers, *Nutrition Journal*, 2016, 15(1), 99.
- Bautista-Ortín, A.B., Martínez-Hernández, A., RuizGarcía, Y., Gil-Muñoz, R., Gómez-Plaza, E. (2016). Anthocyanins influence tannin-cell wall interactions. *Food Chemistry*, 206, 239-248.
- Bohn, T. (2014). Dietary factors affecting polyphenol bioavailability. *Nutrition Reviews*, 72(7), 429-452.
- Cansev, Z. Sabuncu, M. Gülkun, G. Ateş, M. Cansev, A., & Şahan, Y. (2024). Enginar yan ürünleri ile zenginleştirilmiş bisküvilerin fizikokimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin değerlendirilmesi. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, (31), 1-11.
- Çimen, F. Polat, H., & Ekici, L. (2020). Polifenollerin bağırsak mikrobiyota kompozisyonunu düzenleyici ve nöroprotektif etkileri. *Akademik Gıda*, 18(2), 190-208.
- Czubinski, J. Dwiecki, K. (2017). A review of methods used for investigation of protein-phenolic compound interactions. *International Journal of Food Science & Technology*, 52(3), 573-585.
- Dewi, S. T. R. (2019). Penentuan aktivitas antioksidan secara in vitro dari ekstrak etanol propolis dengan metode DPPH (1, 1-difenil-2-pikrilhidrazil). *Media Farmasi*, 15(1),
- Dominguez Avila, J. A., Rodrigo Garcia, J., Gonzalez Aguilar, G. A., & De la Rosa, L. A. (2017). The antidiabetic mechanisms of polyphenols related to increased glucagon-like peptide-1 (GLP1) and insulin signaling. *Molecules*, 22(6), 903.
- Friesen, K., Chang, C. Nickerson, M. (2015). Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties. *Food Chemistry*, 172, 18-23.
- Gorelik, S., Kanner, J., Schurr, D., Kohen, R. (2013). A rational approach to prevent postprandial modification of LDL by dietary polyphenols. *Journal of Functional Foods*, 5(1), 163-169.
- Jakobek, L. (2015). Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. *Food Chemistry*, 175, 556-567.
- Karabulut, G. & Yemiş, O. (2019). Fenolik bileşiklerin bağlı formları ve biyoyararlılığı. *Akademik Gıda*, 17(4), 526-537.

- Kumar Ganesan, K. G. & Xu BaoJun, X. B. (2017). Molecular targets of vitexin and isovitexin in cancer therapy: A critical review. Shahidi, F., Yeo, J. (2016). Insoluble-bound phenolics in food. *Molecules*, 21(9), 1216.
- Lagos, J.B. Vargas, F.C. de Oliveira, T.G. da Aparecida Makishi, G.L. do Amaral Sobral, P.J. (2015). Recent patents on the application of bioactive compounds in food: a short review. *Curr Opin Food Sci*, 5: 1-7, doi.org/10.1016/j.cofs. 2015.05.012.
- Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesy C, Jimenez L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr* 79:727-47.
- Le Bourvellec, C. Renard, C.M.G.C. (2012). Interactions between polyphenols and macromolecules: quantification methods and mechanisms. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(3), 213-248.
- Li, M., Zheng, Y., Zhao, J., Liu, M., Shu, X., Li, Q., Wang, et al. (2022). Polyphenol Mechanisms against Gastric Cancer and Their Interactions with Gut Microbiota: A Review. *Current oncology (Toronto, Ont.)*, 29(8), 5247–5261.
- López-Oliva, M.E., Pozuelo, M.J., Rotger, R., Muñoz-Martínez, E., Goni, I. (2013). Grape antioxidant dietary fibre prevents mitochondrial apoptotic pathways by enhancing Bcl-2 and Bcl-x L expression and minimising oxidative stress in rat distal colonic mucosa. *British Journal of Nutrition*, 109(1), 4-16.
- Lorrain, B., Dangles, O., Loonis, M., Armand, M., Dufour, C. (2012). Dietary iron-initiated lipid oxidation and its inhibition by polyphenols in gastric conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(36), 9074-9081.
- Maniglia, B. C., Rebelatto, E. A., Andrade, K. S., Zielinski, A., & de Andrade, C. J. (2021). Polyphenols. *Food Bioactives and Health*, 1-39.
- Ortega, N. Reguant, J. Romero, M.P., Macia, A. Motilva, M.J. (2009). Effect of fat content on the digestibility and bioaccessibility of cocoa polyphenol by an in vitro digestion model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(13), 5743- 5749.
- Öztürk, M. & Yılmaz, H. Ö. (2024). Diyet Polifenollerinin Bağırsak Mikrobiyotası Üzerindeki Etkisi. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 52(1), 87-98.
- Pérez-Jiménez, J. Díaz-Rubio, M.E. Saura Calixto, F. (2013). Non-extractable polyphenols, a major dietary antioxidant: occurrence, metabolic fate and health effects. *Nutrition Research Reviews*, 26(2), 118-129.
- Petzke, K.J., Schuppe, S., Rohn, S., Rawel, H.M., Kroll, J. (2005). Chlorogenic acid moderately decreases the quality of whey proteins in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(9), 3714-3720.
- Plamada, D. & Vodnar, D. C. (2021). Polyphenols—Gut microbiota interrelationship: A transition to a new generation of prebiotics. *Nutrients*, 14(1), 137.yy
- Rawel, H. M. Czajka, D. Rohn, S. & Kroll, J. (2002). Interactions of different phenolic acids and flavonoids with soy proteins. *International Journal of Biological Macromolecules*, 30(3-4), 137-150.
- Renard, C.M. Watrelot, A.A. Le Bourvellec, C. (2017). Interactions between polyphenols and polysaccharides: mechanisms and consequences in food processing and digestion. *Trends in Food Science & Technology*, 60, 43-51.
- Rinaldi, A. Jourdes, M. Teissedre, P.L. Moio, L. (2014). A preliminary characterization of Aglianico (*Vitis vinifera* L. cv.) grape proanthocyanidins and evaluation of their reactivity towards salivary proteins. *Food Chemistry*, 164, 142-149.

- Saini, R. K. Rengasamy, K. R., Mahomoodally, F. M. Keum, Y. S. (2020). Protective effects of lycopene in cancer, cardiovascular, and neurodegenerative diseases: An update on epidemiological and mechanistic perspectives. *Pharmacol Res*, 155, 104730.
- Sánchez-Tena, S., Lizárraga, D., Miranda, A., Vinardell, M.P., García-García, F., Dopazo, J., Torres, J.R., Saura-Calixto, F., Capellà, G., Cascante, M. (2013). Grape antioxidant dietary fiber inhibits intestinal polyposis in Apc Min/+ mice: relation to cell cycle and immune response. *Carcinogenesis*, 34(8), 1881-1888.
- Santos, I. S. Ponte, B. M. Boonme, P. Silva, A. M., & Souto, E. B. (2013). Nanoencapsulation of polyphenols for protective effect against colon–rectal cancer. *Biotechnology advances*, 31(5), 514-523.
- Sari, A. N. (2017). Potensi Antioksidan Alamı Pada Ekstrak Daun Jamblang (*Syzigium cumini* (L.) Skeels). *Eksakta*, 18(02), 107-12.
- Saura-Calixto, F. Pérez-Jiménez, J. Touriño, S. Serrano, J. Fuguet, E., Torres, J.L. Goñi, I. (2010). Proanthocyanidin metabolites associated with dietary fibre from in vitro colonic fermentation and proanthocyanidin metabolites in human plasma. *Molecular Nutrition & Food Research*, 54(7), 939-946.
- Serra, A. Macia, A., Romero, M.P. Valls, J. Bladé, C. Arola, L. Motilva, M.J. (2010). Bioavailability of procyanidin dimers and trimers and matrix food effects in in vitro and in vivo models. *British Journal of Nutrition*, 103(7), 944- 952.
- Shahidi, F. Yeo, J. (2016). Insoluble-bound phenolics in food. *Molecules*, 21(9), 1216.
- Soares, S. Mateus, N. de Freitas, V. (2012). Carbohydrates inhibit salivary proteins precipitation by condensed tannins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(15), 3966-3972.
- Soyocak, A. & Koç, G. (2020). Siyah üzüm ekstresinin meme kanseri hücrelerinde MMP-9 gen ekspresyonuna etkisi. *Biological Diversity and Conservation*, 13(3), 194-199.
- Spencer JPE, Abd El Mohsen MM, Minihane AM, Mathers JC. Biomarkers of the intake of dietary polyphenols: Strengths, limitations and application in nutrition research. *British Journal of Nutrition*. 2008; 99:12–22.
- Verzelloni, E. Pellacani, C., Tagliazucchi, D. Tagliaferri, S. Calani, L. Costa, L.G. Brighenti., F., Borges, G., Crozier, A., Conte, A., Del Rio, D. (2011). Antigliycative and neuroprotective activity of colon-derived polyphenol catabolites. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(S1), S35-S43.
- Watrelet, A.A. Le Bourvellec, C., Imberty, A. Renard, C.M. (2014). Neutral sugar side chains of pectins limit interactions with procyanidins. *Carbohydrate Polymers*, 99, 527-536.
- Yalçın, A.S. Yılmaz, A.M. Altundağ, E.M. Koçtürk S. (2017). Kurkumin, kuersetin ve çay kateşinlerinin antikanser etkileri. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21, 19-29.
- Zeridouh, W. Nani, A. Belarbi, M. Dumont, A. De Rosny, C., Aboura, I. Ghanemi, F.Z. Murtaza, B. Patoli, D. Thomas, C. Apetoh, L. Rébé, C. Delmas, D. Khan, N.A. Ghiringhelli, F. Rialland, M. Hicham, A. (2017). Phenolic extract from oleaster (*Olea europaea* var. *Sylvestris*) leaves reduces colon cancer growth and induces caspasedependent apoptosis in colon cancer cells via the mitochondrial apoptotic pathway. *Plos One*, 12(2), 0170823.
- Zhang, B., Zhang, Y., Li, H., Deng, Z., & Tsao, R. (2020). A review on insoluble-bound phenolics in plant-based food matrix and their contribution to human health with future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*.
- Zhou, Y., Zheng, J., Li, Y., Xu, D. P., Li, S., Chen, Y. M., & Li, H. B. (2016). Natural polyphenols for prevention and treatment of cancer. *Nutrients*, 8(8), 515.



### Advanced Predictive Analytics in Agriculture: Case Study on Wheat Kernel Weight

Alperay ALTİKAT<sup>1\*</sup>, Mehmet Hakkı ALMA<sup>2</sup>

#### Highlights:

- ANN models performed best in predicting thousand-grain weight of 13 wheat varieties, with an R<sup>2</sup> value of 0.866.
- Increasing input variables improved MLR accuracy but risked overfitting. ANN outperformed MLR models significantly.
- The PCA+MLR model was ineffective, with low R<sup>2</sup> values (0.24-0.31). The PCA+ANN model greatly improved accuracy, achieving an R<sup>2</sup> of 0.981.
- ANN and PCA+ANN models provide high prediction accuracy. MLR models offer moderate prediction capabilities.

#### Keywords:

- Thousand-kernel weight
- Wheat
- Multiple linear regression
- Artificial neural networks
- Principal component analysis
- Hybrid modeling

#### ABSTRACT:

This research, was aimed at modeling the thousand-grain weight of 13 different wheat varieties using five different input parameters. We used multiple linear regression (MLR), artificial neural networks (ANN), principal component analysis (PCA), and two different hybrid models consisting of PCA + MLR and PCA + ANN for this purpose. The MLR models were tested with various input configurations, demonstrating moderate explanatory power, with R<sup>2</sup> values ranging from 0.37 to 0.44. Increasing the number of independent variables increased prediction accuracy but also increased the risk of overlearning. ANN models showed significantly higher performance in prediction accuracy. The best performance was achieved in the ANN20 architecture with an R<sup>2</sup> value of 0.866. In this architecture, a combination of the gradient descent training function, the hyperbolic tangent sigmoid transfer function, the linear transfer function, and 18 neurons were used. The PCA+MLR hybrid model was not effective in predicting thousand-grain weight. The fact that R<sup>2</sup> values obtained with different input configurations vary between 0.24 and 0.31 shows that the prediction accuracy of the model is low. In contrast, the PCA+ANN hybrid model significantly improved the prediction accuracy, and the best model achieved an R<sup>2</sup> value of 0.981, an RMSE of 0.0829, and an MAE of 0.0359. The PCA+ANN model, which preserved the necessary variance by reducing the complexity of the input data, enabled the ANN to focus on the most critical components for accurate prediction. This study demonstrates that whereas ANN and PCA+ANN models give significantly increased accuracy in predicting wheat varieties' thousand-kernel weights, MLR models only offer moderate prediction capabilities.

<sup>1</sup> Alperay ALTİKAT ([Orcid ID:0009-0005-8270-1728](https://orcid.org/0009-0005-8270-1728)), Mehmet Hakkı ALMA ([Orcid ID: 0000-0001-6323-7230](https://orcid.org/0000-0001-6323-7230)), İğdır University Agriculture Faculty Department of the Biosystems Engineering, İğdır, Türkiye

\*Corresponding Author: Alperay ALTİKAT, e-mail: alper.altikat@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Modeling seed physical qualities has major applications in a variety of sectors, including optimizing agricultural equipment design, assessing seed quality, and enhancing seed processing operations. By modeling the physical properties of seeds, time-consuming and costly analyzes are avoided. In this way, clearer and more practical information about seeds is obtained and the infrastructure for a quality production process is created (Gierz et al., 2022). For example, detailed information about the quality of the seed can be obtained with models with high accuracy. In particular, preliminary information is obtained about important factors for vegetative development such as the design of the discs used in the planter arrangements of pneumatic planting machines and the planting depth. With effective modeling, engineering designs of seed silos can be made with precision (Arigela et al., 2021).

At the same time, seed selection machines can be designed thanks to model studies. In this way, seeds of homogeneous sizes can be collected in the same class. This increases the performance of the planting machine at the time of planting and paves the way for homogeneous germination. Optimum results can be achieved by using appropriate models to adjust the airflow rate used at the time of planting, especially in pneumatic planting machines (Kaliniewicz et al., 2019).

Thousand-kernel weight is one of the important parameters showing the quality of the seed. Low thousand-kernel weight can easily deform under mechanical loads. In addition, the germination percentage of these seeds is lower. Predicting seed quality can be aided by modeling thousand-kernel weight. Research conducted based on storage circumstances revealed that seeds with a lower thousand-kernel weight had a fall in durability and germination rates while those with a higher weight showed more favorable indicators (Dryha et al., 2022; Polishchuk & Konovalov, 2023)

In a study examining the effects of thousand-kernel weight on plant development and seedling growth rate, it was concluded that the increase in thousand-kernel weight contributed positively to the early growth of seedlings (Thangjam & Sahoo, 2016). It is possible to find different studies in the literature to model thousand-kernel weight. In a study conducted to model the thousand-seed weight of the canola plant, factors such as different varieties, planting norms, and physiological quality criteria were used as input parameters. As a result of the research, the thousand-kernel weight of the canola plant was modeled with high accuracy (Ferreira et al., 2017).

Artificial neural networks are a frequently used method in modeling studies. Due to the non-linear relationships between production parameters, especially in agricultural production, the effectiveness of artificial neural networks is among the factors investigated in most studies in this field. For example, in a study, some environmental factors such as soil nitrogen level, air temperature, and precipitation rate were used as input into the growth period of wheat. As a result of the research, it was concluded that the most accurate results were obtained in models made with the artificial neural networks method (Mamann et al., 2019). Shamsabadi et al. (Shamsabadi et al., 2022) used the artificial neural networks method in a research conducted to model the yields of different wheat hybrid seeds. To design a phenotype identification system, Zhang et al. (Zhang et al., 2023) used seven different characteristics of wheat seed as input parameters and modeled thousand-kernel weight. Al-Adhaileh and Aldhyani (Al-Adhaileh & Aldhyani, 2022) used the artificial neural networks method in their research to model the yield of wheat and other seeds. As a result of the research, wheat yield was modeled with high accuracy. In a similar study, artificial neural networks and other machine-learning methods were used to predict the yield of different cannabis varieties. As a result of the research, hemp yield could be modeled with high accuracy (Sieracka et al., 2023). In another study by Saffariha et al.

(Saffariha et al., 2020) the germination rates of *Salvia Limbata* seeds were successfully modeled using the artificial neural network method. Fonseca de Oliveira et al. (Fonseca de Oliveira et al., 2022) modeled the quality parameters of peanut seeds using artificial intelligence methods.

In this research, which was conducted to model the thousand-kernel weight of seeds, hybrid models as well as artificial neural networks (ANN), multi-component analysis (PCA), and artificial neural networks (ANN) methods were used. PCA+ANN and PCA+MLR methods were used as a hybrid model in the research. For this purpose, five different input sets were used in all models and it was investigated which input set would produce the best model. 13 different wheat varieties were used in the research. The difference of this research from other studies is that it is not limited to just a single model or input set, but offers a broader perspective by comparing the performances of different combinations and hybrid methods. This increases the generalizability of research results and contributes to obtaining more accurate and reliable results in the modeling process.

## MATERIALS AND METHODS

Thirteen different wheat varieties were used in the research (Figure 1). A digital caliper was used to measure the length (L), width (W) and thickness (T) of the seeds. Based on these values, arithmetic ( $D_a$ ) and geometric ( $D_g$ ) mean diameter values were calculated with the help of the equations specified in Equation 1 and Equation 2, respectively.

$$D_a = \frac{L+W+T}{3} \dots\dots\dots(1)$$

$$D_g = \sqrt[3]{L * W * T} \dots\dots\dots(2)$$

The research employed models in which the seed thousand kernel weights were estimated using five alternative combinations of variety, width, length, thickness, arithmetic mean diameter, and geometric mean diameter values as input factors (Table 1).

**Table 1.** Input-output parameters used in all models in the research

Input no	Input	Output
1	Variety + width	Thousand-kernel weight
2	Variety + width + length	
3	Variety + width + length + thickness	
4	Variety + width + length + thickness + AMD	
5	Variety + width + length + thickness + AMD + GMD	

AMD: Arithmetic mean diameter, GMD: Geometric mean diameter



Nacibey



Karma



Müfitbey



Çetinel



Figure 1. Wheat varieties analyzed in the study

**The Modelling with Multiple Linear Regression**

Equation 3 describes the Multiple Linear Regression (MLR) approach, whereas Figure 2 depicts the model architecture. In the equation, Y is the projected value of the model, x is input ai, i=0 to n, is the regression coefficient.

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \dots \dots \dots (3)$$

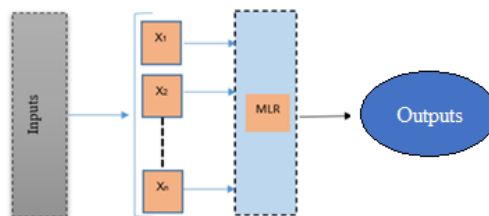


Figure 2. The architecture of the MLR Model

To reduce the number of input parameters, principal component analysis (PCA) was used. These new input parameters were called principal components (PC-eigenvectors), and MathWorks MATLAB was used to construct them. By default, MATLAB's PCA function uses the singular value decomposition (SVD) algorithm and returns the percentage of the total variance explained by each principal component.

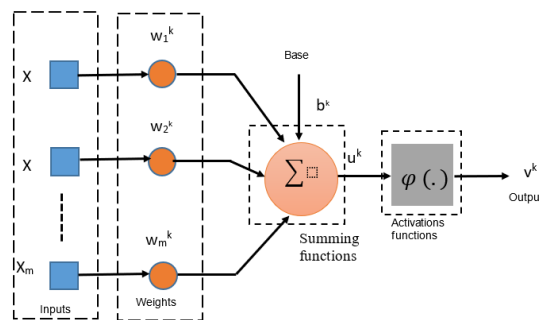
### Artificial Neural Network (ANN) Based Modeling

An artificial neural network (ANN) is another model utilized in the study. Artificial neural networks are widely employed in modeling studies involving variables, particularly those with non-linear associations. Using the right amount of neurons, transfer and activation functions, and learning algorithms while taking the problem's structural requirements into account, models are created using this technique (Gardner & Dorling, 1998). In the study, four distinct neuron counts, three transfer functions, and two learning functions were combined to create ANN structures that modeled thousand-kernel weight (Table 2). Figure 3 shows the architecture of an artificial neural network.

**Table 2.** Modeling Techniques Utilizing Artificial Neural Networks (ANN)

Input	ANN Structures			Output parameter
	Learning functions	Transfer functions	Neurons	
Input no 1		T-T	2	Thousand-kernel weight
Input no 2	Traingdm		10	
Input no 3		T-P	18	
Input no 4	Traingd		26	
Input no 5		P-P		

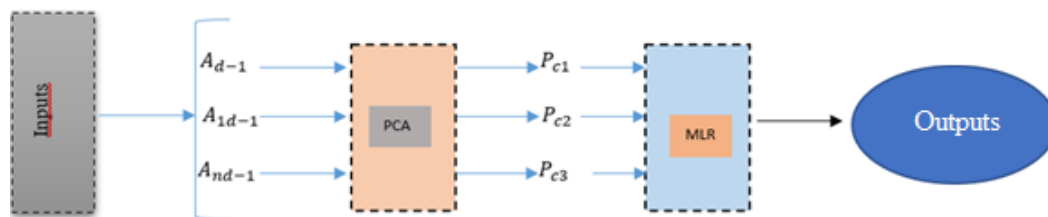
Traingdm: Gradient descent with momentum training function, Traingd: Gradient descent training function T: Hyperbolic tangent sigmoid transfer function, P: Linear transfer function



**Figure 3.** Artificial neural network architecture

### Combining Multiple Linear Regression Models with Principal Component Analysis Integration

PCs were approved as input parameters in this technique for modeling thousand-kernel weight, and the MLR approach was integrated with PCs (Figure 4). The primary aspect of analysis yielded PCs.



**Figure 4.** Structural Framework of PCA Integrated with MLR

### Principal Component Analysis with Artificial Neural Network

The PCs were used as input parameters in this method as in the PCA + MLR method. The same transfer-learning functions and neuron numbers used in the ANN method were used together with PCs for modeling thousand-kernel weight. Figure 5 illustrates the architecture of principal component analysis with the artificial neural network.

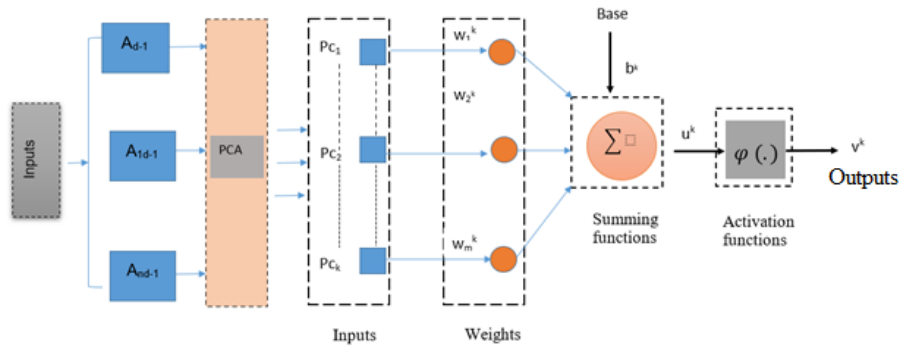


Figure 5. The architecture of PCA with ANN

In this study, the training set received 70% of the data, while the test and verification sets received 15% each. This data was partitioned for the ANN. The R values were examined both during performance verification and post-training to evaluate the networks' learning capacity. When a network's R-value got close to 1, it was considered to have been trained effectively. MATLAB software (R2019a), the most popular tool for predicting air pollution levels, was used to develop the ANN frameworks.

**Performance Evaluation for Models**

Model accuracy was verified using mean absolute error (MAE), R-squared (also called the coefficient of determination or R<sup>2</sup>), and root mean-square error (also called root mean square deviation or RMSE). When RMSE and MAE approach 0 and R<sup>2</sup> reaches 1, a model is considered very accurate.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_{pi} - Y_{di})^2} \dots\dots\dots(3)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_{pi} - Y_{di}| \dots\dots\dots(4)$$

$$R^2 = 1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{pi} - Y_{di})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{pi} - \bar{Y})^2} \right) \dots\dots\dots(5)$$

In these equations; where, *n* is the number of observations, *Y<sub>pi</sub>* is the predicted value for observation *i*, *Y<sub>di</sub>* is the real value from observation *i*, and  $\bar{Y}$  is the average of the real value.

**RESULTS AND DISCUSSION**

**The Results of Multiple Linear Regression (MLR) Modeling**

Statistical data of the multiple linear regression results performed to model thousand-kernel weight according to different input parameters are presented in Table 3. Accordingly, R<sup>2</sup> values for 5 different inputs vary between 0.37 and 0.437, and the accuracy of the model increased with increasing the number of inputs in MLR and the highest accuracy rate was obtained for input number 5. The effect of increasing the number of independent variables in multiple linear regression (MLR) on R<sup>2</sup> increases the explanatory power of the model but also brings the risk of overfitting (Uyanık & Güler, 2013). Additionally, the use of adjusted R<sup>2</sup> in cases where R<sup>2</sup> may be inflated is important to reduce the effects of overfitting (Mittlböck & Heinzl, 2002). Each new independent variable added explains some of the variance in the model, increasing the total variance. This increase is significant if the independent variables are truly related to the dependent variable (Schielzeth, 2010). However, adding too many independent variables may cause the model to overfit the learning set and lose its ability to generalize by learning the noise in the learning set (Ghasemzadeh et al., 2024).

**Table 3.** The statistical results and equations of MLR analysis

Input	Statistics			Equations
	R <sup>2</sup>	F	P	
1	0.37	37.23	0.000	$y = 22.07 + 0.43X_1 + 4.47X_2$
2	0.41	29.37	0.000	$y = 14.5 + 0.41X_1 + 3.66X_2 + 1.57X_3$
3	0.43	23.19	0.000	$y = 12.81 + 0.384X_1 + 3.11X_2 + 1.2X_3 + 2.28X_4$
4	0.43	18.41	0.000	$y = 12.86 + 0.38X_1 - 2.36X_2 - 4.26X_3 - 3.18X_4 + 16.38X_5$
5	0.44	15.89	0.000	$y = 11.96 + 0.38X_1 - 19.4X_2 - 4.5X_3 - 24.1X_4 + 26.9X_5 + 35.3X_6$

X<sub>1</sub>=Variety, X<sub>2</sub>= Width, X<sub>3</sub>= Length, X<sub>4</sub>=Thickness, X<sub>5</sub>= AMD, X<sub>6</sub>=GMD

### The Results of Artificial Neural Network

In the research, R<sup>2</sup> values of five different input sets are presented in Table 4. The highest R<sup>2</sup> value (0.866) was obtained in the model using the first input set and the statistical results of the models adapted to different network architectures are shown in Table 5. The findings of this study reveal that the traingd learning function generally performs higher than the traingdm learning function. In particular, the ANN20 model (traingd, T-P, with 18 neurons) performed best in all metrics. The R<sup>2</sup> value of this model was determined as 0.866. This result shows that the model explains 86.6% of the variance in the data set. RMSE and MAE values of the same model are 0.219 and 0.160, respectively, supporting the accuracy of predictions with low error rates. In terms of transfer functions, the combination of hyperbolic tangent sigmoid and linear transfer function (T-P) generally showed higher performance. Additionally, models with higher neuron counts (18 and 26 neurons) were found to perform better compared to models with lower neuron counts (2 and 10 neurons). This combination increases the prediction accuracy and strengthens the generalization ability of the model, especially when used with the traingd learning function. The regression analysis results and expected and observed values of the ANN20 architecture are shown in Figure 6, and the performance of this network architecture is shown in Figure 7.

**Table 4.** R<sup>2</sup> changes according to different inputs used in the ANN method

	Learning functions	Transfer functions	Neuron number	Input1	Input2	Input3	Input4	Input5
				R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
ANN1	traingdm	T-T	2	0.168	0.377	0.099	0.450	0.444
ANN2	traingdm	T-P	2	0.012	0.253	0.026	0.002	0.063
ANN3	traingdm	P-P	2	0.370	0.408	0.366	0.350	0.349
ANN4	traingdm	T-T	10	0.084	0.566	0.561	0.383	0.543
ANN5	traingdm	T-P	10	0.001	0.093	0.470	0.033	0.568
ANN6	traingdm	P-P	10	0.003	0.032	0.412	0.181	0.425
ANN7	traingdm	T-T	18	0.127	0.514	0.548	0.188	0.611
ANN8	traingdm	T-P	18	0.714	0.028	0.563	0.547	0.052
ANN9	traingdm	P-P	18	0.310	0.021	0.365	0.036	0.139
ANN10	traingdm	T-T	26	0.113	0.259	0.271	0.372	0.286
ANN11	traingdm	T-P	26	0.781	0.035	0.527	0.133	0.341
ANN12	traingdm	P-P	26	0.287	0.026	0.346	0.029	0.263
ANN13	traingd	T-T	2	0.390	0.448	0.272	0.029	0.431
ANN14	traingd	T-P	2	0.303	0.357	0.436	0.444	0.421
ANN15	traingd	P-P	2	0.364	0.403	0.199	0.410	0.359
ANN16	traingd	T-T	10	0.662	0.136	0.551	0.431	0.584
ANN17	traingd	T-P	10	0.548	0.531	0.378	0.551	0.332
ANN18	traingd	P-P	10	0.368	0.355	0.424	0.416	0.407
ANN19	traingd	T-T	18	0.643	0.471	0.581	0.609	0.601
<b>ANN20</b>	<b>traingd</b>	<b>T-P</b>	<b>18</b>	<b>0.866</b>	0.457	0.548	0.511	0.518
ANN21	traingd	P-P	18	0.370	0.410	0.409	0.421	0.369
ANN22	traingd	T-T	26	0.787	0.002	0.624	0.574	0.469
ANN23	traingd	T-P	26	0.633	0.608	0.588	0.557	0.567
ANN24	traingd	P-P	26	0.364	0.411	0.396	0.294	0.417

Traingdm: Gradient descent with momentum training function, Traingd: Gradient descent training function T: Hyperbolic tangent sigmoid transfer function, P: Linear transfer function

Table 5. Statistical results of Input no 1

	Learning functions	Transfer functions	Neuron number	R <sup>2</sup>	RMSE	MAE
ANN1	traingdm	T-T	2	0.168	0.545	0.436
ANN2	traingdm	T-P	2	0.012	0.618	0.528
ANN3	traingdm	P-P	2	0.370	0.481	0.389
ANN4	traingdm	T-T	10	0.084	0.590	0.457
ANN5	traingdm	T-P	10	0.001	0.863	0.665
ANN6	traingdm	P-P	10	0.003	0.635	0.534
ANN7	traingdm	T-T	18	0.127	0.595	0.428
ANN8	traingdm	T-P	18	0.714	0.321	0.264
ANN9	traingdm	P-P	18	0.310	0.554	0.453
ANN10	traingdm	T-T	26	0.113	0.604	0.509
ANN11	traingdm	T-P	26	0.781	0.280	0.211
ANN12	traingdm	P-P	26	0.287	0.523	0.408
ANN13	traingd	T-T	2	0.390	0.469	0.396
ANN14	traingd	T-P	2	0.303	0.499	0.381
ANN15	traingd	P-P	2	0.364	0.480	0.385
ANN16	traingd	T-T	10	0.662	0.349	0.278
ANN17	traingd	T-P	10	0.548	0.403	0.324
ANN18	traingd	P-P	10	0.368	0.475	0.386
ANN19	traingd	T-T	18	0.643	0.360	0.293
<b>ANN20</b>	<b>traingd</b>	<b>T-P</b>	<b>18</b>	<b>0.866</b>	<b>0.219</b>	<b>0.160</b>
ANN21	traingd	P-P	18	0.370	0.477	0.388
ANN22	traingd	T-T	26	0.787	0.278	0.193
ANN23	traingd	T-P	26	0.633	0.363	0.273
ANN24	traingd	P-P	26	0.364	0.477	0.385

Traingdm: Gradient descent with momentum training function, Traingd: Gradient descent training function T: Hyperbolic tangent sigmoid transfer function, P: Linear transfer function

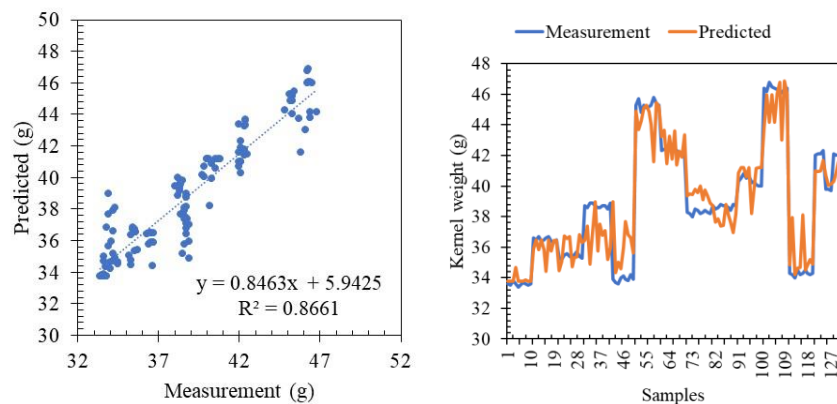


Figure 6. Regression analysis, expected and observed values for ANN 20

Recent research highlights the superior performance of the traingd learning function over the traingdm function in artificial neural networks (ANNs). A study demonstrated that models employing traingd generally outperformed those using traingdm in various metrics, particularly when high neuron counts were utilized. Additionally, other studies align with these findings, showing that simpler architectures like the two-dimensional Spiking Neuron Model, compared to more complex models, can yield better classification results due to their lower miss-classification rates (Kandpal & Mehta, 2019).



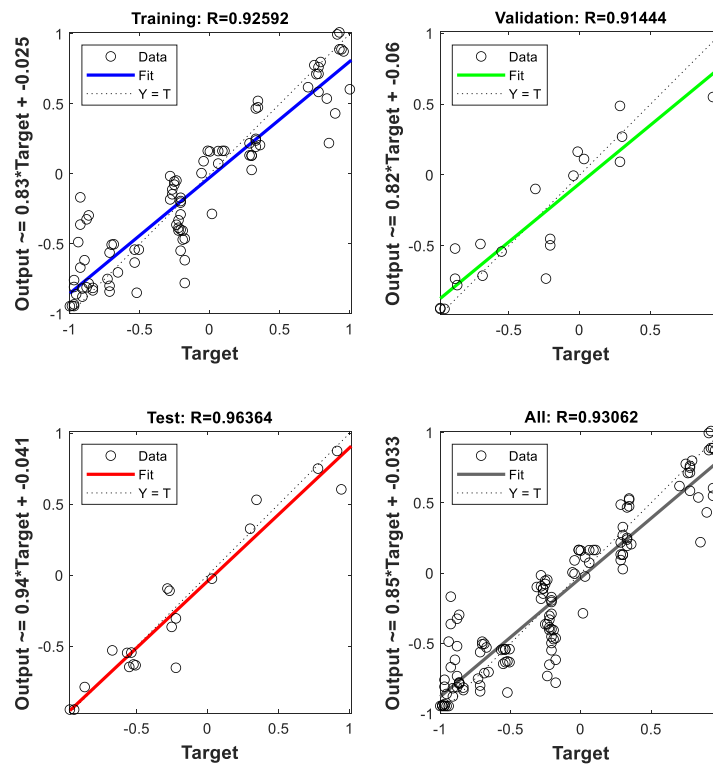


Figure 7. Network performance of ANN 20 architecture

In another study, it was stated that in modeling studies using artificial neural networks, better learning and accuracy rates were obtained in architectures where more neurons were used (Hankook et al., 1990). In another study investigating the effect of the number of neurons on model performance, it was stated that higher number of neurons exhibited better network performance. This increase in performance was caused by the strengthening of the generalization capacity of the network and the increase in recognition ability (Balda & Mathar, 2018).

**The results of PCA+MLR**

In the statistical results of the PCR+MLR hybrid model in the study, R<sup>2</sup> values were found to be very low in all input sets (Tablo 6). In this hybrid model, an R<sup>2</sup> value of 0.31 was reached in the set of 5 inputs with the highest number of inputs, but it was concluded that this value was insufficient to model the thousand grain weight of the seed.

Table 6. The statistical results and equations of PCA+MLR

Input	Statistics			Equations
	R <sup>2</sup>	F	P	
1	0.24	40.93	0.000	$y = 37.63 + 2.34X_1 + 0X_2$
2	0.27	15.92	0.000	$y = 35.30 + 2.53X_1 - 2.38X_2 + 1.24X_3$
3	0.29	13.13	0.000	$y = 34.59 + 2.96X_1 + 2.41X_2 + 1.15X_3 - 4.70X_4$
4	0.29	10.46	0.000	$y = 34.5 + 2.9X_1 + 37.6X_2 + 36.3X_3 + 30.3X_4 - 105.3X_5$
5	0.31	9.49	0.000	$y = 33.9 + 3X_1 + 19.4X_2 + 23.8X_3 + 11.0X_4 - 98.2X_5 + 42.6X_6$

X<sub>1</sub>=Variety, X<sub>2</sub>= Width, X<sub>3</sub>= Length, X<sub>4</sub>=Thickness, X<sub>5</sub>= AMD, X<sub>6</sub>=GMD

**The result of PCA+ANN hybrid modeling for the prediction of kernel weight**

In this hybrid model, seed thousand kernel weight was modeled by combining ANN20 architecture, which gives the best results in the ANN method, with PCA. The R<sup>2</sup> values in this hybrid model are significantly higher compared to the other models and the best result is found in the PCA+ANN model using the 1st input (Table 7).

Table 7. Statistical analysis results of the PCA+ANN model

Input no	Principal components					Statistical Results		
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	R <sup>2</sup>	RMSE	MAE
1	99.00	0.01	X	X		0.981	0.0829	0.0359
2	96.87	2.34	0.79	X	X	0.975	0.0949	0.0662
3	96.43	2.48	0.81	0.28	X	0.979	0.0872	0.0378
4	95.78	3.10	0.84	0.28	X	0.978	0.0878	0.0494
5	95.21	3.59	0.91	0.29	X	0.979	0.0867	0.0406

The model that used the first input had the best accuracy and the lowest error rates. These findings show that the PCA+ANN hybrid model, particularly in models where the initial principal components are mostly used, is capable of accurately predicting the thousand-kernel weight. The predicted and expected results from the regression analysis of the model using the 1st input are shown in Figure 8, and the network performances of this model are presented in Figure 9.

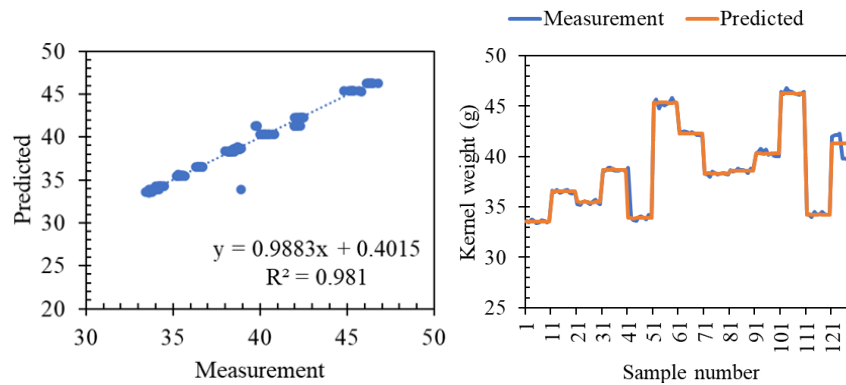


Figure 8. Expected and predicted values with regression analysis of the PCA+ANN model

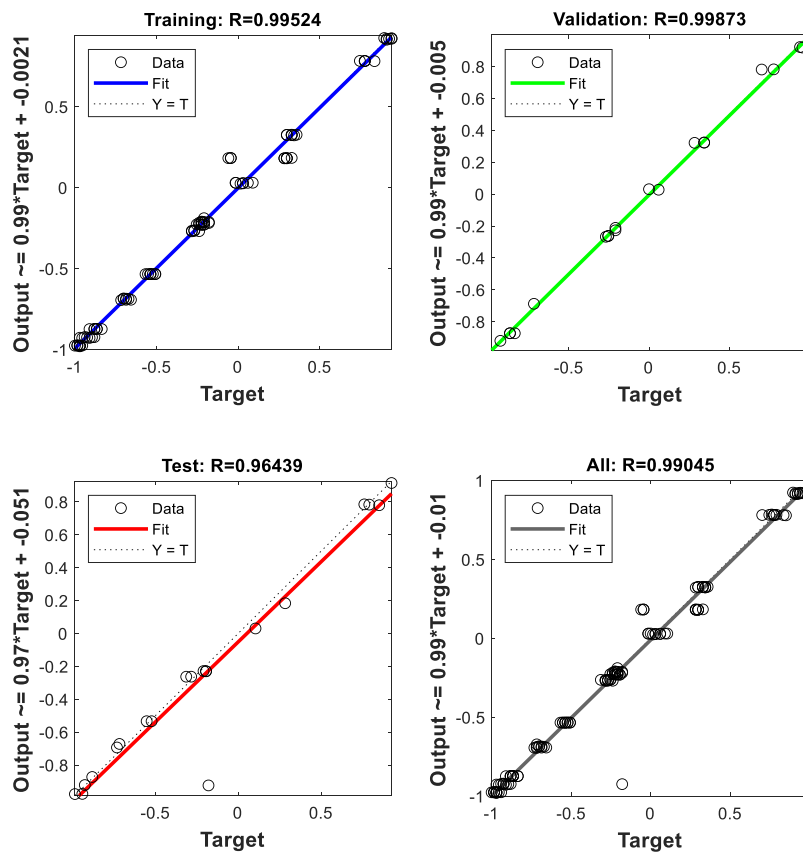


Figure 9. Network performance of the PCA+ANN model

Predictive modeling using Principal Component Analysis (PCA) and Artificial Neural Networks (ANN) has proven to be highly effective in many agricultural applications. For example, Kheir et al., (Kheir et al., 2023) used ANN and hybrid models to model the thousand-kernel weight of wheat. As a result of the research, they declared that the best results were obtained in hybrid models.

## CONCLUSION

The  $R^2$  values in this hybrid model are significantly higher compared to the other models and the best result is found in the PCA+ANN model using the 1st input (Table 7).

Last but not least, the  $R^2$  values of the MLR models range from 0.37 to 0.44 for various input setups, indicating a modest predictive power. While adding additional independent factors improved the accuracy of predictions, there was a chance of overlearning. With five input parameters, the greatest  $R^2$  value was 0.44, suggesting that in complicated agricultural data sets, MLR might not be enough to produce high-accuracy predictions.

Predictive accuracy was significantly greater for the ANN models. The best performing ANN20 model reached an  $R^2$  value of 0.866, explaining 86.6% of the variance in the data set. This model recorded low RMSE and MAE values using trainingd learning function, combination of tan-sigmoid and purelin transfer functions, and 18 neurons. Models with higher neuron counts generally performed better, indicating that network complexity is important in improving prediction accuracy.

The PCA+MLR hybrid model did not perform effectively in predicting thousand-kernel weight.  $R^2$  values obtained with different input configurations varied between 0.24 and 0.31, indicating that the prediction accuracy of the model is low. The poor performance of the model highlights the difficulty of capturing complex and nonlinear relationships in agricultural data sets with linear models.

The PCA+ANN hybrid model significantly increased the prediction accuracy, and the best model achieved an  $R^2$  value of 0.981, RMSE of 0.0829, and MAE of 0.0359. By reducing the complexity of the input data, the PCA+ANN model preserved the necessary variance and enabled the ANN to focus on the most critical components for accurate prediction. The highest accuracy achieved with the first set of inputs demonstrates that careful selection and preprocessing of inputs is critical to optimize model performance.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Iğdır University Scientific Research Projects Unit.

## Conflict of Interest

There is no conflict of interest between

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Al-Adhaileh, M. H., & Aldhyani, T. H. H. (2022). Artificial intelligence framework for modeling and predicting crop yield to enhance food security in Saudi Arabia. *PeerJ Comput Sci*, 8, e1104. <https://doi.org/10.7717/peerj-cs.1104>
- Arigela, A., Kvs, R., & kumar, A. (2021). Study of Physical Properties of Zea mays in the Development of Seed Metering Unit. *International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology*, 14, 159-163. <https://doi.org/10.30954/0974-1712.02.2021.5>

- Balda, E. B. A., & Mathar, R. (2018). An Information Theoretic View on Learning of Artificial Neural Networks. *IEEE International Conference on Signal Processing and Communication Systems*. <https://doi.org/10.1109/ICSPCS.2018.8631758>
- Dryha, V. V., Doronin, V. A., Kravchenko, Y. A., Doronin, V., & Orlov, S. D. (2022). The effect of the storage conditions on the quality of switchgrass seeds of different 1000-kernel weight. *Scientific Papers of the Institute of Bioenergy Crops and Sugar Beet*.
- Ferreira, A. S., Zucareli, C., Junior, A. A. B., Werner, F., & Coelho, A. E. (2017). Size, physiological quality, and green seed occurrence influenced by seeding rate in soybeans. *Semina-ciencias Agrarias*, 38, 595-606.
- Fonseca de Oliveira, G. R., Mastrangelo, C. B., Hirai, W. Y., Batista, T. B., Sudki, J. M., Petronilio, A. C. P., Crusciol, C. A. C., & Amaral da Silva, E. A. (2022). An Approach Using Emerging Optical Technologies and Artificial Intelligence Brings New Markers to Evaluate Peanut Seed Quality. *Front Plant Sci*, 13, 849986. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.849986>
- Gardner, M. W., & Dorling, S. R. (1998). Artificial neural networks (the multilayer perceptron)—a review of applications in the atmospheric sciences. *Atmospheric Environment*, 32(14), 2627-2636. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00447-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00447-0)
- Ghasemzadeh, H., Hillman, R. E., & Mehta, D. D. (2024). Toward Generalizable Machine Learning Models in Speech, Language, and Hearing Sciences: Estimating Sample Size and Reducing Overfitting. *Journal of Speech, Language, and Hearing Research*, 67(3), 753-781. [https://doi.org/doi:10.1044/2023\\_JSLHR-23-00273](https://doi.org/doi:10.1044/2023_JSLHR-23-00273)
- Gierz, Ł., Kolankowska, E., Markowski, P., & Koszela, K. (2022). Measurements and Analysis of the Physical Properties of Cereal Seeds Depending on Their Moisture Content to Improve the Accuracy of DEM Simulation. *Applied Sciences*, 12(2), 549. <https://www.mdpi.com/2076-3417/12/2/549>
- Hankook, H., Lee, S., Kim, K., & Yoo, K. (1990). Comparison Analysis of single Multiplicative neuron with Conventional Neuron Models. *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*. <https://doi.org/10.1109/ICSPCS.2018.8631758>
- Kaliniewicz, Z., Markowski, P., Anders, A., Jadwisieńczyk, K., Żuk, Z., & Krzysiak, Z. (2019). Physical Properties of Seeds of Eleven Fir Species. *Forests*, 10(2), 142. <https://www.mdpi.com/1999-4907/10/2/142>
- Kandpal, P., & Mehta, A. (2019). Critical Analysis of Two Dimensional and Four-Dimensional Spiking Neuron Models. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. <https://doi.org/10.1166/jctn.2019.8268>
- Kheir, A., Mkuhlani, S., Mugo, J. W., Elnashar, A., Nangia, V., Deware, M., & Govind, A. (2023). Integrating APSIM model with machine learning to predict wheat yield spatial distribution. *Agronomy Journal*. <https://doi.org/10.1002/agj2.21470>
- Mamann, Â. T. W. D., Silva, J. G. d., Binelo, M. O., Scremin, O. B., Kraisig, A. R., Carvalho, I. R., Pereira, L. M., Berlezi, J. D., & Argenta, C. V. (2019). Artificial Intelligence Simulating Grain Productivity During the Wheat Development Considering Biological And Environmental Indicators. *Journal of Agricultural Studies*.
- Mittlböck, M., & Heinzl, H. (2002). MEASURES OF EXPLAINED VARIATION IN GAMMA REGRESSION MODELS. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 31(1), 61-73. <https://doi.org/10.1081/SAC-9687282>
- Polishchuk, V., & Konovalov, D. V. (2023). The yield of conditioned winter wheat seeds depending on the cultivation technology. *Advanced Agritechnologies*.

- Saffariha, M., Jahani, A., & Potter, D. (2020). Seed germination prediction of *Salvia limbata* under ecological stresses in protected areas: an artificial intelligence modeling approach. *BMC Ecol*, 20(1), 48. <https://doi.org/10.1186/s12898-020-00316-4>
- Schielzeth, H. (2010). Simple means to improve the interpretability of regression coefficients. *Methods in Ecology and Evolution*, 1(2), 103-113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.2041-210X.2010.00012.x>
- Shamsabadi, E. E. h., Sabouri, H., Soughi, H., & Sajadi, S. J. (2022). Using of Molecular Markers in Prediction of Wheat (*Triticum aestivum* L.) Hybrid Grain Yield Based on Artificial Intelligence Methods and Multivariate Statistics. *Russian Journal of Genetics*, 58, 603 - 611.
- Sieracka, D., Zaborowicz, M., & Frankowski, J. (2023). Identification of Characteristic Parameters in Seed Yielding of Selected Varieties of Industrial Hemp (*Cannabis sativa* L.) Using Artificial Intelligence Methods. *Agriculture*, 13(5), 1097. <https://www.mdpi.com/2077-0472/13/5/1097>
- Thangjam, U., & Sahoo, U. K. (2016). Effect of Seed Mass on Germination and Seedling Vigour of *Parkia Timoriana* (DC.) Merr. *Current Agriculture Research Journal*, 4, 171-178.
- Uyanık, G. K., & Güler, N. (2013). A Study on Multiple Linear Regression Analysis. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 106, 234-240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.12.027>
- Zhang, H., Ji, J., Ma, H., Guo, H., Liu, N., & Cui, H. (2023). Wheat Seed Phenotype Detection Device and Its Application. *Agriculture*, 13(3), 706. <https://www.mdpi.com/2077-0472/13/3/706>

**Atf İçin:** Usta, S. (2024). Doğrusal Olmayan Regresyon Yöntemi Kullanılarak Kütle Transferine Dayalı bir Referans Evapotranspirasyon Tahmin Modeli Geliştirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1461-1473.

**To Cite:** Usta, S. (2024). Developing a Mass Transfer-Based Reference Evapotranspiration Estimation Model Using Nonlinear Regression Method. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1461-1473.

## Doğrusal Olmayan Regresyon Yöntemi Kullanılarak Kütle Transferine Dayalı bir Referans Evapotranspirasyon Tahmin Modeli Geliştirilmesi

Selçuk USTA<sup>1\*</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Buharlaşma
- Buhar basıncı açığı
- Hava sıcaklığı

### **Anahtar Kelimeler:**

- Doğrusal olmayan regresyon
- Kütle transferi
- Penman & Monteith
- Referans evapotranspirasyon
- Tahmin modeli

### **ÖZET:**

Referans evapotranspirasyon ( $ET_o$ ), toprak yüzeyinden buharlaşma ve referans çim bitkisinden terleme yolu ile atmosfere transfer edilen toplam su buharı kütlesi olarak tanımlanmaktadır. Hidroloji bilimi kapsamındaki birçok çalışmada temel veri olarak kullanılan  $ET_o$ , atmosferik buhar basıncı açığına dayalı kütle transferi yolu ile gerçekleşmektedir.  $ET_o$ , lizimetre sistemleri ile doğrudan ölçülebilmektedir. Ancak, bu sistemler ile gerçekleştirilen ölçme işlemleri zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle, kütle transferine dayalı ampirik modeller kullanılarak  $ET_o$  miktarının tahmin edilmesi yaklaşımı pratikte daha fazla tercih edilmektedir. Bu çalışmada, Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşulları ile uyumlu kütle transferine dayalı bir ampirik  $ET_o$  tahmin modelinin oluşturulması amaçlanmıştır. Tahmin modeli, 2012 ile 2022 yılları arasında ölçülen 11 yıllık günlük ortalama iklim verileri kullanılarak, Microsoft Excel programı çözücü eklentisi aracılığıyla oluşturulmuş ve aynı verilerle test edilmiştir. Bu model kullanılarak tahmin edilen günlük  $ET_o$  değerleri ile standart FAO-56 Penman & Monteith (PM) eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük  $ET_o$  değerleri arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak hesaplanan ortalama mutlak hata (MAE), ortalama mutlak yüzde hata (MAPE), karekök ortalama karesel hata (RMSE) ve regresyon katsayısı ( $R^2$ ) katsayısı sırasıyla 0.27 mm/gün, %7.02, 0.32 mm/gün ve 0.98 olarak belirlenmiştir. Kütle transferine dayalı modelin Van ili koşullarında standart FAO-56 PM eşitliğinin alternatifi olarak kullanılabilirliği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, bu modelin yöre koşullarında hazırlanacak sulama programı ve kuraklık eylem planı çalışmalarında faydalı olacağı düşünülmektedir.

## Developing a Mass Transfer-Based Reference Evapotranspiration Estimation Model Using Nonlinear Regression Method

### **Highlights:**

- Evaporation
- Vapour pressure deficit
- Air temperature

### **Keywords:**

- Nonlinear regression
- Mass transfer
- Penman & Monteith
- Reference evapotranspiration
- Estimation model

### **ABSTRACT:**

Reference evapotranspiration ( $ET_o$ ) is defined as the total mass of water vapour transferred to the atmosphere by evaporation from the soil surface and transpiration from the reference grass plant.  $ET_o$  occurs through mass transfer based on atmospheric vapour pressure deficit and is used as primary data in many studies within the scope of hydrology science.  $ET_o$  can be measured directly with lysimeter systems. However, measurement processes performed with these systems are difficult and time-consuming. For this reason, the approach of estimating the  $ET_o$  using mass transfer-based empirical models is more preferred in practice. This study aims to create a mass transfer-based  $ET_o$  estimation model compatible with Van province microclimate area climatic and environmental conditions. The estimation model was created via the Microsoft Excel program solver add-on using the 11-year daily average climate data measured between 2012 and 2022, and was tested with the same data. The mean absolute error (MAE), mean absolute percentage error (MAPE), root mean square error (RMSE) and determination coefficient ( $R^2$ ) calculated as an indicator of the deviation between the daily  $ET_o$  values estimated using this model and the daily  $ET_o$  values estimated using the standard FAO-56 Penman & Monteith (PM) equation, were determined as 0.27 mm/day, 7.02%, 0.32 mm/day and 0.98, respectively. It is concluded that the mass transfer-based model can be used as an alternative to the standard FAO-56 PM equation in Van conditions. Additionally, it is believed that this model will be beneficial for preparing irrigation schedules and drought action plans under local conditions.

<sup>1</sup> Selçuk USTA ([Orcid ID: 0000-0001-8970-7333](https://orcid.org/0000-0001-8970-7333)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selçuk USTA, e-mail: susta@yyu.edu.tr

## GİRİŞ

Bitki su tüketimi olarak tanımlanan evapotranspirasyon (ET), toprak yüzeyinden buharlaşma (evaporasyon) ve bitki yaprak yüzeylerinden terleme (transpirasyon) yolu ile atmosfere transfer edilen toplam su buharı miktarıdır. Hidrolojik döngünün tahmin edilmesi en zor unsurlarından biri olan ET; sulama – drenaj sistemleri ile gölet ve barajların projelendirilmesi, inşa edilmesi ve işletilmesi, yağışın yeraltı suyuna sızan miktarının belirlenmesi, kuraklığın izlenmesi, havza yönetimi ve bitkilerin sulama suyu ihtiyacının belirlenerek, sulama programlarının hazırlanması gibi birçok çalışmada ihtiyaç duyulan en temel veridir (Aghelpour ve Norooz-Valashedi, 2022). ET, lizimetre sistemleri ile doğrudan ölçülebilmektedir. Ancak, bu sistemlerin kurulum ve işletme maliyetlerinin yüksek, ölçme işlemlerinin ise zor ve zaman alıcı olması kullanımlarını kısıtlamaktadır (Mehdizadeh, 2018). Bu nedenlerden dolayı, referans evapotranspirasyonun ( $ET_0$ ) bitki katsayısı ( $K_c$ ) ile düzeltilerek potansiyel evapotranspirasyonun (PET) tahmin edilmesi yaklaşımı pratikte daha fazla tercih edilmektedir. Bu yaklaşımda  $ET_0$ , 12 cm yüksekliğindeki referans çim bitkisinden, albedonun 0.23 olduğu koşullarda gerçekleşen maksimum evapotranspirasyon miktarı olarak tanımlanmaktadır.  $K_c$  ise bitki türü ve gelişme dönemini ifade eden bir katsayı olup, gelişme dönemlerine bağlı olarak tek bir bitki için birden fazla  $K_c$  katsayısı kullanılabilir (Allen ve ark., 1998).

Günümüzde  $ET_0$  tahminlerinde en fazla tercih edilen yöntemlerin başında Penman & Monteith gelmektedir. İlk defa Penman (1948) tarafından oluşturulan ve zaman içerisinde bazı sabitler eklenip geliştirilen bu yöntem, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından 1998 yılında çim bitkisine uyarlanarak, 56 sayılı Sulama ve Drenaj Yayını ile Penman & Monteith (PM) eşitliği FAO-56 modifikasyonu adı altında kullanıma sunulmuştur (Allen ve ark., 1998). FAO-56 PM yöntemi kombinasyon bazlı olup, yerel kalibrasyona ihtiyaç duymadan farklı iklim ve çevre koşullarında kullanılabilmesi yapılan birçok çalışma ile doğrulanmıştır. Bu nedenle evrensel standart yöntem olarak kabul edilmiştir (Sentelhas ve ark., 2010; Berti ve ark., 2014). Bu yöntemde  $ET_0$ , meteoroloji yer gözlem istasyonları tarafından ölçülen sıcaklık, nem, rüzgâr hızı, solar radyasyon ve topraktaki ısı akısı değişimi parametrelerine bağlı olarak yüksek doğrulukla tahmin edilebilmektedir. Ancak, meteoroloji istasyonlarının tüm dünyada yeterince yaygın olmamaları ve çoğunlukla şehir merkezlerinde bulunmaları nedeniyle, kırsal kesimlerde bu parametrelerin birçoğu devamlı ve düzenli olarak ölçülememektedir. Veri temininde sorunlar yaşanabilmektedir. Ölçme işlemlerinde kullanılan cihazların maliyetlerinin yüksek, kalibrasyonlarının ise zor ve zaman alıcı olması da bir diğer önemli sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, kırsal kesimlerde daha az sayıda meteorolojik parametreye ihtiyaç duyan ampirik tahmin modellerinin kullanılması zorunlu hale gelmektedir.

Kütle transferine dayalı olarak  $ET_0$  miktarının tahmin edilmesi yaklaşımı, toprak yüzeyinden ve bitki yapraklarından atmosfere transfer edilen toplam su buharı kütlesinin belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu doğrultuda, toprak yüzeyi ve bitki yaprakları ile bunları çevreleyen hava arasındaki atmosferik buhar basıncı açığına (VPD) dayalı olarak çok sayıda ampirik  $ET_0$  tahmin modeli geliştirilmiştir (Dalton, 1802; Trabert, 1896; Meyer, 1926; Rohwer, 1931; Penman, 1948; Albrecht, 1950; Romanenko, 1961; Mahringer, 1970). Büyük bir çoğunluğu doğrusal regresyon tabanlı olan bu modellerin farklı iklim ve çevre koşullarındaki güvenilirlik ve kullanılabilirlik düzeylerini test etmek amacıyla birçok bölgede çok sayıda çalışma yapılmıştır. Singh ve Xu (1997), Kanada'nın dört farklı iklim koşulunda test ettikleri Meyer, Dalton ve Rohwer modelleri ile tahmin edilen  $ET_0$  değerlerinin, gözlemlenen gerçek değerlerle makul düzeyde uyum içinde olduğunu ortaya koymuşlardır. Rim (2000), Amerika Birleşik Devletleri Arizona koşullarında Dalton modelinin Penman Modelinden daha iyi performans gösterdiğini, Muniandy ve ark. (2016) ise Malezya koşullarında en yüksek tahmin

performansına sahip modelin Penman olduğunu bildirmişlerdir. Tabari ve ark. (2011) tarafından İran koşullarında test edilen on adet kütle transferine dayalı tahmin modeli arasında en yüksek tahmin performansına sahip model Romanenko olmuştur. Benzer şekilde İran koşullarında yürütülen bir diğer çalışmada, Valipour ve ark. (2017) kütle transferine dayalı on bir adet tahmin modelinin İran koşullarındaki kullanılabilirlik düzeylerini belirleyerek, bunları farklı iklim özelliklerine sahip otuz bir şehir için kalibre etmişlerdir. Penman modelinin kalibrasyon öncesi on beş şehirde ve kalibrasyon sonrası yirmi bir şehirde diğer yöntemlere göre daha iyi performans gösterdiğini ifade etmişlerdir. Djaman ve ark. (2015), yerel iklim ve çevre özellikleri ile uyumlu olacak şekilde kalibre edilen Trabert, Mahringer ve Albrecht modellerinin yarı kurak Senegal Nehri vadisinde en iyi performansı gösteren modeller olduğunu ortaya koymuşlardır. Islam ve ark. (2020), Suudi Arabistan'ın yarı kurak Abha bölgesinde gerçekleştirdikleri çalışmada, bazı kütle transferine dayalı modeller ile tahmin edilen günlük ortalama  $ET_o$  değerlerini, standart FAO-56 PM yöntemi kullanılarak elde edilen  $ET_o$  değerleriyle karşılaştırmışlardır. En yüksek doğruluk düzeyine sahip  $ET_o$  değerlerinin Albrecht modeli ile tahmin edildiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmalar kapsamında kendi içerisinde değerlendirilen kütle transferine dayalı modellerin sıcaklık, rüzgâr hızı ve bağıl nem parametrelerindeki değişimlere karşı oldukça duyarlı oldukları görülmüştür. Ayrıca, bu modellerin hava sıcaklığı ve radyasyona dayalı modellerle karşılaştırıldıkları bazı çalışmalarda en kötü tahmin performansına sahip modeller oldukları ortaya koyulmuştur (Farzanpour ve ark., 2019; Proutsos ve ark., 2023).

Ampirik  $ET_o$  tahmin yöntemlerinin Van ili koşullarındaki kullanılabilirlik düzeylerinin test edilerek, kalibrasyonlarının yapılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda daha çok sıcaklık ve radyasyona dayalı yöntemlerin ele alındığı görülmüştür. Usta ve Gençoğlu (2019), hava sıcaklığı ve oransal nemin bağımsız değişkenler olarak kullanıldığı çoklu doğrusal regresyona dayalı  $ET_o$  tahmin modelleri oluşturmuşlardır. Standart FAO-56 PM yöntemi için gerekli olan verilerin tamamının ölçülememesi veya temin edilememesi durumunda bu yöntemlerin alternatif olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Usta ve ark. (2019) ile Uzunlar ve ark. (2022) tarafından yürütülen diğer çalışmalarda, sıcaklığa dayalı Blaney & Criddle (Blaney ve Criddle, 1950) ve radyasyona dayalı Hargreaves & Samani (Hargreaves ve Samani, 1985) yöntemlerinin orijinal eşitlikleri yöre koşullarında test edilerek, modifiye eşitlikleri oluşturulmuştur. Yöre koşulları ile uyumlu modifiye eşitliklerin orijinal eşitliklere göre daha iyi performans gösterdiği ortaya koyulmuştur. Karaca ve Sarğın (2022), sıcaklığa dayalı Thornthwaite (Thornthwaite, 1948) yöntemini kullanarak Van ili ve ilçelerinin PET miktarlarını belirlemişlerdir. Yıllık toplam 402.07 – 756.31 mm arasında değişen bu miktarların, bölgedeki su bütçesinin doğru hesaplanmasında ve kuraklık eylem planı çalışmalarında faydalı olacağını bildirmişlerdir. Saban Polu (2021), FAO-56 PM yöntemini kullanarak Van ilinin günlük, aylık ve yıllık toplam  $ET_o$  miktarlarını tahmin etmiştir. Uzun yıllar (1968 – 2013) ortalama iklim verilerinin kullanıldığı bu çalışmada, Van ilinin yıllık toplam  $ET_o$  miktarı 1067.30 mm olarak belirlenmiştir.

Doğu Anadolu Bölgesi kırsalında nüfusun çoğunluğunun geçim kaynağını tarım ve hayvancılık faaliyetleri oluşturmaktadır. Bölgede son yıllarda yaşanan kuraklıktan dolayı, tarımsal amaçlı bitkisel üretimde verim ve kalite kaybının yaşanmaması için sulamaya her zamankinden daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, tarım sektörü %70 oranla su tüketiminin en fazla olduğu sektör konumundadır. Bu oranın neredeyse tamamını sulama amaçlı kullanılan su oluşturmaktadır. Gerçek zamanlı bitki su tüketimine duyarlı sulama programları dahilinde sulama yapılarak, su kaynaklarının sürdürülebilir bir biçimde kullanılması sağlanabilmektedir. Bu programların hazırlanmasında ve bununla birlikte mevcut su kaynaklarının doğru yönetimi ve geleceğe dönük kullanımlarının önceliklendirilmesinde doğru ölçülen ya da tahmin edilen  $ET_o$  verilerine ihtiyaç duyulmaktadır.



Hava sıcaklığı, oransal nem, solar radyasyon, rüzgâr hızı ve güneşlenme süresi gibi iklim parametreleri ile  $ET_0$  arasında doğrusal olmayan ilişkilerin mevcut olması,  $ET_0$  miktarının bu parametrelere dayalı doğrusal regresyon tabanlı modellerle tahmin edilmesini zorlaştırmaktadır (Izadifar ve Elshorbagy, 2010). Ayrıca, bu modellerin kullanılabilirlik ve güvenilirlik düzeyleri iklim ve çevre koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı kullanılacakları yerel koşullarda test edilerek, kalibrasyonlarının yapılmasına ve ayrıca yerel koşullar ile uyumlu yeni modellerin oluşturulmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Bogawski ve Bednorz, 2014). Doğrusal olmayan regresyon yöntemleri,  $ET_0$  bağımlı değişkeni ile iklime dayalı bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkileri modellemek amacıyla birçok çalışmada başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Huang ve ark., 2019; Gocić ve Arab Amiri, 2021).

Buradan yola çıkılarak, kuraklık riski altında bulunan Van ili koşullarında gerçekleştirilen bu çalışmada, kütle transferine dayalı bir ampirik  $ET_0$  tahmin modelinin oluşturulması ve günlük ortalama  $ET_0$  tahminlerindeki kullanılabilirlik düzeyinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Van ili, karasal iklimin egemen olduğu Doğu Anadolu Bölgesi sınırları içerisinde yer almasına karşın, kıyısında bulunduğu Van Gölü iklimin karasallık derecesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Van Gölü'nden kaynaklı bir mikroklima iklim yapısına sahip olması nedeniyle, il genelinde daha ılıman bir iklim özelliği hissedilmektedir. Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşulları ile uyumlu olacak şekilde, doğrusal olmayan regresyona dayalı olarak oluşturulan  $ET_0$  tahmin modelinin bu yönüyle literatüre katkı sağlayacağı ve bununla birlikte yöredeki sulama faaliyetleri kapsamında hazırlanacak sulama programları ile kuraklık eylem planı çalışmalarında faydalı olacağı düşünülmektedir.

## MATERYAL VE METOT

Doğu Anadolu Bölgesi'nin Yukarı Murat – Van Bölümü'ndeki Van Gölü kapalı havzası içerisinde yer alan Van ili, coğrafi konum olarak  $37^{\circ} 43' - 39^{\circ} 26'$  kuzey enlemleri ile  $42^{\circ} 40' - 44^{\circ} 30'$  doğu boylamları arasında yer almaktadır. İlin rakımı 1726 m olup, yıllık ortalama hava sıcaklığı ve nem oranı sırasıyla  $9.50^{\circ}C$  ve %58.67 düzeyindedir. Yıllık ortalama 7.90 saat günlük güneşlenme süresi ve  $15.32 MJ/m^2/gün$  solar radyasyon yoğunluğu ile Türkiye'nin en çok güneş alan şehirleri arasında yer almaktadır. İl genelinde yarı kurak – kurak iklim özellikleri hakim olmakla birlikte, Van Gölü'ne yakın kesimlerde yarı kurak – nemli iklim özellikleri hissedilmektedir. Yıllık toplam yağış miktarı  $392.70 mm$  düzeyindedir. Aylık ortalama hava sıcaklığının sırasıyla  $18.30^{\circ}C$ ,  $22.30^{\circ}C$  ve  $22.20^{\circ}C$  olarak gerçekleştiği Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında yağış iyice azalmaktadır. Günlük potansiyel evapotranspirasyonun yağıştan daha yüksek olduğu bu aylarda,  $5.80 - 18.40 mm$  arasında değişen aylık toplam yağış miktarı bitki su tüketimini karşılamada yetersiz kalmakta ve bitkilerin kuraklıktan zarar görmemesi için sulama yapılması zorunlu hale gelmektedir (Karaca ve Sarğın, 2022).

Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşulları ile uyumlu kütle transferine dayalı bir  $ET_0$  tahmin modeli oluşturulması ve bu modelin yöre koşullarındaki kullanılabilirlik düzeyinin test edilmesi amacıyla, Van 14. Meteoroloji Bölge Müdürlüğü 17172 numaralı Edremit yer gözlem istasyonu tarafından 2012 – 2022 yılları arasında ölçülen 11 yıllık günlük ortalama hava sıcaklığı (T), oransal nem (RH), rüzgâr hızı ( $U_2$ ) ve solar radyasyon ( $R_s$ ) verileri kullanılmıştır. Bu verilerin aylık ortalama değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Edremit yer gözlem istasyonunun rakımı 1669 m olup,  $38^{\circ} 28'$  kuzey enlemi ile  $43^{\circ} 20'$  doğu boylamında yer almaktadır. Çalışma, il genelinde ağırlıklı olarak yetiştiriciliği yapılan tarımsal ürünlerin ekim – dikim dönemleri ve gelişim dönemi uzunlukları dikkate alınarak Nisan – Ekim dönemi için yürütülmüştür (TAGEM, 2017).

Çizelge 1. Hava Sıcaklığı, Oransal Nem, Rüzgâr Hızı ve Solar Radyasyon Değerleri (2012 – 2022)

Aylar	T (°C)	RH (%)	U <sub>2</sub> (m/s)	R <sub>s</sub> (MJ/m <sup>2</sup> /gün)
Nisan	9.10	61.76	2.94	13.65
Mayıs	14.12	57.01	2.79	17.04
Haziran	18.62	46.62	2.99	21.14
Temmuz	22.15	44.52	2.88	23.66
Ağustos	21.40	45.90	2.89	24.53
Eylül	17.96	45.79	2.55	22.55
Ekim	11.84	54.93	2.76	18.93

Çalışma kapsamında önerilen kütle transferine dayalı model Eşitlik (1) ile verilmiştir. Doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile oluşturulan bu modelin bileşenleri sırasıyla Eşitlik (2 – 6) kullanılarak belirlenmiştir. Bu eşitliklerde; ET<sub>o</sub>, referans evapotranspirasyon (mm/gün); U<sub>2</sub>, zemin yüzeyinden 2 m yükseklikteki rüzgâr hızı (m/s); VPD, atmosferik buhar basıncı açığı (kPa); e<sub>s</sub>, doygun buhar basıncı (kPa); e<sub>a</sub>, gerçek buhar basıncı (kPa); e<sub>smax</sub>, maksimum doygun buhar basıncı (kPa), e<sub>smin</sub>, minimum doygun buhar basıncı (kPa); T<sub>max</sub>, maksimum sıcaklık (°C); T<sub>min</sub>, minimum sıcaklık (°C); RH<sub>max</sub>, maksimum oransal nem (%) ve RH<sub>min</sub>, minimum oransal nem (%) değerlerini ifade etmektedir.

$$ET_o = a_o(U_2)^{a_1} (VPD)^{a_2} \quad (1)$$

$$VPD = e_s - e_a \quad (2)$$

$$e_{smax} = 0.6108 \exp\left(\frac{17.27 T_{max}}{T_{max} + 237.3}\right) \quad (3)$$

$$e_{smin} = 0.6108 \exp\left(\frac{17.27 T_{min}}{T_{min} + 237.3}\right) \quad (4)$$

$$e_s = \frac{e_{smax} + e_{smin}}{2} \quad (5)$$

$$e_a = \frac{\left[\left(\frac{e_{smin} RH_{max}}{100}\right) + \left(\frac{e_{smax} RH_{min}}{100}\right)\right]}{2} \quad (6)$$

Microsoft Excel programına gerekli parametreler girilerek, formül tanımlamaları yapılmıştır. Bu doğrultuda, öncelikle modele a<sub>o</sub>, a<sub>1</sub> ve a<sub>2</sub> katsayıları atanmıştır. Daha sonra Microsoft Excel programı çözücü eklentisi kullanılarak, bu katsayıların yerel koşullar ile uyumlu optimum değerleri belirlenmiştir. Çözücü, hedef hücreye yazılan modeldeki katsayıların optimum değerlerini belirlemek için, modelle ilişkili bir hücre grubundan faydalanmaktadır (Cobaner ve ark., 2015). Modeldeki a<sub>o</sub>, a<sub>1</sub> ve a<sub>2</sub> katsayılarına başlangıçta “1” değeri atanarak günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri tahmin edilmiştir. Daha sonra çözücü aktif edilerek, tahmini ve gerçek ET<sub>o</sub> değerleri arasındaki farkların karelerinin toplamını minimuma indiren a<sub>o</sub>, a<sub>1</sub> ve a<sub>2</sub> katsayıları belirlenmiştir.

Önerilen modelin oluşturulması ve yöre koşullarındaki kullanılabilirlik düzeyinin test edilmesi aşamalarında, FAO-56 PM eşitliği ile tahmin edilen günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri gerçek değerler olarak kabul edilmiştir (Eşitlik 7). Bu eşitlikte; Δ, buhar basıncı eğrisinin eğimini (kPa/°C); R<sub>n</sub>, net radyasyonu (MJ/m<sup>2</sup>/gün); γ, psikometrik sabiti (kPa/°C) ve G, topraktaki ısı akısını (MJ/m<sup>2</sup>/gün) ifade etmektedir. FAO-56 PM eşitliğinin diğer bileşenlerinin belirlenmesinde ise FAO tarafından hazırlanan 56 sayılı Sulama ve Drenaj yayınından faydalanılmıştır (Allen ve ark., 1998).

$$ET_o = \frac{0.408 \Delta (R_n - G) + \gamma \left(\frac{900}{T + 273}\right) U_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma (1 + 0.34 U_2)} \quad (7)$$

Önerilen kütle transferine dayalı model kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri FAO-56 PM eşitliği ile elde edilen gerçek günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma kriterleri olarak; ortalama mutlak hata (Eşitlik 8), ortalama mutlak yüzde hata (Eşitlik 9) ve karekök ortalama karesel hata (Eşitlik 10) değerleri dikkate alınmıştır. Kütle transferine dayalı model ile tahmin edilen günlük ET<sub>o</sub> değerlerinin doğruluk düzeyleri, Lewis (1982) tarafından önerilen ortalama mutlak yüzde hata (MAPE) yaklaşımı dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu yaklaşımda

doğruluk düzeyi; MAPE < %10 ise “çok iyi”, %10 ≤ MAPE < %20 ise “iyi”, %20 ≤ MAPE < %50 ise “kabul edilebilir”, MAPE ≥ %50 ise “uyumsuz” olarak ifade edilmiştir. Gerçek ve tahmini ET<sub>o</sub> değerleri arasındaki istatistiksel ilişki düzeyini ortaya koymak amacıyla Microsoft Excel programı kullanılarak regresyon analizleri yapılmış (Eşitlik 11) ve sonuçlar yorumlanmıştır (Cobaner ve ark., 2015). Aşağıdaki eşitliklerde; MAE, ortalama mutlak hatayı (mm/gün); MAPE, ortalama mutlak yüzde hatayı (%); RMSE, karekök ortalama karesel hatayı (mm/gün); X<sub>i</sub> ve Y<sub>i</sub>, sırasıyla gerçek ve tahmini ET<sub>o</sub> değerlerini (mm/gün);  $\hat{X}$  ve  $\hat{Y}$ , sırasıyla gerçek ve tahmini ET<sub>o</sub> değerlerinin ortalamalarını (mm/gün); R<sup>2</sup>, regresyon katsayısını ve n, gözlem sayısını (2354 gün) ifade etmektedir.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - Y_i| \quad (8)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{X_i - Y_i}{X_i} \right| \times 100 \quad (9)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2} \quad (10)$$

$$R^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (X_i - \hat{X})(Y_i - \hat{Y})]^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \hat{X})^2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2} \quad (11)$$

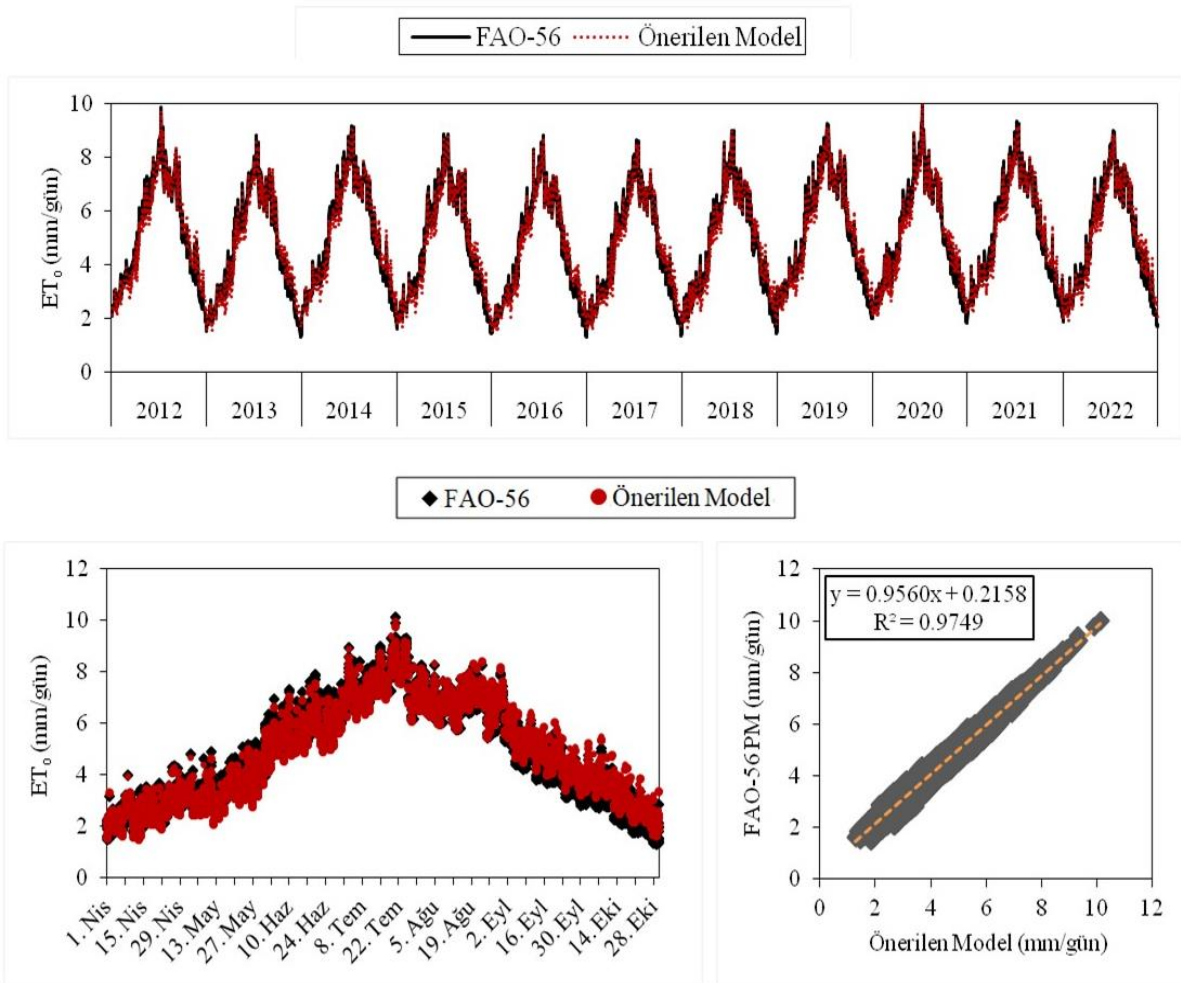
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Microsoft Excel programı çözücü eklentisi aracılığıyla a<sub>0</sub> (3.52), a<sub>1</sub> (0.25) ve a<sub>2</sub> (0.65) katsayılarının optimum değerleri belirlenerek, kütle transferine dayalı ET<sub>o</sub> tahmin modeli oluşturulmuştur (Eşitlik 12). Van ili iklim alanı iklim ve çevre koşulları için önerilen bu model kullanılarak, yıl bazında tahmin edilen günlük ortalama ET<sub>o</sub> miktarları ile FAO-56 PM eşitliği kullanılarak belirlenen gerçek günlük ortalama ET<sub>o</sub> miktarları Şekil 1’de verilmiştir.

$$ET_o = 3.52 (U_2)^{0.25} (VPD)^{0.65} \quad (12)$$

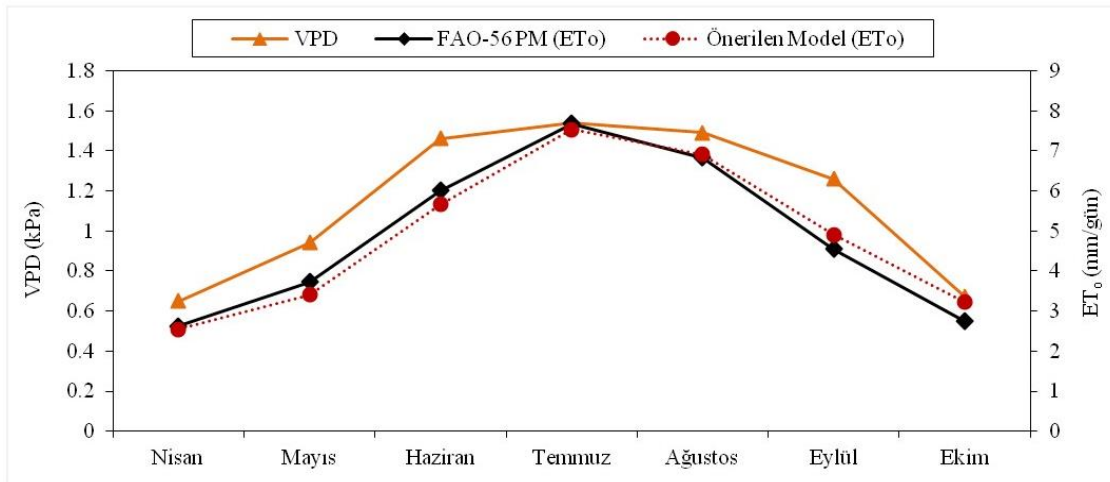
FAO-56 PM eşitliği ile belirlenen günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri, 2012 – 2022 yılları arasındaki süreç boyunca 1.66 – 9.06 mm/gün aralığında değerler almıştır. Hava sıcaklığı, rüzgâr hızı ve solar radyasyonun yüksek, oransal nemin ise düşük olduğu günlerde gerçekleşen ET<sub>o</sub> değerlerinin diğer günlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Temmuz ve Ağustos aylarında sırasıyla 6.55 – 9.06 mm/gün ve 5.98 – 7.64 mm/gün aralıklarında değişen değerler ile en yüksek seviyelere yükselen ET<sub>o</sub>, Nisan ve Ekim aylarında azalarak sırasıyla 1.94 – 3.33 mm/gün ve 1.66 – 4.06 mm/gün aralıklarında değişen değerlere gerilemiştir. Haziran ve Eylül geçiş aylarında ise sırasıyla 5.15 – 6.85 mm/gün ve 3.18 – 5.94 mm/gün aralıklarında değişen günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, kütle transferine dayalı model kullanılarak Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim ayları için sırasıyla 1.93 – 3.21 mm/gün, 2.48 – 4.54 mm/gün, 4.67 – 6.67 mm/gün, 6.44 – 9.00 mm/gün, 5.89 – 7.54 mm/gün, 3.56 – 6.26 mm/gün ve 1.98 – 4.54 mm/gün aralıklarında değişen günlük ortalama ET<sub>o</sub> değerleri tahmin edilmiştir (Şekil 1).

Yıllık ortalama ET<sub>o</sub>, 2012 – 2018 yılları arasındaki süreç boyunca genel olarak sabit bir görünüm sergilemiştir. Bu süreçte yıllık ortalama 3.92 – 4.52 mm/gün aralığında değişen ET<sub>o</sub>, 2019 yılında artarak 4.62 mm/gün düzeyine yükselmiştir. Bu yıldan itibaren genel olarak yükselme eğilimi gösteren ET<sub>o</sub>, 2021 ve 2022 yıllarında yaşanan kuraklık nedeniyle artarak yıllık ortalama 4.67 mm/gün değeri ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Önerilen model kullanılarak tahmin edilen ET<sub>o</sub> değerleri ile FAO-56 PM eşitliği kullanılarak belirlenen gerçek ET<sub>o</sub> değerleri arasındaki korelasyonun bir ifadesi olarak regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) 0.98 olarak elde edilmiştir. Tahmin edilen ET<sub>o</sub> değerlerinin gerçek ET<sub>o</sub> değerlerindeki değişimi açıklayabilme oranı %98.00 (R<sup>2</sup> = 0.98) olarak belirlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Günlük Ortalama Referans Evapotranspirasyon Değerleri

Kütle transferine dayalı model günlük ortalama  $ET_0$  değerlerini Nisan, Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında olması gerekenden daha düşük tahmin etmiştir. Ağustos, Eylül ve Ekim aylarında ise daha yüksek tahmin etmiştir. Hava sıcaklığının artarak maksimum seviyelere yükseldiği, buna karşın yağışın iyice azalarak minimum seviyelere gerilediği Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında atmosferdeki su buharı kütlesi en düşük düzeylere gerilemiştir. Atmosferik buhar basıncı açığının ( $VPD = e_s - e_a$ ) maksimum düzeylere yükseldiği bu aylarda toprak yüzeyi ve bitki yapraklarından atmosfere transfer edilen toplam su buharı kütlesi, diğer bir ifadeyle  $ET_0$  en yüksek düzeylere ulaşmıştır (Şekil 2). Uzun yıllar aylık ortalama VPD değerlerinin sırasıyla 1.46 kPa, 1.54 kPa ve 1.49 kPa olarak gerçekleştiği Haziran, Temmuz ve Ağustos ayları için FAO-56 PM eşitliği kullanılarak belirlenen günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin aylık ortalamaları sırasıyla 6.00 mm/gün, 7.67 mm/gün ve 6.83 mm/gün olarak elde edilmiştir. Kütle transferine dayalı model kullanılarak, aynı aylar için tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin aylık ortalamaları ise sırasıyla 5.66 mm/gün, 7.53 mm/gün ve 6.91 mm/gün belirlenmiştir. Aylık ortalama MAE hataları sırasıyla 0.34 mm/gün, 0.17 mm/gün ve 0.12 mm/gün olarak gerçekleşmiştir. Kütle transferine dayalı model kullanılarak Haziran, Temmuz ve Ağustos ayları için sırasıyla %94.27 (MAPE= %5.73), %97.79 (MAPE= %2.21) ve %98.19 (MAPE= %1.81) doğruluk düzeylerine sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir. RMSE hataları ise sırasıyla 0.36 mm/gün, 0.20 mm/gün ve 0.16 mm/gün olarak belirlenmiştir (Çizelge 2).



Şekil 2. Aylık Ortalama Atmosferik Buhar Basıncı Açığı ve Referans Evapotranspirasyon Değerleri

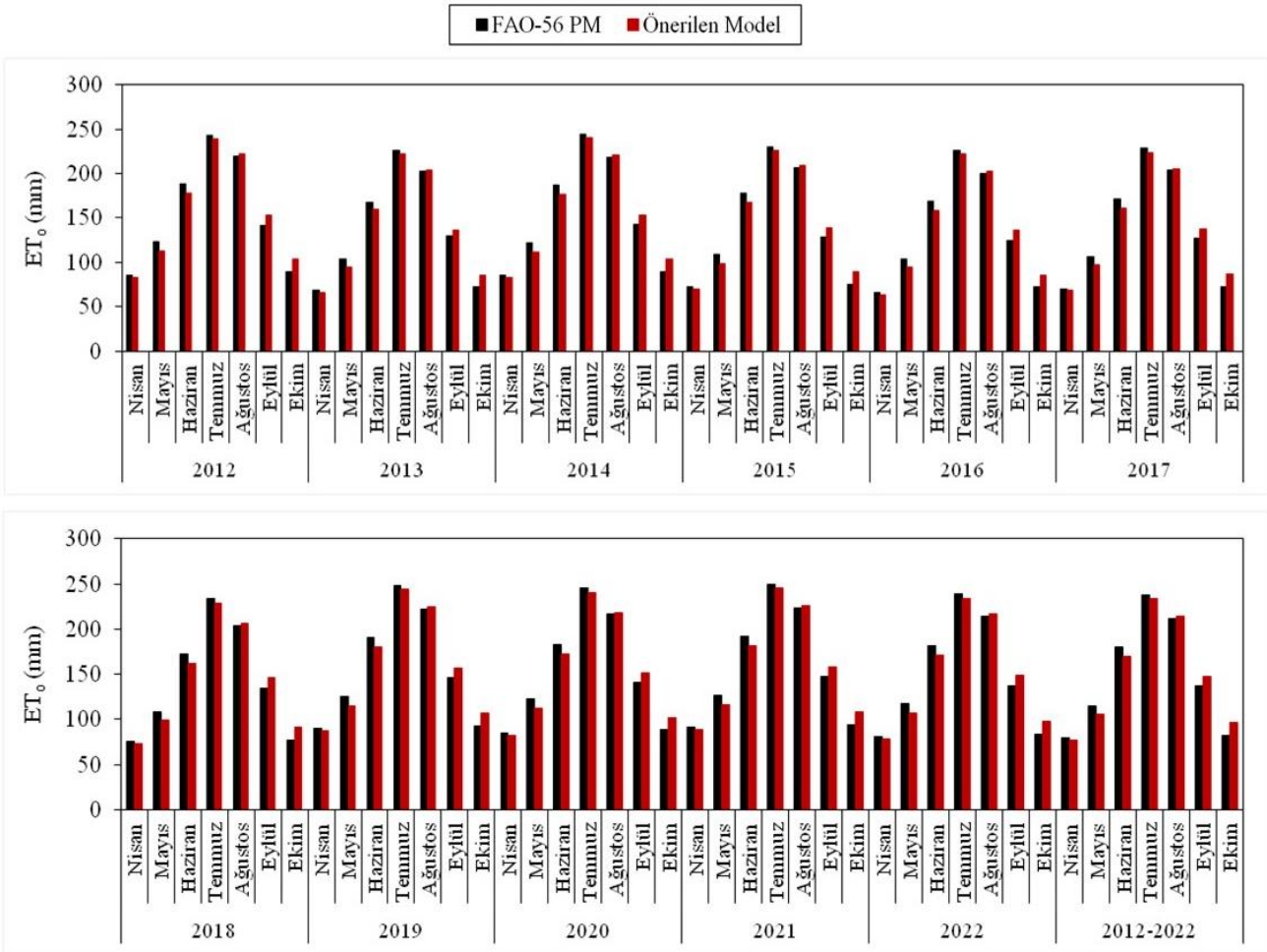
Hava sıcaklığının azalarak minimum seviyelere gerilediği, yağışın ise artarak maksimum seviyelere yükseldiği Nisan ve Ekim aylarında atmosferdeki su buharı kütlesi en yüksek düzeylere ulaşmıştır. VPD'nin minimum düzeylere gerilediği bu aylarda, atmosfere transfer edilen toplam su buharı kütlesinin bir ifadesi olarak  $ET_0$  en düşük düzeylere gerilemiştir (Şekil 2). Uzun yıllar aylık ortalama VPD'nin sırasıyla 0.65 kPa ve 0.67 kPa olarak belirlendiği Nisan ve Ekim aylarında FAO-56 PM eşitliği ile tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin aylık ortalamaları sırasıyla 2.63 mm/gün ve 2.75 mm/gün olarak elde edilmiştir. Kütle transferine dayalı model kullanılarak, aynı aylar için tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin aylık ortalamaları ise sırasıyla 2.55 mm/gün ve 3.22 mm/gün olarak belirlenmiştir. Aylık ortalama MAE ve RMSE hataları sırasıyla 0.12 mm/gün, 0.47 mm/gün ve 0.14 mm/gün, 0.48 mm/gün olarak gerçekleşmiştir. Nisan ve Ekim ayları için sırasıyla %95.48 (MAPE= %4.52) ve %82.16 (MAPE= %17.84) doğruluk düzeylerine sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir. Aylık ortalama VPD'nin sırasıyla 0.94 kPa ve 1.26 kPa olarak hesaplandığı Mayıs ve Eylül ayları için, FAO-56 PM eşitliği ile tahmin edilen aylık ortalama  $ET_0$  değerleri sırasıyla 3.72 mm/gün ve 4.55 mm/gün olarak elde edilmiştir. Kütle transferine dayalı model kullanılarak, aynı aylar için sırasıyla 3.41 mm/gün ve 4.90 mm/gün aylık ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir. Kütle transferine dayalı model ile “çok iyi” (MAPE< %10) düzeyde doğruluğa sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin tahmin edilebileceği ortaya koyulmuştur (Çizelge 2).

Çizelge 2. Kütle Transferine Dayalı Model ile Tahmin Edilen Aylık Ortalama  $ET_0$  Değerleri ve Hataları

Aylar	VPD (kPa)	$ET_0$ (mm/gün)		MAE (mm/gün)	MAPE (%)	RMSE (mm/gün)	Doğruluk düzeyi
		FAO-56 PM	Önerilen Model				
Nisan	0.65	2.63	2.55	0.12	4.52	0.14	Çok iyi
Mayıs	0.94	3.72	3.41	0.32	8.87	0.35	Çok iyi
Haziran	1.46	6.00	5.66	0.34	5.73	0.36	Çok iyi
Temmuz	1.54	7.67	7.53	0.17	2.21	0.20	Çok iyi
Ağustos	1.49	6.83	6.91	0.12	1.81	0.16	Çok iyi
Eylül	1.26	4.55	4.90	0.35	8.13	0.37	Çok iyi
Ekim	0.67	2.75	3.22	0.47	17.84	0.48	İyi
Ortalama	1.14	4.88	4.88	0.27	7.02	0.32	Çok iyi

FAO-56 PM eşitliği kullanılarak belirlenen aylık toplam  $ET_0$  değerleri, 2012 – 2022 yılları arasındaki süreç boyunca 66.23 – 250.09 mm aralığında değerler almıştır. Temmuz ve Ağustos aylarında sırasıyla 225.93 – 250.09 mm ve 200.20 – 223.45 mm arasında değişen değerler ile en

yüksek seviyelere yükselen aylık toplam  $ET_0$ , Nisan ve Ekim aylarında sırasıyla 66.23 – 91.19 mm ve 71.86 – 94.36 mm aralıklarında değişen değerlere gerilemiştir. Haziran ve Eylül aylarında ise sırasıyla 192.06 – 167.76 mm ve 124.80 – 147.30 mm aralıklarında değişen aylık toplam  $ET_0$  değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde, kütle transferine dayalı model kullanılarak Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim ayları için sırasıyla 63.69 – 88.65 mm, 94.22 – 116.47 mm, 181.68 – 158.18 mm, 222.13 – 245.38 mm, 202.73 – 225.98 mm, 135.72 – 156.72 mm ve 85.45 – 108.61 mm aralıklarında değişen aylık toplam  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir. FAO-56 PM eşitliği kullanılarak Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim ayları için belirlenen uzun yıllar ortalama aylık toplam  $ET_0$  değerleri sırasıyla 78.96 mm, 115.29 mm, 180.09 mm, 237.94 mm, 211.81 mm, 136.46 mm ve 82.53 mm olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, kütle transferine dayalı model kullanılarak aynı aylar için sırasıyla 76.52 mm, 105.33 mm, 169.92 mm, 233.34 mm, 214.26 mm, 147.04 mm ve 96.65 mm değerleri tahmin edilmiştir (Şekil 3). Günlük ortalama  $ET_0$  tahminlerinde olduğu gibi, tahmini aylık toplam  $ET_0$  değerlerinin gerçek aylık toplam  $ET_0$  değerlerindeki değişimi açıklayabilme oranı %98.00 ( $R^2 = 0.98$ ) olarak belirlenmiştir. Tahmini ve gerçek aylık toplam  $ET_0$  değerleri arasındaki farklar 2.44 – 14.12 mm aralığında değişmiştir. Genel olarak, bu farkların bir sulama aralığında uygulanan sulama suyu miktarından düşük olması, kütle transferine dayalı model ile tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerlerinin yüksek tutarlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 3. Aylık Toplam Referans Evapotranspirasyon Değerleri

Van ili koşulları ile uyumlu kütle transferine dayalı model kullanılarak Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim ayları için tahmin edilen aylık ortalama  $ET_0$  değerleri sırasıyla 2.55

mm/gün, 3.41 mm/gün, 5.66 mm/gün, 7.53 mm/gün, 6.91 mm/gün, 4.90 mm/gün ve 3.22 mm/gün olarak elde edilmiştir. FAO-56 PM eşitliği kullanılarak aynı aylar için tahmin edilen aylık ortalama  $ET_0$  değerleri ise sırasıyla 2.63 mm/gün, 3.72 mm/gün, 6.00 mm/gün, 7.67 mm/gün, 6.83 mm/gün, 4.55 mm/gün ve 2.75 mm/gün olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, FAO-56 PM eşitliği kullanılarak Van ili koşulları için gerçekleştirilen bazı çalışmalar kapsamında, aynı aylar için sırasıyla 3.04 mm/gün, 4.41 mm/gün, 5.57 mm/gün, 6.20 mm/gün, 5.65 mm/gün, 4.09 mm/gün, 2.29 mm/gün (TAGEM, 2017); 2.91 mm/gün, 4.34 mm/gün, 5.67 mm/gün, 5.95 mm/gün, 5.63 mm/gün, 4.29 mm/gün, 2.60 mm/gün (Usta ve ark., 2019); 3.03 mm/gün, 4.19 mm/gün, 5.45 mm/gün, 5.54 mm/gün, 5.48 mm/gün, 4.78 mm/gün, 2.96 mm/gün (Saban Polu, 2021) değerleri tahmin edilmiştir. Genel olarak 2017 yılı öncesinde ölçülen iklim verilerinin kullanıldığı bu çalışmalardan elde edilen aylık ortalama  $ET_0$  değerleri ile 2012 – 2022 yılları arasından ölçülen iklim verilerinin kullanıldığı bu çalışmadan elde edilen  $ET_0$  değerleri arasında Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında belirgin farklılıklar oluşmuştur. Diğer aylarda ise  $ET_0$  değerleri genel olarak benzerlik göstermiştir. Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarındaki farklılıkların, Van ili ve çevresinde 2020 ile 2022 yılları arasında yaşanan kuraklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Son yıllarda Van Gölü kapalı havzası genelinde yağışlarda azalma eğilimi görülürken, evapotranspirasyon artma eğilimi göstermektedir.

Van ili ile benzer iklim özelliklerine sahip İran koşullarında Tabari ve ark. (2011),  $U_2$  ve VPD tabanlı doğrusal Romanenko, Dalton, Rohwer, Penman ve Mahringer modellerini kullanarak doğruluk düzeyi %68.82 – 88.01 (MAPE = %11.99 – 31.18) arasında değişen günlük ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin etmişlerdir. Benzer şekilde, Djaman ve ark. (2015) yarı kurak Senegal koşullarında Romanenko, Mahringer ve Penman modellerini kullanarak sırasıyla %94.54 (MAPE = %5.46), %80.69 (MAPE = 19.31) ve %78.82 (MAPE = %21.18) doğruluk düzeyine sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerleri elde etmişlerdir. Djaman ve ark. (2017), kurak iklimin etkili olduğu Tanzanya ve Kenya’da Romanenko, Mahringer, WMO, Rohwer ve Dalton modellerinin en iyi performans gösteren modeller olduğunu bildirmişlerdir (MAE= 0.79 – 1.44 mm/gün). Benzer şekilde, Proutsos ve ark. (2023) Yunanistan’ın yarı kurak Amoussion ve yarı nemli Heraklion şehirlerinde en iyi performans gösteren modellerin sırasıyla, WMO ve Mahringer olduğunu (MAE= 0.69 – 0.91 mm/gün) ortaya koymuşlardır. Rohwer ve Dalton modellerinin ise bu modellerden daha düşük performans gösterdiğini bildirmişlerdir (MAE= 1.14 – 1.97 mm/gün). İncelenen bu çalışmalar kapsamında test edilen kütle transferine dayalı doğrusal tahmin modellerinin aksine, Van ili koşulları için oluşturulan kütle transferine dayalı doğrusal olmayan ampirik model ile daha yüksek doğruluğa sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir (MAE = 0.27 mm/gün, MAPE = %7.02, RMSE = 0.32 mm/gün). Bununla birlikte, Irmak ve Haman (2003) hava sıcaklığına, radyasyona veya kütle transferine dayalı farklı ampirik yöntemler kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerleri için, 0.50 mm/gün değerinden daha düşük RMSE hatalarının kabul edilebilir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir (RMSE < 0.50 mm/gün). Van ili iklim ve çevre koşulları ile uyumlu olacak şekilde oluşturulan kütle transferine dayalı model kullanılarak, Nisan – Ekim dönemi için yapılan günlük ortalama  $ET_0$  tahminlerinde 0.14 – 0.48 mm/gün arasında değişen RMSE hataları elde edilmiştir (RMSE < 0.50 mm/gün). Doğrusal olmayan regresyon yöntemi kullanılarak oluşturulan bu modelin, Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşullarındaki günlük ortalama  $ET_0$  tahminlerinde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

## SONUÇ

Bu çalışmada, Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşulları ile uyumlu kütle transferine dayalı bir ampirik  $ET_0$  tahmin modeli oluşturulmuştur. Meteoroloji yer gözlem istasyonu tarafından

2012 – 2022 yılları arasında ölçülen 11 yıllık günlük ortalama hava sıcaklığı, oransal nem, rüzgâr hızı ve solar radyasyon verileri kullanılarak Microsoft Excel programı çözücü eklentisi aracılığıyla oluşturulan bu model, aynı verileri ile test edilmiştir. Rüzgâr hızı ve atmosferik buhar basıncı açığına dayalı olarak doğrusal olmayan formda oluşturulan ampirik model ile çok iyi düzeyde doğruluğa sahip günlük ortalama  $ET_0$  değerleri tahmin edilmiştir (MAPE < %10). Bu model ve standart FAO-56 Penman & Monteith eşitliği kullanılarak tahmin edilen günlük ortalama  $ET_0$  değerleri arasındaki sapmanın bir göstergesi olarak hesaplanan MAE, MAPE ve RMSE hataları ile  $R^2$  katsayısı sırasıyla 0.27 mm/gün, %7.02, 0.32 mm/gün ve 0.98 olarak belirlenmiştir. FAO-56 Penman & Monteith eşitliği için gerekli olan verilerin tamamının ölçülemediği veya temin edilemediği durumlarda kütle transferine dayalı bu modelin iyi bir alternatif olacağı ve Van ili mikroklima alanı iklim ve çevre koşullarındaki günlük ortalama  $ET_0$  tahminlerinde kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, modelin yöre koşullarındaki sulama faaliyetleri kapsamında hazırlanacak sulama programları ile kuraklık eylem planı çalışmalarında faydalı olacağı düşünülmektedir.

### Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Aghelpour, P., & Norooz-Valashedi, R. (2022). Predicting daily reference evapotranspiration rates in a humid region, comparison of seven various data-based predictor models. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 36, 4133-4155. doi:10.1007/s00477-022-02249-4
- Albrecht, F. (1950). Die methoden zur bestimmung verdunstung der natürlichen erdoberfläche. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie, Serie B*, 2, 1-38.
- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., & Smith, M. (1998). Crop evapotranspiration guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage Paper No: 56. URL: <https://www.fao.org/3/x0490e/x0490e00.htm> (erişim tarihi: Mart 18, 2022).
- Berti, A., Tardivo, G., Chiaudani, A., Rech, F., & Borin, M. (2014). Assessing reference evapotranspiration by the Hargreaves method in north-eastern Italy. *Agricultural Water Management*, 140, 20-25. doi:10.1016/j.agwat.2014.03.015
- Blaney, H. F., & Criddle, W. D. (1950). Determining water requirements in irrigated areas from climatological irrigation data. United States Soil Conservation Service Technical Paper No: 96. Washington, DC. URL: <https://ia600207.us.archive.org/1/items/determiningwater96blan/determiningwater96blan.pdf> (erişim tarihi: Ocak 12, 2022).
- Bogawski, P., & Bednorz, E. (2014). Comparison and validation of selected evapotranspiration models for conditions in Poland. *Water Resources Management*, 28, 5021-5038. doi:10.1007/s11269-014-0787-8
- Cobaner, M., Çıtakoğlu, H., Haktanır, T., & Yelkara, F. (2015). Akdeniz bölgesi için en uygun Hargreaves-samani eşitliğinin belirlenmesi. *Dicle üniversitesi Mühendislik Fakültesi dergisi*, 7(2), 181-189.
- Dalton, J. (1802). Experimental essays on the constitution of mixed gases: on the force of steam or vapour from water or other liquids in different temperatures, both in a Torricelli vacuum and in air; on evaporation; and on expansion of gases by heat. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, 5, 536-602.
- Djaman, K., Balde, A. B., Sow, A., Muller, B., Irmak, S., Ndiaye, M. K., Manneh, B., Moukoumbi, Y. D., Futakuchi, K., & Saito, K. (2015). Evaluation of sixteen reference evapotranspiration



- methods under Sahelian Conditions in the Senegal River Valley. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 3, 139-159. doi:10.1016/j.ejrh.2015.02.002
- Djaman, K., Koudahe, K., Sall, M., Kabenge, I., Rudnick, D., & Irmak, S. (2017). Performance of twelve mass transfer based reference evapotranspiration models under humid Climate. *Journal of Water Resource and Protection*, 9, 1347-1363. doi:10.4236/jwarp.2017.912086
- Farzanpour, H., Shiri, J., Sadraddini, A. A., & Trajkovic, S. (2019). Global comparison of 20 reference evapotranspiration equations in a semi-arid region of Iran. *Hydrology Research*, 50(1), 282-300.
- Gocić, M., & Arab Amiri, M. (2021). Reference evapotranspiration prediction using neural networks and optimum time lags. *Water Resources Management*, 35(6), 1913-1926. doi:10.1007/s11269-021-02820-8
- Hargreaves, G. L., & Samani, Z. A. (1985). Reference crop evapotranspiration from temperature. *Applied Engineering in Agriculture*, 1(2), 96-99.
- Huang, G., Wu, L., Ma, X., Zhang, W., Fan, J., Yu, X., Zeng, W., & Zhou, H. (2019). Evaluation of CatBoost method for prediction of reference evapotranspiration in humid regions. *Journal of Hydrology*, 574, 1029-1041. doi:10.1016/j.jhydrol.2019.04.085
- Irmak, S., & Haman, D. Z. (2003). Evaluation of five methods for estimating class A pan evaporation in a humid climate. *HortTechnology*, 13(3), 500-508. doi:10.21273/HORTTECH.13.3.0500
- Islam, S., Abdullah, R. A. B., Tirth, V., Shahid, S., Algarni, S., & Hirol, H. (2020). Evaluation of mass transfer evapotranspiration models under semiarid conditions using MCDM approach. *Applied Ecology and Environmental Research*, 18(5), 6355-6375. doi:10.15666/aer/1805\_63556375
- Izadifar, Z., & Elshorbagy, A. (2010). Prediction of hourly actual evapotranspiration using neural networks, genetic programming, and statistical models. *Hydrological Processes*, 24(23), 3413-3425. doi: 10.1002/hyp.7771
- Karaca, S., & Sarçın, B. (2022). Determination of soil moisture and temperature regimes with the Newhall Simulation Model: Example of Van Province. *Yuzuncu Yil University Journal of Agricultural Sciences*, 32(2), 394-413. doi:10.29133/yyutbd.1053917
- Lewis, C. D. (1982). *Industrial and business forecasting methods: A practical guide to exponential smoothing and curve fitting*. London, UK: Butterworths Scientific.
- Mahringer, W. (1970). Verdunstungsstudien am Neusiedler See. [Evaporation studies at Lake Neusiedler]. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie, Serie B*, 18, 1-20.
- Mehdizadeh, S. (2018): Estimation of daily reference evapotranspiration (ET<sub>0</sub>) using artificial Intelligence methods: offering a new approach for lagged ET<sub>0</sub> data-based modeling. *Journal of Hydrology*, 559, 794-812. doi:10.1016/j.jhydrol.2018.02.060
- Meyer, A. (1926). Uber einige zusammenhänge zwischen klima und boden in Europa [Some interrelations between climate and soil in Europe]. *Chemie der Erde*, 2, 209-347.
- Muniandy, J., Zulkifli, Y., & Muhamad, A. (2016). Evaluation of reference evapotranspiration models and determination of crop coefficient for Momordica charantia and Capsicum annum. *Agricultural Water Management*, 169, 77-89. doi:10.1016/j.agwat.2016.02.019
- Penman, H. L. (1948). Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings of the Royal Society A*, 193, 120-145.
- Proutsos, N., Tigkas, D., Tsevreni, I., Alexandris, S. G., Solomou, A. D., Bourletsikas, A., Stefanidis, S., & Nwokolo, S. C. (2023). A thorough evaluation of 127 potential evapotranspiration models in two Mediterranean urban green sites. *Remote Sensing*, 15, 3680. doi:10.3390/rs15143680

- Rim, C. S. (2000). A comparison of approaches for evapotranspiration estimation. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 4(1), 47-52. doi:10.1007/BF02829173
- Rohwer, C. (1931). Evaporation from free water surface. *USDA Tech Null*, 217, 1-96.
- Romanenko, V. A. (1961). Computation of the autumn soil moisture using a universal relationship for a large area. *Ukrainian Hydrometeorological Research Institute*, 3, 12-25.
- Saban Polu, P. (2021). *Doğu Anadolu Bölgesi Referans Evapotranspirasyon Hesaplamalarında Güneş Radyasyon Verileri ve Referans Evapotranspirasyon Frekans Analizi* (Yüksek lisans tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Sentelhas, P. C., Gillespie, T. J., & Santos, E. A. (2010). Evaluation of FAO Penman-Monteith and alternative methods for estimating reference evapotranspiration with missing data in Southern Ontario, Canada. *Agricultural Water Management*, 97, 635-644. doi:10.1016/j.agwat.2009.12.001
- Singh, V. P., & Xu, C. Y. (1997). Evaluation and generalization of 13 mass transfer equations for determining free water evaporation. *Hydrological Processes*, 11, 311-323.
- Tabari, H., Grismer, M., & Trajkovic, S. (2011). Comparative analysis of 31 reference evapotranspiration methods under humid conditions. *Irrigation Science*, 31, 107-117. doi:10.1007/s00271-011-0295-z
- TAGEM, (2017). Türkiye’de sulanan bitkilerin bitki su tüketimleri. URL: <https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM/Belgeler/yayin/Tu%CC%88rkiyede%20Sulanan%20Bitkilerin%20Bitki%20Su%20Tu%CC%88ketimleri.pdf> (erişim tarihi: Temmuz 26, 2020).
- Thornthwaite, C. W. (1948). An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review*, 38, 55-94.
- Trabert, W. (1896). Neue neobachtungen über Verdampfungs Geschwindigkeiten [New observations on evaporation rates]. *Meteorologische Zeitschrift*, 13, 261-263.
- Usta, S., & Gençoğlan, S. (2019). Estimation of reference evapotranspiration using multiple linear regression models. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 5(2), 5-19. doi:10.7176/JSTR/5-2-02
- Usta, S., Gençoğlan, S., Gençoğlan, C., & Uçak, A. B. (2019). Van ili koşullarına uygun Hargreaves-Samani eşitliği kalibrasyon modellerinin geliştirilmesi. In: Proceedings Book. M. Kaliber (Ed.), *1<sup>st</sup> Erciyes Agriculture, Animal & Food Sciences Conference*, (s. 433-439). Kayseri, Türkiye.
- Uzunlar, A., Öz, A., & Diş, M. Ö. (2022). Modifiye yaklaşımların evapotranspirasyon tahminlerine etkisi: Van örneği. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 37(4), 973-988. doi:10.21605/cukurovaumfd.1230919
- Valipour, M., Gholami Sefidkouhi, M. A., & Raeini Sarjaz, M. (2017). Selecting the best model to estimate potential evapotranspiration with respect to climate change and magnitudes of extreme events. *Agricultural Water Management*, 180(3), 50-60. doi:10.1016/j.agwat.2016.08.025

### Evaluation of Ports in Terms of Greenhouse Gas Emissions and Energy: A Case Study

Eda Nur KAYA<sup>1</sup>, Bilge AYDIN ER<sup>2\*</sup>, Yüksel ARDALI<sup>2</sup>

#### Highlights:

- It is seen that indirect emissions due to energy use in the port exceed other categories.
- In 2019, the growth in energy-related indirect emissions was driven by the use of electric cranes.
- Port's natural gas consumption decreased in 2019 compared to 2018, but increased significantly in 2020.

#### ABSTRACT:

This study considers green port-based strategies that improve environmental performance in the context of urban areas and promote sustainable solutions to combat climate change. As an important component of the city, ports have a significant impact on socioeconomic development. In fact, given that ports in Turkey operate in limited spaces and city centers, pollution from port operations has a direct impact on both urban life and port workers. In recent years, the green port approach has become increasingly important within the scope of climate change adaptation programs. Particularly in Turkey, a large number of the ports are situated in the center of the city, which is bad for both the environment and community life. Although the Green Port Project in Turkey is currently voluntary, it will become a mandatory initiative in the coming periods due to Turkey's participation in the Paris Climate Agreement. In this study, the efforts to make Samsun Port, one of the important ports of Turkey, a green port are discussed. Studies on greenhouse gas emissions and mitigation measures, renewable energy approaches and their impacts are mentioned. In addition, this study includes the evaluation of integrated management systems, adoption of renewable energy, sustainable waste management, and greenhouse gas emission calculations as important components of a large-capacity port in the Black Sea to contribute to regional development.

#### Keywords:

- Greenhouse gas
- Waste management
- Energy efficiency
- Renewable energy
- Green port

<sup>1</sup> Eda Nur KAYA ([Orcid ID: 0000-0003-0726-5741](https://orcid.org/0000-0003-0726-5741)) Samsunport-Samsun International Port Management Inc., No:35 İlkadım, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Bilge AYDIN-ER ([Orcid ID: 0000-0002-6546-0089](https://orcid.org/0000-0002-6546-0089)), Yüksel ARDALI ([Orcid ID: 0000-0003-1648-951X](https://orcid.org/0000-0003-1648-951X)) Ondokuz Mayıs University, Department of Environmental Engineering, Samsun, Türkiye

\* **Corresponding Author:** Bilge AYDIN ER, e-mail: bilge.aydiner@omu.edu.tr

This study was produced from Eda Nur KAYA's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Maritime transportation is a critical element of the global economy (Liu et al., 2021; Yang et al., 2023), efficiently moving around 80% of the world's freight (Chen et al., 2023; Gao et al., 2022; Yi et al., 2023). Maritime transport has grown fast and enormously in recent years, driven by the needs of worldwide trade. This increase has caused ports and terminals to enhance their performance in order to become more competitive, efficient, and sustainable (Okçaş, 2023). Ports prioritize environmental sustainability and eco-friendly activities in the dynamic global landscape to bolster their reputation and secure their continued existence in the highly competitive modern commercial arena. Therefore, ensuring environmental sustainability has become crucial (Garcia-Freites et al., 2021). Port sustainability involves the strategies and activities that a port undertakes to protect and sustain human and natural resources while meeting the present and future needs of its users (Zhang et al., 2023).

Maritime transportation is responsible for approximately two to three percent of global greenhouse gas emissions. If unchecked, it is estimated that these emissions will increase to around 17% by 2050. In light of these projections, reducing energy consumption and greenhouse gas emissions in this industry becomes increasingly crucial in the face of climate change. The pivotal indicators of sustainability in green ports, such as the use of renewable energy, sustainable waste management, and the reduction of greenhouse gas emissions, are evaluated within an integrated management system. With rising trade and business volume, energy efficiency and energy consumption resulting from port operations have gained importance, emphasizing the significance of utilizing renewable energy within ports (Alamouh, 2022). Similarly, as observed in various sectors, shifts in consumption habits due to increased production and resultant growth in trade introduce numerous environmental impacts, emphasizing the pivotal role of waste management. Approximately 1.036 million tons of greenhouse gases are emitted annually from port-related shipping, accounting for 2.4% of global carbon emissions. Therefore, the reduction of greenhouse gas emissions becomes crucial within the indicators of green ports. The calculation of greenhouse gas emissions within the port aims to minimize emissions, reduce the carbon footprint, and achieve carbon-neutral operations by judiciously and resource-efficiently utilizing resources.

The European Sea Ports Organization (Garcia-Freites et al., 2021) has developed a green guide for the marine industry that focuses on sustainability, addressing issues related to stakeholder engagement, climate change, and the environment (Botana et al., 2023; Wang et al., 2023). Ten environmental priorities are outlined in this guide based on survey data. Air quality, climate change, and energy usage are the top three issues in the most recent edition of the ESPO Green Guide for 2021. Because of the increasing energy consumption and decreasing greenhouse gas emissions resulting from climate change in sustainable green ports, this emphasizes the significance of investing in renewable energy. The development of green ports over time is indicative of a heightened global commitment to environmental sustainability and the avoidance of marine pollution. A number of significant agreements and rules have been crucial in determining the direction of green port management. The 1964 Port Convention, introduced in 1964, focused on establishing a port control system to address operational needs, provide financial support, and ensure the long-term sustainability of port management. In 1972, the London Convention aimed to safeguard the marine environment from pollution originating from ships and waste (Colarossi et al., 2022). This convention emphasized collaboration with international organizations to tackle environmental challenges. The 1973 MARPOL International Convention for the Prevention of Pollution from Ships was a landmark initiative to prevent maritime pollution comprehensively. It targeted the intentional, negligent, or post-accident

release of oil and other harmful substances by ships, thus mitigating the risk of marine pollution. The 1990 Environmental Protection Law sought to regulate major industrial and process-related environmental pollution. It emphasized regular monitoring and control, integrated waste management, local governance for air pollution control, and enforceable measures related to waste disposal. In 1994, the Environmental Practice Regulation by the European Sea Ports Organization (ESPO) provided guidelines to European port authorities for environmental and climate management (Xiong et al., 2023). The ESPO Green Guide, established in 1993, assisted in realizing environmental and climate agendas and a dedicated database showcased exemplary green practices at European ports. Updates to maritime environmental laws in 2022 underscored the commitment to reducing greenhouse gas (GHG) emissions. The European Parliament's bill in October 2022 set concrete emission targets for large vessels, aiming for a 55% reduction compared to 1990 levels by 2030. Additionally, in December 2022, an agreement was reached to include the maritime transport sector in the EU's Emission Trading System. The Eco-Management and Audit Scheme (EMAS), introduced in 1995, aimed to enhance operational efficiency both environmentally and financially through the implementation of an environmental management system. This scheme demonstrated how reductions in port-generated waste, increased energy efficiency, and efficient resource utilization could lead to cost savings while minimizing environmental impact (Colarossi et al., 2022; Styhre et al., 2017; Winnes et al., 2015). The Paris Agreement in 2016 represented a global effort to unite countries under a common framework for addressing climate change. The agreement aimed to reduce global greenhouse gas emissions on a worldwide scale, emphasizing the need for collective action (Styhre et al., 2017). These milestones collectively demonstrate the evolution of international commitments and regulations towards achieving green ports and fostering sustainable practices in the maritime sector. In the scope of this study, the aim is to evaluate renewable energy and waste management for a port located in the Black Sea region of Turkey and highlight developments towards becoming a green port with greenhouse gas emissions. Additionally, based on the results obtained, recommendations are provided for sustainable integrated waste management.

## MATERIALS AND METHODS

Turkey's principal port in the Black Sea is Samsun. It's the one that links the Black Sea to the railway. The hinterland of the port encompasses the following: Batumi, Poti, and Suchumi in Georgia; Soçi, Tuapse, Novorossiysk, Azov, Taganrog, Jdanov, Yalta, Berdyansk, and Geniçesk in Russia; Mis. Kız-Oğul, Feodosiya, Yalta, Todor, Sevastopol, Yevpatorskiy in the Crimea; Nikolayev, Odessa, and İliçhevski in the Ukraine; Konstanta in Romania and the port of Varna in Bulgaria (Alver et al., 2018). Samsun Port is a high density of commercial trading port in the Black Sea region of Turkey (Çetintürk & Ünlü, 2022). The Samsun Port, identified as the highest-capacity green port on the Black Sea (Figure 1), was selected as the study area. The port facility is situated in the İlkadım district of Samsun province and was privatized in 2010 through a 36-year lease from the public sector. Employing approximately 250 individuals and operating 24/7, the Port facility encompasses a building construction area of approximately 37 000 m<sup>2</sup> and a site area of 445 000 m<sup>2</sup>.

The research area for the greenhouse gas emission calculation study at Port Harbor is depicted in Figure 2 by the satellite image. This includes the territory inside these defined limitations as well as the organizational boundaries included in the reporting.



Figure 1. General Overview of The Port (Anonymous, 2024)



Figure 2. Organizational Boundaries of Samsun Port (Anonymous, 2024)

### Green Port Environmental Initiatives in the Port

A few of the detrimental environmental effects that are highlighted in the literature about ports in relation to the Green Port project are the following: noise pollution from diesel engines, air pollution from handling bulk cargo, water pollution from ship fuels, soil, air, and water pollution associated with the processing of hazardous waste, and greenhouse gas effects from port vehicles and ship exhaust emissions (ESPO, 2021). The Port concentrates on enhancing environmental parameters linked to priority waste management, soil pollution from hazardous waste processing, water pollution from ship fuels, noise pollution from diesel engines, and greenhouse gas emissions in order to become a green port, taking into account the detrimental effects of ports on the environment. Table 1 shows the greenhouse gas emission values of Samsun Port and Table 2 shows the emission factors used in IPCC's greenhouse gas calculation.

**Table 1.** Greenhouse Gas Emissions for Samsun Port

Direct Greenhouse Gas Emissions			
Source Type	Source	Activity Data	Emissions
Mobile Combustion	Construction Machinery	Diesel Fuel	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
	Marine Vehicles	Diesel Fuel	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
	Passenger Vehicles	Diesel Fuel	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
	Generators	Diesel Fuel	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
Stationary Combustion	Natural Gas	Building Consumption	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
Energy Indirect Greenhouse Gas Emissions			
Electricity Consumption	Construction Machinery	Electricity	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>
	Port Electricity Usage	Electricity	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub>

**Table 2.** Greenhouse Gas Emissions Source & Factors (IPCC, 2006)

NATURAL GAS USE ACCOUNT DATA			
Emission Source	Emission Factors		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
EF (Emission Factors) (kg CO <sub>2</sub> / TJ)	56100	1	3.9
NKD (Net Calorific Values) TJ / Gg	48	483.8	5.7
Density kg/m <sup>3</sup>	0.78	4.15	28.6
KIP*	74.100	10	0.6
Fire Extinguishers (CO <sub>2</sub> )	1	0	0
Fire Extinguishers (FM200)	3 350	0	0
Fire Extinguishers (FA236)	8 060	0	0
Energy-Related Indirect Emissions			
Emission Source	Emission Factors		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
Port Electricity Consumption	0.4765	0	0
Construction Machinery Power Consumption	0.4765	0	0
Indirect Greenhouse Gas Emissions			
Emission Source	Emission Factors		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
Employee Commuting Vehicles Diesel Consumption	74.100	3.9	3.9
Travel-Related Vehicles Diesel Consumption	74.100	3.9	3.9
3rd Party Electricity Consumption	0.4765	0	0

\* KIP : 2010 Guidelines to DEFRA / DECC's Conversion Factors for Company Reporting – Annex 5 - Table 5a

### The port's greenhouse gas calculation

Significant efforts are being made to minimize greenhouse gas emissions and gradually improve pollution in the port, especially from ships. With the greenhouse gas emission calculations made at the port, it is aimed to meet the needs and expectations of stakeholders in line with the policy determined within the integrated management system, to fulfill the responsibilities towards the society, environment, and employees and to continuously improve the quality of service. The Port hopes that by calculating greenhouse gas emissions, it will raise awareness on a national and worldwide scale and establish itself as a model port for other ports that want to go green in the marine industry. Greenhouse

gas emissions are calculated using fuel consumption activity data, which is the definition of the calculation method. The calculations are based on IPCC coefficients and calculation methods specified in IPCC sources.

Activity information for fossil fuel-powered cars is measured in liters, depending on the source of the emissions. Consequently, these data are mainly converted to kilograms. Fuel densities were taken from the "Regulation on Increasing the Efficiency of Energy Resources and Energy Use". To account for direct greenhouse gas emissions resulting from the port's activities and released directly and indirectly into the atmosphere, as indicated in Table 1, tracking and monitoring have been conducted. This includes emissions from fixed combustion sources and mobile combustion sources. Monthly consumption quantities obtained from invoices have been systematically tracked, allowing for the calculation of emissions for the years 2018-2021.

Accordingly, the calculation method for vehicles using fossil fuels is calculated as Net Calorific Value (NCV) (Tj/Gg) x Activity Data (L) x Density (kg/m<sup>3</sup>) x Emission Factor (kg/TJ) for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O emission factors. Only CO<sub>2</sub> is calculated in the fire extinguisher calculation, and the total emission quantity is calculated based on activity data (kg) x Global Warming Potential (GWP). Direct emission calculations include emission factors according to IPCC reports, which are shown in Table 3.

**Table 3.** Greenhouse Gas Emissions Calculations

NATURAL GAS USE ACCOUNT DATA			
Emission Source	Emission Factors		
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O
EF (Emission Factors) (kg CO <sub>2</sub> / TJ)	56 100	1	0.1
NKD (Net Calorific Values) (TJ / Gg)	48	48	48
GWP (Global Warming Potential) (kg CO <sub>2</sub> -e/ kg CH <sub>4</sub> )		21	310
FUEL USE ACCOUNT DATA			
EF	74.100		
NKD	43		
ELECTRICITY USE ACCOUNT DATA			
Total amount of electricity produced in Türkiye in 2021 (GWh)	303 897.6		
Total emission amount of electricity production (tCO <sub>2</sub> e(kt))	150 032.000		

Samsun Port natural gas total tCO<sub>2</sub>e emission calculation for 2018:

$$\text{Emission} = \sum FV \text{ Gg} \times EF \times \text{NKD} \times YF \quad (1)$$

$$\text{Gg} = \sum FV \times \text{Density of natural gas} / 1000 \quad (2)$$

$$\frac{\text{Gg} = 10.538 \text{ m}^3 \times 0.78 \frac{\text{kg}}{\text{sm}^3}}{1000000} = 0.0082 \text{ Gg} \quad (3)$$

$$\text{Emission tCO}_2\text{e} = \frac{0.0082 \text{ Gg} \times 48 \text{ Tj}}{\text{Gg}} \times \frac{56100 \text{ kg CO}_2}{1000} = 22.134 \text{ tCO}_2\text{e} \quad (4)$$

$$\text{Emission kg CH}_4 = \frac{0.0082 \text{ Gg} \times 1 \text{ kg CH}_4}{\text{Tj}} \times 48 \frac{\text{Tj}}{\text{Gg}} = 0.39 \text{ kg CH}_4 \quad (5)$$

$$\text{Emission CH}_4 = 0.39 \text{ kg CH}_4 \times 21 \text{ kg} \left( \frac{\text{tCO}_2\text{e}}{\text{kg CH}_4} \right) = 0.0083 \text{ tCO}_2\text{e} \quad (6)$$



$$\text{Emission } kg N_2O = \frac{0.0082 Gg \times 0.1 kg N_2O}{T_j} \times \frac{48Tj}{Gg} = 0.39 kg N_2O \quad (7)$$

$$\text{Emission } N_2O = 0.39 kg N_2O \times 310 \left( \frac{tCO_2e}{kg N_2O} \right) = 0.012 tCO_2e \quad (8)$$

$$\Sigma tCO_2e = 22.134 tCO_2e + 0.0083 tCO_2e CH_4 + 0.012 tCO_2e N_2O = 22.154 tCO_2e \quad (9)$$

In the calculation of indirect emissions, the Port calculated the electricity consumption of electrically operated machinery and the amount of electricity consumed separately and evaluated them separately. Port electricity consumption and electricity consumption from machinery activities are obtained by multiplying the activity data (kWh) by the emission factor (kg/kWh). Only CO<sub>2</sub> is calculated in the calculation of indirect emissions, and the total emission quantity is calculated based on activity data (kWh) x emission factor (kg/kWh). For indirect greenhouse gas emissions, a calculation method was established by considering the electricity consumption of third parties within Samsun port, fossil fuel consumption resulting from employee commuting, and fossil fuel consumption resulting from travel. Total emission quantities were calculated using the calculation method for fossil fuel consumption in direct emissions and indirect fossil fuel consumption in energy-related emissions.

## RESULTS AND DISCUSSION

The Green Port objectives, achieved by the Port's efforts in this study, aim to raise awareness in the port sector about the calculation of emissions, establish a reference for emission data collection and evaluation among national and international ports, and support the port sector in achieving emission reduction targets.

### Environment Management in the Port

Samsun Port initiated waste management activities in accordance with regulations in 2006 and the waste acceptance facility belonging to Port was licensed by the Ministry of Environment and Forestry in the same year. Samsun Port Harbor's management started designing and rebuilding the garbage acceptance facility after the port was privatized in 2010 in order to create a new waste management system that would be in line with port goals and current feasibility studies. Following a rebuild, the waste reception facility's overall capacity grew from 240 m<sup>3</sup> to 745 m<sup>3</sup>, allowing for the collection of both liquid and solid ship wastes and supporting recycling and marine conservation. In waste management, law and regulations are adhered to in order to reduce the negative effects on the environment. Reduction and recycling initiatives for both hazardous and non-hazardous waste have been stepped up in this setting.

Periodic exhaust emission measurements were carried out and reported for vehicles such as cranes and construction machines utilizing fossil fuels in order to prevent pollution from equipment inside the Port area. A number of steps were taken to reduce their negative effects on the environment, such as switching from fossil fuel-powered cars to greener models that run on renewable energy. Corporate greenhouse gas emissions have been calculated and reported at the Port since 2018. The validation of these calculations by authorized national and international institutions is part of the port's goals. In green port initiatives, the goals outlined in the "Green Port/Eco Port" project prepared by the Ministry of Transport and Infrastructure, Directorate General of Maritime, and the Turkish Standards Institution have been taken into consideration. These goals include reducing the amount of pollution that ships and ports produce into the environment, saving energy and improving port operations' energy efficiency, reducing greenhouse gas emissions, creating and executing renewable energy

projects, cutting down on the quantity of waste produced by port operations, and implementing the appropriate safety and occupational health precautions. The Port has established procedures for the environmental management system, appointed a unit responsible for the system, and conducted planning activities in line with the goals, while also implementing necessary follow-up and corrective/preventive actions. Samsun Port has defined waste disposal methods in its environmental compliance obligations plan. All waste is collected in temporary waste storage areas to be recycled and disposed of in accordance with laws without causing harm to the environment.

### Greenhouse gas inventory management

#### Direct greenhouse gas emissions

Figure 3 shows the tCO<sub>2</sub>e value related to direct greenhouse gas emissions for Samsun Port from 2018 to 2021. When investigating Samsun Port's direct greenhouse gas emission values over time, makes it clear that fuel use accounts for the majority of emissions. Fossil fuel consumption, aside from negatively impacting air quality, also contributes to the greenhouse gas effect by releasing emissions into the atmosphere. Consequently, it is imperative to reduce this substantial emission quantity.

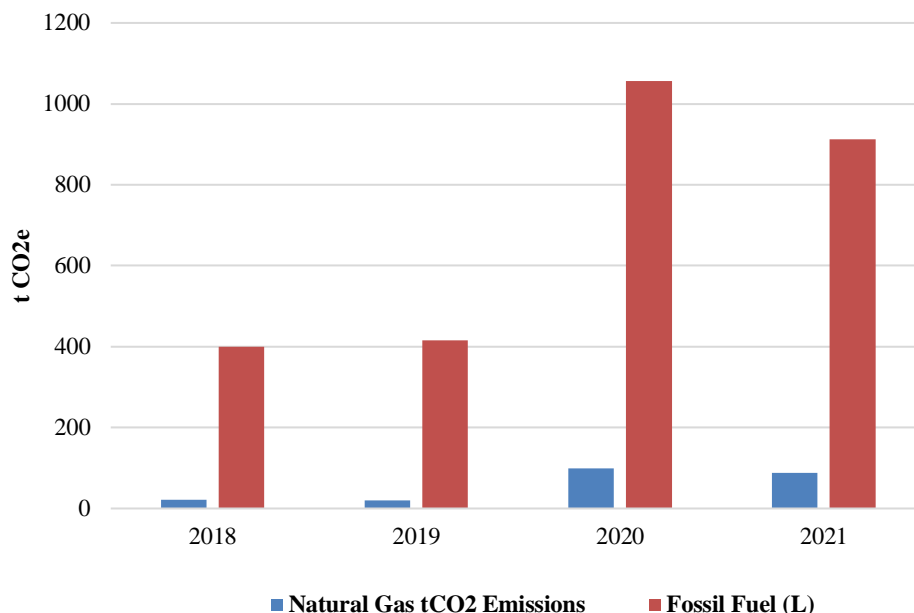


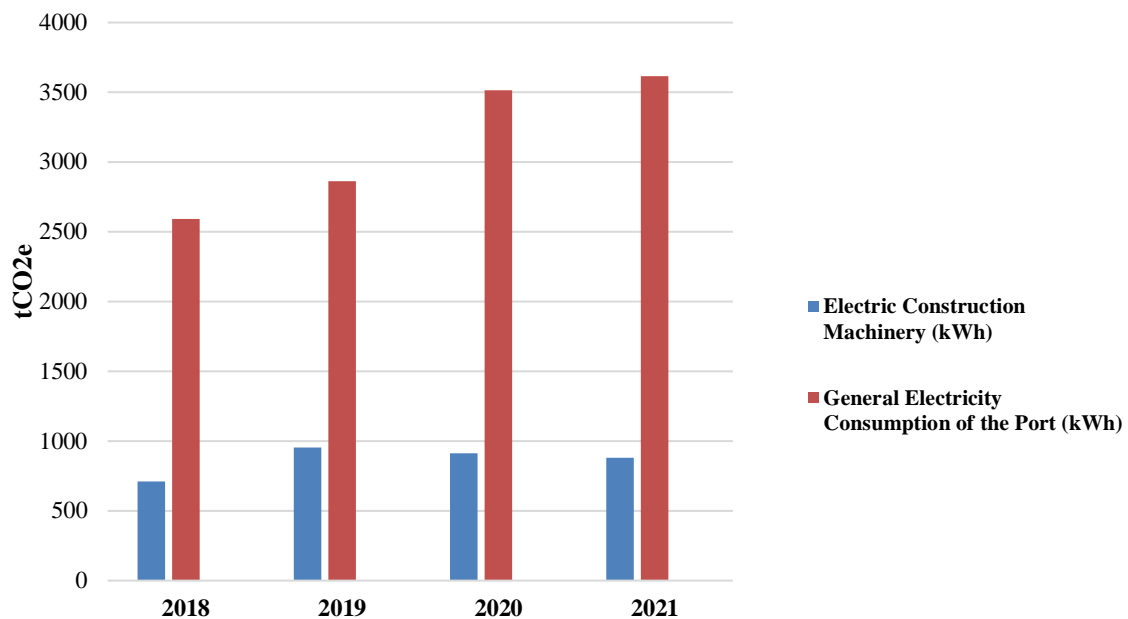
Figure 3. Direct Emissions Amounts Between 2018-2021

Samsun Port's fuel use increased until 2020; however, in 2021, advances in energy efficiency resulted in a decrease. This reduction in fuel consumption can be attributed to the active use of electric machinery. Samsun Port's natural gas consumption decreased in 2019 compared to 2018, but increased significantly in 2020. As a result, it is clear that the facility needs to make improvements in order to handle this increase. By 2021, it will be clear that utilizing the energy audit report is crucial to cutting fuel and natural gas usage.

#### Indirect greenhouse gas emissions from energy

Indirect greenhouse gas emissions from energy have been determined and monitored based on electricity consumption. The machinery's current electricity consumption data is regularly recorded, which makes it possible to calculate the electricity consumption that corresponds to workload and seasonal fluctuations. Consequently, greenhouse gas emissions and the carbon footprint have been computed accordingly. The calculations have been performed according to the ISO 14064:2006 Greenhouse Gas Emission Standards, which ensure the design, development, management, and

reporting of emissions at the organizational level. By including emissions pertaining to subcontractors, this standard has expanded the range of indirect greenhouse gas emissions computation. This modification aims to raise awareness of the increasing emissions from organizations and improve greenhouse gas inventories by incorporating various indirect emissions within the organization. The category of other indirect greenhouse gas emissions has been renamed as indirect greenhouse gas emissions (TSE, 2021). Figure 4 shows the indirect emission values of Samsun port in terms of CO<sub>2</sub> equivalent from 2018 to 2021.



**Figure 4.** Indirect Emissions Amounts Between 2018-2021

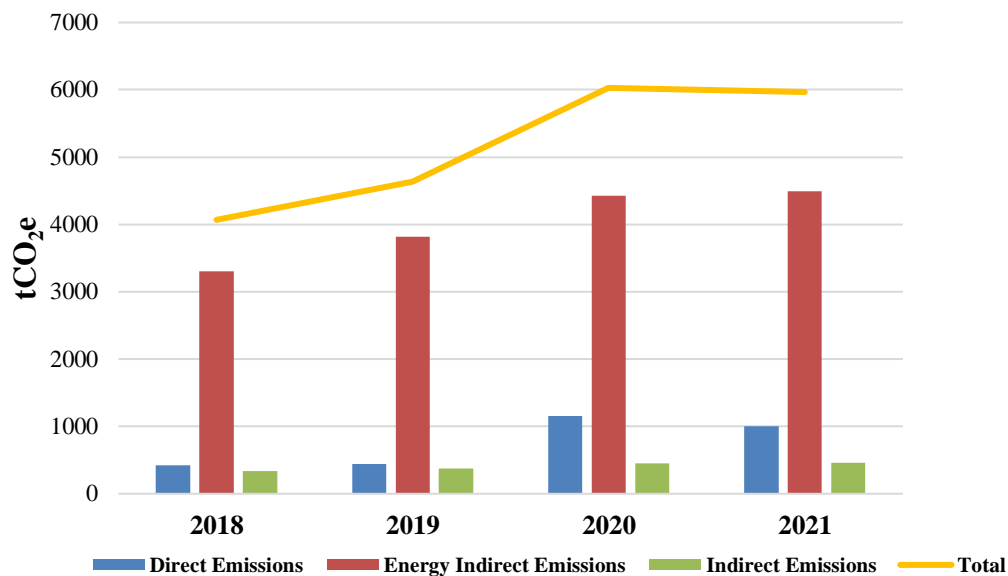
The emissions connected to electric machinery, which was implemented in 2018, have been individually included in the calculations when considering the energy-related indirect emissions at Samsun Port for the years 2018–2021. Consequently, the emission quantity from electric machinery increased in 2019 compared to 2018. The greenhouse gas emission inventory for 2021 does not include any calculated uncertainties. The reason for this is the inability to obtain reliable and accurate uncertainty values. The port has initiated improvement efforts in this regard, and uncertainty assessments are planned to be carried out in the next reporting period. The verification process is carried out by the Turkish Standards Institution within the scope of TS EN ISO 14064-3 Standard at a reasonable (materiality  $\leq 5\%$ ) confidence level.

### Total greenhouse gas emissions

Samsun Port has assessed its environmental impact by calculating greenhouse gas emission quantities between 2018 and 2021 in accordance with ISO 14064-1:2006 standard. This includes accounting for consumption-related electricity, natural gas, gasoline, diesel, generators, fire extinguishing systems, personnel commuting, travel, third-party electricity consumption, and electric machinery consumption. A correlation between rising CO<sub>2</sub> emissions and an increased workload can be seen when looking at the statistics throughout time. The total quantities of emissions between 2018 and 2021 according to the type of resource produced are given in Table 5. Indirect emissions amounts, which correspond to the volume of cargo handled, have been compared annually as presented in Figure 5.

**Table 4.** Total Emission Quantities at Samsun Port for the Years 2018-2021

	2018	2019	2020	2021
<b>Source</b>	<b>tCO<sub>2</sub>e</b>	<b>tCO<sub>2</sub>e</b>	<b>tCO<sub>2</sub>e</b>	<b>tCO<sub>2</sub>e</b>
<b>Direct Emissions</b>	422.37	445.17	1 155.77	1 004.67
<b>Indirect Energy-Related Emissions</b>	3 304.89	3 816.45	4 423.81	4 495.77
<b>Indirect Emissions</b>	341.41	378.14	448.85	462.70
<b>Total</b>	4 068.67	4 639.76	6 028.43	5 963.15

**Figure 5.** Total Emissions Amounts Between 2018-2021

A correlation between rising CO<sub>2</sub> emissions and an increased workload can be seen when looking at the statistics throughout time. As shown in Figure 5, the tCO<sub>2</sub>e levels have been compared annually and correlate with the volume of cargo handled. A comparison of tCO<sub>2</sub>e emissions between 2018 and 2021 shows that there was an increase in 2019 over 2018. Nonetheless, the pandemic's effects on the commerce industry resulted in a decrease in emissions in 2020. In contrast, greenhouse gas emissions increased somewhat in 2021. There were 4 068.7 tCO<sub>2</sub>e emissions reported in 2018. 10% percent of the total emissions were direct, 81% percent were indirect emissions related to energy, and 9% were other indirect emissions. A total of 4 639.755347 tCO<sub>2</sub>e emissions were reported in 2019. 10% of the overall emissions were found to be direct, 82% to be indirect emissions connected to energy, and 8% to be other indirect emissions. Direct and other indirect emissions did not change from 2018 to 2019, however energy-related indirect emissions did increase. The active usage of electric cranes is the reason for the growth in energy-related indirect emissions in 2019. In 2020, a total of 5 661.231226 metric tons of CO<sub>2</sub> emissions were recorded. It has been determined that within the total emissions, 20% were direct emissions, 72% were energy-related indirect emissions, and 7% were other indirect emissions. A comparison with the year 2019 reveals an increase in direct emissions, a decrease in energy-related indirect emissions, and a decrease in other indirect emissions. The decrease in energy-related indirect emissions compared to the previous year can be attributed to the slowdown in trade due to the pandemic, while the increase in direct emissions is linked to the continuous operation of ports in the logistics sector, operating around the clock without interruption. In 2021, a total of 1 004.674854 metric tons of CO<sub>2</sub> emissions were recorded. It has been determined that within the total emissions, 17% were direct emissions, 75% were energy-related indirect emissions, and 8% were other

indirect emissions. There was a rise in indirect emissions linked to energy, a decrease in direct emissions, and an increase in other indirect emissions as compared to 2020.

In-depth examination of the emissions data unveiled several key findings. First, it was observed that energy-related indirect emissions had surpassed other categories, emphasizing the critical importance of addressing energy management and efficiency. In light of these findings, it is imperative to develop a comprehensive plan focused on energy management and conservation, accompanied by an increased utilization of renewable energy sources. Furthermore, the Port recognized that, beyond energy-related indirect emissions, direct emissions constituted a notable environmental concern within the organization. It is advised to strategically switch to the use of electric vehicles in order to minimize direct emissions and lower diesel use. Also, it is recommended to place a strong emphasis on reducing resource usage by utilizing energy-efficient devices like faucets and lighting with sensors. For increased energy efficiency, thermostatic valve installation is suggested as a specific solution to the rise in natural gas-related emissions within direct emissions. These valves, regulated based on ambient temperature, open and close accordingly, ensuring optimal indoor temperature levels for comfort and significant energy savings. About twenty-five radiators are in use at the Port's administrative building right now. Notably, a 1°C increase in room temperature consumes an extra 6–15% of energy. Current radiators do not have thermostatic valves, which leads to constant high energy use.

Consequently, installing thermostatic valves in place of radiators could result in up to 10% in energy savings. Samsun Port may want to think about acquiring carbon credits and enacting green tariffs as part of its commitment to sustainable practices. These actions would reduce carbon emissions and benefit the environment. Optimizing heating, ventilation, and air conditioning systems can provide in high-efficiency operations with lower energy usage, hence improving energy efficiency even further. For energy efficiency, it is advised to keep indoor temperatures at least 24°C in the summer and 22°C in the winter. Even a 1-degree difference in temperature can alter energy use by 7%. Regular maintenance and monitoring of air conditioning systems, coupled with adherence to set values, can further enhance energy efficiency and environmental contributions. Upon examining the mechanical installation systems used for building heating at Samsun Port, it was identified that although the pipes were insulated, the mechanical elements within the system lacked insulation. Uninsulated components, such as valves/flanges, result in heat loss equivalent to that lost from 3-5 meters of uninsulated piping.

In light of these findings, it is recommended that the Port insulate all uninsulated pipes in accordance with the TS-12241 Mechanical Installation Insulation Standard to mitigate energy losses. Based on these outcomes, it is advised that the Port minimize energy losses by insulating all exposed pipes in compliance with TS-12241 Mechanical Installation Insulation Standard.

### **Renewable energy at samsun port**

Environmentally friendly practices were used in all of Samsun Port's investments following its privatization. In this context, solar energy systems (also known as photovoltaic or PV systems) have been put on warehouse roofs, and LED lighting has been installed throughout the port area. Energy needs have increased as a result of the Port's expanded storage capacity. Additionally, as part of its green port activities, the Port has switched to solar energy systems (Photovoltaic systems, or PV systems) in recognition of the significance of reducing the greenhouse gas effect for environmental and human sustainability. Early in 2018, the Port launched its Renewable Energy System (RES) project in accordance with the green port framework, mounting a 2 MW solar energy power plant on the rooftops

of its depots and warehouses. This solar energy power plant became Turkey's first to be established within a port area and commenced electricity generation in January 2018.

In this research paper, a comparative data analysis has been conducted for the years 2018 to 2021, focusing on Samsun Port's Renewable Energy System (RES) data, including production and consumption. This data encompasses the total electricity consumption of the organization, including the electricity generated by solar panels installed on the roofs of warehouses within Samsun Port. In addition, the electricity consumption data of the machines that switched from diesel fuel to electricity were also analyzed.

In 2018, Samsun Port embarked on a transformative green project, investing 16 million Turkish Liras (TL) to launch a solar energy system for renewable and efficient energy production. The installation of 8.448 high-efficiency monocrystalline solar panels across 23.500 m<sup>2</sup> within the port premises generated an annual average of approximately 2 500.000 kWh (kilowatt-hours). This initiative is projected to reduce around 32 000.000 kg of CO<sub>2</sub> emissions over 30 years, contributing significantly to environmental preservation.

Expanding the capacity of the solar energy system aims to generate electricity equivalent to the needs of nearly 2.000 households, a crucial step in the quest for environmental sustainability. In 2021, Samsun Port conducted an energy audit in compliance with the "Energy Efficiency Law" and the "Regulation on Increasing Efficiency in the Use of Energy Resources and Energy." Acknowledging the pivotal role of energy efficiency in sustainable development for green ports, Samsun Port prioritized enhancing its energy efficiency measures. The port's energy manager received specialized training, and plans were set in motion to establish and certify the ISO 50001 Energy Management System by 2023's end.

The energy audit revealed the facility's total energy consumption in 2020 was 856 TEP (tonnes of oil equivalent), predominantly attributed to electricity (63%), natural gas (5%), and diesel fuel (32%) consumption. The total energy cost amounted to 6 374.662 TL, with a unit energy cost of 7.447 TL/TEP for the facility in 2020. These findings underscore Samsun Port's unwavering dedication to renewable energy adoption, energy efficiency, and environmental sustainability. The investment in solar energy systems not only curtails greenhouse gas emissions but also optimizes energy resource utilization, aligning perfectly with green port objectives and sustainable development. The focus on energy management and pursuit of ISO 50001 certification exemplify the port's commitment to achieving top-tier standards in energy efficiency and environmental stewardship. In 2021, the port implemented capacity enhancements in GES production, achieving an increase of 95 kWh, resulting in a total capacity of 2.825 kWh. Consequently, in 2021, the proportion of energy consumption relative to the port's production stood at 35%.

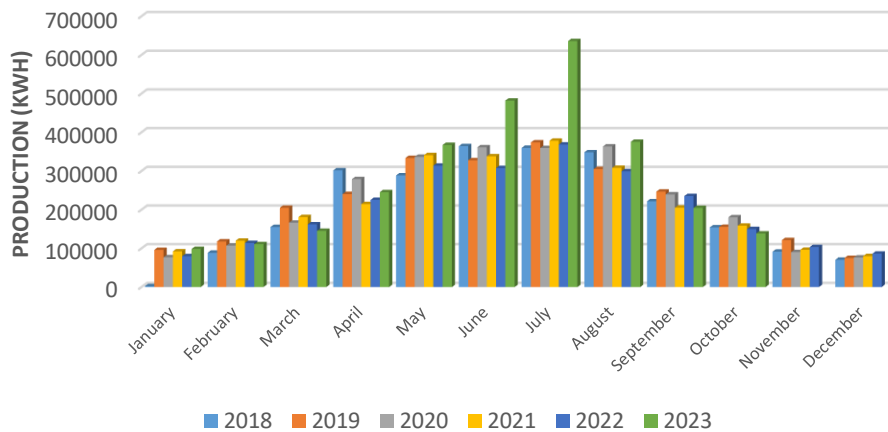


Figure 6. Solar Energy System (SES) Data for the Port Between 2018-2023

As illustrated in Figure 6, during the year, there is a period, notably in June, when production and consumption approximately align, with production at 337.977 kWh and consumption at 327.628 kWh. As part of the green port project, the port transitioned from using diesel-powered Mobile Harbor Cranes (MHC) to electric ones (E-MHC) in 2018. This transition led to a significant reduction in fossil fuel consumption, with total fossil fuel usage decreasing from 469.010 in 2017 to 399.467 l in 2018, marking an average 14% reduction in fuel consumption within a year.

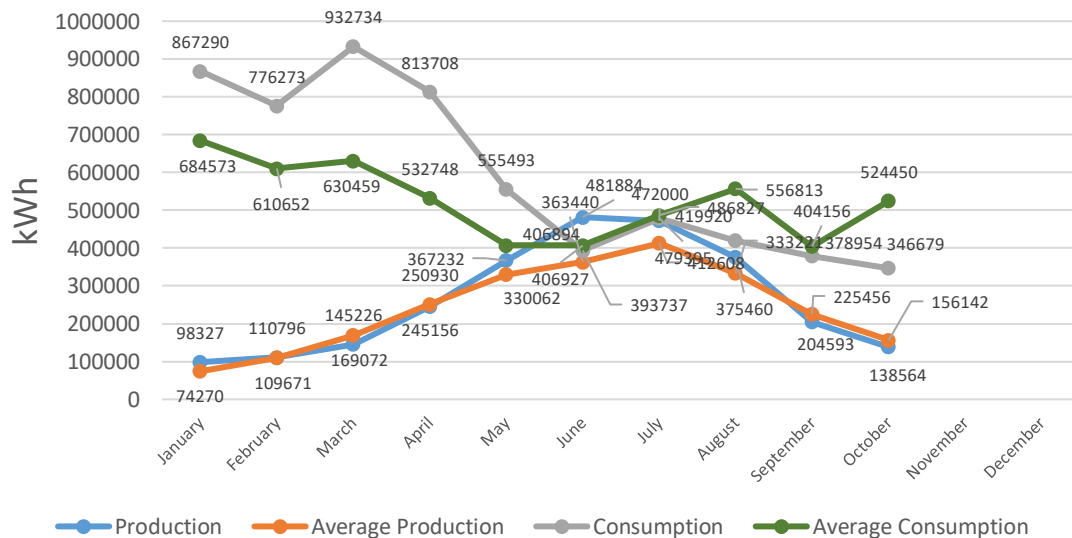


Figure 7. Comparison of Average Production and Consumption in the Port for the Year 2021

When examining the solar energy system data spanning the years 2018 to 2021, it becomes evident that there is a discernible pattern of increased production during the months of June and July, coupled with a noticeable decline in production during the winter months. According to Figure 7, it is apparent that the peak production occurred in the year 2021, registering at 378.378 kWh. After the year 2021, the highest recorded SES production data took place in July 2019, with a measurement of 374.043 kWh. In 2021, Samsun Port implemented capacity enhancements in GES production, achieving an increase of 95 kWh, resulting in a total capacity of 2.825 kWh.

The energy management issue in the port sector highlights the necessity for conscious and efficient action development as well as management. The functional organization required to provide environmental protection and sustainable development to the highest standards of compliance and

accountability is referred to in this study as environmental management. In a nutshell, it's the process of managing environmental effects that result from port operations and activities.

## CONCLUSION

This study includes the evaluation of integrated management systems, the adoption of renewable energy, sustainable waste management, and greenhouse gas emission calculations as significant components in a large-capacity port in the Black Sea, contributing to regional development. While Samsun Port has made commendable progress in waste management, greenhouse gas accounting, and energy management, there is a need to strengthen energy management and technological infrastructure. By doing so, it can take more significant steps towards becoming a model green port both in Turkey and on a global scale.

Mandatory greenhouse gas emission assessments for all candidates green ports in Turkey, regardless of voluntariness, are necessary to reduce air pollution and facilitate energy transformation. Priority should be given to the widespread adoption of electric vehicles and the development of a sustainable clean transportation network. Simultaneously, zero waste practices should be developed in all port areas, waste management leaders should be trained, collaborative initiatives with universities and non-governmental organizations should be encouraged, and social responsibility projects should be expanded to become an integral part of port culture.

## Conflict of Interest

The article author declares that there is no conflict of interest.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Alamouh, A. S., Ölçer, A. I. & Ballini, F. (2022). Ports'role in shipping decarbonisation: A common port incentive scheme for shipping greenhouse gas emissions reduction. *Cleaner Logistics and Supply Chain*, 3, 100021.
- Alver, F., Saraç, B. A., & Şahin, Ü. A. (2018). Estimating of shipping emissions in the Samsun Port from 2010 to 2015. *Atmospheric Pollution Research*, 9(5), 822-828.
- Anonymous, (2024). <https://samsun.ktb.gov.tr/TR-216771/samsun-limani.html> (Accessed on 10 February 2024)
- Botana, C., Fernández, E., & Feijoo, G. (2023). Towards a green port strategy: the decarbonisation of the port of vigo (NW Spain). *Science of the Total Environment*, 856, 159198.
- Chen, K., Guo, J., Xin, X., Zhang, T. & Zhang, W. (2023). Port Sustainability Through Integration: A port capacity and profit-sharing joint optimization approach. *Ocean & Coastal Management*, 245, 106867.
- Colarossi, D., Lelow, G. & Principi, P. (2022). Local energy production scenarios for emissions reduction of pollutants in small-medium ports, *Transportation Research Interdisciplinary Perspectives*, 13, 100554.
- Çetintürk, K., & Ünlü, S. (2022). The first observation of antifouling organotin compounds and booster biocides in sediments from Samsun Port area, Black Sea, Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 176, 113408.
- European Sea Ports Organization (ESPO), (2021). ESPO Environmental Report 2021; ESPO: Brussel, Belgium.



- [http://www.espo.be/media/ESP-844%20\(Sustainability %20Report%202021\)\\_WEB.pdf](http://www.espo.be/media/ESP-844%20(Sustainability%20Report%202021)_WEB.pdf)
- Gao, S., Xin, X., Li, C., Liu, T. & Chen, K. (2022). Container ocean shipping network design considering carbon tax and choice inertia of cargo owners. *Ocean & Coastal Management*, 216, 105986.
- Garcia-Freites, S., Gough, C. & Röder, M. (2021). The greenhouse gas removal potential of bioenergy with carbon capture and storage (BECCS) to support the UK's net-zero emission target. *Biomass and Bioenergy*, 151, 106164.
- IPCC, (2006). Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Volume 5 - Waste. Retrieved from <https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol5.html>
- ISO (2006) ISO 14064-1: greenhouse gases – part 1: specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals. International Organization for Standardization, Geneva.
- Liu, Y., Xin, X., Yang, Z., Chen, K. & Li, C. (2021). Liner shipping network-transaction mechanism joint design model considering carbon tax and liner alliance. *Ocean & Coastal Management*, 212, 105817.
- Okşaş, O. (2023). Carbon emission strategies for container handling equipment using the activity-based method: A case study of Ambarlı container port in Turkey. *Marine Policy*, 149, 105480.
- Sornn-Friese, H., Poulsen, R. T., Nowinska, A. U. & de Langen, P. (2021). What drives ports around the world to adopt air emissions abatement measures?. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 90, 102644.
- Styhre, L., Winnes, H., Black, J., Lee, J. & Le-Griffin, H. (2017). Greenhouse gas emissions from ships in ports-Case studies in four continents. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 54, 212-224.
- TS EN ISO 14064-3 Standard (2021). Quality Management Systems - Basic Principles, Terms and Definitions <https://www.tse.org.tr/sera-gazi-emisyonlarinin-takibi-hakkinda-yonetmelik-kapsamin-dogrulama/> (Access date: 23.04.2024)
- Xiong, T., Liu, Y., Yang, C., Cheng, Q., & Lin, S. (2023). Research overview of urban carbon emission measurement and future prospect for GHG monitoring network. *Energy Reports*, 9, 231-242.
- Wang, B., Liu, Q., Wang, L., Chen, Y., & Wang, J. (2023). A review of the port carbon emission sources and related emission reduction technical measures. *Environmental Pollution*, 320, 121000.
- Winnes, H., Styhre, L., & Fridell, E. (2015). Reducing GHG emissions from ships in port areas. *Research in Transportation Business & Management*, 17, 73-82.
- Yang, S., Zhang, J., & Zhou, S. (2023). The cost transportation game for collaboration among transportation companies. *Annals of Operations Research*, 1-25.
- Yi, T., Meiping, W., & Shaorui, Z. (2023). Pricing and contract preference in maritime supply chains with downstream competition impact of risk-aversion and contract unobservability. *Ocean & Coastal Management*, 242, 106691.
- Zhang, Z., Song, C., Zhang, J., Chen, Z., Liu, M., Aziz, F., ... & Yap, P. S. (2023). Digitalization and innovation in green ports: A review of current issues, contributions and the way forward in promoting sustainable ports and maritime logistics. *Science of the Total Environment*, 169075.

**Atf İçin:** Kaya, K., Alkanjo, K., Kartal, V., Yavuz, V.S. ve Arıman, S. (2024). Siirt ilinin yağış ve sıcaklık değişkenlerinin trend analizi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1489-1511.

**To Cite:** Kaya, K., Alkanjo, K., Kartal, V., Yavuz, V.S. & Arıman, S. (2024). Trend analysis of precipitation and temperature of Siirt. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1489-1511.

### Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend analizi

Kübra KAYA<sup>1</sup>, Safa ALKANJO<sup>1</sup>, Veysi KARTAL<sup>1\*</sup>, Veysel Süleyman YAVUZ<sup>1</sup>, Sema ARİMAN<sup>2</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- IPTA, ITA, Sen eğimi ve Mann-Kendall testleri kullanılarak sıcaklık ve yağış değişkenlerindeki trendler belirlenmiştir.

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Yağış
- Sıcaklık
- Trend analizi
- Mann-Kendall
- Sen eğimi
- ITA
- IPTA

#### **ÖZET:**

Meteorolojik değişkenlerin trend analizi iklim değişikliğinin belirlenmesinde önemlidir. Özellikle yağış, hidrolik çevrimin önemli bir bileşenidir ve sıcaklık ve yağıştaki değişimler tarımı, canlı ekosistemleri ve su kaynakları yönetimini etkiler. Bu çalışmada, Siirt ilinin 1980-2023 yılları arasında sıcaklık ve yağış değişkenlerinin eğilimlerini belirlemek için İnovatif Trend analizi (ITA), Mann-Kendall, Sen eğimi ve İnovatif Poligon Trend Analiz (IPTA) analizleri yapılarak iklim değişikliği göstergeleri belirlenmiştir. Meteorolojik değişkenler aylık, mevsimsel ve yıllık olarak ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Yağış ve sıcaklık değişkenleri, Mann-Kendall, ITA, IPTA ve Sen trend analizlerinden elde edilen sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Yağış için bütün trend analizlerinin sonuçlarına göre azalan bir eğim gösterirken, sıcaklık değerlerinde ise artan bir trend tespit edilmiştir. Aylık ve mevsimsel ölçekte daha büyük trend değerleri elde edilmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen trend sonuçlarına göre Siirt ilinde kuraklık risk yönetimi ve su kaynakları yönetiminde daha fazla dikkat edilmesini göstermektedir.

### Trend Analysis of Precipitation and Temperature Variables of Siirt

#### **Highlights:**

- Trends in temperature and precipitation variables were determined using IPTA, ITA, Sen slope and Mann-Kendall tests.

#### **Keywords:**

- Precipitation
- Temperature
- Trend Analysis
- Mann-Kendall
- Sen slope
- ITA
- IPTA

#### **ABSTRACT:**

Trend analysis of meteorological variables is important in the determination of climate change. Precision is an important component of the hydraulic cycle and changes in temperature and precipitation affect agriculture, living ecosystems and water resources management. This study analyses Innovative Trend Analysis (ITA), Mann-Kendall, Sen slope and Innovative Polygon Trend Analysis (IPTA) to determine the trends of temperature and precipitation variables between 1980 and 2023 in Siirt province and climate change indicators were determined. Meteorological variables were evaluated separately on monthly, seasonal and annual scales. The results obtained from Mann-Kendall, ITA, IPTA and Sen trend analyses for precipitation and temperature variables were compared against each other. The results of all trend analyses for precipitation show a decreasing slope, while an increasing trend is detected in temperature values. The trend values are larger at monthly and seasonal scales. The trend results obtained in the present study indicate that more attention should be paid to drought risk management and water resources management in Siirt province

<sup>1</sup> Kübra KAYA ([Orcid ID: 0009-0009-4065-0175](https://orcid.org/0009-0009-4065-0175)), Safa ALKANJO ([Orcid ID: 0009-0009-2933-0292](https://orcid.org/0009-0009-2933-0292)), Veysi KARTAL ([Orcid ID: 0000-0003-4671-1281](https://orcid.org/0000-0003-4671-1281)), Veysel Süleyman YAVUZ ([Orcid ID: 0000-0002-5867-7677](https://orcid.org/0000-0002-5867-7677)), İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Siirt Üniversitesi, Siirt, 56000, Türkiye

<sup>2</sup>Sema ARİMAN ([Orcid ID: 0000-0001-7201-9243](https://orcid.org/0000-0001-7201-9243)), Samsun Üniversitesi, Özdemir Bayraktar Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Samsun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Veysi KARTAL, e-mail: veysikartal@siirt.edu.tr

## GİRİŞ

Su, tüm canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için en kritik unsurlardan biridir ve yaşam ihtiyaçları için gereklidir. Canlı organizmalar için su ihtiyacı yüzey ve yeraltı su kaynaklarından karşılanmaktadır. Hidro-meteorolojik parametrelerdeki tarihsel değişimler, su yönetimi ve su kaynakları planlaması için hayati önem taşımaktadır. Hidro-meteorolojik ölçümler, iklim değişikliğini değerlendirmek için bölgenin eğiliminin belirlenmesinde ve planlanmasında çok önemlidir. Hidro-meteorolojik parametrelerdeki (yağış, sıcaklık, yüzey akışı, buharlaşma vb.) değişimler bölgenin iklim değişikliğini etkilemektedir. İklim değişikliği ve artan insan baskısı, sıcaklık ve yağış gibi parametrelerde değişime neden olmakta ve eskiden kurak olmayan bölgeleri etkilemektedir. Bu sorunu doğru bir şekilde ele almak için trend çalışmaları büyük önem taşımaktadır.

Küresel iklim değişikliği, dünyanın her yerinde farklı oranlarda yağış, sıcaklık ve diğer iklim değişkenlerini etkileyerek ciddi olumsuz sonuçlara da neden olmaktadır (Yue vd. 2003). Bu değişiklikler, sıcaklıkların artmasıyla kuraklık, deniz seviyesinin yükselmesi ve yağış düzeninin bozulması gibi etkilerle kendini göstermektedir (Kılıçer, 2000). Bu nedenle, son yıllarda çeşitli disiplinlerde, iklim değişkenlerindeki ani değişimleri ve eğilimleri belirlemek için trend analizleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Acar, 2024a; Simsek et al., 2023). Trend analizi, geçmiş verilerin incelenmesi yoluyla gelecekteki eğilimleri tahmin etmeyi de amaçlayan bir metodolojidir (Kızılelma vd. 2010). Hidrolojik çalışmalarda, trend analizinin kullanımı, stratejik planlama, karar alma süreçleri ve rekabet avantajı elde etme konularında kritik bir rol oynamaktadır (Acar, 2024a). Trend analiz testleri, belirli bir zaman serisinden elde edilen verilere çeşitli formüller uygulayarak eğilimlerini belirlemekte ve bu eğilimlerin hangi yönde ilerlediğini istatistiksel raporlar veya grafikler üzerinde göstermektedir (Gardner vd. 1996). Bu analizler, geçmiş iklim verilerinin incelenmesiyle bugünkü ve gelecekteki iklim değişikliklerini anlamak için önemli bir araç haline gelmiştir (Kocaoğlu ve Çağlıyan 2022). Trend analizi sonuçları, gelecekte yapılacak çalışmalar için temel oluşturmakta ve iklim özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır (Ceyhunlu ve Aydın 2020).

Kuraklık ciddi bir iklim olayı olduğundan, iklim değişikliğinin yağış, sıcaklık, evapotranspirasyon gibi klimatolojik büyüklükler üzerindeki etkisini ve bunun kuraklığa yansımalarını incelemek kuraklık analizleri için önemlidir. Bu amaçla literatüre bakıldığında, klimatolojik büyüklüklerdeki eğilimler bir dizi parametrik (F-testi, T-testi, doğrusal regresyon) ve parametrik olmayan (Sen Eğim Testi, Mann-Kendall, Standart Homojenlik Testi) yöntemlerle tespit edilebilmektedir (Gumus et al., 2021; Mersin et al., 2022).

Hidro-meteorolojik verilerdeki eğilimleri analiz etmek için çok sayıda yöntem de kullanılmaktadır. Örneğin, Sen (2012) yenilikçi eğilim analizini (ITA) önermiştir. Farklı bölgeler için farklı yöntemler kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır (Avsaroglu and Gumus, 2022; Gumus, 2019; Gumus et al., 2021; Tayfur, 2021). Şen (2017) tarafından belirli bir anlamlılık düzeyinde bir eğilim elde etmek için yenilikçi bir eğilim analizi (ITA) geliştirilmiştir. Ayrıca, Şen vd. (2019) zaman serilerinde birbirini takip eden dönemlerdeki değişimleri elde etmek için yenilikçi poligon trend analizini (IPTA) önermişlerdir. Son zamanlarda, IPTA yöntemi trend çalışmalarında yaygın olarak uygulanmaktadır (Achite et al., 2021a; Gumus et al., 2022; Hırca et al., 2022; Şan et al., 2021; Acar, 2024b, 2024a).

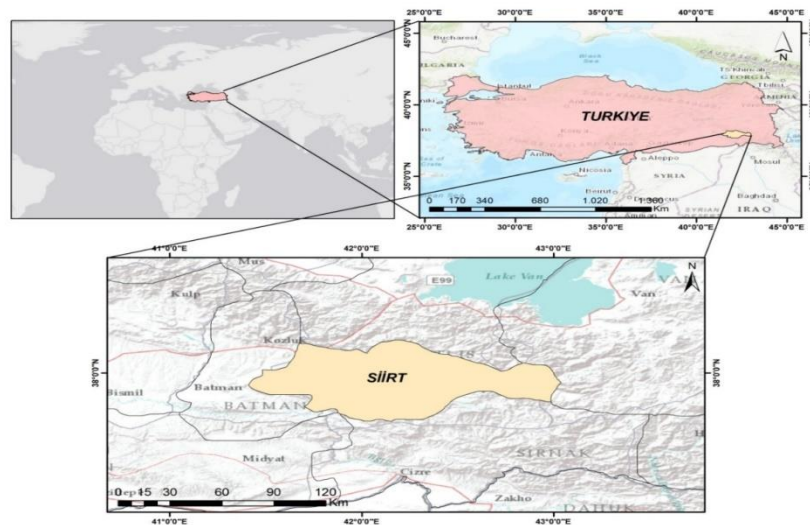
Trend analizi, verilerdeki düzenlilikleri tanımlamak, gelecekteki olası gelişmeleri öngörmek ve stratejik planlamayı desteklemek için çeşitli teknikler ve araçlar kullanır (Eroğlu 2021). Bu teknikler arasında regresyon analizi, zaman serisi analizi, makine öğrenimi algoritmaları ve veri görselleştirme gibi yöntemler bulunmaktadır (Myronidis vd. 2018). Özellikle tarımın olduğu bölgelerde iklim

değişikliğinin ve değişiminin belirlemede sıcaklık ve yağış gibi meteorolojik değişkenlerin yönelimlerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bölgedeki sıcaklık ve yağış değişkenlerinin iklim değişikliği üzerindeki etkilerinin araştırılması, özellikle güneş enerji santralleri, yağıştan beslenen akarsu akımları ve tarımsal faaliyetler gibi birçok farklı alanda yürütülen faaliyetlerin planlanması ve işletilmesi açısından son derece önemlidir (Mann, 1945). Meteorolojik olarak başlayan kuraklık, tarımsal ve hidrolojik kuraklıkla devam eder ve sonrasında sosyo-ekonomik boyutlara ulaştığında etkileri daha belirgin hale gelmektedir (Partal ve Yavuz 2020). Dolayısıyla, kuraklık durumunun araştırılması son derece önemlidir. Kuraklık analizinin yanı sıra, iklim değişiminin etkilerinin araştırılması ve bu etkilere karşı alınacak önlemlerin belirlenmesi açısından da trend analizi büyük bir önem taşımaktadır (Haktanir ve Citakoglu 2014). Trend analizi için hem parametrik hem de parametrik olmayan birçok analiz yöntemi bulunmaktadır (Demir, 2022). Bu yöntemler, belirli bir zaman aralığında meteorolojik verilerin değişim yönünü ve büyüklüğünü belirlemek için kullanılmaktadır (Katipoğlu vd. 2022). Özellikle, meteorolojik değişkenlerin zaman serilerinin trendlerini belirlemede, Mann-Kendall, Sen testi gibi parametrik olmayan yöntemler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Pour vd. 2020; Katipoğlu vd. 2022). Bu yöntem, karmaşık bir dünyada işletmelerin ve karar vericilerin daha bilinçli ve bilgili kararlar almasına yardımcı olan güçlü bir araç olarak ortaya çıkmaktadır (Karabulut ve Cosun 2019).

Sonuç olarak, yağış ve sıcaklık gibi meteorolojik değişkenleri kullanılarak trend analizi çalışması yapılması iklim değişikliği yönelimlerinin belirlenmesi, etkilerinin anlaşılması ve iklim modelleri için yapılacak çalışmalar yön verilmesi için önem taşımaktadır. Bu çalışmada Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan Siirt ilinin, sıcaklık ve yağış verilerinde bulunan trendler klasik Mann-Kendall, İnovatif Trend Analizi (ITA), İnovatif Poligon Trend Analizi (IPTA) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Mevcut çalışmada 1980-2023 yıllarına ait ortalama sıcaklık ile yağış verileri kullanılmıştır. Bu çalışma, iklim değişikliğiyle mücadelede veri tabanlı karar almanın önemini ve gelecekteki iklim değişikliği senaryolarını tahmin etmede trend analizinin potansiyelini tartışacaktır.

## MATERYAL VE METOT

### Çalışma Alanı



Şekil 1. Çalışma Alanı

Siirt ili, Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde 41°57' doğu boylamı ve 37° -55' Kuzey enlemi üzerinde yer almaktadır. Kuzeyden Bitlis ve Batman, güneyde Şırnak ve Mardin, batıda Batman, doğuda Van ve Şırnak illeriyle çevrilidir. Siirt topraklarının büyük bir kısmı dağlarla kaplıdır.

Kışlar doğu ve kuzey bölgelerde daha sert ve yağışlı, güney ve güneybatı bölgelerde ise daha sıcak geçmektedir. Yazlar sıcak ve kuraktır. Siirt arazi yapısı ağırlıklı olarak yüksek dağlar ve platolardan oluşmaktadır. Bitki örtüsü bozkırlarla kaplıdır. Burada çok sayıda bodur ve çalı ağacı bulunmaktadır ancak ağaç bakımından ise zengin olmayan bir şehirdir. Siirt şehrinin haritadaki yeri Şekil 1'de gösterilmiştir.

### Verilerin toplanması

Bu çalışmada, 1980-2023 yılları arasındaki meteorolojik trendi hesaplamak için aylık ortalama sıcaklık ( $T_{av}$ ) ve toplam yağış ( $P$ ) değişkenleri kullanılmıştır. Meteorolojik veriler Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan yağış verilerine Mann-Kendall testi yapılmadan önce ön prewhitening işlemi uygulanmıştır. Bunun amacı yağış verilerinde otokorelasyon olup olmadığını tespit etmektir. Ayrıca mevcut çalışmayı değerlendirmek için veri seti iki döneme ayrılarak, iklim değişikliğine bağlı olarak meteorolojik değişkenlerdeki değişim belirlenmeye çalışılmıştır. Birinci veri seti 1980-2001 (22 yıl) yılları iken, ikinci veri seti 2002-2023 (22 yıl) yıllarıdır.

### Mann-kendall (MK) trend analizi

Mann-Kendall testi, belirli bir zaman aralığındaki göreceli sıralamalara dayalı olarak verilerdeki eğilimi belirlemek için kullanılan parametrik olmayan bir testtir (Kendall, 1975). Bu testte verilerin normallik varsayımlarını karşılaması gerekmemektedir (Sa'adi vd. 2019). Dünya Meteoroloji Örgütü bu testi bir dizi hidrolojik verideki eğilimleri tespit etmek için önermektedir (WMO, 2023). Mann-Kendall test istatistiği denklem 1'deki gibi hesaplanır (Aditya et al., 2021).

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgin}(x_j - x_i), \quad \text{sgin}(x_j - x_i) = \begin{cases} +1 & (x_j - x_i) > 0 \\ 0 & (x_j - x_i) = 0 \\ -1 & (x_j - x_i) < 0 \end{cases} \quad (1)$$

Pozitif bir S değeri yükseliş eğilimini, negatif değer ise düşüş eğilimini gösterir. Z değerini elde etmek için yağışın varyansı hesaplanır. Varyans (S) şu şekilde hesaplanır (Karabulut & Cosun, 2019):

$$\text{Var}(S) = (n - 1)(2n + 5) - \sum_{i=1}^m t_i(t_i - 1)(2t_i + 5)/18 \quad (2)$$

Burada n, veri noktalarının sayısıdır, m veri setindeki tekrar gözlem sayılarını  $t_i$  örnek i'ye kadar olan bağların sayısı olarak kabul edilir. Normal Z testi istatistiği aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$Z = \begin{cases} \frac{s-1}{\sqrt{\text{var}(S)}} & \text{Eğer } S > 0 \\ 0 & \text{Eğer } S = 0 \\ \frac{s+1}{\sqrt{\text{var}(S)}} & \text{Eğer } S < 0 \end{cases} \quad (3)$$

$|Z|$ 'nin hesaplanan değeri eğer  $|Z| > z_{\alpha/2}$  ise sıfır hipotezi  $H_0$  iki taraflı bir testte  $\alpha$  anlamlılık seviyesinde reddedilir. Bu analizde sıfır hipotezi %95 güven seviyesinde test edilmiştir (Brema, 2018).

### Sen trend analizi

Dünya Meteoroloji Örgütü bu testi hidrometeorolojik verilerdeki trend tespitinin bir parçası olarak önermektedir (WMO, 2023). Bu testte trendin doğrusal olduğu ve zaman değişiminin niceliğini temsil ettiği varsayılır. Sen eğimi, veri hatalarından etkilenmediği için doğrusal regresyona göre bir avantaja sahiptir. N çift yağış çiftinin eğim tahminleri aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$Q_i = \frac{P_j - P_i}{j - i} \quad \text{için } i = 1, 2, \dots, N, (j > i) \quad (4)$$

Burada  $P_j$  ve  $P_i$  sırasıyla j ve i zamanlarındaki yağış değerleridir.  $Q_i$ 'nin bu N değerlerinin medyanı Sen'in eğim tahmincisidir. Sen'in tahmincisi şu şekilde hesaplanır (Achite vd. 2021):

$$Q_{med} = \begin{cases} Q_{\left[\frac{N+1}{2}\right]} & \text{Eğer } N = \text{tek ise} \\ \frac{Q_{\left[\frac{N}{2}\right]} + Q_{\left[\frac{N+1}{2}\right]}}{2} & \text{Eğer } N = \text{çift ise} \end{cases} \quad (5)$$

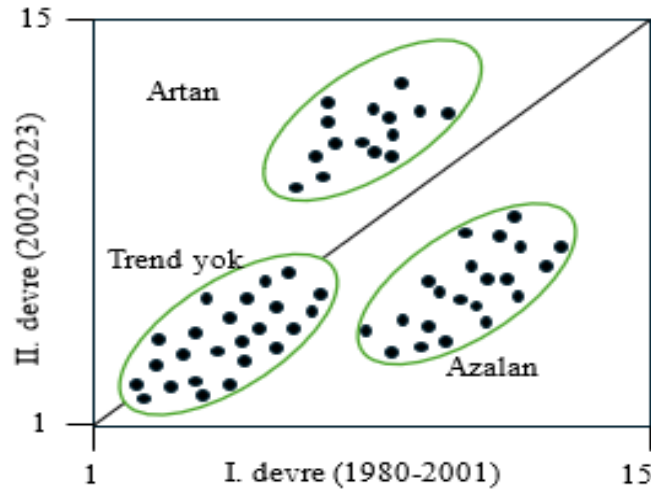
Qi'nin pozitif değeri, zaman serisinde yükseliş veya artan bir eğilimi belirtirken, Qi'nin negatif değeri, zaman serisinde düşüş veya azalan bir eğilimi gösterir.

### İnovatif poligon trend analizi (IPTA)

IPTA ilk olarak Şen vd. (2019) tarafından önerilmiştir. Aylık yağış kayıtları için, n yıllık  $x_1, \dots, X_n$  serisi göz önüne alındığında, aşağıdaki aylık matris oluşturuldu (Şen, 2019):

$$\begin{bmatrix} x_{1,1} & x_{1,2} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{1,12} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{2,12} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{i,1} & x_{i,2} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{i,12} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n,1} & x_{n,2} & \cdot & \cdot & \cdot & x_{n,12} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Burada i ayları, n ise yılları temsil etmektedir. Aylık veri seti iki eşit parçaya bölünerek her bir veri setinin aritmetik ortalaması veya standart sapması hesaplanır. Daha sonra koordinat sisteminde ilk aylık veri seti x eksenine, ikinci aylık veri seti ise y eksenine yerleştirilir. Bu şekilde oluşturulan aylık veriler için Yenilikçi Poligon Trend Analizi (IPTA) yöntemi Şekil 2'de verilmektedir (Ceribasi vd. 2021).



Şekil 2. ITA ve IPTA Yöntemlerinin Yorumlanması

### İnovatif trend analizi (ITA)

Şen (2012) tarafından geliştirilen ITA yöntemi, belirli bir zaman serisindeki olası genel artış veya azalışları gösteren bir teknik analiz yöntemidir. Bu yöntemde elde edilen veriler sıraya göre düzenlenir ve daha sonra iki eşit seriye bölünür. İkiye ayrılan bu seriler küçükten büyüğe doğru sıralanmıştır. Serinin ilk kısmı (1980-2001), Kartezyen koordinat sisteminin x eksenine, ikinci kısmı (2002-2023) ise Y eksenine yerleştirilir (Şekil 2) (Caloiero vd. 2018).

ITA tarafından çizilen doğrusal trend eğim S'i aşağıdaki ifadeye göre hesaplanabilir (Zekai Şen, 2017).

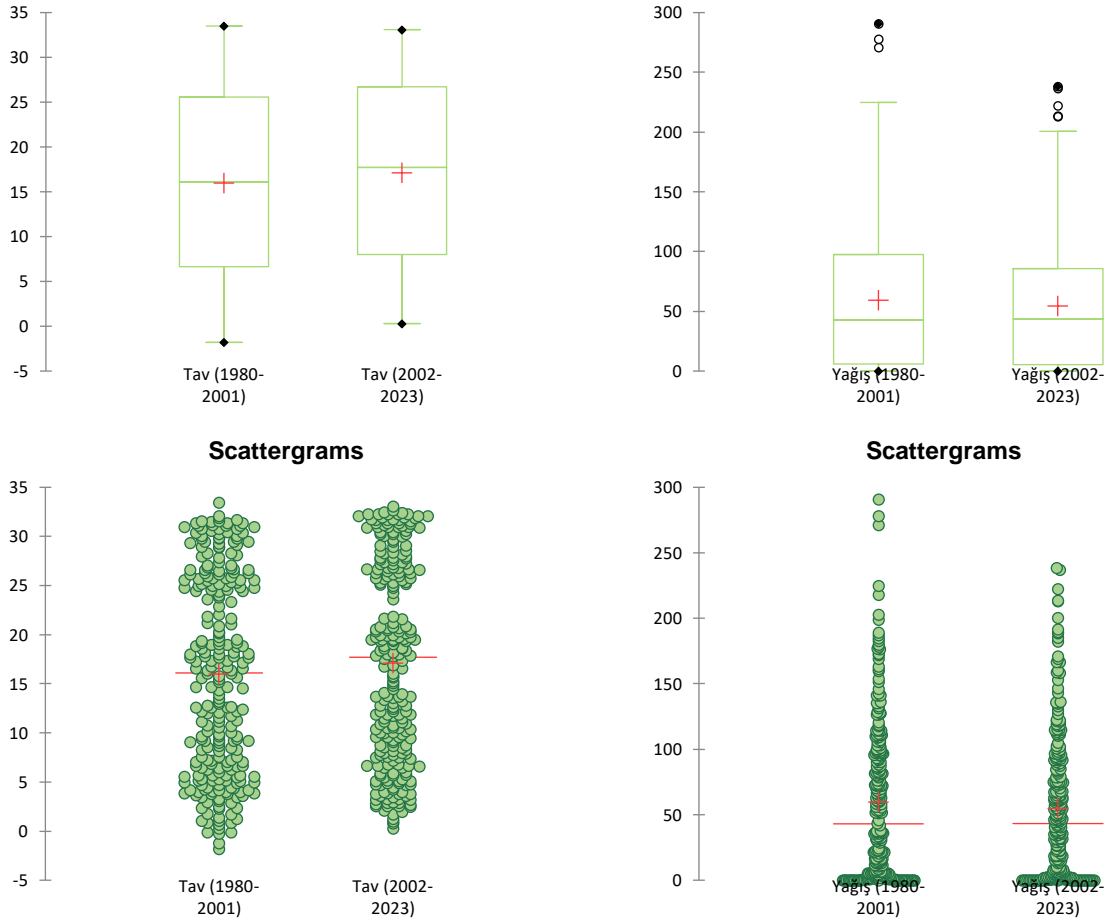
$$S = \frac{2(\bar{y}_2 - \bar{y}_1)}{n} \quad (7)$$

Burada n veri sayısıdır ve  $\bar{y}_1$  ve  $\bar{y}_2$  bağımlı değişkenin birinci ve ikinci yarısının aritmetik ortalamalarıdır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

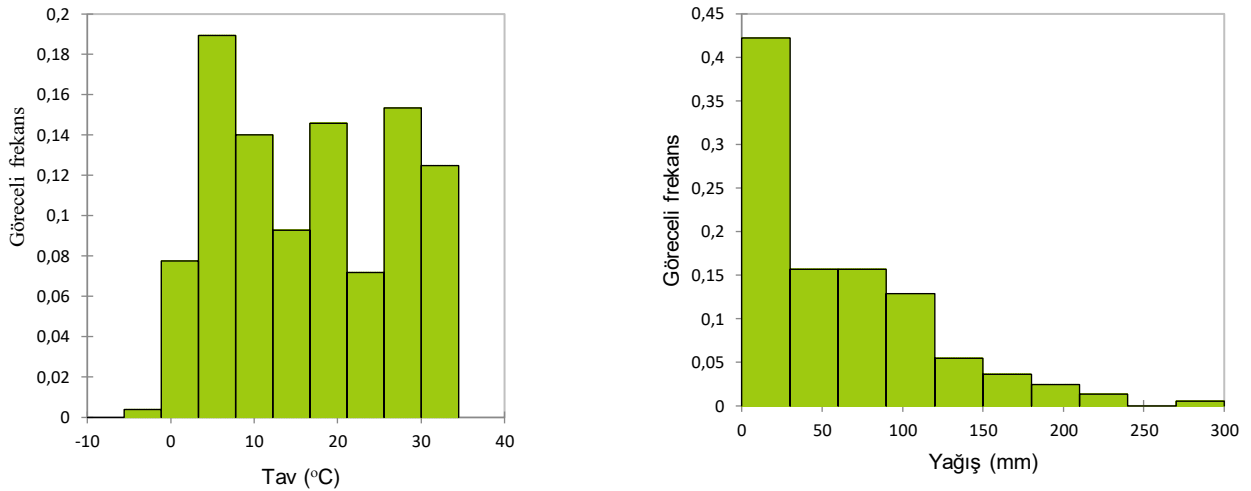
### Tanımlayıcı İstatistikler

Siirt bölgesindeki sıcaklık ve yağış değişkenlerinin zamansal değerlendirilmesi kutu grafikler ve saçılma diyagramları aracılığıyla incelenmiştir. Sıcaklığın ortalama değeri 1980-2001 periyodu için 15.99 °C iken 2002-2023 periyodu için ise 17.13 °C'tir. Yağışın ortalama değeri 1980-2001 dönemi için 59.55 mm 2002-2023 dönemi için ise 54.70 mm'dir. Sıcaklık ve yağış miktarları arasındaki ilişkinin görselleştirilmesinde kullanılan saçılma diyagramları, bu iki meteorolojik değişken arasında potansiyel bir korelasyonun varlığına işaret etmektedir. Kutu grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık ve yağış değerlerindeki değişimi ve dağılımı açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle yağış miktarlarında belirgin olan ekstrem değerler, bölgesel yağış olaylarının yoğunluğu ve olma sıklığı açısından büyük farklılıklar göstermektedir. (Şekil 3). Sonuç olarak elde edilen veriler Siirt bölgesindeki meteorolojik koşulların değiştiğini ve ani ve şiddetli hava olaylarının olma sıklığında artış olduğunu göstermektedir. Tablo 1'de Siirt ilinin yağış ve sıcaklık verilerinin istatistiksel bilgileri verilmiştir.



Şekil 3. Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Saçılma ve Histogram Grafiji

## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi



Şekil 3. Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Saçılma ve Histogram Grafiği (Devamı)

Tablo 1. Yağış ve Ortalama Sıcaklık Verilerinin İstatistik Değerleri

Değişken	Veri aralığı	Minimum	Maksimum	Ortalama	St. sapma	Çarpıklık	Basıklık
Ortalama sıcaklık (Tav)	1980-2023	-1.80	33.50	16.56	9.98	0.07	-1.36
Yağış (p)		0.00	291.10	57.12	57.53	1.11	0.97

Bu çalışmada Siirt bölgesindeki sıcaklık ve yağış verileri, belirlenen aralıklar için betimsel istatistiklerle analiz edilmiştir. Sıcaklık verileri  $-10.0^{\circ}\text{C}$ 'den  $34.5^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 farklı aralıkta incelenmiş, en düşük sıklık ( $-10.00$  ila  $-5.55^{\circ}\text{C}$  arası) ve yoğunluk değerleri sıfır olarak belirlenmiştir. En yüksek sıklık ve yoğunluk değerleri  $3.35$  ila  $7.80^{\circ}\text{C}$  aralığında görülmüştür, bu aralıkta 100 gözlem ve %18.9'luk bir göreceli sıklık kaydedilmiştir. Sıcaklık değerleri arttıkça,  $25.60$  ila  $30.05^{\circ}\text{C}$  aralığındaki sıklık (%15.3) ve yoğunluk (0.034) dikkate değer şekilde yükseldiği görülebilmektedir. Yağış verileri ise 0 ila 300 mm arasında 10 farklı aralıkta değerlendirilmiştir. En yüksek sıklık ve yoğunluk değerleri, 30 ila 60 mm yağış aralığında, 83 gözlem ve %15.7'lik göreceli sıklıkla kaydedilmiştir. Ancak, 240 ila 300 mm aralığındaki yağış miktarlarında gözlem sayısı hızla düşmekte, bu da bu aralıklarda yağışların nadir olduğunu göstermektedir. Özellikle, 270 ila 300 mm aralığındaki yağış miktarı için sadece 3 gözlem (%0.6) kaydedilmiştir ve bu aralıkta yoğunluk neredeyse sıfırdır (Tablo 2). Bu sonuçlar, Siirt bölgesinde sıcaklık ve yağış dağılımının geniş bir spektrumu kapsadığını, ancak belirli aralıklarda yoğunlaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Sıcaklık ve Yağış Frekans ve Yoğunluk Değerleri

Ortalama sıcaklık ( $T_{av}$ , $^{\circ}\text{C}$ )					Yağış (P, mm)				
Alt sınır	Üst sınır	Frekans	Bağıl frekans	Yoğunluk	Alt sınır	Üst sınır	Frekans	Bağıl frekans	Yoğunluk
-10.000	-5.550	0	0.000	0.000	0.000	30.000	223	0.422	0.014
-5.550	-1.100	2	0.004	0.001	30.000	60.000	83	0.157	0.005
-1.100	3.350	41	0.078	0.017	60.000	90.000	83	0.157	0.005
3.350	7.800	100	0.189	0.043	90.000	120.000	68	0.129	0.004
7.800	12.250	74	0.140	0.031	120.000	150.000	29	0.055	0.002
12.250	16.700	49	0.093	0.021	150.000	180.000	19	0.036	0.001
16.700	21.150	77	0.146	0.033	180.000	210.000	13	0.025	0.001
21.150	25.600	38	0.072	0.016	210.000	240.000	7	0.013	0.000
25.600	30.050	81	0.153	0.034	240.000	270.000	0	0.000	0.000
30.050	34.500	66	0.125	0.028	270.000	300.000	3	0.006	0.000

## Dağılım uydurma (Distribution fitting)

Siirt bölgesi için sıcaklık ve yağış değişkenlerinin dağılımı çeşitli istatistiksel modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Sıcaklık verileri için Fisher-Tippett (2), Genelleştirilmiş Aşırı Değer (GEV), Gumbel, Lojistik, Normal ve Student dağılımları değerlendirilmiş ve her bir model için



## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi

Kolmogorov-Smirnov uyum iyiliği testinde p-değerleri 0.0001'den küçük bulunmuştur (Şekil 4). Bu sonuçlar, seçilen tüm dağılım modellerinin sıcaklık verileri ile iyi bir uyum sağladığını göstermektedir. Yağış verileri için ise Exponential, Fisher-Tippett (1), Fisher-Tippett (2), GEV, Gumbel, Lojistik ve Student dağılımları test edilmiş ve benzer şekilde tüm modeller için p-değerleri 0.0001 olarak hesaplanmıştır. Bu, yağış verilerinin de belirlenen istatistiksel modellerle yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymaktadır. Normal dağılım altında sıcaklık verilerinin tahmini parametreleri  $\mu$  (ortalama) 16.564 ve sigma (standart sapma) 9.973 olarak belirlenmiştir. Fisher-Tippett (2) modeli altında yağış verileri için beta parametresi 40.484 ve  $\mu$  parametresi 31.686 olarak tahmin edilmiştir. Her iki parametre için standart hatalar sırasıyla 0.148 ve 1.846 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel verilerle ilgili daha ayrıntılı değerlendirme yapıldığında, sıcaklık için hesaplanan ortalama ve varyans değerleri tahmini parametrelerle uyumlu bulunmuş, çarpıklık ve basıklık değerleri ise sırasıyla 0.070 ve -1.366 olarak belirlenmiştir. Yağış verileri için ise ortalama ve varyans, model parametreleri ile yüksek derecede uyumlu olup, çarpıklık ve basıklık değerleri sırasıyla 1.111 ve 0.950'dir. Kolmogorov-Smirnov testi sonuçlarına göre, her iki veri seti için de p-değerleri 0.0001'den küçük bulunmuştur. Bu sonuçlar, model tahminlerinin veri setleriyle yüksek başarımlı olduğunu göstermektedir (Tablo 3).

**Tablo 3.** Sıcaklık ve Yağış Değişkenlerinin Dağılım Sonuçları

T <sub>av</sub>			P		
Dağılım	p-value		Dağılım	p-value	
Fisher-Tippett (2)	<0.0001		Exponential	<0.0001	
GEV	<0.0001		Fisher-Tippett (1)	<0.0001	
Gumbel	<0.0001		<b>Fisher-Tippett (2)</b>	<b>&lt;0.0001</b>	
Logistic	<0.0001		GEV	<0.0001	
<b>Normal</b>	<b>&lt;0.0001</b>		Gumbel	<0.0001	
Student	<0.0001		Logistic	<0.0001	
			Student	<0.0001	
Tahmini parametreler (Tav)(Normal)			Tahmini parametreler (Yağış) (Fisher-Tippett (2))		
Parametre	Değer	Standart hata	Parametre	Değer	Standart hata
$\mu$	16.564	0.148	beta	40.484	1.846
sigma	9.973	0.148	$\mu$	31.686	1.482
Kolmogorov-Smirnov test (Tav):			Kolmogorov-Smirnov test (Yağış):		
D	0.108		D	0.135	
p-değeri (Two-tailed)	<b>&lt;0.0001</b>		p-değeri (Two-tailed)	<b>&lt;0.0001</b>	
alpha	0.05		alpha	0.05	

Siirt bölgesindeki yağış verileri üzerinde gerçekleştirilen Chi-kare uyum iyiliği testi sonuçları incelenmiştir. Yağış verileri on farklı sınıfa ayrılmış ve her bir sınıf için gözlemlenen frekanslar ile teorik dağılım frekansları karşılaştırılmıştır (Tablo 4). Analiz sonuçlarına göre, gözlemlenen Chi-kare değeri 116.479 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, serbestlik derecesi 7 olan kritik Chi-kare değeri 14.067'den anlamlı ölçüde yüksektir ve iki kuyruklu p-değeri 0.0001'den küçüktür. Özellikle, yağış miktarının 30mm ile 60mm arasındaki sınıfında gözlemlenen frekans (83), teorik frekanstan (135.093) önemli ölçüde düşüktür ve bu sınıf için Chi-kare katkısı 20.087 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, 270. mm ile 300. mm arasındaki yağış miktarı için gözlemlenen frekans 3 iken, teorik frekans 0.766'dır ve bu durum Chi-kare değerine 6.520 puanlık bir katkı sağlamıştır.

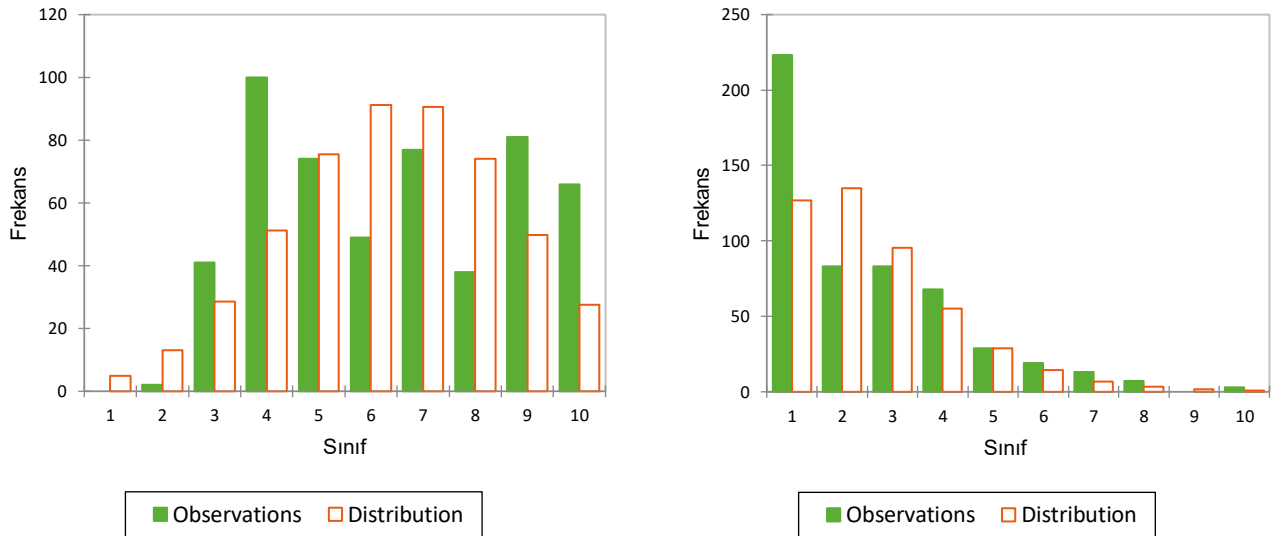
**Tablo 4.** Sıcaklık ve Yağış Değişkeninin Chi-square Test Sonuçları

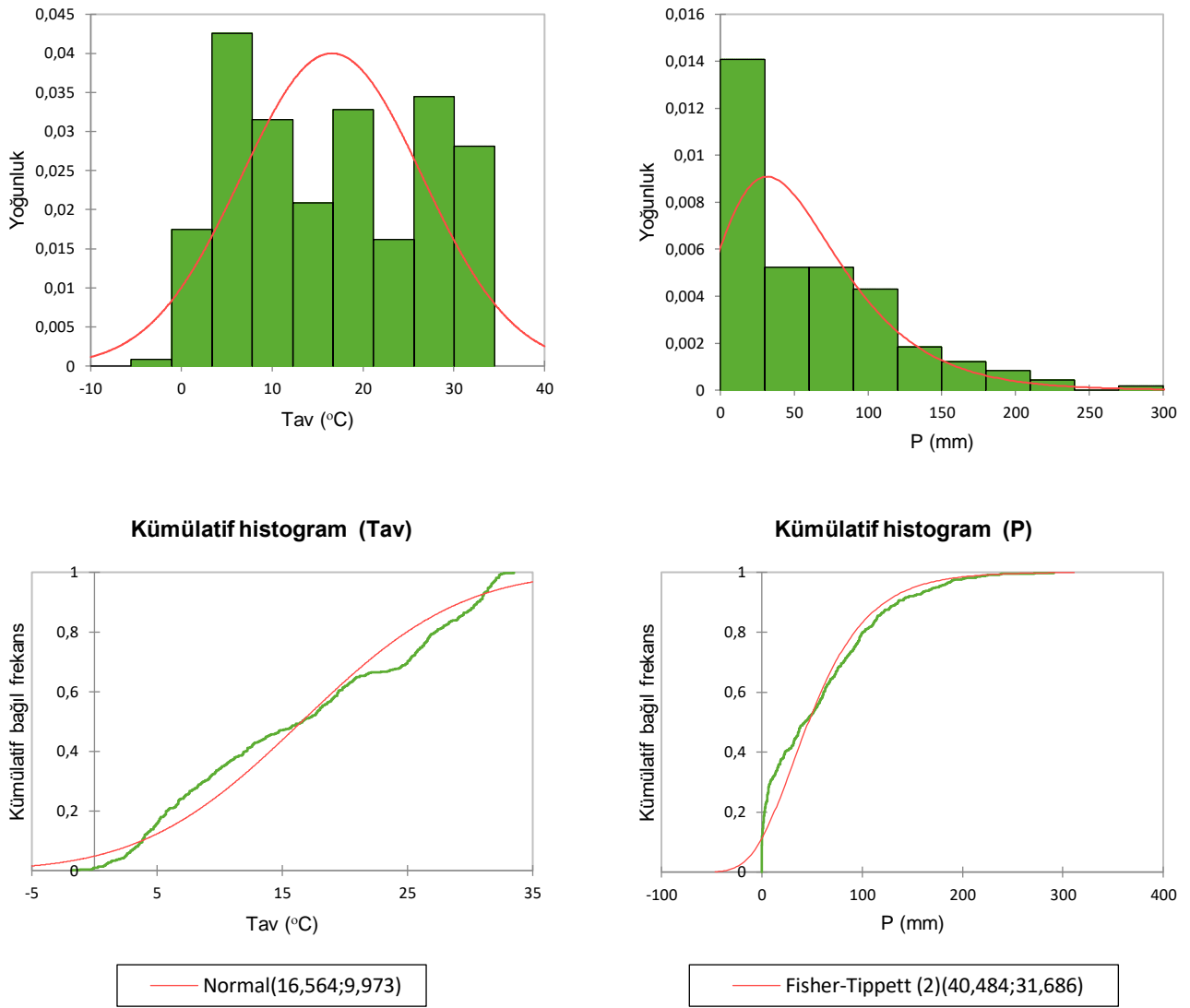
T <sub>av</sub>		P	
Chi-square (Gözlemlene değer value)	178.636	Chi-square (Gözlemlen değer)	116.479
Chi-square (Kritik değer)	14.067	Chi-square (Kritik değer)	14.067
DF	7	DF	7
p-value (Two-tailed)	<b>&lt;0.0001</b>	p-value (Two-tailed)	<b>&lt;0.0001</b>
alpha	0.05	alpha	0.05

**Tablo 4.** Sıcaklık ve Yağış Değişkeninin Chi-square Test Sonuçları (Devamı)

Sınıf	T <sub>av</sub>					P					
	Alt sınır	Üst sınır	Frekans	Frekans (Dağılım)	Chi-square	Sınıf	Alt sınır	Üst sınır	Frekans	Frekans (Dağılım)	Chi-square
1	-10.00	-5.550	0	4.980	4.980	1	0.000	30.000	223	126.903	72.770
2	-5.550	-1.100	2	13.182	9.485	2	30.000	60.000	83	135.093	20.087
3	-1.100	3.350	41	28.683	5.289	3	60.000	90.000	83	95.413	1.615
4	3.350	7.800	100	51.308	46.209	4	90.000	120.00	68	54.983	3.082
5	7.800	12.25	74	75.454	0.028	5	120.00	150.00	29	28.703	0.003
6	12.250	16.70	49	91.229	19.547	6	150.00	180.00	19	14.289	1.553
7	16.700	21.15	77	90.684	2.065	7	180.00	210.00	13	6.953	5.258
8	21.150	25.60	38	74.110	17.595	8	210.00	240.00	7	3.347	3.987
9	25.600	30.05	81	49.793	19.558	9	240.00	270.00	0	1.603	1.603
10	30.050	34.50	66	27.504	53.880	10	270.00	300.00	3	0.766	6.520

Sıcaklık verileri için histogram  $-10^{\circ}\text{C}$ 'den  $34.5^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan aralıkları kapsamaktadır. Bu dağılım, bölgedeki sıcaklık varyasyonlarının geniş bir yelpazeye yayıldığını göstermektedir. Özellikle sıcaklık değerlerinin  $-1.1^{\circ}\text{C}$  ile  $7.8^{\circ}\text{C}$  arasında yoğunlaştığı, bu aralıklarda sıklık ve yoğunluk değerlerinin diğer aralıklara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağış verileri için histogram, 0 mm'den 300 mm'ye kadar olan yağış miktarlarını göstermektedir. En yüksek frekans değerleri, 30 mm ile 90 mm arasında gözlenmiştir. Bu da belirli yağış miktarları aralığında daha sık yağış olduğunu işaret etmektedir. Ancak, 240 mm ve üzeri yağış miktarları neredeyse hiç gözlemlenmemiştir. Bu durum, bu yağış miktarlarının bölgede oldukça az olduğunu göstermektedir.

**Şekil 4.** Yağış ve Sıcaklık Verilerine Eğri Uydurulması



Şekil 4. Yağış ve Sıcaklık Verilerine Eğri Uydurulması (Devamı)

### Trend analizi

Yağış ve sıcaklık verilerinin iklim değişikliğine bağlı olarak eğilimleri. Sen eğimi. Mann-Kendall. ITA ve IPTA gibi çeşitli istatistiksel trend analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Tablo 5. 6 7)). Örneğin. ocak ayı için yağış miktarları 16.9 mm ile 200.6 mm arasında değişirken. ortalama 80.1 mm olarak belirlenmiştir. Mart ayında ise maksimum yağış 271.3 mm ile dikkat çekerken. ortalama yağış miktarı 114.2 mm olarak hesaplanmıştır. Sen eğimi değerleri. yağış trendlerindeki değişimi göstermektedir. Özellikle Kasım ayında -0.700 gibi yüksek bir negatif eğim değeri. bu ayda yağış miktarlarının zaman içinde azaldığını göstermektedir. Diğer taraftan. ağustos ayında pozitif bir Sen eğimi değeri (0.000) yağış miktarlarının artma eğiliminde olduğunu işaret etmektedir. Kendall tau sonuçları. verilerin trend yönü hakkında istatistiksel olarak önemli bilgiler sağlar. Şubat ayında -0.146 gibi bir değer. bu dönemde yağış miktarlarında azalma eğilimi olduğunu göstermektedir.

**Tablo 5.** Yağış ve Sıcaklığın Trend Analiz Sonuçları

Değişken	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart sapma	Kendall's tau	p	Sen eğimi	Z testi	Run testi
T <sub>av</sub> (°C)	-1.800	33.500	16.564	9.983	0.063	<b>0.031</b>	0.0002	<b>&lt;0.0001</b>	<b>&lt;0.0001</b>
P (mm)	0.000	291.100	57.121	57.530	-0.025	0.385	-0.0001	<b>&lt;0.0001</b>	<b>&lt;0.0001</b>

## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi

**Tablo 6.** Yağışın Aylık ve Mevsimsel Trend Analiz Sonuçları

Periyot	Min P	Max P	Ort. P	Standart sapma	Kendall's tau	p	Sen eğimi	ITA	IPTA
Ocak	16.900	200.600	80.098	37.548	-0.003	0.984	-0.011	0.388	-1.026
Şubat	16.700	189.100	95.518	41.492	-0.146	0.166	-0.619	-0.398	1.269
Mart	13.200	271.300	114.177	57.425	0.027	0.800	0.173	-0.505	0.160
Nisan	0.700	238.500	95.948	55.585	-0.085	0.424	-0.493	-0.081	13.309
Mayıs	2.000	291.100	61.005	53.652	-0.068	0.524	-0.339	-1.075	0.012
Haziran	0.000	36.600	9.073	9.474	-0.100	0.346	-0.093	-0.013	9.391
Temmuz	0.000	22.200	2.352	4.238	-0.146	0.188	0.000	-0.124	-0.146
Ağustos	0.000	13.900	1.841	2.882	0.161	0.147	0.000	0.018	6.875
Eylül	0.000	35.500	5.707	7.993	0.033	0.761	0.004	0.125	1.106
Ekim	0.800	189.600	49.952	41.180	0.013	0.911	0.029	0.138	-2.206
Kasım	1.300	213.800	84.045	55.253	-0.127	0.229	-0.700	-0.305	2.666
Aralık	6.800	278.200	85.734	58.341	0.006	0.960	0.014	-0.813	-0.477
Sonbahar	18.700	263.400	139.705	69.001	-0.061	0.564	-0.532	-0.042	1.376
Kış	102.700	525.700	259.555	87.936	-0.017	0.879	-0.237	-0.057	28.917
İlkbahar	111.700	519.400	271.130	92.355	-0.085	0.424	-1.054	-1.661	0.072
Yaz	0.000	39.500	13.266	10.763	-0.132	0.210	-0.159	-0.119	0.350

Ocak ayı için minimum sıcaklık  $-1.8^{\circ}\text{C}$ . maksimum sıcaklık  $6.5^{\circ}\text{C}$  ve ortalama sıcaklık  $3.12^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu ay için Kendall  $T_{av}$  değeri 0.202 ve p-değeri 0.056. sıcaklık trendlerinde istatistiksel olarak anlamlı bir artış olduğuna işaret etmektedir. Sen eğimi değeri ise 0.043. yıllar içinde sıcaklık artışını göstermektedir. İlgili aylar için ITA ve IPTA değerleri sırasıyla 0.034 ve 2.239 olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde. Haziran ve ağustos ayları için yapılan analizler. sıcaklık değerlerinin belirgin bir artış trendi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu aylarda Kendall tau değerleri sırasıyla 0.472 ve 0.482 olarak belirlenmiş. her iki durumda da p-değerleri 0.0001'den küçük bulunmuştur. bu da trendlerin çok güçlü olduğunu göstermektedir.

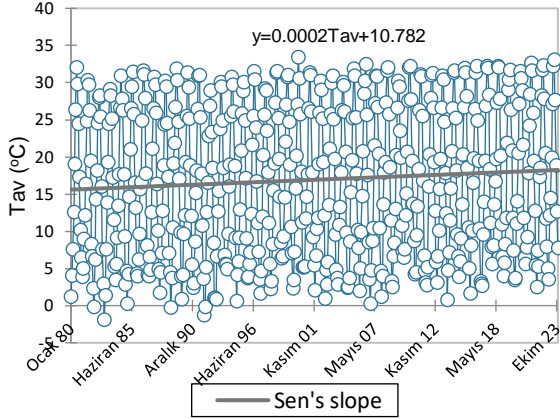
**Tablo 7.** Ortalama Sıcaklığın aylık ve Mevsimlik Trend Sonuçları

Periyot	Min T	Max T	Ort. T	Standart sapma	Kendall's tau	p-value	Sen eğimi	ITA	IPTA
Ocak	-1.800	6.500	3.120	1.883	0.202	0.056	0.043	0.034	2.239
Şubat	-0.100	8.200	4.602	2.217	0.271	<b>0.010</b>	0.074	0.075	1.093
Mart	4.300	13.700	8.825	2.328	0.282	<b>0.008</b>	0.071	0.082	0.376
Nisan	10.500	19.200	14.364	1.900	0.235	<b>0.026</b>	0.050	0.031	1.580
Mayıs	15.500	24.300	19.693	1.714	0.236	<b>0.025</b>	0.043	0.049	1.274
Haziran	22.900	29.100	26.427	1.273	0.472	<b>&lt;0.0001</b>	0.058	0.062	0.570
Temmuz	26.900	33.500	30.941	1.235	0.339	<b>0.001</b>	0.042	0.036	1.773
Ağustos	27.900	33.100	30.666	1.252	0.482	<b>&lt;0.0001</b>	0.070	0.063	0.774
Eylül	23.400	29.000	25.850	1.333	0.281	<b>0.008</b>	0.044	0.049	1.347
Ekim	16.100	21.700	18.582	1.317	0.436	<b>&lt;0.0001</b>	0.064	0.066	0.708
Kasım	6.800	14.700	10.539	1.832	0.305	<b>0.004</b>	0.067	0.046	0.618
Aralık	0.700	8.800	5.157	2.117	0.214	<b>0.042</b>	0.052	0.029	1.173
Sonbahar	16.367	20.867	18.323	1.110	0.462	<b>&lt;0.0001</b>	0.056	0.054	0.856
Kış	-0.067	7.633	4.293	1.496	0.326	<b>0.002</b>	0.055	0.046	1.178
İlkbahar	11.467	17.233	14.294	1.346	0.427	<b>&lt;0.0001</b>	0.055	0.054	0.991
Yaz	26.267	30.967	29.345	1.075	0.540	<b>&lt;0.0001</b>	0.057	0.054	1.000

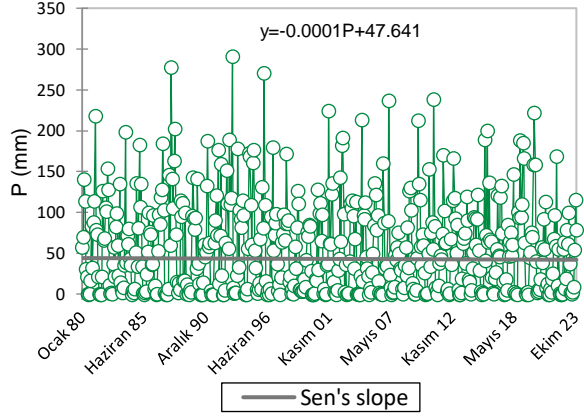
**Sen trend analizi**

Yağış miktarlarındaki değişimler. aylık olarak Sen eğimi yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Ocak ayı için ortalama yağış miktarları 1980'den 2023'e kadar incelendiğinde. Sen eğimi değeri 75.0 olarak belirlenmiş. bu da bu ayda yağış miktarlarında artış olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde. şubat ayı için Sen eğimi değeri 100.8 olarak hesaplanmış. bu da Şubat ayında yağış miktarlarının Ocak ayına göre daha belirgin bir artış olmuştur. Mart ve Nisan ayları için de Sen eğimi değerleri sırasıyla

107.3 ve 107.0 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, ilkbahar aylarında yağış miktarlarında belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Şekil 5'te ardışık zaman dilimi için yağış ve ortalama sıcaklığın değişimi verilmiştir. Şekil 6 ve 7'de ortalama sıcaklık ve yağış için aylık ve mevsimsel değişim verilmiştir.

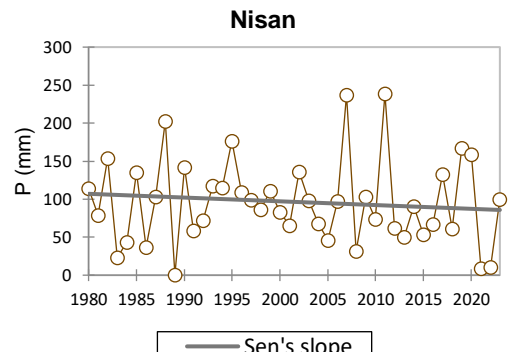
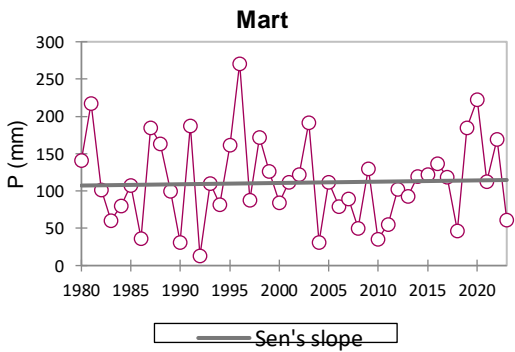
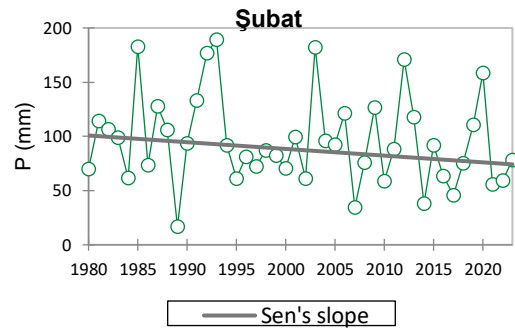
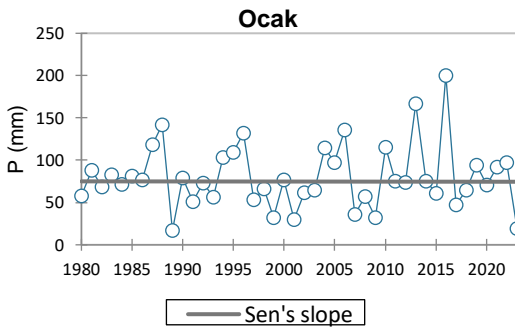


(a) Ortalama sıcaklık



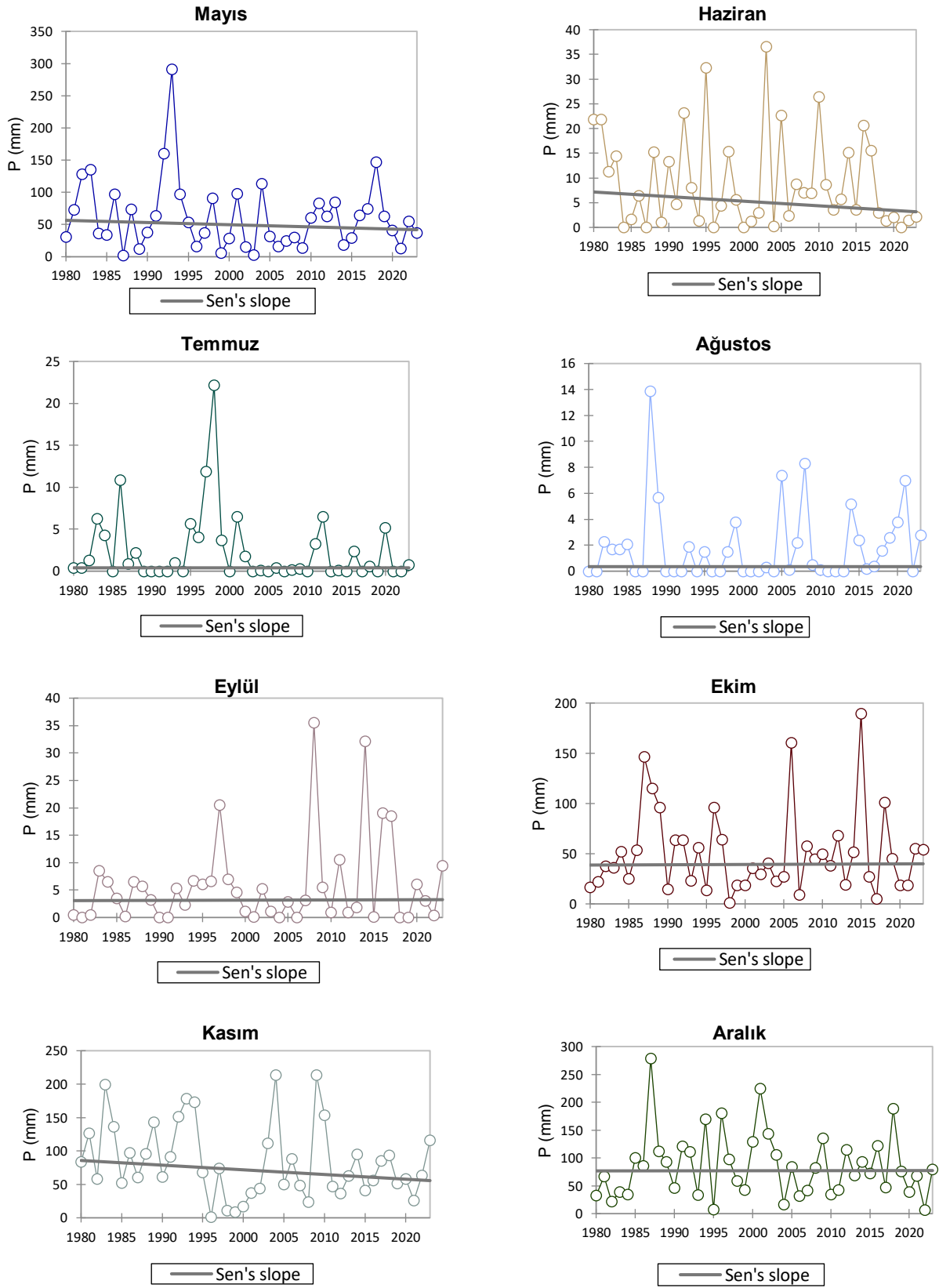
(b) Toplam yağış miktarı

Şekil 5. Yağış ve Sıcaklığın Sen eğimi değişimi



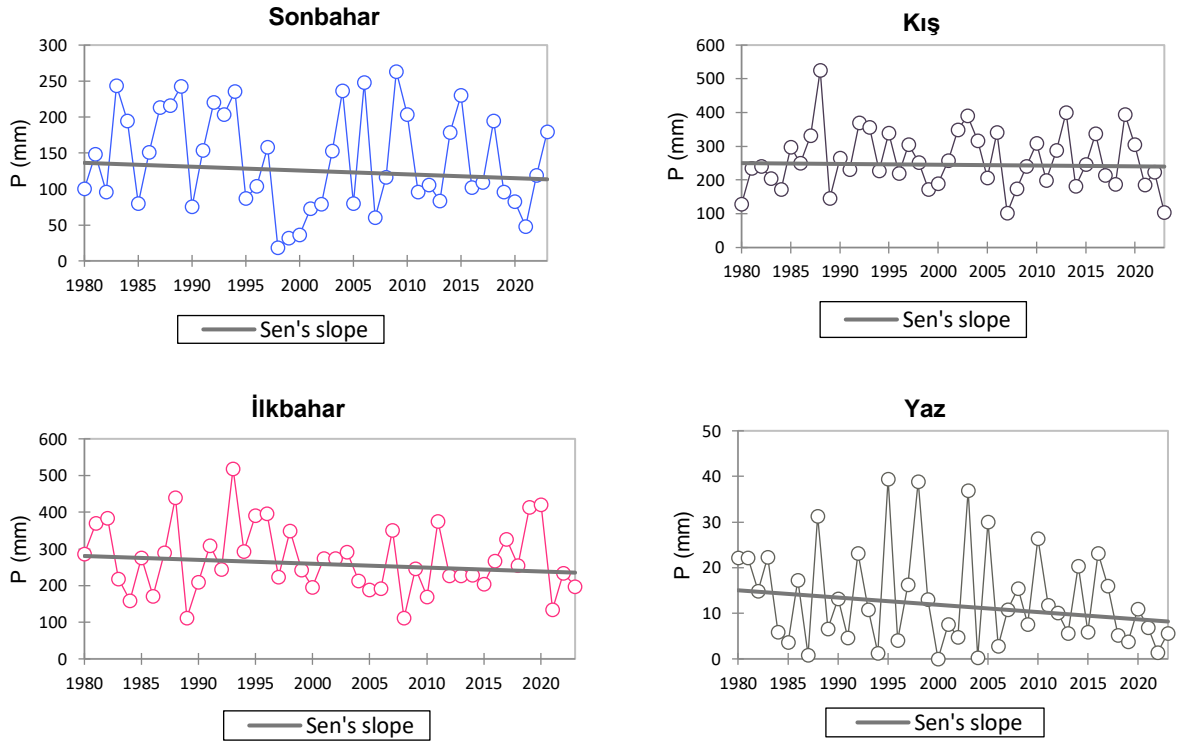
Şekil 6. Yağışın aylık ve mevsimsel Sen Eğimi Değişimi

## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi

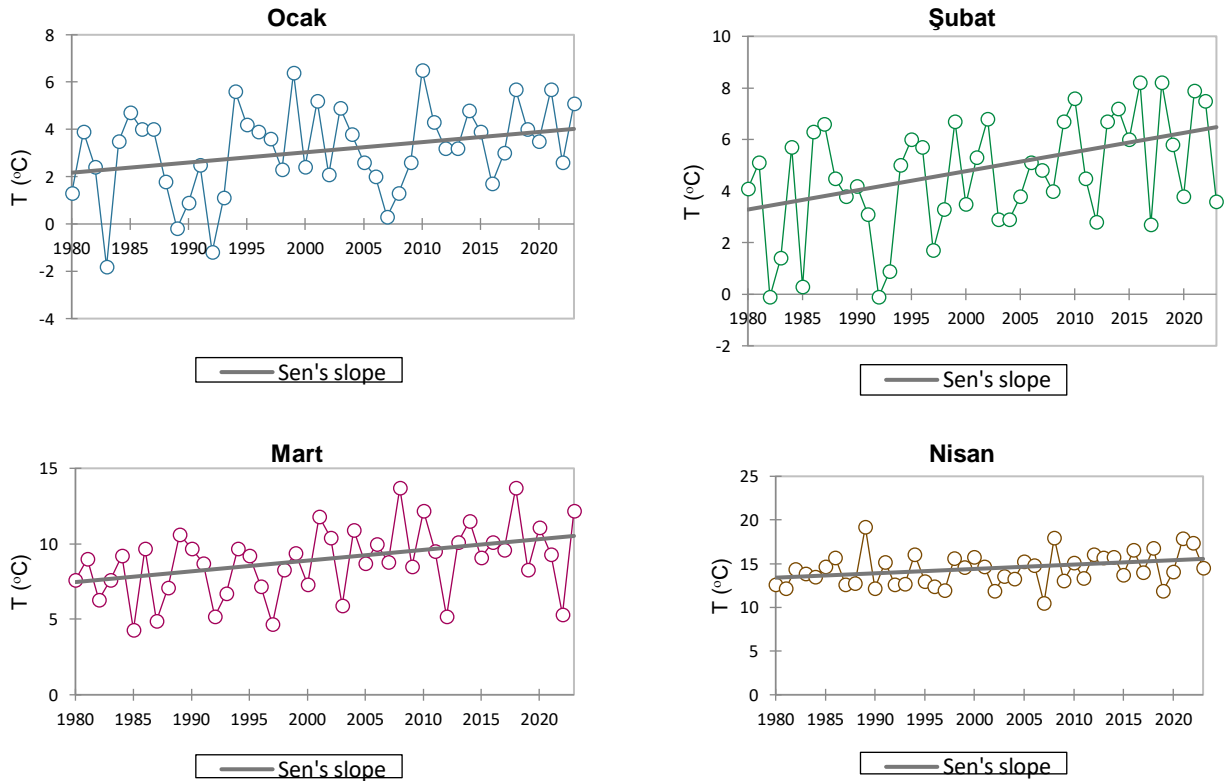


Şekil 6. Yağışın aylık ve mevsimsel Sen Eğimi Değişimi (Devamı)

## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi

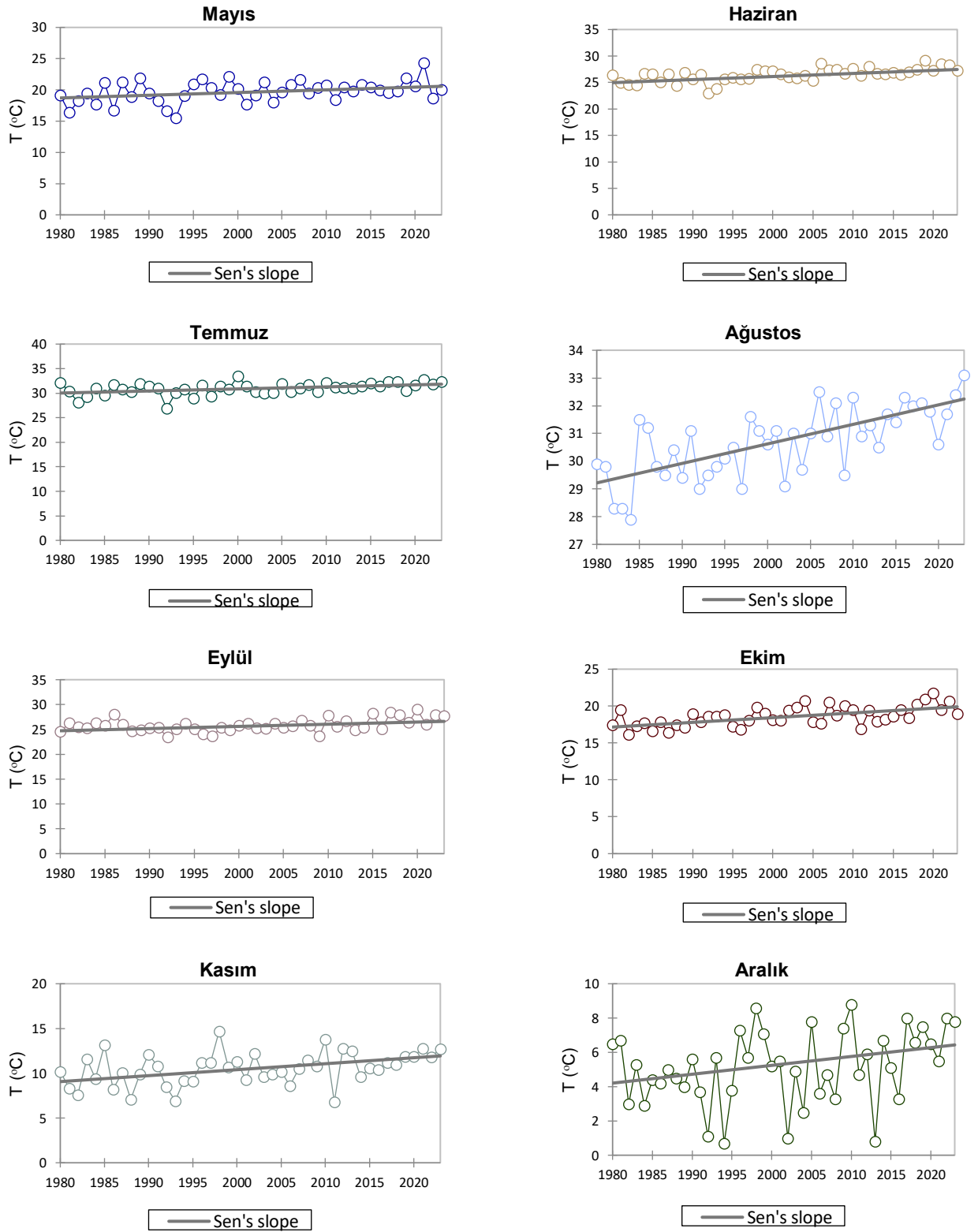


Şekil 6. Yağışın aylık ve mevsimsel Sen Eğimi Değişimi (Devamı)



Şekil 7. Aylık ve Mevsimsel Ortalama Sıcaklık Değişimi

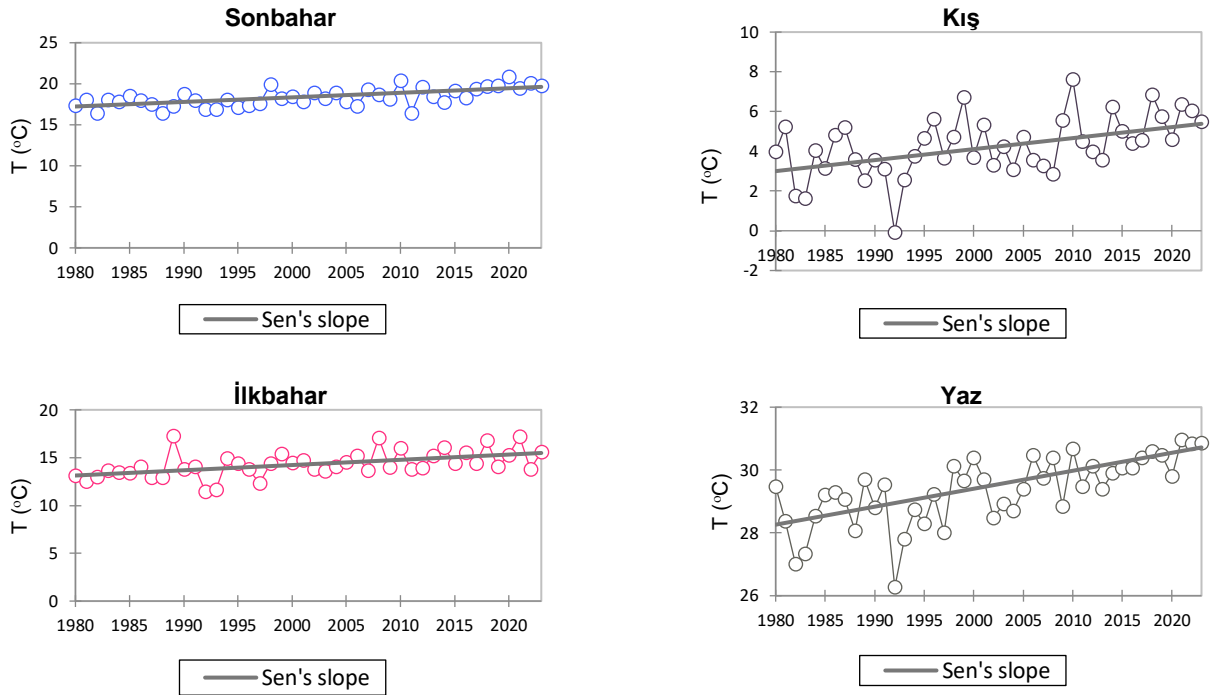
## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi



Şekil 7. Aylık ve Mevsimsel Ortalama Sıcaklık Değişimi (Devamı)



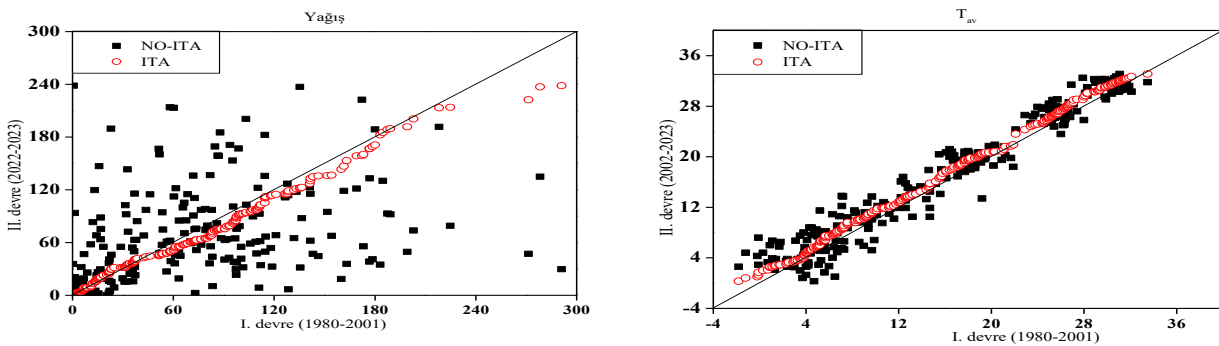
## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi



Şekil 7. Aylık ve Mevsimsel Ortalama Sıcaklık Değişimi (Devamı)

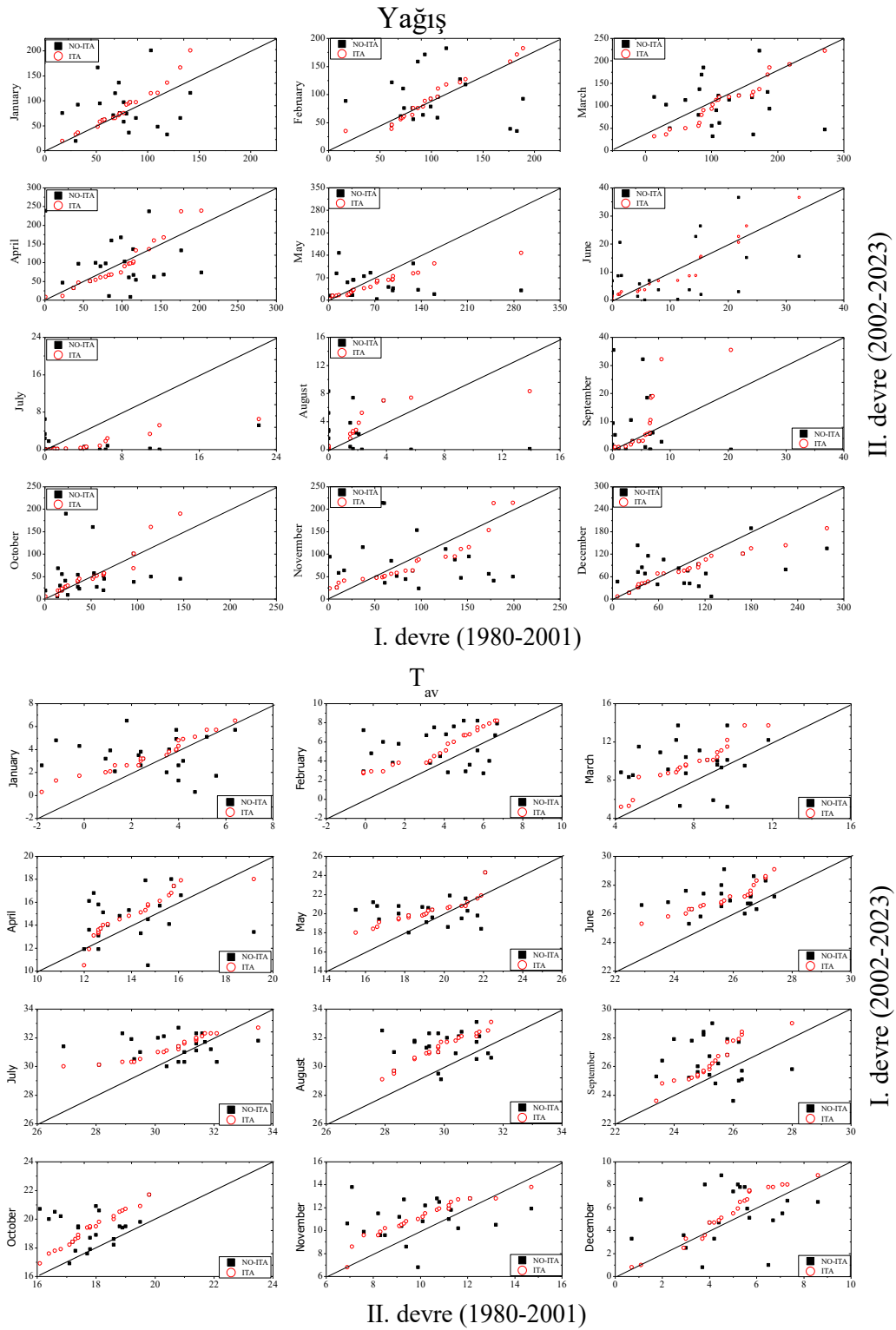
## İnovatif trend analizi

İnovatif trend Analizi (ITA) sonuçları. Siirt bölgesindeki yağış ve sıcaklık değişimlerini iki farklı dönem incelenmiştir: 1980-2001 ve 2002-2023. Analiz, bu iki zaman dilimi arasındaki yağış ve sıcaklığın değişimini göstermek amacıyla yapılmıştır (Şekil 8). Yağış verilerinde, özellikle ilkbahar ve kış aylarında 2002-2023 döneminde, 1980-2001 dönemine kıyasla belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi yağış değişkenindeki bu artışı net bir şekilde ortaya koymakta, özellikle kış ve ilkbahar mevsimlerinde yağış miktarlarının önemli ölçüde yükseldiğini belirtmektedir. Bu durum, iklim değişikliğine bağlı olarak yağış rejiminde değişikliğin olduğunu göstermektedir. Sıcaklık verileri için yapılan ITA analizi ise, her iki dönem arasında yaz aylarında sıcaklık değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Yaz aylarında, özellikle Temmuz ve ağustos aylarında, ikinci dönemde sıcaklıkların birinci döneme göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, bölgedeki sıcaklığın belirgin artış trendinde olduğunu ve iklim değişikliğinin potansiyel etkilerini göstermektedir.

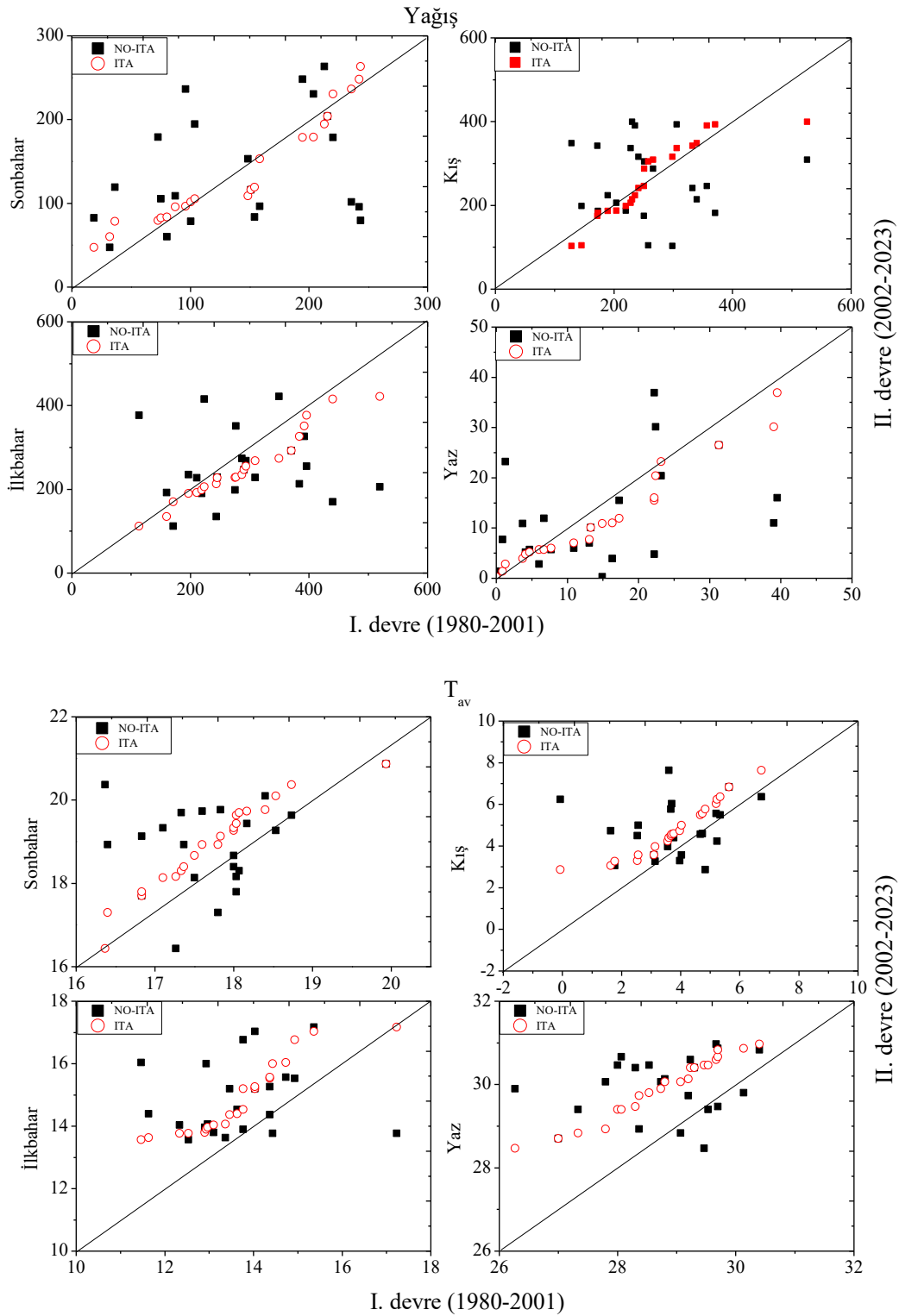


Şekil 8. Yağış ve Sıcaklığın ITA Sonuçları

## Siirt İlinin Yağış ve Sıcaklık Değişkenlerinin Trend Analizi



Şekil 8. Yağış ve Sıcaklığın ITA Sonuçları

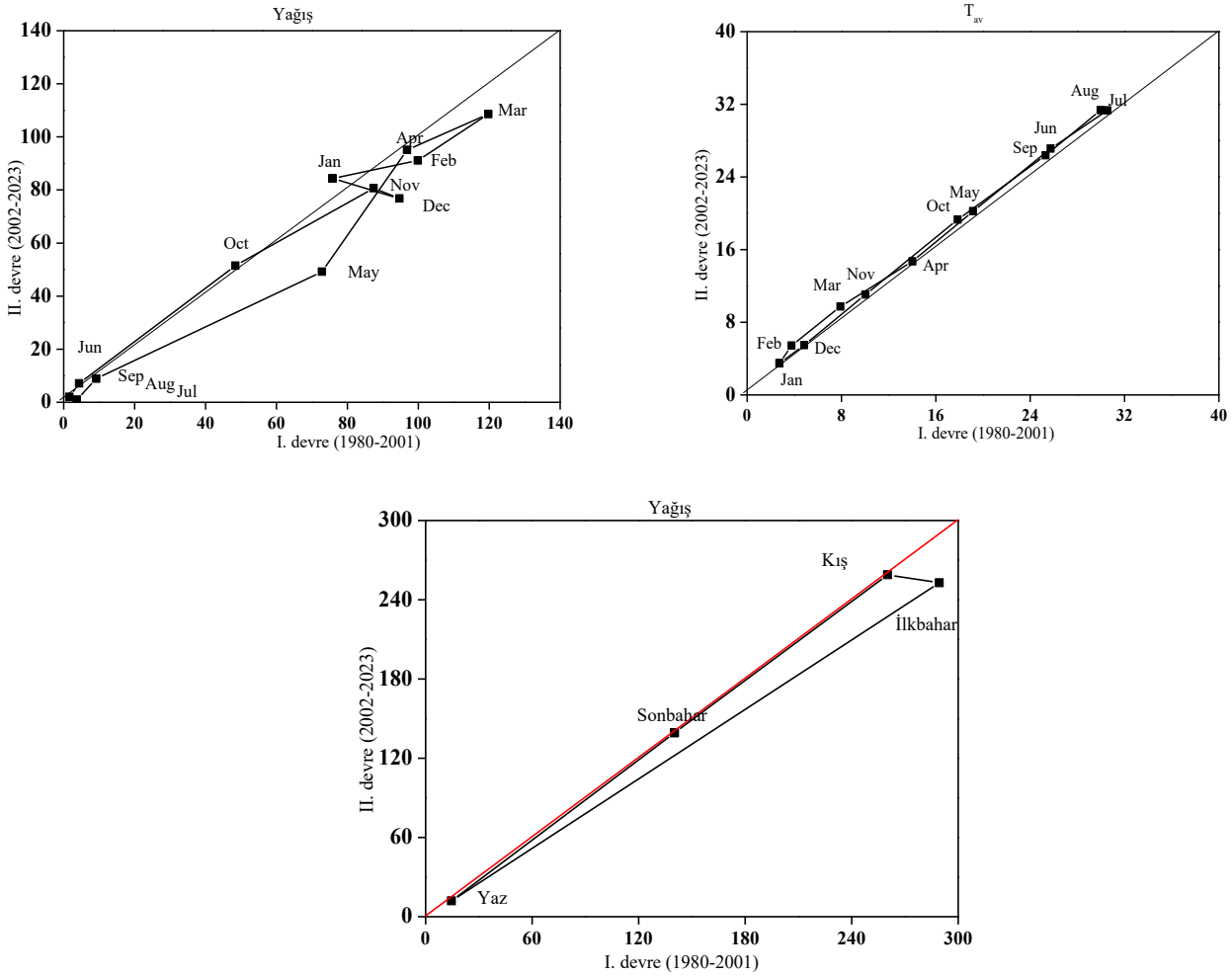


Şekil 8. Yağış ve Sıcaklığın ITA Sonuçları (Devamı)

### İnovatif poligon trend analizi

İnovatif Poligon Trend Analizi (IPTA) sonuçları Şekil 9’da verilmiştir. Şekil 9’da görüldüğü gibi. Siirt bölgesindeki aylık ve mevsimsel yağış ile sıcaklık değişkenlerinin 1980-2001 ve 2002-2023 yılları arasındaki değişimlerini olduğunu göstermektedir. İki zaman dilimi arasındaki farklılıklar. IPTA yöntemi kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar grafiklerle görselleştirilmiştir. Yağış verileri, her iki dönem için aylık ve mevsimsel olarak incelenmiş, özellikle ilkbahar ve kış mevsimlerinde 2002-2023

döneminde 1980-2001 dönemine göre artış olduğu belirlenmiştir. Bu bölgede yağış rejimlerinin zaman içinde değiştiğini ve daha şiddetli yağışların meydana geldiğini göstermektedir. Bu değişimlere göre, yağışların aniden oluşu ve olma sıklığında artış iklim değişikliğinin olası etkileri ortaya koymaktadır. Sıcaklık verileri için yapılan IPTA analizleri, özellikle yaz aylarında sıcaklıkların iki dönem arasında artışın gösterdiğini ortaya koymuştur. Yaz aylarında, özellikle Temmuz ve ağustos aylarında, ikinci dönemde sıcaklıkların birinci döneme kıyasla yükseldiği görülmüştür. Bu durum, bölgedeki sıcaklık artış trendlerinin belirginleştiğini ve küresel ısınmanın etkilerinin bölgeyi de etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 9. Yağış ve sıcaklık değişkenlerinin IPTA sonuçları

## TARTIŞMA

Hadi ve Tombul (2018) yaptıkları çalışmada Türkiye'deki yağış ve sıcaklığın trendini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, grid analizi ile yıllık yağışın Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz bölgelerinde azaldığını, Marmara ve Karadeniz bölgelerinde arttığını, diğer bölgelerde ise belirli bir trendin olmadığını göstermiştir. Mevsimsel yağışlar, yıllık yağışlarda da bu tür eğilimler gösteren aynı bölgelerde artan ve azalan eğilimlere sahiptir. Yıllık sıcaklık tüm bölgelerde önemli bir artış eğilimine sahip olduğunu ve mevsimsel sıcaklık tüm bölgelerde artış eğilimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık için en yüksek artış eğilimi yaz aylarında bulunmuştur.

Gumus et al. (2021) GAP bölgesi için yaptıkları çalışmada Mann-Kendall testi ile yapılan trend analizi sonucunda Ergani, Akçakale, Çermik, Ergani, Kilis, Mardin, Nusaybin ve Şanlıurfa istasyonlarında farklı zaman ölçekleri için anlamlı azalma eğilimleri tespit edilmiştir. Ayrıca, önemli

azalma eğilimleri çoğunlukla tarımsal faaliyetlerin yüksek olduğu Suriye sınırına yakın bölgelerde yoğun olduğu belirtilmiştir.

Keskiner & Çetin (2023) yaptıkları çalışmada GAP bölgesinde yer alan Şanlıurfa'da kuraklık şiddetinin artmakta olduğunu ve kuraklığın baskın olmaya başladığını ifade etmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılar söz konusu çalışmalarında, Mann-Kendall ve Sen eğiminin su afet yönetiminde etkili bir araç olduğunu beyan etmişlerdir.

Benzer şekilde, Özfıdaner & Topaloğ (2020) Güneydoğu Anadolu Bölgesi için yaptıkları çalışmada Siirt ili için 1968-2007 yılları arasında 1 aylık kaydırma dönemine ait Standard Yağış indeksi sonuçlarına göre yağışlı dönemler oldukça fazla olup ayrıca çok şiddetli kuraklık belirlenmemiştir. Siirt ili için 2002-2007 yılları arasında yağışlı ve kurak dönemlerin birbirini takip ettiği belirtilmiştir.

Bu çalışmada Türkiye'nin Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan Siirt ilindeki iklim değişikliğine bağlı olarak sıcaklık ve yağış değişkenlerinin farklı trend analiz yöntemleri kullanılarak eğilimleri analiz edilmiştir. İklim değişikliğinin bu bölgedeki etkilerini daha iyi anlamak ve gelecekteki olası iklim senaryolarına göre iklim yönelimlerini belirlemek için Mann-Kendall, Sen eğimi, İnovatif Trend Analysis (ITA), ve İnovatif Poligon Trend Analysis (IPTA) gibi yöntemler kullanılmıştır. İklim değişikliğinin küresel ve bölgesel ölçekte gözlemlenen etkileri, özellikle sıcaklık ve yağış değişkenlerinde belirgin değişimler olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, Siirt bölgesinde sıcaklık değerlerinin zaman içinde artış gösterdiğini ve bu artışın özellikle yaz aylarında daha belirgin olduğunu ortaya koymaktadır. Yağış verileri üzerinde yapılan analizler ise, özellikle kış ve ilkbahar mevsimlerinde yağış miktarlarında belirgin bir artış olduğunu göstermektedir. Bu değişiklikler, sürdürülebilir su kaynakları yönetimi, tarımsal planlama ve afet risk yönetimi gibi alanlarda politika ve strateji geliştirilmesi için önemli veriler sunmaktadır. Ayrıca, yağış davranışlarındaki bu değişikliklerin ekosistemler üzerindeki olası etkileri de dikkate alınmalıdır.

## SONUÇ

Siirt ili için sıcak ve yağış trendini tespit etmek için Mann-Kendall, Sen eğimi, ITA ve IPTA trend analiz yöntemleri kullanılarak bölgedeki iklim göstergeleri belirlenmede çalışılmıştır. Sıcaklık ve yağış trendleri aylık, mevsimsel ve yıllık olarak ayrı ayrı değerlendirilerek zamansal değerlendirilmesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara tüm trend analiz sonuçlarına göre yağış değerlerinde azalan bir trend tespit edilirken, sıcaklık değerlerinde artan bir trend tespit edilmiştir. Aylık ve mevsimlik ölçeklerde hem yağış hem de sıcaklık için trend değerleri daha büyük olmuştur. Aylık ve mevsimsel olarak ITA sonuçları Mann-Kendall ve Sen eğimi değerlerine benzer değerler elde edilmiştir. Sonuç olarak Siirt ilinde meydana gelen azalan yağış ve artan sıcaklık trendlerinin meteorolojik kuraklığın yaşandığı ve bu kuraklığın su kaynaklarının ve tarımsal faaliyetlerin sürdürülebilmesi için önemle dikkate alınması gerekliliğini ve iklim değişikliğine uyum stratejilerinin hazırlanmasında bu sonuçların kullanılabilceğini ortaya koymuştur. Öte yandan, bölgede kuraklık riskine karşı iklim direncinin artırılması ve adaptasyon çalışmalarının yürütülebilmesi için meteorolojik kuraklığın hidrolojik, tarımsal ve sosyo-ekonomik kuraklık ile değerlendirilmesi çalışmaları yürütülebilir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Finansman

Bu çalışma TÜBİTAK Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (BİDEB) tarafından yürütülen 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında desteklenmektedir. Proje numarası 1919B012320270'tir.

## Yazar Katkısı

KK ve VK çalışmanın yöntemini belirlemişlerdir. Mantıksal akışını düzenlemişlerdir. Veri toplama; SK ve VSY tarafından yapılmıştır. Analiz çalışması VK tarafından gerçekleştirilmiştir. Makalenin ilk taslağı SA ve VK tarafından yazılmış ve SA ve VSY makalenin önceki versiyonları hakkında yorum yapmıştır. Tüm yazarlar makalenin son halini okumuş ve onaylamıştır.

## KAYNAKLAR

- Acar. R. (2024a). A comparison of the performance of different innovative trend assessment approaches for air temperature and precipitation data: an application to Elazığ Province (Turkey). *Journal of Water and Climate Change*. 15(3). <https://doi.org/10.2166/wcc.2024.685>
- Acar. R. (2024b). Evaluation of Susurluk Basin Flows Using Trend Analysis Methods. *Firat University Journal of Experimental and Computational Engineering*. 3(1). 65–74. <https://doi.org/10.62520/fujece.1421090>
- Achite. M., Ceribasi. G., Ceyhunlu. A. I., Wałęga. A., & Caloiero. T. (2021a). The innovative polygon trend analysis (IPTA) as a simple qualitative method to detect changes in environment—example detecting trends of the total monthly precipitation in semiarid area. *Sustainability (Switzerland)*. 13(22). <https://doi.org/10.3390/su132212674>
- Achite. M., Ceribasi. G., Ceyhunlu. A. I., Wałęga. A., & Caloiero. T. (2021b). The innovative polygon trend analysis (IPTA) as a simple qualitative method to detect changes in environment—example detecting trends of the total monthly precipitation in semiarid area. *Sustainability*. 13(22). 12674.
- Aditya. F., Gusmayanti. E., & Sudrajat. J. (2021). Rainfall trend analysis using Mann-Kendall and Sen's slope estimator test in West Kalimantan. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 893(1). 12006.
- Avsaroglu. Y., & Gumus. V. (2022). Assessment of hydrological drought return periods with bivariate copulas in the Tigris river basin. Turkey. *Meteorology and Atmospheric Physics*. 134(6). 1–15. <https://doi.org/10.1007/s00703-022-00933-2>
- Caloiero. T., Coscarelli. R., & Ferrari. E. (2018). Application of the innovative trend analysis method for the trend analysis of rainfall anomalies in southern Italy. *Water Resources Management*. 32. 4971–4983.
- Ceribasi. G., Ceyhunlu. A. I., & Ahmed. N. (2021). Analysis of temperature data by using innovative polygon trend analysis and trend polygon star concept methods: a case study for Susurluk Basin, Turkey. *Acta Geophysica*. 69. 1949–1961.
- Ceyhunlu. A. I., & Aydın. F. (2020). YENİLİKÇİ ŞEN TREND YÖNTEMİ İLE SAKARYA'NIN METEOROLOJİK VERİLERİNİN EĞİLİM ANALİZİ. *Su Vakfı İklim Değişikliği ve Çevre*. 1–7.
- Danandeh Mehr. A., & Vaheddoost. B. (2020). Identification of the trends associated with the SPI and SPEI indices across Ankara, Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*. 139(3–4). 1531–1542. <https://doi.org/10.1007/s00704-019-03071-9>
- Demir. V. (2022). Trend analysis of lakes and sinkholes in the Konya Closed Basin, in Turkey. In *Natural Hazards* (Vol. 112, Issue 3). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11069-022-05327-6>
- EROĞLU. İ. (2021). Meriç Nehri Havzası'nda Sıcaklık ve Yağış Değerlerinin Dönemsel Trend Analizi. *European Journal of Science and Technology*. 23. 750–760. <https://doi.org/10.31590/ejosat.882937>
- Gardner. R. H., Hargrove. W. W., Turner. M. G., & Romme. W. H. (1996). *Climate change, disturbances and landscape dynamics* (Vol. 2). Cambridge University Press Cambridge.

- Gedefaw. M., Yan. D., Wang. H., Qin. T., Girma. A., Abiyu. A., & Batsuren. D. (2018). Innovative trend analysis of annual and seasonal rainfall variability in Amhara Regional State, Ethiopia. *Atmosphere*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/atmos9090326>
- Gocic. M., & Trajkovic. S. (2013). Analysis of changes in meteorological variables using Mann-Kendall and Sen's slope estimator statistical tests in Serbia. *Global and Planetary Change*, 100, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.10.014>
- Gumus. V. (2019). Spatio-temporal precipitation and temperature trend analysis of the Seyhan–Ceyhan River Basins, Turkey. *Meteorological Applications*, 26(3), 369–384. <https://doi.org/10.1002/met.1768>
- Gumus. V., Simsek. O., & Avsaroglu. Y. (2022). Evaluation of long-term monthly mean streamflow trend in the Mediterranean basins using different methods. *Theoretical and Applied Climatology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00704-022-04293-0>
- Gumus. V., Simsek. O., Avsaroglu. Y., & Agun. B. (2021). Spatio-temporal trend analysis of drought in the GAP Region, Turkey. *Natural Hazards*, 109(2), 1759–1776. <https://doi.org/10.1007/s11069-021-04897-1>
- Hadi. S. J., & Tombul. M. (2018). Long-term spatiotemporal trend analysis of precipitation and temperature over Turkey. *Meteorological Applications*, 25(3), 445–455. <https://doi.org/10.1002/met.1712>
- Haktanir. T., & Citakoglu. H. (2014). Trend, independence, stationarity, and homogeneity tests on maximum rainfall series of standard durations recorded in Turkey. *Journal of Hydrologic Engineering*, 19(9), 5014009.
- Hırca. T., Eryılmaz Türkkân. G., & Niazkar. M. (2022). Applications of innovative polygonal trend analyses to precipitation series of Eastern Black Sea Basin, Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*, 147(1–2), 651–667. <https://doi.org/10.1007/s00704-021-03837-0>
- Kahya. E., & Kalayci. S. (2004). Trend analysis of streamflow in Turkey. *Journal of Hydrology*, 289(1–4), 128–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2003.11.006>
- Karabulut. M., & Cosun. F. (2019). Kahramanmaraş İlinde Yağışların Trend Analizi (Precipitation Trend Analyses in Kahramanmaraş). *SSRN Electronic Journal*, 7(1), 65–83. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3417845>
- Katipoğlu. O. M., Acar. R., Şenocak. S., & Şengül. S. (2022). Assessment of meteorological drought trends in the Euphrates Basin, Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 15(6). <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08482-5>
- Katipoğlu. O. M., Yeşilyurt. S. N., & Dalkılıç. H. Y. (2022). Trend analysis of hydrological droughts in Yeşilirmak basin by Mann Kendall and Sen Innovative Trend Analysis. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 422–442. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1026893>
- Kendall. M. G. (1975). Rank correlation methods. Griffin, London. *Kendall MG*.
- Keskiner. A. D., & Çetin. M. (2023). Kuraklık Gidiş ve Büyüklüğünün Zaman ve Mekan Boyutunda Belirlenmesi: Güneydoğu Anadolu Projesi (GAP) Alanında Bir Uygulama. *Politeknik Dergisi*, 26(3), 1079–1089. <https://doi.org/10.2339/politeknik.1000596>
- Kılıçer. Ü. (2000). Meteorolojik kaynaklı doğal afetler. *Alt Komisyon Raporu*. Ankara. Türkiye.
- Kızılelma. Y., Çelik. M. A., & Karabulut. M. (2010). İç Anadolu Bölgesinde sıcaklık ve yağışların trend analizi. *Türk Coğrafya Dergisi*, 64, 1–10.
- KOCAOĞLU. E., & ÇAĞLIYAN. A. (2022). Çanakkale Yağış Gözlem İstasyonlarının Homojenlik Durumu Ve Yıllık Yağışların Trend Analizi. *Fırat Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 32(2), 391–408. <https://doi.org/10.18069/firatsbed.1050556>
- Mann. H. B. (1945). Nonparametric Tests Against Trend Author ( s ): Henry B . Mann Published by : The Econometric Society Stable URL : <https://www.jstor.org/stable/1907187> REFERENCES Linked references are available on JSTOR for this article : You may need to log in to JSTOR. *Econometrica*, 13(3), 245–259.
- Mersin. D., Gulmez. A., Safari. M. J. S., Vaheddoost. B., & Tayfur. G. (2022). Drought Assessment in the Aegean Region of Turkey. *Pure and Applied Geophysics*, 179(8), 3035–3053. <https://doi.org/10.1007/s00024-022-03089-7>

- Mersin, D., Tayfur, G., Vaheddoost, B., & Safari, M. J. S. (2022). Historical Trends Associated with Annual Temperature and Precipitation in Aegean Turkey. Where Are We Heading? *Sustainability (Switzerland)*, 14(20). <https://doi.org/10.3390/su142013380>
- Myronidis, D., Ioannou, K., Fotakis, D., & Dörflinger, G. (2018). Streamflow and hydrological drought trend analysis and forecasting in Cyprus. *Water Resources Management*, 32, 1759–1776.
- Özfidaner, M., & Topaloğ, F. (2020). Standart Yağış İndeksi Yöntemi ile Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Kuraklık Analizi. *Toprak Su Dergisi*, 9(2), 130–136. <https://doi.org/10.21657/topraksu.767002>
- Partal, T., & Yavuz, E. (2020). Application of Trend Analysis on Drought Indices in the West Black Sea Region. *Artvin Çoruh University Journal of Natural Hazards and Environment*, 6(2), 345–353. <https://doi.org/10.21324/dacd.643161>
- Pour, S. H., Wahab, A. K. A., & Shahid, S. (2020). Spatiotemporal changes in aridity and the shift of drylands in Iran. *Atmospheric Research*, 233(July 2019), 104704. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104704>
- Sa'adi, Z., Shahid, S., Ismail, T., Chung, E.-S., & Wang, X.-J. (2019). Trends analysis of rainfall and rainfall extremes in Sarawak, Malaysia using modified Mann–Kendall test. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 131, 263–277.
- Şan, M., Akçay, F., Linh, N. T. T., Kankal, M., & Pham, Q. B. (2021). Innovative and polygonal trend analyses applications for rainfall data in Vietnam. *Theoretical and Applied Climatology*, 144(3–4), 809–822. <https://doi.org/10.1007/s00704-021-03574-4>
- Sen, Z., Sisman, E., Dabanli, I. (2019). Innovative Polygon Trend Analysis (IPTA) and applications. *Journal of Hydrology*, 575, 202–210.
- Şen, Zekai. (2017). Innovative trend significance test and applications. *Theoretical and Applied Climatology*, 127(3–4), 939–947. <https://doi.org/10.1007/s00704-015-1681-x>
- Şen, Zekâi. (2012). Innovative Trend Analysis Methodology. *Journal of Hydrologic Engineering*, 17(9), 1042–1046. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0000556](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0000556)
- Şen, Zekâi, Şişman, E., & Dabanli, I. (2019). Innovative Polygon Trend Analysis (IPTA) and applications. *Journal of Hydrology*, 575(April), 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.05.028>
- Simsek, O., Yildiz-Bozkurt, S., & Gumus, V. (2023). Analysis of meteorological drought with different methods in the Black Sea region, Turkey. *Acta Geophysica*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s11600-023-01099-0>
- Tayfur, G. (2021). Discrepancy precipitation index for monitoring meteorological drought. *Journal of Hydrology*, 597(March), 126174. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126174>
- WMO. (2023). Guidelines on the Definition and Characterization of Extreme Weather and Climate Events. In *Wmo* (Issue 1310).
- Wu, H., & Qian, H. (2017). Innovative trend analysis of annual and seasonal rainfall and extreme values in Shaanxi, China, since the 1950s. *International Journal of Climatology*, 37(5), 2582–2592. <https://doi.org/10.1002/joc.4866>
- Yue, S., Pilon, P., & Phinney, B. (2003). Canadian streamflow trend detection: Impacts of serial and cross-correlation. *Hydrological Sciences Journal*, 48(1), 51–63. <https://doi.org/10.1623/hysj.48.1.51.43478>



**Atf İçin:** Demirel, İ. H. ve Tiğrek, Ş. (2024). Elektrik Piyasasında Kurumsal Yapı, Reformlar ve Yenilenebilir Enerji: Analiz ve Gelecek Perspektifleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1512-1528.

**To Cite:** Demirel, İ. H. & Tigrek, Ş. (2024). Institutional Structure, Reforms, and Renewable Energy in the Electricity Market: Analysis and Future Perspectives. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1512-1528.

## **Elektrik Piyasasında Kurumsal Yapı, Reformlar ve Yenilenebilir Enerji: Analiz ve Gelecek Perspektifleri**

İbrahim Halil DEMİREL<sup>1\*</sup>, Şahnaz TİĞREK<sup>2</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Türkiye elektrik piyasasının gelişimi
- Fiyatlandırma mekanizmaları
- Elektrik piyasa analizi

### **Anahtar Kelimeler:**

- Elektrik
- Enerji piyasası
- Yenilenebilir enerji
- Kurumsal yapı
- Elektrik fiyatlandırma

### **ÖZET:**

Bu çalışmada, 2001 yılından itibaren Türkiye'nin elektrik piyasasının kurumsal yapısı ve bu yapıdaki reformlar detaylı bir şekilde ele alınmaktadır. Çalışmanın hedefi, liberalleşen piyasa yapısının yenilenebilir enerjiye olan etkilerini ve bu alandaki düzenlemeleri analiz ederek enerji üretimi ve tüketiminin piyasa fiyatlarına nasıl yansıtıldığını ortaya koymaktır. Literatüre katkı sağlamak amacıyla, elektrik piyasasındaki fiyatlandırma mekanizmaları, piyasa dinamikleri ve yenilenebilir enerjiye yönelik desteklerin etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Analizler sonucunda, piyasa fiyatlarının istihdam oluşturma, dışa bağımlılığın azaltılması, teknoloji ve ürün ihracatı perspektifleri doğrultusunda belirlenmesi gerektiği vurgulanmaktadır. Ayrıca, uzun vadeli enerji politikası hedefleri, talep beklentileri ve sistem maliyet gelişimi bağlamında farklı teknolojiler ve ağlar için üretim kapasitesinin entegre senaryo planlamasının önemi üzerinde durulmaktadır.

## **Institutional Structure, Reforms, and Renewable Energy in the Electricity Market: Analysis and Future Perspectives**

### **Highlights:**

- Development of the Turkish electricity market
- Energy pricing mechanisms
- Electricity market analysis

### **Keywords:**

- Electricity
- Energy market
- Renewable energy
- Institutional structure
- Electricity pricing

### **ABSTRACT:**

This study thoroughly examines the institutional structure of Turkey's electricity market and the reforms within this structure since 2001. The aim of the study is to analyze the effects of the liberalizing market structure on renewable energy, the regulations in this field, and how energy production and consumption are reflected in market prices. To contribute to the literature, the study comprehensively investigates the pricing mechanisms in the electricity market, market dynamics, and the impacts of supports for renewable energy. The analyses emphasize the necessity of setting market prices in line with perspectives on job creation, reduction of external dependence, and technology and product exportation. Additionally, the importance of integrated scenario planning for production capacity across different technologies and networks is highlighted in the context of long-term energy policy objectives, demand expectations, and system cost developments.

<sup>1</sup> İbrahim Halil DEMİREL ([Orcid ID: 0000-0002-4932-9443](https://orcid.org/0000-0002-4932-9443)), Batman Üniversitesi, Kozluk Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Kozluk, Batman, Türkiye

<sup>2</sup> Şahnaz TİĞREK ([Orcid ID: 0000-0002-1510-8618](https://orcid.org/0000-0002-1510-8618)), İskenderun Teknik Üniversitesi, Barbaros Hayrettin Gemi İnşaatı ve Denizcilik Fakültesi, Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği, İskenderun, Hatay, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim Halil DEMİREL, e-mail: ihalil.demirel@batman.edu.tr

## GİRİŞ

İklim değişikliğinin meydana getirdiği zorluklar arttıkça, küresel ölçekte, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak amacıyla giderek daha fazla yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme eğilimi gözlenmektedir (IEA, 2022a, IEA, 2023a). Bununla birlikte, COVID-19 salgını ve Ukrayna krizi gibi son olaylar, enerji sektöründe önemli belirsizliklere neden olmuş ve artan talebin etkisiyle enerji krizini daha da derinleştirmiştir (IEA, 2022a; Zahang ve ark., 2024; IEA, 2023b). Bu etkilerin sonucunda, ekonomik teşviklerde alternatif ve daha verimli enerji çözümlerini keşfetmeyi hedefleyen fiyat artışları yaşanmıştır. Fiyat artışları, enerji piyasasında arz ve talep dengesini etkileyerek piyasayı yeniden şekillendirme potansiyeline sahiptir. Karar vericiler, enerji güvenliğini artırmak için baskı altındadır, ancak bu çaba özellikle gelişmekte olan ülkeler açısından bazı riskler taşımaktadır. Bu riskler, mevcut karmaşık enerji sorunlarının finansal zorluklarıyla yakından ilişkilidir (IEA, 2022a; Attanayake ve ark., 2024).

Pandemi sonrasında, küresel çapta elektrik piyasalarında olağanüstü talep artışları yaşanmıştır. Güçlü ekonomik büyüme, ortalamadan daha soğuk bir kış da dahil olmak üzere 2020'ye göre daha zorlu hava koşullarıyla birleştiğinde, küresel elektrik talebini %6'dan fazla artırdı; bu, 2010'daki mali krizden sonra toparlanmadan bu yana en büyük artıştır. Ancak, enerji sektöründeki bu hızlı artış, kömür ve doğal gaz gibi kaynaklara olan talebi artırmış ve bu da tedarik zincirlerini zorlamıştır, nihayetinde elektrik fiyatları yükselmiştir. Yenilenebilir enerjinin etkileyici büyümesine rağmen, kömür ve doğal gaz kaynaklı elektrik üretimi rekor seviyelere ulaşmıştır (IEA, 2022a).

2022'nin ilk yarısında, özellikle Avrupa'da, birçok elektrik piyasasında, hem fosil yakıt kaynakları hem de ekonomik görünüm üzerindeki derin belirsizlikler nedeniyle fiyatlar hızla yükselmeye devam etmiştir. Bununla birlikte, Rusya'nın Ukrayna'yı işgali sonrası; 2021'in ikinci yarısında görülen güçlü artışların ardından, enerji fiyatlarının yakın vadede düşme olasılığı büyük ölçüde azalmıştır (IEA, 2022a).

Başlangıçta, dünya genelinde elektrik sektörü, fiyatların düzenleyiciler tarafından belirlendiği ve üretim, iletim ve dağıtım maliyetlerini yansıttığı dikey olarak entegre bir endüstriydi. Bu bağlamda, elektrik fiyatları genellikle nadir ve esasen deterministik bir şekilde değişiyordu. Ancak son yıllarda, büyük ülkeler üretim ve tedarik faaliyetlerinde deregülasyon sürecine girmiş ve birçok ülke yeniden yapılandırma sürecine girmiştir. Bu yeniden yapılanmanın önemli sonuçlarından biri, fiyatların artık temel ekonomik arz ve talep kuralına göre belirleniyor olmasıdır. Üreticilerin ertesi gün elektrik satmak için verdikleri tekliflerin satın alma emirleriyle karşılaştırıldığı bir "piyasa havuzu" oluşturulmuştur. Bu süreçle paralel olarak, enerji endüstrisinin serbestleştirilmesi, hem spot hem de türev piyasalarda önemli miktarda ticaret faaliyetinin önünü açmıştır. Özellikle fiyat riski, sektörü on yıllardır yazılan enerji sözleşmelerinde belirtilen seçenekleri belirlemeye, fiyatlandırmaya ve riskten korunmaya zorlamıştır. Elektriğin fiyat riski halen çok düşük oranda ve sınırlı zaman için depolanabilir olması, elektrik fiyatlarının spot talep ve arz değerlendirmeleri tarafından yönlendirilme olasılığı, kısa vadeli piyasadaki talebin yeteri kadar esnek olmamasıyla birlikte, diğer herhangi bir ürününden (meta) çok daha fazladır (Geman ve Roncoroni, 2006).

Türkiye, fosil yakıt kaynakları açısından sınırlı bir zenginliğe sahip bir ülke olarak değerlendirilebilir; bu da, gerek ekonomik kalkınma gerekse siyasi açıdan arzu edilen gelişmeleri geciktirici bir faktör olmaktadır. Öte yandan, Türkiye büyük bir yenilenebilir enerji potansiyeline sahiptir. Ancak, 2000'li yıllara kadar öncelik yerel kaynak olan hidroelektrik santrallerine verilmiş ve yatırımlar daha çok devlet kurumları tarafından yapılmıştır. Türkiye'nin hidroelektrik enerji potansiyeli 216 milyar KWh, jeotermal enerji potansiyeli 31.500 MWt, güneş enerjisi potansiyeli 500

Mtep/yıl ve rüzgar enerjisi potansiyeli 400 milyar KWh olarak belirlenmiştir (Özkaya, 2024). 2000’li yıllardan itibaren elektrik piyasasındaki yasal reformlar ve Avrupa ülkelerini örnek alan liberalleşme çabaları, durumu değiştirmiştir. Bununla birlikte, Türkiye, hidroelektrik enerji üretiminde coğrafi avantajlarından dolayı dünya standartlarının çok üzerinde bir potansiyele sahiptir. Ancak, mevcut tekno-ekonomik kapasite belirli bir seviyenin üstünde olmasına rağmen, bu potansiyelin tamamı henüz değerlendirilememiştir (Yüksel ve Demirel, 2018; Yüksel ve ark., 2020; Yüksel ve Demirel, 2021). Özel sektörün enerji alanına katılımı, 2001 yılında çıkarılan Elektrik Piyasası Kanunu ve 2005 yılında yürürlüğe giren Yenilenebilir Enerji Kanunu ile hızlanmış ve Türkiye’de yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi konusunda yeni bir dönemi başlatmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kapasite kullanımını her geçen gün artmaktadır. Bu yeni dönemin başlangıcından itibaren, uygulama politikalarının hedeflerine ulaşma çabası devam etmektedir. Ancak yenilenebilir alandaki süreç hala erken bir aşamadır ve tüm yenilenebilir kaynakların kullanımının çok ötesindedir. Bu yeni çağın başlangıcından sonra geçen zaman dikkate alındığında, geçmiş çabaların ve deneyimlerin dikkatle analiz edilmesi gerekmektedir (Demirdizen, 2013).

Bu çalışmada Türkiye elektrik piyasasının 2001 yılı sonrasındaki gelişimi ve analizine ilişkin genel bir bakış yer almaktadır. Çalışmanın önemi, Türkiye’nin elektrik piyasasında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmaya yönelik politikaların ve stratejilerin etkilerini analiz etmesinde yatmaktadır. Literatürde, Türkiye’nin enerji politikalarının yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde ele alan çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışma, mevcut literatürdeki bu boşluğu doldurarak, Türkiye’nin enerji politikasındaki değişimlerin ve özel sektörün katılımının yenilenebilir enerji üretimi üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde incelemektedir. Ayrıca, bu çalışma, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını artırmaya yönelik ekonomik teşviklerin ve düzenlemelerin etkinliğini değerlendirmektedir. Diğer çalışmalardan farkı ise, hem yerel hem de küresel ekonomik faktörlerin enerji piyasası üzerindeki etkilerini birlikte ele alması ve bu bağlamda yenilenebilir enerji politikalarının uzun vadeli sürdürülebilirlik üzerindeki rolünü vurgulamasıdır.

## **Türkiye Elektrik Piyasasının Genel Yapısı**

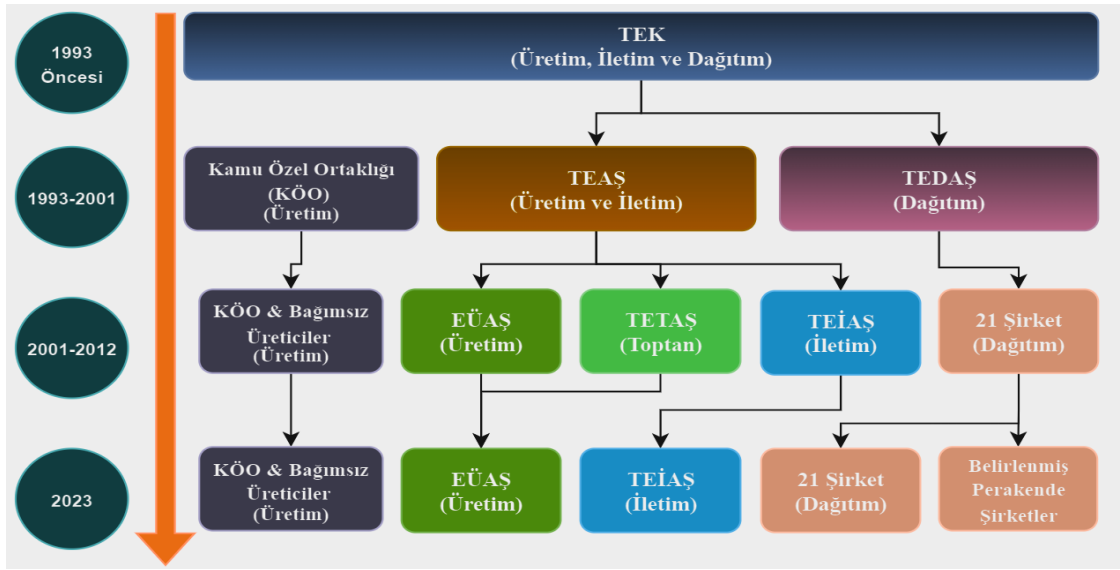
### **Kurumlar ve piyasa yapısı**

Elektrik üretimi ve dağıtımını, 1914 yılında Osmanlı padişahının özel izniyle kurulan şirketler tarafından ilk olarak İstanbul’da başlamıştır. Türkiye Cumhuriyeti’nin kuruluşundan sonra elektrik devlet kurumları tarafından üretilmiştir (Altınbilek ve ark., 1999, Tiğrek ve Kibaroglu, 2011). Ancak Türkiye’de tekelci piyasa yapısına 1970’li yıllardan sonra başlanmıştır. Türk elektrik sektörü 1970-1994 yılları arasında Türkiye Elektrik Kurumu (TEK) dönemi, 1994-2001 yılları arasında ayrıştırma dönemi ve 2001 sonrasında ise piyasa yapılanması dönemi olmak üzere üç farklı dönemde incelenebilir (Deloitte, 2010).

Türkiye elektrik piyasası reformu, piyasada rekabeti sağlamayı ve sürdürülebilir büyümeyi sürdürmeyi amaçlayan 4628 sayılı Elektrik Piyasası Kanununun (EPK) Mart 2001’de yürürlüğe girmesiyle başlamıştır. Türkiye elektrik piyasasının gelişimi Şekil 1’de özet olarak verilmiştir.

1993 yılında TEK, Türkiye Elektrik Üretim İletim A.Ş. (TEAŞ) ve Türkiye Elektrik Dağıtım A.Ş. (TEDAŞ) olmak üzere iki ayrı kamu iktisadi teşebbüsüne dönüştürülmüştü. Daha sonra, TEAŞ, 20 Şubat 2001 tarih ve 4628 sayılı kanun ile Türkiye Elektrik İletim A.Ş. (TEİAŞ), Elektrik Üretim A.Ş. (EÜAŞ) ve Türkiye Elektrik Taahhüt ve Ticaret A.Ş. (TETAŞ) adları altında anonim şirket statüsünde üç ayrı kamu iktisadi teşebbüsüne bölündü. Bu kuruluşlar sırasıyla iletim, üretim ve toptan satış işlerinden sorumlu hale geldiler. Elektrik dağıtımını ise TEDAŞ’ın sorumluluğunda kalmıştır (ETBK, 2024a).

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), ilgili diğer bakanlıklarla koordinasyon ve işbirliği içinde elektrik sektörüyle ilgili politikaların oluşturulması ve uygulanmasından sorumludur. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK), elektrik de dahil olmak üzere enerji sektörüne ilişkin merkezi düzenleyici kurumdur. Bağımsız bir düzenleyici olarak EPDK, lisansların verilmesinden ve yenilenmesinden, piyasa katılımcılarının faaliyetlerini denetlemek, piyasa performansını izleyerek performans standartlarının oluşturulması, ikincil mevzuatın hazırlanması, iyileştirilmesi ve yürütülmesi, lisansların denetlenmesi, düzenlenmiş tarifelerin hazırlanması, değiştirilmesi ve uygulanması, piyasa faaliyetlerinin EPDK'ya uygunluğunu sağlamaktır. Bu nedenle EPDK, üreticiler, iletim sistemi operatörleri, piyasa operatörleri ve dağıtım sistemi operatörleri gibi lisans sahiplerini yakından takip etmektedir (EPDK, 2024a).



Şekil 1. Türkiye Elektrik Piyasasının Tarihsel Gelişimi (PwC Türkiye, 2023)



Şekil 2. Türkiye'nin Enerji Akış Sisteminin Şematik Gösterimi (Barbaros ark., 2021)

Özel şirketler üretim kapasitesinin yaklaşık %79'una sahipken, kamuya ait üretim şirketi Elektrik Üretim A.Ş. (EÜAŞ), kalan payı doğrudan veya sözleşmeli olarak elinde tutmaktadır. Gelecekte EÜAŞ, yeni Akkuyu nükleer santrali ve yeni (yerli kaynaklı) kömür üretim kapasitesi için önceden belirlenmiş enerji satın alma anlaşmaları kapsamında üstlenici olarak görev yapacaktır.

Sorunsuz bir enerji piyasasının temeli, kesintisiz, düzenli ve kontrollü enerji akış sistemidir. Türkiye'nin enerji akışı, genellikle özel şirketler ve EÜAŞ tarafından üretilen enerjinin TEİAŞ tarafından dağıtım şirketlerine ve sonunda tüketicilere iletilmesi şeklinde gerçekleşir. Türkiye'nin enerji akış sistemi şematik olarak Şekil 2'de verilmiştir. Özel üreticiler ise dağıtım hatlarını kullanarak doğrudan müşterilere enerji sağlayabilmektedirler. İletim hatları TEİAŞ'a aittir ve dağıtım şirketleri, dağıtım hatlarını işletme yetkisine sahiptir. TEİAŞ, elektrik iletimiyle birlikte sistemi dengeleme ve

uzlaştırma sorumluluğunuda üstlenmiştir. Bu görevler, Milli Yük Tevzi Merkezi (MYTM) ve Piyasa Mali Uzlaştırma Merkezi (PMUM) adlı iki kuruluş tarafından yürütülür.

### **Dengeleme ve uzlaştırma**

2009 yılında kabul edilen Elektrik Enerjisi Piyasası ve Arz Güvenliği Strateji Belgesi, rekabetçi ve güvenli bir pazarın oluşturulmasını hedeflemiştir (DPT, 2024). Bu strateji belgesi, arz güvenliği, sürdürülebilir elektrik piyasası, kayıpların en aza indirilmesi ve verimliliğin artırılması, elektrik fiyatlarında düşüş, yerli yenilenebilir kaynakların maksimum düzeyde kullanılmasıyla kaynak çeşitliliğinin artırılması ve sektörde özel yatırım payının artırılması gibi amaçları içermektedir. Yeni tasarlanan pazar, alıcılar ve satıcılar arasında entegre edilen ikili sözleşmelere dayanmaktadır. Bu mekanizma, dengeleme ve uzlaşma süreçlerini içerir. Dengeleme, şebekedeki arz ve talep dengesinin korunmasını sağlamaktadır, uzlaşma ise piyasa katılımcıları arasındaki borç ve alacakların hesaplanmasını içermektedir. Bu mekanizmaları yönetmek amacıyla, MYTM dengeleme ve PMUM uzlaşma için kurulmuştur.

MYTM TEİAŞ'ın organizasyonel yapısı içinde yer alarak, elektrik şebekesinin gerçek zamanlı dengelenmesinden sorumlu olan bir sistem operatörüdür. Her piyasa katılımcısı, arz ve/veya talep miktarlarını ikili anlaşmalar veya gün öncesi planlama yoluyla raporlamak zorundadır. Bu nedenle, santrallerin arızalanması veya üretimin durması gibi çeşitli sebeplerden dolayı arz ve talep arasındaki dengesizlikleri denetleyecek bir dengeleme otoritesine ihtiyaç duyulmaktadır. İletim veya dağıtım hatlarında meydana gelen arızalar, yanlış tahminler veya aşırı yüklenme gibi nedenlerle frekansta salınımlar oluşabilir. MYTM, teknik altyapısını kullanarak şebekedeki her hareketi takip edebilir ve frekansı dengelemek için yukarı ve aşağı düzenleme talimatlarını uygular.

Türkiye Elektrik Piyasasındaki diğer bir sistem operatörü ise TEİAŞ'a bağlı olarak faaliyet gösteren PMUM'dur. PMUM, piyasanın finansal uzlaşması için kurulmuştur. Şu anda, Gün Öncesi Piyasası (GÖP) ve Dengeleme Güç Piyasası (DGP) olmak üzere iki aktif piyasa bulunmaktadır. GÖP, üretim ve tüketim tahminlerine dayanarak bir gün önce oluşturulan ve gerçek zamanlı olarak sistem dengesi ve fiyat uzlaşmasını sağlayan bir yapıdır. DGP ise, PMUM'un inişli çıkışlı düzenleme talimatlarından faydalanan gerçek zamanlı bir pazardır.

### **Gün öncesi piyasası (GÖP)**

Türkiye elektrik toptan satış piyasası, çoğunlukla spot piyasa ve dengeleme mekanizmasıyla tamamlanan ikili sözleşmelere dayanmaktadır. Liberal ve rekabetçi bir enerji piyasası modeline geçiş kapsamında, piyasa katılımcılarına dürüstlük, şeffaflık ve rekabete dayalı bir ticaret platformu sunmak amacıyla gün öncesi, gün içi ve dengeleme güç piyasaları oluşturulmuştur.

Her üretici veya tüketici, İkili Sözleşme Piyasası'nda (İSP) faaliyet gösterebilir veya göstermesin, PMUM'un web arayüzünden ertesi güne ait üretim ve tüketim kapasitesini saatlik olarak bildirmek zorundadır. İSP katılımcıları, piyasada faaliyette bulduklarını beyan etmelidirler. Beyanname tamamlandıktan sonra, PMUM, her saat için arz ve talebi keserek her ticaret bölgesinde ilgili saat için elektrik fiyatını belirler. Bu fiyat, Gün Öncesi Piyasa (GÖP) olarak adlandırılır. GÖP, ikili sözleşmelerde belirlenen elektrik fiyatlarından farklıdır ve diğer piyasalardaki fiyatları etkilemez. GÖP fiyatlandırma sürecinde tahmin edilen üretim gerçekleşirse, elektrik GÖP Piyasa Takas Fiyatı (PTF) üzerinden satılır; aksi takdirde, dengesizlik meydana gelir. Dengesizlik durumunda ödeme farklı şekillerde hesaplanır ve Dengeleme Güç Piyasası (DGP) Sistem Marjinal Fiyatı (SMF) önemli bir rol oynar. Bu prosedür aynı zamanda GÖP ile DGP birbiriyle güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu göstermektedir. Şebekedeki dengesizlikler durumunda SMF kullanılır. SMF, enerji açığı için yukarı

regülasyon talep edildiğinde saatlik tekliflerin maksimumunu veya enerji fazlası için aşağı regülasyon talep edildiğinde saatlik tekliflerin minimumunu ifade eder (Kaya, 2012; EPDK, 2024b).

2013 yılında yapılan yasa değişikliği, Gün İçi Piyasası (GİP) ve Türev Piyasası olmak üzere iki yeni piyasanın tanımını içermektedir. GİP, operatörlere daha fazla esneklik sağlayarak, sözleşmelerin gerçek zamanlıdan iki saat öncesinde yapılmasına imkan tanıyarak işleyişi düzenler. Elektrik üretiminde devlete ait tesislerin büyük bir payı ve düzenlenmiş doğal gaz fiyatları gibi etmenler nedeniyle, GÖP fiyatları gerçek arz-talep dengesini yansıtmamaktadır (Bademli, 2013). Ancak, GİP gerçek zamanlıya göre iki saat gecikmeli olarak işleyecek ve bu durum, şebekede dengeleme işlemlerinin daha etkili bir şekilde yapılmasına olanak sağlayacaktır.

Ayrıca, Enerji Piyasaları İşletme Şirketi (EPIAŞ), İstanbul Menkul Kıymetler Borsası'na (İMKB) da katılacaktır. İstanbul Enerji Borsası (EXIST), gün öncesi ve gün içi elektrik spot piyasasını işletmektedir. EXIST'in ana faaliyetleri arasında piyasa işletim lisansında belirtilen enerji piyasalarının planlanması, kurulması, geliştirilmesi ve işletilmesi yer almaktadır, bunların sağlanması verimli, şeffaf ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilir. EXIST, sağlayıcılar arasında ayırım yapmadan güvenilir referans fiyat belirlemeyi sağlayacak konumdadır. EXIST'te TEİAŞ ve İMKB'nin % 30'ar hissesi bulunurken, özel piyasa katılımcılarının hisse payı %40'dır. EXIST'in yürüttüğü başlıca faaliyetleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (IEA, 2021):

- Gün öncesi piyasa işlemleri
- Gün içi piyasa işlemleri
- Gün öncesi piyasası, gün içi piyasası, dengeleme güç piyasası, yenilenebilir enerji kaynakları, dengesizlikler ve kayıplar ile ilgili uzlaşmaların yapılması
- Faturalandırma süreçlerinin yönetilmesi (piyasa katılımcılarının alacak ve borç bildirimleri)
- Uygun müşteri değiştirme ve ödeme süreçlerinin işletilmesi
- EXIST şeffaflık platformunda piyasa verilerinin sağlanması.

### **Yenilenebilir enerji kaynakları destek mekanizması**

Yenilenebilir enerjiye ilişkin politika, 2005 yılında kabul edilen 5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun'da yer alan kurallara dayanmaktadır ve büyük ölçüde Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının (ETKB) dışına (özel sektöre) yönlendirilmektedir. 2013 yılında kabul edilen 6446 sayılı Enerji Piyasası Kanunu (EPK) ile bu yönlendirme daha da pekiştirilmiştir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji destek programlarının gözetiminden ETKB sorumludur. EPDK ise, tarife garantisi ve rekabetçi ihale süreçlerini yönetmektedir. Yönetmelik gereği; PMUM, portföye toplanan tüm katılımcıları bir havuz olarak yönetir ve mekanizma katılımcılarından elektrik satın alır ve güç tedarikçileri adına GÖP'te satar. Ödenecek fiyatlar, üretimleri ile çarpılarak oluşturulan teşvik fiyatlarına göre hesaplanmaktadır. Mekanizma katılımcılarına ödenecek ücretler Türk lirası cinsinden hesaplanmaktadır. Garanti edilen fiyatın ABD dolarından Türk lirasına çevrilmesi, her işlem tarihi için Merkez Bankası döviz alış kuru kullanılarak yapılmaktadır.

Son dönemde Türkiye, yenilenebilir enerji kapasitesinin genişletilmesini teşvik etmek amacıyla, garantili tarifeler, rekabetçi ihaleler ve çatı üstü güneş enerjisi tarifesi (aylık net ölçüm şeklinde) dahil olmak üzere çeşitli destek mekanizmaları sunmuştur. 01 Mayıs 2023 tarihli 32177 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan 7189 Karar Sayılı Cumhurbaşkanı Kararı uyarınca, 01.07.2021 tarihinden 31.12.2030 tarihine kadar işletmeye girecek Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına (YEK) dayalı elektrik üretim tesisleri için 2023 yılında uygulanacak fiyatlar Çizelge 1'de belirtilmiştir (EPIAŞ, 2024a).

Dünyada yaygın olarak kullanılan ancak bizde olmayan bazı yenilenebilir enerji teşvik mekanizmaları da vardır: Besleme tarifeleri (Feed-in Tariffs), yeşil sertifikalar (Green Certificates) ve karbon piyasaları (Carbon Markets) gibi. Ancak Türkiye yerli enerji kaynaklarının artırılması ve yerli aksamların üretilmesinin artırılmasını öncelemiştir.

EPDK, başvuru süresinin bitiminden itibaren bir yıl boyunca Yenilenebilir Enerji Kaynakları Destekleme Mekanizması (YEKDEM) katılımcılarının listesini yayınlamaktadır. 2011 yılında destek mekanizması katılımcı sayısı 20 iken, 2024 Şubat ayı itibarıyla bu rakam 778'e yükselmiştir (EPDK, 2024c). Bu durum, Türkiye'deki yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin ve yapılan yatırımların arttığını göstermektedir.

Genel olarak bakıldığında, özellikle Türk lirasındaki değer kaybı ve yüksek nominal faiz oranlarından kaynaklanan kredi maliyetleri, uygun fiyatlı finansmanın önemli bir zorluk olmaya devam etmesine neden olmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), makroekonomik koşulların iyileştirilmesi, yeni dağıtılmış Fotovoltaik (PV) düzenlemesinin sorunsuz bir şekilde uygulanması (daha hızlı dağıtıma olanak sağlayacak şekilde) ve rekabetçi ihaleler aracılığıyla daha fazla kapasite tahsis edilmesi durumunda Türkiye'nin yenilenebilir enerji kapasitesinin %30'dan daha fazla ve hızlı bir şekilde artabileceğini öngörmektedir (IEA, 2019).

**Çizelge 1.** Yenilenebilir Enerji Kaynakları Destek Mekanizmasının 2023 Fiyat Tarifesi (EPIAŞ, 2024a)

Yenilenebilir Enerji Kaynağına Dayalı Üretim Tesis Tipi	01.10.2023 YEKDEM Fiyat (TL kr/kWh)	01.10.2023 YEKDEM Yerli Aksam Desteği (TL kr/kWh)
Rezervuarlı Hidroelektrik üretim tesisi	191.99	38.40
Nehir Tipi Hidroelektrik üretim tesisi	179.99	38.40
Karasal Rüzgâr enerjisine dayalı üretim tesisi	141.32	38.40
Deniz Üstü Rüzgâr enerjisine dayalı üretim tesisi	191.99	51.26
Jeotermal enerjisine dayalı üretim tesisi	269.32	38.40
Çöp Gazı / Atık lastiklerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilen kaynaklar	141.32	38.40
Biyometanizasyon	230.65	38.40
Termal Bertaraf (Belediye atıkları, bitkisel yağ atıkları, gıda ve yem değeri olmayan tarımsal atıklar, endüstriyel odun dışındaki orman ürünleri, sanayi atık çamurları ile arıtma çamurları)	179.86	28.77
Güneş enerjisine dayalı üretim tesisi	141.32	38.40
Rüzgâr veya güneş enerjisine dayalı üretim tesisi ile bütünleşik elektrik depolama tesisi	166.65	51.26
Pompaj depolamalı hidroelektrik üretim tesisi	269.32	51.26
Dalga veya akıntı enerjisine dayalı üretim tesisi	179.99	51.26

### Türkiye'nin elektrik arzı ve talebi

Toplam Enerji Arzı (TEA), bir ülkede üretilen veya ithal edilen enerjinin ihracat ve depolama gibi çıkarılmış miktarını içerir. TEA, ülkedeki son kullanıcılara tedarik edilmek üzere gereken tüm enerjiyi temsil eder. Bu enerji kaynaklarının bir kısmı doğrudan kullanılırken, büyük bir miktarı yakıt olarak tüketilir veya elektriğe dönüştürülür. Türkiye, son on yılda enerji üretim kaynaklarını önemli ölçüde çeşitlendirmiştir. Yenilenebilir elektrik üretimi üç katına çıkarken, ülkenin ilk nükleer enerji santralini devreye girmesi, enerji karışımını daha da çeşitlendirecektir. Ancak fosil yakıtlar enerjide

halen büyük bir paya sahip olmalarına karşılık petrol ve doğalgazın büyük bir bölümünün ithal olması sebebiyle ülke ekonomisini yönlendirmektedirler. Bu nedenle, Türkiye, enerji arz güvenliğini sağlamak ve ekonomik istikrarı korumak amacıyla fosil yakıtların kullanımına yönelik stratejilerini sürdürmektedir. Bu stratejiler arasında, yerli kömür üretiminin artırılması, doğal gaz depolama kapasitesinin genişletilmesi ve yeni fosil yakıt rezervlerinin keşfi yer almaktadır.

Toplam elektrik üretimi, ekonomik büyüme ve nüfus artışıyla birlikte ekonominin yapısındaki değişikliklere bağlı olarak artma eğilimindedir. Ocak 2024 sonu itibarıyla Türkiye'nin kurulu gücü 107.271 MW'a yükselmiştir. Elektrik üretimi ise 2022 yılına göre %0.6 azalarak 326.3 TWh'ye ulaşmıştır. 2024 Ocak sonu itibarıyla kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı Şekil 3'de verilmiştir (ETBK, 2024b).



Şekil 3. Türkiye'deki Kurulu Gücün Kaynaklara Göre Dağılımı (ETBK, 2024b)

Gelişmiş ülkeler arasında, Amerika Birleşik Devletleri, Birleşik Krallık, Almanya, Fransa, Japonya ve Güney Kore gibi ülkeler, enerji verimliliği çabaları ve daha az enerji yoğun ekonomik faaliyetlere geçiş gibi faktörlerle elektrik talebindeki büyümeyi yavaşlatmış veya tersine çevirmiştir. Ancak, Çin ve Hindistan gibi birçok yükselen piyasa ve gelişmekte olan ülkede, özellikle de nüfusun önemli bir kısmının hala elektriğe erişim sağlayamadığı bölgelerde, elektrik talebi hızla büyümektedir (IEA, 2022b).

Elektrik tüketimi, küresel mali krizden kaynaklanan küçük bir düşüş dışında, 2000 yılından bu yana istikrarlı bir şekilde artmıştır. 2008'den 2018'e kadar olan on yıllık dönemde elektrik talebi %60 artmıştır. En hızlı büyüme, hizmetler sektöründe %82'lik bir artışla gerçekleşmiştir, ancak sanayi sektörü %58 ve konut sektörü %38 oranlarında önemli bir büyüme göstermiştir (IEA, 2021). Türkiye'de 2023 yılında yıllık brüt elektrik tüketimi bir önceki yıla göre %0.2 azalarak 330.3 TWh olarak gerçekleşmiştir (ETBK, 2024b).

Türkiye, hidroelektrik enerjinin yüksek payı ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında yaşanan son dönemdeki büyüme ile birlikte, 2019 yılında elektrik üretiminde fosil yakıtların payı açısından IEA üyesi ülkeler arasında ortalamanın üzerinde bir konumda yer almıştır. Hidroelektrik payı yedinci en yüksek seviyede bulunurken, Türkiye'nin jeotermal enerji üretim kapasitesi, Yeni Zelanda'dan sonra dünyada ikinci en yüksek paya sahiptir (IEA, 2021).



Rüzgar enerjisi, yenilenebilir enerjinin ikinci büyük kaynağıdır. 2009'da 1.5 TWh olan üretim, 2019'da 21.8 TWh'ye yükselmiştir. Güneş PV üretimi ise daha da hızlı bir büyüme göstermiştir; 2017'de 3.7 TWh iken, 2018'de 10.6 TWh'ye ulaşarak, bu iki yılda %182'lik etkileyici bir artış kaydetmiştir.

Elektrifikasyonun artmasıyla artan enerji talebi daha fazla arzı gerektireceğinden yenilenebilir enerji kullanımını da artıracaktır ancak bu kaynakların sürekli olmaması sebebiyle enerji piyasasında dalgalanmalara sebep olabilir.

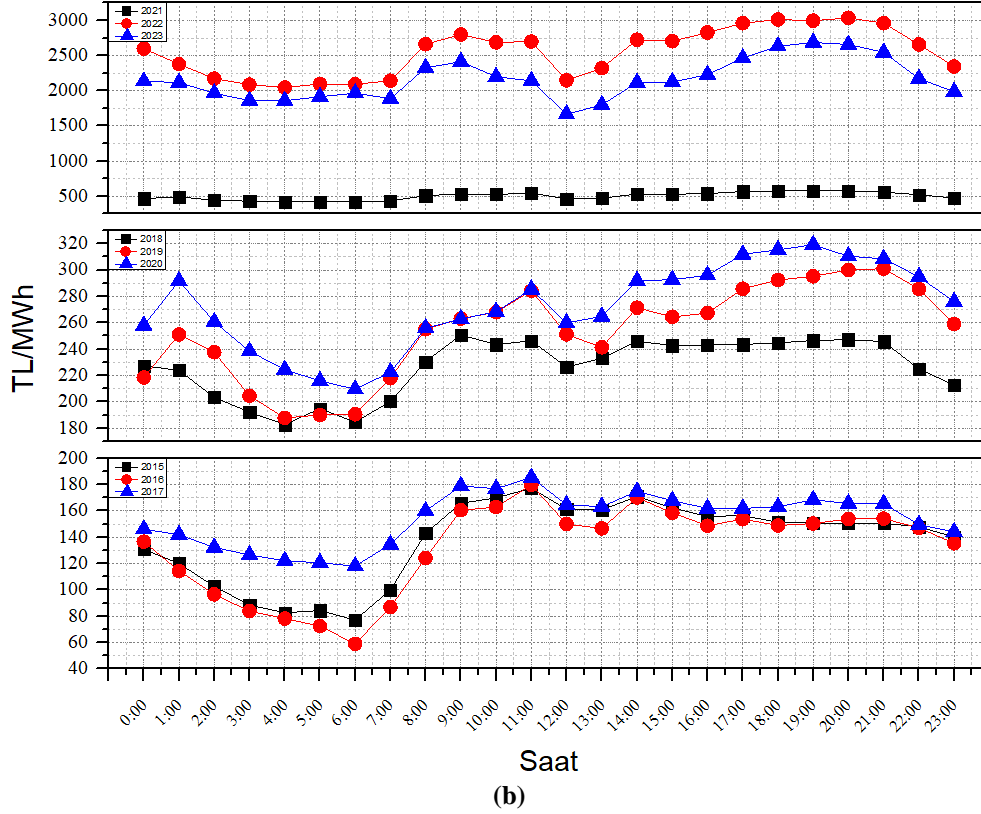
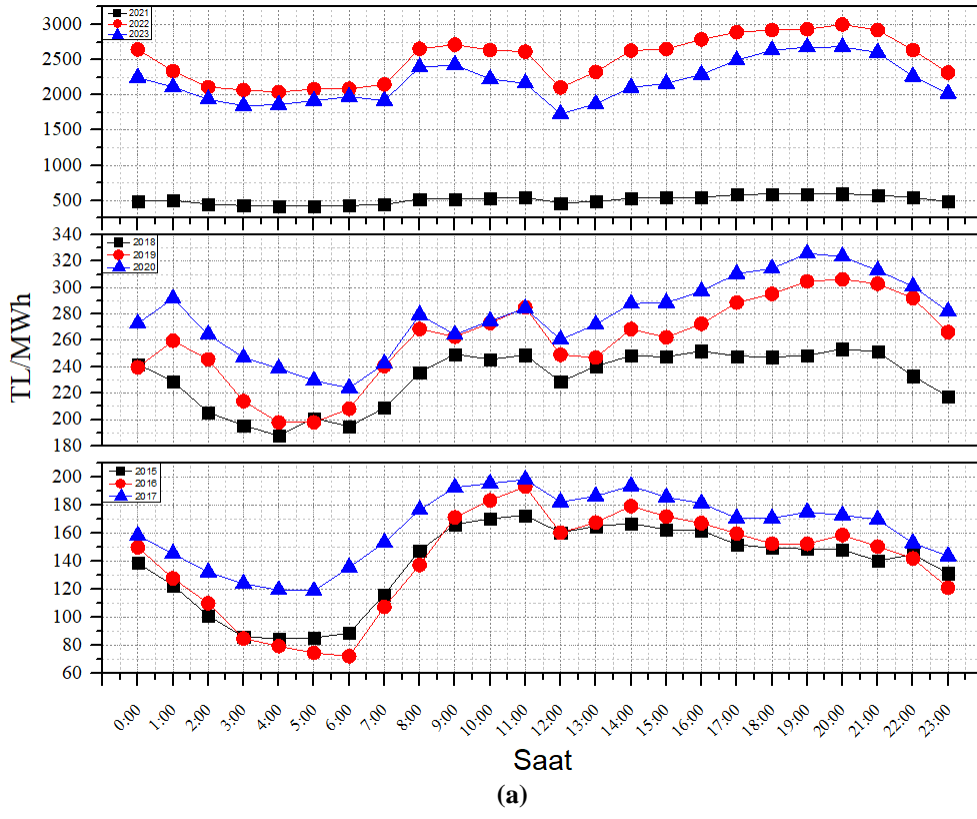
### Elektrik fiyatlarının analizi

Rusya'nın Ukrayna'yı işgal etmeden önce, küresel ekonomilerin kademeli olarak karantina önlemlerinden çıkmasıyla birlikte petrol ve gaz talebinde belirgin bir artış gözlemlendi. Ancak, çeşitli nedenlerle arz, genel talep artışına tam olarak uyum sağlayamamıştır. Gaz fiyatlarının yükselmesi, elektrik fiyatlarını da artırmıştır. Ukrayna krizi, arzda olası aksamalar nedeniyle petrol ve gaz fiyatlarında keskin bir yükselişe ve dalgalanmalarına yol açarken, Rusya'ya karşı uygulanan yaptırımlar ve Rus petrolüne uygulanan ambargo ise petrol ve gaz fiyatlarını daha da yükseltmiştir (Adolfsen ve ark., 2024; Guan ve ark., 2023; Zhang ve ark., 2024).

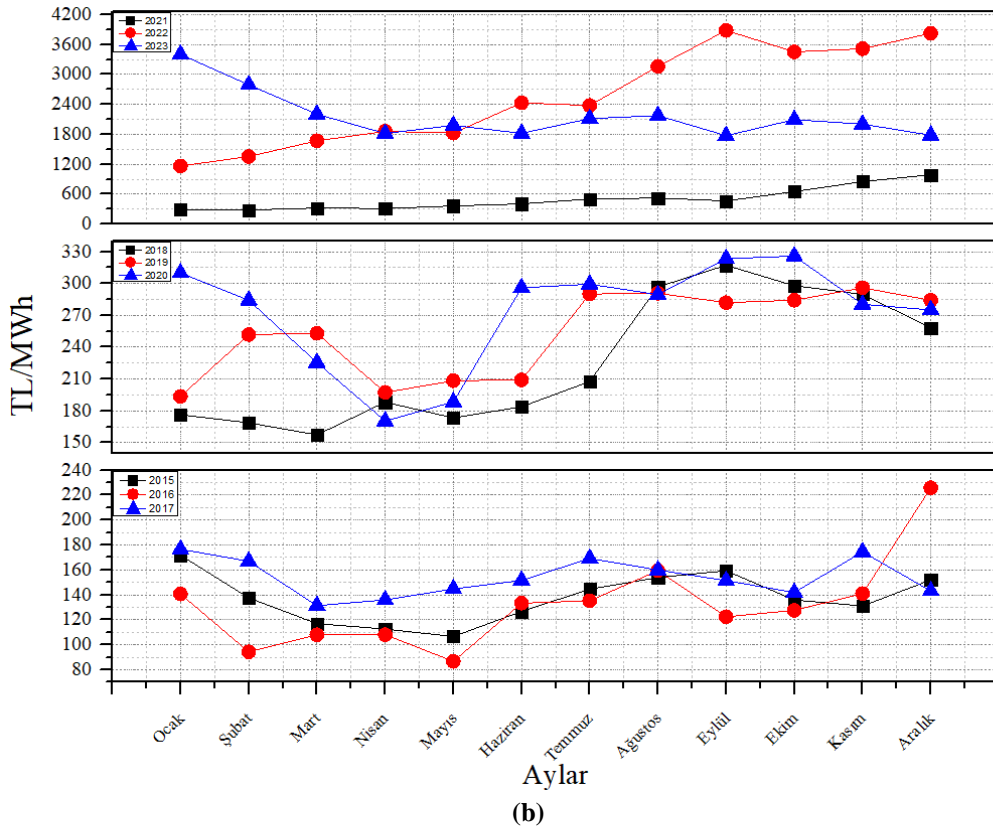
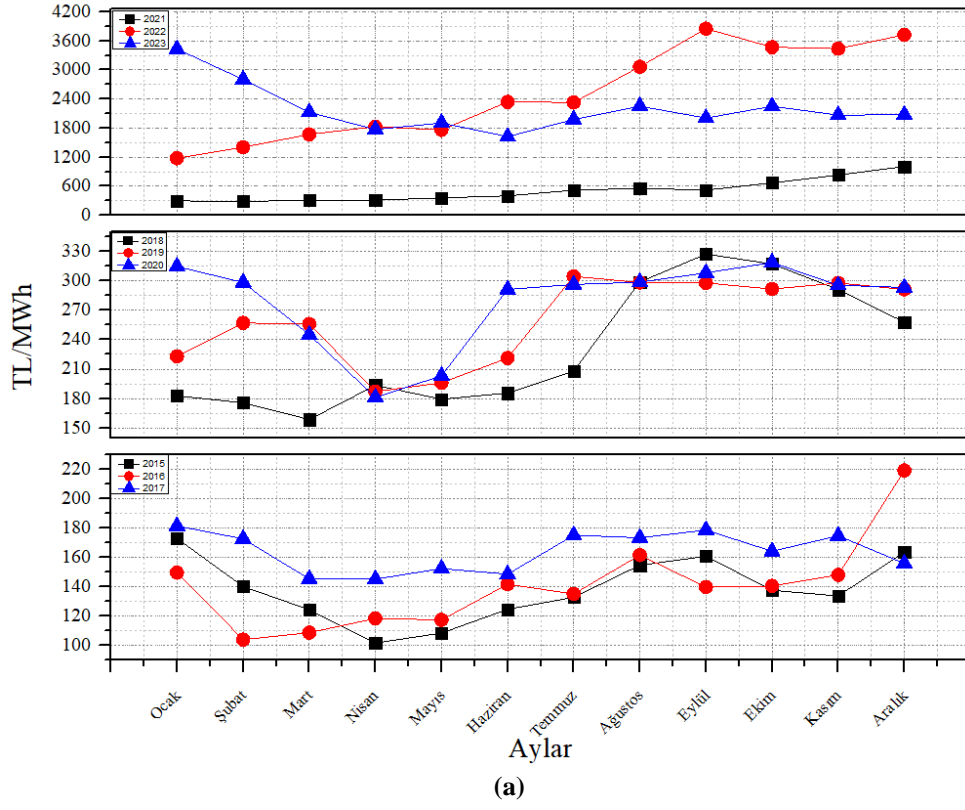
Ülkemizdeki elektrik piyasasını daha iyi analiz edebilmek amacıyla bu çalışmada, 1 Ocak 2015 ile 31 Aralık 2023 tarihleri arasındaki süre boyunca elektrik fiyatları saatlik, aylık ve yıllık bazda incelenmiştir ve bu fiyatlar şeffaflık platformundan alınmıştır (EPIAŞ, 2024b).

Şeffaflık platformundan elde edilen elektrik fiyatları düzenlenmiş ve elektrik fiyatlarının saatlik ile aylık ortalamalar Şekil 4 ve Şekil 5'te sunulmuştur. Şekil 4 ve Şekil 5 incelendiğinde, günlük fiyat ortalamalarının piyasa istikrarsızlığını oldukça iyi yansıttığı görülmektedir. Grafiklere bakıldığında, 2015 ile 2023 yılları arasındaki dönem dört kategoriye ayrılabilir. 2015, 2016 ve 2017'deki ortalama piyasa fiyatları, 2018, 2019 ve 2020 yıllarında neredeyse iki katına kadar yükselmiştir. 2021 yılında artış devam ederken, 2022 ve 2023 yıllarında piyasa fiyatları inanılmaz derecede yükselmiştir. Bu yükselmenin sebepleri arasında küresel ekonomik faktörler, jeopolitik gerilimler, artan enerji talebi, fosil yakıt fiyatlarındaki artış, yenilenebilir enerji kaynaklarının yetersizliği ve piyasa dinamikleri bulunmaktadır. Bunlarla birlikte COVID-19 salgınının neden olduğu ekonomik durgunluk ve ardından gelen hızlı toparlanma, enerji talebinde önemli artışlara yol açmıştır. Rusya'nın Ukrayna'yı işgali, enerji arzını olumsuz etkileyerek petrol ve doğal gaz fiyatlarının hızla artmasına neden olmuştur. Sert kış koşulları ve sıcak yaz ayları gibi hava koşulları da enerji tüketimini artırarak fiyatları yükseltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimi, talebi karşılamada yetersiz kalmış ve bu nedenle fosil yakıtlara olan bağımlılık devam etmiştir.

Türkiye'deki elektrik kullanım eğilimini gösteren verilere göre, gece ve gündüz saatleri arasındaki fiyat farklarına dair beklenen standart eğilimden farklı bir durum söz konusudur. Genellikle, diğer ülkelerde olduğu gibi, fiyatların gece yarısından sonra düşük, geceleri ise yüksek olması beklenirken, Türkiye'de farklı bir durum görülmektedir. Her yıl, Türkiye'de en pahalı elektrik fiyatları saat 10.00-11.00 arasında kaydedilmekte olup, bu dönemde saat 11.00'de en yüksek seviyeye ulaşmaktadır (ortalama 180,72 TL/MWh, 2015-2017). İkinci pahalı dönem ise pandemi sonrası dönemde 19:00-20:00 arası olarak belirlenmiş ve bu saatlerde en yüksek fiyatlar, yaklaşık olarak saat 19.00 civarında kaydedilmektedir (2020-2023 arası ortalama 2997.16 TL/MWh). Bu veriler, Türkiye'deki elektrik kullanım alışkanlıklarının ABD, Birleşik Krallık, Almanya, Fransa, Japonya ve Güney Kore gibi ülkelere farklılık gösterebileceğini ve zaman içinde değişebileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 2015-2023 Yıllarına Ait Saatlik Ortalama Piyasa Takas Fiyatları (PTF) ve Sistem Marjinal Fiyatlarının (SMF) Değişimleri: (a) PTF, (b) SMF



Şekil 5. 2015-2023 Yıllarına Ait Aylık Ortalama Piyasa Takas Fiyatları (PTF) ve Sistem Marjinal Fiyatlarının (SMF) Değişimleri: (a) PTF, (b) SMF

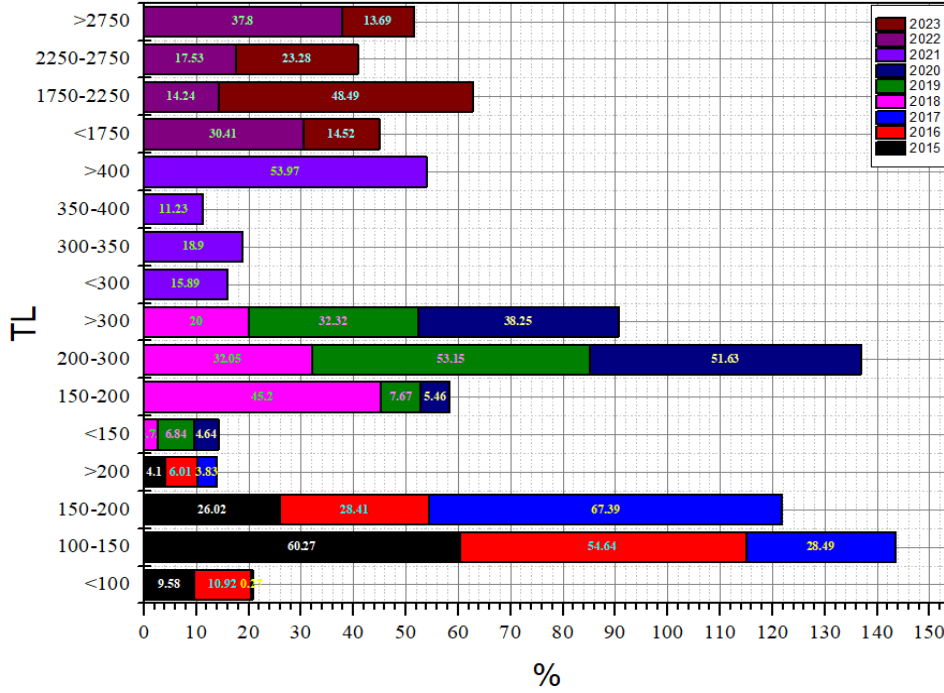
Türkiye’de elektrik fiyatları, doğrudan hidroelektrik ve doğal gaz kaynaklı elektrik üretimiyle ilişkilidir. Hem kış aylarında hem de suların yükseldiği bahar döneminde (Çizelge 2) fiyatlar, yaz

sezonuna göre daha düşüktür. Yaz aylarında ise artan elektrik talebi ve düşük hidroelektrik üretimi, elektrik fiyatlarının artmasına neden olmaktadır (Şekil 4 ve 5). Bahar mevsimi boyunca, elektrik fiyatlarının davranışı, su akışının yüksek olduğu dönemlere doğrudan bağlıdır. Türkiye’de doğal gaz kaynakları sınırlı olmasına rağmen, toplam elektrik üretiminde en büyük paya sahiptir. Bu nedenle, doğal gaz ithalatı, elektrik fiyatlarının belirlenmesi açısından son derece önemlidir (TEİAŞ, 2024). Ek olarak, enerji piyasasındaki regülasyonlar, döviz kurlarındaki dalgalanmalar, küresel enerji fiyatları ve ekonomik büyüme gibi faktörler de fiyat artışlarına katkıda bulunmaktadır. Elektrik iletim ve dağıtım ağlarındaki altyapı sorunları, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonundaki zorluklar ve enerji arz güvenliği ile ilgili endişeler de fiyatların dalgalanmasına sebep olabilmektedir. Ayrıca, enerji piyasasındaki rekabet koşulları ve piyasa katılımcılarının stratejik davranışları, elektrik fiyatlarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Piyasa Takas Fiyatı (PFT) ve Sistem Marjinal Fiyatının (SMF) günlük ortalama fiyat aralıkları, sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7’de gösterilmiştir. Grafikler, değişen artış miktarlarına göre dört gruba ayrılmıştır. Bu analize göre, 2015-2017 döneminde fiyatların büyük çoğunluğu 100 TL ile 200 TL arasında değişirken, 2018-2020 yıllarında bu aralık 200 TL ile 350 TL arasında değişmektedir. PFT’deki bu artış eğilimi, 2021 yılına gelindiğinde fiyatların çoğunlukla 400 TL’nin üstüne çıktığını (%54) göstermektedir. 2022-2023 yıllarında ise fiyatlar dramatik bir şekilde artmış ve 1750 TL ile 2750 TL arasında değiştiği görülmektedir. SMF’de de benzer bir eğilim gözlemlenmiştir (EPİAŞ, 2024b). Türkiye’de elektrik fiyatlarındaki bu artışlar, hidroelektrik ve doğal gaz kaynaklı üretim, mevsimsel değişiklikler, döviz kurlarındaki dalgalanmalar, küresel enerji fiyatları ve ekonomik büyüme gibi faktörlerden etkilenmektedir. COVID-19 salgınının neden olduğu ekonomik durgunluk ve hızlı toparlanma süreci, Rusya’nın Ukrayna’yı işgali, sert kış koşulları ve sıcak yaz ayları da fiyatların yükselmesine sebep olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının üretiminin talebi karşılayamaması ve fosil yakıtlara bağımlılığın devam etmesi, fiyat artışlarını daha da tetiklemiştir.

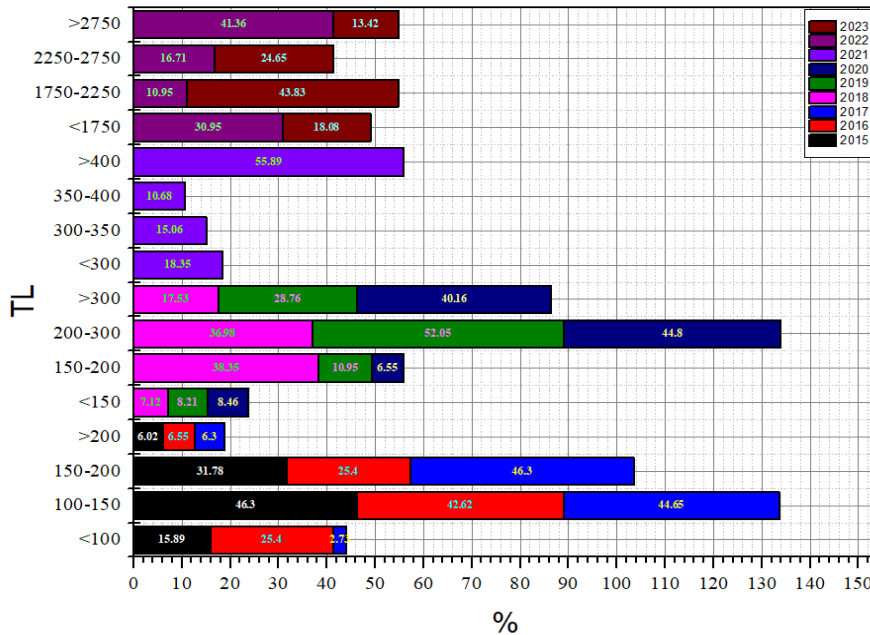
**Çizelge 2.** 2019-2023 Yılları Boyunca Aylık Hidroelektrik Brüt Elektrik Üretimi (GWh) (TEİAŞ, 2024)

Aylar/Yıllar	2019	2020	2021	2022	2023
Ocak	7664.7	5480.5	4326.2	4716.4	2949.5
Şubat	7180.1	7172.7	4029.1	5040.9	2408.6
Mart	7725.0	9627.6	6206.4	8054.6	5343.2
Nisan	9991.9	9140.0	8074.6	8681.8	7415.4
Mayıs	11607.9	9023.4	5818.7	8668.4	7501.5
Haziran	9618.8	6583.4	4579.1	6950.1	7533.6
Temmuz	7647.2	6741.4	5065.2	5608.5	6510.2
Ağustos	6966.1	7025.9	4841.9	5415.1	5433.0
Eylül	5696.9	5558.6	2881.4	3936.0	3893.4
Ekim	5120.9	4463.9	3289.3	3298.1	3853.7
Kasım	4512.9	3316.3	3125.1	3155.0	4189.3
Aralık	5090.3	3960.5	3689.8	3277.6	6808.5



Şekil 6. 2015-2023 Yıllarındaki Piyasa Takas Fiyatının (PTF) TL Cinsinden Yüzde Dağılımı

Yapılan bir çalışmada 2015-2023 yılları boyunca GÖP'ün değişmesinde rol oynayan yerel ve küresel ana faktörler belirlenmiştir (Pwc Türkiye, 2023). Petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar, elektrik üretim maliyetlerini doğrudan etkileyerek piyasa fiyatlarını yükseltmiştir. COVID-19 salgını, başlangıçta ekonomik durgunluğa yol açarak enerji talebini azaltmış, ancak ardından gelen hızlı toparlanma süreci enerji talebinde ani artışlara ve dolayısıyla fiyatların yükselmesine neden olmuştur (IEA, 2022a; IEA, 2023c). Rusya-Ukrayna silahlı çatışması ise enerji arzını olumsuz etkileyerek, özellikle doğal gaz ve petrol fiyatlarında hızlı artışlara yol açmış ve bu durum Türkiye'deki elektrik fiyatlarına da yansımıştır (Zhang, 2024). Yerel faktörler arasında ise iklim olayları ve yağış rejimindeki değişim ile döviz krizi önemli rol oynamıştır. Özellikle sert kış koşulları ve sıcak yaz ayları, enerji tüketimini artırarak fiyatların yükselmesine neden olmuştur. Döviz kurlarındaki dalgalanmalar ise enerji ithalat maliyetlerini artırarak elektrik fiyatlarını doğrudan etkilemiştir.



Şekil 7. 2015-2023 Yıllarındaki Sistem Marjinal Fiyatının (SMF) TL Cinsinden Yüzde Dağılımı

Avrupa piyasalarında da gerek Rusya-Ukrayna arasındaki silahlı çatışmaların enerji piyasalarında oluşturduğu sıkıntılar gerekse COVID-19 salgını nedeniyle talebin toparlanmasıyla birlikte, Avrupada elektrik fiyatları 2021 başından itibaren istikrarlı bir yükseliş eğilimi göstermiştir (Eurostat, 2023). Ancak, Türkiyede konut elektrik fiyatları Avrupa Birliği ülkeleri ile kıyaslandığında daha düşüktür. Satın alma gücü paritesine (Purchasing Power Parity - PPP) göre 2023 yılı ikinci yarısında Türkiye için konut elektrik fiyatları 0.2246 €/kWh iken, Avrupa Birliği ülkeleri ortalaması 0,2843 €/kWh olarak hesaplanmıştır (Eurostat, 2023). Satın alma gücü paritesi, ülkeler arasındaki fiyat seviyelerini ve yaşam maliyetlerini karşılaştırmak için kullanılan bir ölçüttür. Bu hesaplama yöntemi, Türkiye'deki elektrik fiyatlarının AB ortalamasına kıyasla daha düşük olduğunu ve ülkeler arası gelir düzeyleri dikkate alınarak adil bir karşılaştırma yapılmasını sağlamaktadır. Bu durum, Türkiye'deki elektrik piyasasının dinamiklerinin ve fiyat oluşum mekanizmalarındaki farklılıkları göstermektedir. Çizelge 3'te 2022 yılı sektörel bazdaki elektrik tüketim miktarları verilmiştir (EPDK, 2022).

**Çizelge 3.** 2021-2022 Yılları Elektrik Tüketiminin Sektörlere Göre Dağılımı (MWh-%) (EPDK, 2022)

Tüketici Türü	2021		2022		Değişim (%)
	Miktar (MWh)	Pay (%)	Miktar (MWh)	Pay (%)	
Aydınlatma	525708.12	2.63	521965.50	2.47	-0.71
Mesken	5630563.90	28.20	6035243.91	28.51	7.19
Sanayi	9092379.45	45.53	8693393.18	41.06	-4.39
Tarımsal Sulama	181006.80	0.91	302621.61	1.43	67.19
Ticarethane	4540155.39	22.74	5617326.68	26.53	23.73
Genel Toplam	<b>19969813.67</b>	<b>100</b>	<b>21170550.87</b>	<b>100</b>	<b>6.01</b>

İstanbul Enerji Borsası (EXIST), gün öncesi ve gün içi piyasaları aracılığıyla gerçek zamanlı ticaret fırsatları sunarak, piyasa katılımcılarına kısa vadeli portföyleri yönetme imkânı sağlayan ve giderek daha şeffaf, verimli ve likit hale gelen bir elektrik piyasasını başarıyla kurmuştur. 2018'de EXIST, elektrik ticaretinin %40'ını gerçekleştirmiş ve ikili anlaşmalar, piyasanın daha büyük bir kısmını ele geçirmiştir. EXIST, likiditeyi artırmak ve piyasaya erişimi genişletmek için ek adımlar planlamaktadır. Gelecekteki elektrik piyasaları üzerinde çalışmak için başlangıçta fiziksel yerleşim olmak üzere 2020'de planlanan bir lansman mevcuttur. Gün içi ticaret ile fiziksel teslimat arasındaki sürenin mevcut 60 dakikanın altına düşürülmesi, gün içi piyasayı daha fazla yenilenebilir enerji üreticisine ve talep yanıtına açabilir ve dengeleme ihtiyaçlarını azaltabilir. Ayrıca Avrupa'dan Almanya, Benelüks ülkeleri ile Nordik ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri'nde Southwest Power Pool ile ERCOT gibi bölgelerde birçok piyasa 15 dakikalık aralıklara geçmiştir. Bu geçiş, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha iyi entegrasyonunu sağlamayı ve sistem maliyetlerini düşürmeyi amaçlamaktadır (IRENA, 2019; Wartsila, 2023).

Ülkemizin elektrik sistemine ilişkin mevcut ve gelecekteki esneklik potansiyeli ile yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli dikkate alınarak, kesintili yenilenebilir enerji kaynaklarının, özellikle rüzgâr ve güneş enerjisinin toplam elektrik üretimindeki payının artırılması hedeflenmektedir. Bu kapsamda, 2035 yılına yönelik kurulu güç hedefleri şu şekildedir: Rüzgâr enerjisi için 29.6 GW (24.6 GW karada, 5 GW denizde), Güneş enerjisi için 52.9 GW seviyesine yükseltilmesi planlanmaktadır. Diğer yenilenebilir enerji kaynakları için ise, hidroelektrik santrallerde 35.1 GW, jeotermal ve biyokütle enerji santrallerinde ise toplamda 5.1 GW'lık bir kurulu güç hedeflenmektedir (ETBK, 2022).

## SONUÇ

Bu çalışmada, Türkiye'nin elektrik piyasasının 2001 yılından itibaren geçirdiği yapısal değişiklikler ve reformlar kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Elektrik piyasasındaki fiyatlandırma mekanizmaları, piyasa dinamikleri ve yenilenebilir enerjiye yönelik teşviklerin etkileri detaylı olarak analiz edilmiştir.

Çalışma sonuçları, Türkiye'nin enerji piyasasının gelecekte daha sürdürülebilir, rekabetçi ve verimli hale getirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

Özellikle, Türkiye'de elektrik fiyatlarının son yıllarda hızla yükselmesinin arkasındaki küresel ekonomik faktörler, jeopolitik gerilimler ve artan enerji talebi gibi nedenler belirlenmiştir. Elektrik fiyatlarının 2019 ve 2023 yılları arasında %150 oranında artmasının başlıca nedenleri arasında, fosil yakıt fiyatlarındaki %75'lik artış ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yeterli seviyede olmaması yer almaktadır. Ayrıca, COVID-19 salgını sonrası hızlı ekonomik toparlanma ve Rusya-Ukrayna çatışmasının da enerji fiyatları üzerindeki etkisi büyüktür.

Bununla birlikte, Türkiye'nin sınırlı doğal gaz kaynaklarına sahip olması ve bu kaynağa olan ithalat bağımlılığı, elektrik fiyatlarının belirlenmesinde önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır. Elektrik iletim ve dağıtım altyapısındaki zorluklar, enerji arz güvenliği ve yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonu da elektrik fiyatlarında dalgalanmalara yol açmaktadır. Sonuç olarak, Türkiye enerji piyasasının sürdürülebilir ve rekabetçi bir yapıya kavuşması için:

- Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması,
- Enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi,
- Uzun vadeli ve entegre enerji politikalarının uygulanması gerektiği tespit edilmiştir.

Bu adımlar, enerji arz güvenliğini sağlamak, dışa bağımlılığı azaltmak ve enerji fiyatlarındaki dalgalanmaları önlemek açısından büyük önem taşımaktadır. Türkiye'nin enerji politikalarının bu hedeflere ulaşması, piyasa istikrarının korunması ve ekonomik büyümenin desteklenmesi açısından kritik rol oynamaktadır.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Adolfson, F., K., Friderike, E.M., Lis and S., & Tobias. (2024). The impact of the war in Ukraine on euro area energy markets, *European Central Bank (ECB) Economic Bulletin*, Issue 4/2022. Erişim adresi: [https://www.ecb.europa.eu/press/economicbulletin/focus/2022/html/ecb.ebbox202204\\_01~68ef3c3dc6.en.html](https://www.ecb.europa.eu/press/economicbulletin/focus/2022/html/ecb.ebbox202204_01~68ef3c3dc6.en.html), (Erişim tarihi: 03 Mayıs, 2024).
- Altınbilek, H. D., Bayram, M., & Hazar, T. (1999). The new approach to development project-induced resettlement in Turkey. *Journal of Water Resources Development*, 15(3), 291-300. <https://doi.org/10.1080/07900629948817>.
- Attanayake K., Wickramage I., Samarasinghe U., Ranmini Y., Ehalapitiya S., Jayathilaka R., et al. (2024). Renewable energy as a solution to climate change: Insights from a comprehensive study across nations. *Plos One* 19(6):e0299807. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299807>.)
- Bademli, I. (2013) Turkey:regulations in the new turkish electricity market law regarding the organised wholesale power markets. Retrieved 11 06, 2013, from Mondaq: Erişim adresi: <http://www.mondaq.com/x/241894/Commodities+Derivatives+Stock+Exchanges/Regulations+In+The+New+Turkish+Electricity+Market+Law+Regarding+The+Organised+Wholesale+Power+Market>, (Erişim tarihi: 29 Mayıs, 2013).
- Barbaros, E., Aydın, I., & Celebioglu K. (2021). Feasibility of pumped storage hydropower with existing pricing policy in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 136, 110449. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110449>.
- Deloitte. (2010). Turkish electricity market: developments and expectations 2010-2011. Deloitte Türkiye.

- Demirdizen, H. G. (2013). *Market development of renewable energy in Turkey* (Master's Thesis). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>.
- DPT, Devlet Planlama Teşkilatı. (2024). Elektrik enerjisi piyasası ve arz güvenliği strateji belgesi. Erişim adresi: <https://ww4.ticaret.edu.tr/enerji/wp-content/uploads/sites/79/2015/11/Elektrik-Enerjisi-Piyasas%C4%B1-Ve-Arz-G%C3%BCvenli%C4%9Fi-Strateji-Belgesi.pdf>, (Erişim tarihi: 20 Mayıs, 2024).
- EPDK, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2022). Elektrik Piyasası Sektör Raporu (Ocak).
- EPDK, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2024a) Erişim adresi: <https://www.epdk.gov.tr>, (Erişim tarihi: 23 Mayıs, 2024).
- EPDK, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2024b). Erişim adresi: <https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/2-8129/-dengeleme-guc-piyasasi-kapsaminda-etiket-degerle>, (Erişim tarihi: 10 Mayıs, 2024).
- EPDK, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2024c). Elektrik piyasası YEKDEM listesi. Erişim adresi: <https://www.epdk.gov.tr/detay/icerik/3-0-72/elektrikyekdem>, (Erişim tarihi: 02 Mayıs, 2024).
- EPİAŞ, Enerji Piyasaları İşletme A.Ş. (2024a) YEKDEM 2023 fiyat tarifesi. Erişim adresi: <https://www.epias.com.tr/tum-duyurular/piyasa-duyurulari/elektrik/kayit-ve-uzlastirma/01-07-2021-tarihinden-31-12-2030-tarihine-kadar-isletmeye-girecek-yek-belgeli-yenilenebilir-enerji-kaynaklarina-dayali-elektrik-uretim-tesisleri-icin-uygulanacak-fiyatlar-hk-4>, (Erişim tarihi: 02 Mart, 2024).
- EPİAŞ, Enerji Piyasaları İşletme A.Ş. (2024b). Erişim adresi: <https://seffaflik.epias.com.tr/home> (Erişim tarihi: 15 Ocak, 2024).
- ETBK, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2022). Türkiye Ulusal Enerji Planı (2022).
- ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2024a). Tarihçe. Erişim adresi: <https://enerji.gov.tr/kurumsal-tarihce>, (Erişim tarihi: 23 Mayıs, 2024).
- ETBK, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2024b). Kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı, Erişim adresi: <https://enerji.gov.tr/infobank-energy-electricity> (Erişim tarihi: 01 Mart, 2024).
- Eurostat. (2023). Electricity price statistics.
- Geman H. ve Roncoroni A. (2006). Understanding the fine structure of electricity prices. *The Journal of Business*, 79 (3), 1225-1261. <https://doi.org/10.1086/500675>.
- Guan, Y., Yan, J., Shan, Y. et al. (2023). Burden of the global energy price crisis on households. *Nature Energy*, 8, 304–316. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01209-8>.
- IEA, International Energy Agency. (2019). Renewables 2019, Erişim adresi: <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>, (Erişim tarihi: 01 Şubat, 2024.)
- IEA, International Energy Agency. (2021). Turkey 2021-energy policy review. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 24 Eylül, 2022)
- IEA, International Energy Agency. (2022a). Electricity Market Report-January 2022. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 24 Kasım, 2022)
- IEA, International Energy Agency. (2022b). Energy Efficiency 2022. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 24 Eylül, 2023)
- IEA, International Energy Agency. (2023a). Renewables 2023. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 10 Şubat, 2024)
- IEA, International Energy Agency. (2023b). World Energy Outlook 2023. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 10 Mart, 2024)
- IEA, International Energy Agency. (2023c). World Energy Investment 2023. Erişim adresi: [www.iea.org](http://www.iea.org) (Erişim tarihi: 01 Mart, 2024)
- IRENA, The International Renewable Energy Agency. (2019). Innovation landscape brief: Increasing time granularity in electricity markets, Abu Dhabi.



- Kaya, F. T. (2012). Worth of Imbalance. *Bulletin of Energy Market*, pp.17-20.
- Özkaya, Y. S. (2024). Enerji, Su Kaynakları ve Çevre Haber Bülteni, Dışişleri Bakanlığı Yayınları, Sayı XIV, Yenilenebilir Enerji Kaynakları. Erişim adresi: <https://www.mfa.gov.tr/yenilenebilir-enerji-kaynaklari.tr.mfa#:~:text=T%C3%BCrkiye'nin%2C%20hidroenerji%2C%20jeotermal,%C5%9Fansl%C4%B1%20b%C3%B6lgelerinden%20birinde%20yer%20almaktad%C4%B1r> (Erişim tarihi: 07 Ağustos, 2024)
- PwC Türkiye. (2023). Overview of the Turkish electricity market. Erişim adresi: <https://www.pwc.com.tr/overview-of-the-turkish-electricity-market> (Erişim tarihi: 7 Ağustos 2024).
- TEİAŞ, Türkiye Elektrik İletim A.Ş. (2024). Aylık Elektrik Üretim-Tüketim Raporları, Erişim adresi: <https://www.teias.gov.tr/aylik-elektrik-uretim-tuketim-raporlari> (Erişim tarihi: 02 Mayıs, 2024).
- Tigrek, Ş. ve Kibaroğlu, A. (2011). Strategic role of water resources for Turkey. In A. Kibaroğlu, & W. Scheumann, *Turkey's Water Policy*, Springer, pp. 27-42.
- Wärtsilä. (2023). How shorter time resolution is the key to decarbonising energy markets. Erişim adresi: <https://www.wartsila.com/insights/article/how-shorter-time-resolution-is-the-key-to-decarbonising-energy-markets> (Erişim tarihi: 07 Ağustos, 2024).
- Yuksel, I. ve Demirel, I.H. (2018). Determination of hydroelectric potential in Sakarya in Turkey by using trend analysis. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27 (11), 7257-7264.
- Yuksel, I., Arman, H., & Demirel, I.H. (2020). Determining of small hydropower in The Eastern Black Sea Basin in Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 29 (04), 2411-2420.
- Yuksel, I. ve Demirel, I.H. (2021). Investigation of the optimal method for determining hydropower potential of small streams: a case study Batman Basin in Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 14 (580), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06877-y>.
- Zhang, Q., Hu, Y., Jiao, J. et al. (2024). The impact of Russia-Ukraine war on crude oil prices: an EMC framework. *Humanit Soc Sci Commun* 11 (8). <https://doi.org/10.1057/s41599-023-02526-9>.

**Atf İçin:** Gündoğdu, O. S. ve Güngör, E. (2024). ZnO İnce Filmlerin Yapı, Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1529-1537.

**To Cite:** Gundogdu, O. S. & Gungor, E. (2024). Effect of Annealing Temperature on Structure, Morphological and Luminescence Properties of ZnO Thin Films. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1529-1537.

## ZnO İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi

Osman Salih GÜNDOĞDU<sup>1\*</sup>, Elif GÜNGÖR<sup>1</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- ZnO ince film
- Yapı özellikleri
- Yüzey özellikleri
- Fotolüminesans

### **Anahtar Kelimeler:**

- ZnO
- Sol-jel
- Nanoyapı
- Daldırma kaplama tekniği

### **ÖZET:**

Bu çalışmada, ZnO ince filmler farklı tavlama sıcaklıklarında dip coating (daldırma kaplama) metodu ile cam alt tabakalar üzerine üretildi. Filmlerin yapısal, morfolojik ve fotolüminesans özelliklerine tavlama sıcaklığının etkisi incelendi. XRD yapı analizi sonuçları filmlerin 150°C ve 250 °C'de amorf, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de ise hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip olduğunu gösterdi. Filmlerin yapı parametreleri tercihli yönelim düzlemine (002) göre hesaplandı. SEM yüzey görüntüleri, artan tavlama sıcaklıklarıyla filmlerin homojen bir şekilde kaplandığını gösterdi. SEM kesit görüntülerinden kalınlıkların 407.096 nm-616.310 nm aralığında olduğu belirlendi. Fotolüminesans spektrumlarına göre filmler 385 nm ve 765 nm'de keskin bir pik ve 450 nm ile 735 nm arasında geniş bir band gösterdi. Filmler yakın UV bölgesinde (385 nm) mor bir emisyonla sahip olduğu görüldü. Sonuç olarak, tavlama sıcaklığının artmasıyla filmlerin kalitesi iyileşmekte ve homojen bir kristal yapı oluşmaktadır. Buna bağlı olarak da mor renkte bir emisyonuna sahip bu filmlerin tavlama sıcaklığının artması ile emisyon pik şiddeti artmaktadır. Üretilen filmler, mor ışık yayan optoelektronik aletlerde alternatif malzeme olarak kullanılabilir.

## Effect Annealing Temperature on Structural, Morphological and Luminescence Properties of ZnO Thin Films

### **Highlights:**

- ZnO thin film
- Structure properties
- Surface properties
- Photoluminescence

### **Keywords:**

- ZnO
- Sol-gel
- Nanostructure
- Dip coating technique

### **ABSTRACT:**

In this study, ZnO thin films were fabricated on glass substrates by dip coating method at different annealing temperatures. The effect of annealing temperature on the structural, morphological and photoluminescence properties of the films was investigated. XRD structure analysis results showed that the films were amorphous at 150 °C and 250 °C and hexagonal wurtzite crystal structure at 350 °C, 450 °C and 550 °C. The structure parameters of the films were calculated according to the preferential orientation plane (002). SEM surface images showed that the films were homogeneously coated with increasing annealing temperatures. From the SEM cross-sectional images, it was determined that the thicknesses ranged from 407.096 - 616.310 nm. According to the photoluminescence spectra, the films showed a sharp peak at 385 nm and 765 nm and a broad band between 450 nm and 735 nm. The films were observed to have a violet emission in the near UV region (385 nm). As a result, the quality of the films improves with increasing annealing temperature and a homogeneous crystal structure is formed. Accordingly, the emission peak intensity of these films with a violet emission increases with increasing annealing temperature. The produced films can be used as alternative materials in optoelectronic devices emitting violet light.

<sup>1</sup> Osman Salih GÜNDOĞDU ([Orcid ID: 0009-0008-9417-4824](https://orcid.org/0009-0008-9417-4824)), Elif GÜNGÖR ([Orcid ID: 0000-0002-7158-9604](https://orcid.org/0000-0002-7158-9604)), Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Balıkesir, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Osman Salih GÜNDOĞDU, e-mail: osmansalihgundogdu@hotmail.com

## GİRİŞ

Elektronik aygıt teknolojisinin temelini teknolojiye yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları arasında büyük bir ivme kazanan ince filmler oluşturmaktadır. Modern teknolojiye yarıiletken ince filmlerin, güneş filmleri, aydınlatma teknolojileri, elektronik cihazlar, havacılık sanayisi, optik, optoelektronik ve sensör teknolojisi gibi birçok alanda önemli uygulamaları bulunmaktadır (Kanagamani ve ark., 2021; Wasman ve Hamadameen, 2022; Shanmugapriya ve ark., 2023; Xue ve Ratajczak, 2003; Stolyarchuk ve ark., 2023; Govindaraj ve ark., 2023; Madadi ve ark., 2024; Shkir ve ark., 2024). Transistörler, entegre devreler, ışık yayan diyotlar (LED) ve organik ışık yayan diyotlar (OLED), ekranlar, lazerler, gece görüş dürbünleri, optik ve manyetik kayıt cihazları gibi malzemeler ince film teknolojisi ile yapılmaktadır (Chen, 2018; Altinolcek ve ark., 2020). Özellikle de ZnO ince filmler, 3.37 eV'lik geniş bant aralığı, oda sıcaklığında 60 meV bağlanma enerjisi, kimyasal ve termal stabilitesi ve kendine has özellikleri nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Katkılı ve katkısız ZnO ince filmler, güneş pili, düz gösterge panelleri, optoelektronik devre elemanı, gaz sensörleri ve ışık yayan lazer diyot olarak sıklıkla kullanılan ve halen araştırılmaya devam edilen malzemelerdir (Ahmad ve ark., 2021; Thomas ve ark., 2024; Jain ve ark., 2024). ZnO katkılı ince filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ve optik özelliklerinin iyi olması, üretim maliyetlerinin düşük olması, yüksek elektriksel direnç sahip olması, elektro-optik aygıtlar için istenen birçok özelliği birlikte bulundurması ve toksik olmaması nedeniyle bilimsel ve teknolojik alanda büyük öneme sahiptir (Wasman ve Hamadaeen, 2022; Yadav ve Rai, 2023; Shkir ve ark., 2024; Buzok ve ark., 2024). Bu filmler kimyasal kararlılık, elektrokimyasal aktivite ve hızlı elektron transfer özelliklerinden dolayı biyosensörler için aranan metal oksit malzemelerdir. Sahip olduğu piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerinden dolayı optoelektronik ve sensör uygulamaları üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Fan ve ark., 2020; Cheng ve ark., 2022; Hossain ve ark., 2024; Badrudin ve ark., 2024).

Fotodetektörler, ışık sensörü, optik dedektör, optoelektronik sensörler telekomünikasyon görüntüleme ve algılama gibi alanlarda çeşitli uygulamaları kolaylaştıran optik sinyalleri elektrik sinyallerine dönüştüren cihazlardır. Fotodetektör teknolojisindeki gelişmeler, daha hızlı ve daha verimli iletişim sistemlerinin, yüksek çözünürlüklü görüntüleme cihazlarının ve çeşitli uygulamalar için hassas sensörlerin üretilmesini sağlamaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, ZnO, CuO, CdO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> gibi çeşitli metal oksitleri keşfederek fotodetektörlerin performansını, hassasiyetini ve güvenilirliğini artırmayı amaçlamaktadır. Farklı yöntem ve parametreler ile üretilen metal oksit malzemelerin fotolüminesans özellikleri incelenerek, farklı spektral aralıklarda farklı avantajlar sunarak çeşitli teknolojik uygulamaların farklı gereksinimleri karşılayacaktır. Bu nedenle üretilen metal oksitlerin fotolüminesans özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Fotolüminesans bantlarının emisyon yoğunlukları sentez ve ısıl işlem teknolojisine, nanokristallerin boyutu ve yapısal mükemmelliğine, amorf fazın içeriğine ve yüzey kusurlarının sayısına önemli ölçüde bağlıdır (Korbutyak ve ark., 2024).

Günümüz teknolojisinde yarıiletken ince filmler birçok cihazın ve uygulamanın temelini oluşturmaktadır. Bu nedenle, farklı uygulamalar ve teknolojiler için farklı yöntemlerle ve farklı üretim parametrelerinde yeni ince filmler üretilip, sahip oldukları özellikler araştırılmakta ve yeni teknolojiler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Çünkü, üretilen filmlerin performansı üretim teknikleriyle ve üretim parametreleriyle doğrudan ilişkilidir. Literatürde birçok katkılı ve katkısız ZnO ince film çalışması bulunmaktadır (Gültekin ve ark., 2016; Koç, 2021; Ahmad ve ark., 2021; Wasman ve Hamadaeen, 2022; Yadav ve Rai, 2023; Thomas ve ark., 2024; Jain ve ark., 2024). Fakat, üretim teknikleri ve üretim koşullarındaki farklılıklar ince filmlerde mevcut malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği

ortaya çıkardığı için hala araştırılmaya devam edilmektedir. Bu nedenle, biz bu çalışmada daldırma kaplama yöntemi ile üretilen 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de 2 saat tavlanan ZnO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve fotolüminesans özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini araştırdık. Bu çalışmanın ZnO ince filmlerin optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanımı üzerine bir altyapı oluşturabileceği düşünülmektedir.

## MATERYAL VE METOT

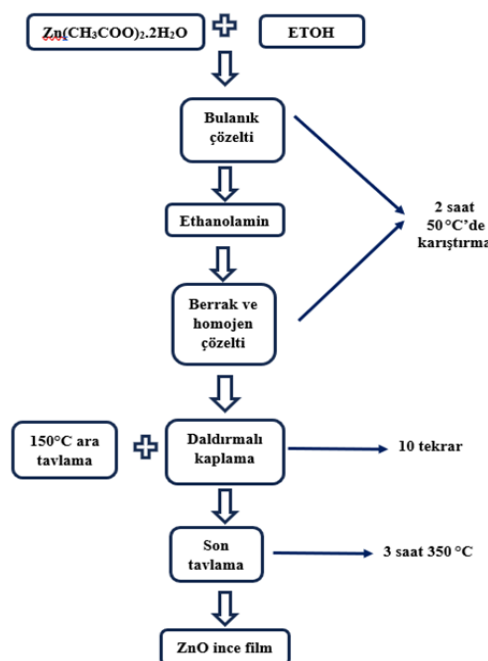
Deney aşamasında kullanılan, çinko asetat dihidrat, etanol ve etanolamin Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak alındı ve kullanıldı. Filmlerin X-ışınları analizi Rigaku SmartLab X-ışınları Toz Kristal Difraktometre cihazı (XRD) ile Cu-K<sub>α</sub> ışını ( $\lambda=1.5418\text{Å}$ ) kullanılarak ölçüldü. Filmlerin morfolojik özelliklerini belirlemek için Tescan MAIA3 XMU Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanıldı. Uyarma kaynağı olarak Spectra Physics model Nd-YLF (349 nm) lazer kullanılan Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ve Andor Solis SR 500i-BL model spektrometresi (PL) ile oda sıcaklığında filmlerin fotolüminesans ölçümleri yapıldı.

### Alttabakanın Hazırlanması

ZnO ince film üretiminde 1 mm kalınlıkta ve 26 x 76 mm boyutlarında cam alttabakalar kullanıldı. Kaplama öncesinde cam alttabakaların üzerindeki kirlilikten kurtulmak için alttabakalar önce sabunlu su ile temizlendi. Daha sonra, ultrasonik banyoda 80 °C'de 15 dakika süreyle sırasıyla aseton, etanol ve saf suda temizlendi ve etüvde kurutuldu. İnce film kaplamalarında kullanılan çözelti sol-jel metodu ile üretilip elde edilen solüsyon dip coating (daldırma kaplama) yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine uygulandı.

### Çözeltinin hazırlanması

0.2 M bir çözelti hazırlamak için 80 ml etanol içinde Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Oluşan bulanık çözeltinin şeffaflaşması ve stabil olması için etanolamine eklendi. Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcıda 2 saat 50 °C'de karıştırıldı. 2 saat sonunda berrak ve homojen hale gelen çözelti oda sıcaklığında ve karanlık ortamda yaşlandırma işlemi için 48 saat bekleme bırakıldı.



Şekil 1. ZnO İnce Filmlerin Hazırlanma Aşaması

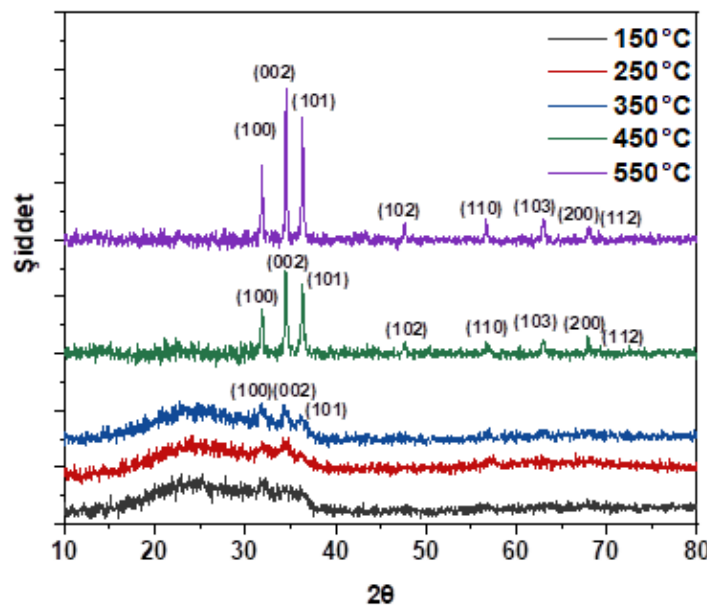
### Filmlerin kaplanması

48 saat yaşlandırma işleminden sonra, alttabakaya 10 defa kaplama işlemi yapıldı. Her daldırmanın sonrasında numuneler 10 dakika 150 °C'de etüvde kurutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulularak bir diğer kaplama işlemi uygulandı. 10. kaplamanın ardından numunelere 2 saat 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de son tavlama yapıldı. Üretilen bu ince filmlerin yapısal, morfolojik ve fotoluminesans özellikleri incelendi.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen ince filmlerin kristal yapılarının ve örgü parametrelerinin tespit edilmesi için XRD analizi yapıldı. Şekil 2'de cam alttabaka üzerine kaplanan ve 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de sıcaklıklarda 2 saat tavlanan ZnO filmlerin XRD spektrumu görülmektedir.

150 °C ve 250 °C'de 2 saat tavlanan filmler kristal yapıda olmadığı için kırınım pikleri görülmezken 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de tavlanan filmlerde hexagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO filmlerin pikleri görülmektedir. Bu kristal yapıdaki ZnO'nun karakteristik pikleri (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) ve (112) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Bouderbala ve ark., 2024). Fakat, 350 °C tavlama sıcaklığında bu karakteristik piklerin ilk üçü görülürken 450 °C ve 550 °C'de tüm kırınım pikleri görülmektedir. Ayrıca, XRD spektrumunda tavlama sıcaklığının artmasıyla kırınım piklerinin şiddetlerinin arttığı ve tam genişlik yarı maksimumun (FWHM) azalmasıyla daha keskin hale geldiği bulundu. Bu durum, tavlama sıcaklığının artması ile kristal yapıda iyileşme olduğuna bağlanabilir (Kavitha ve ark., 2017). Bu iyileşmenin sebebi olarak, artan tavlama sıcaklığı ile yeterli termal enerjiye sahip olan molekül gruplarının organik taşıyıcılarından (C, H vb.) kurtulması ve sahip oldukları enerji ile daha uygun bağlar yaparak kristallenmeye katkı sağladığı düşünülmektedir (Koç, 2021). ZnO ince filmler yüksek tavlama sıcaklıklarında daha kararlı bir yapıya sahip olmaktadır. Şekil 2'ye göre üretilen ince filmlerde en şiddetli pik (002) olduğundan ve tercihli yönelimin bu düzlemde olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan ZnO İnce Filmlerin XRD Spektrumları

Denklem (1) Bragg yasası ile düzlemler arası mesafe ( $d$ ), denklem (2) Debye-Scherrer formülü ile Williamson-Hall metodu tanecik boyutu ( $D$ ), denklem (3) ile dislokasyon yoğunluğu ( $\delta$ ) ve denklem (4) ile örgü gerilimi sırasıyla hesaplandı (Suganya ve ark., 2024).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad (4)$$

Burada  $\lambda$ , kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $d$  düzlemler arası mesafe,  $\theta$  Bragg açısı ve  $\beta$  yarı maksimum şiddetin radyal çizgi genişliğidir.

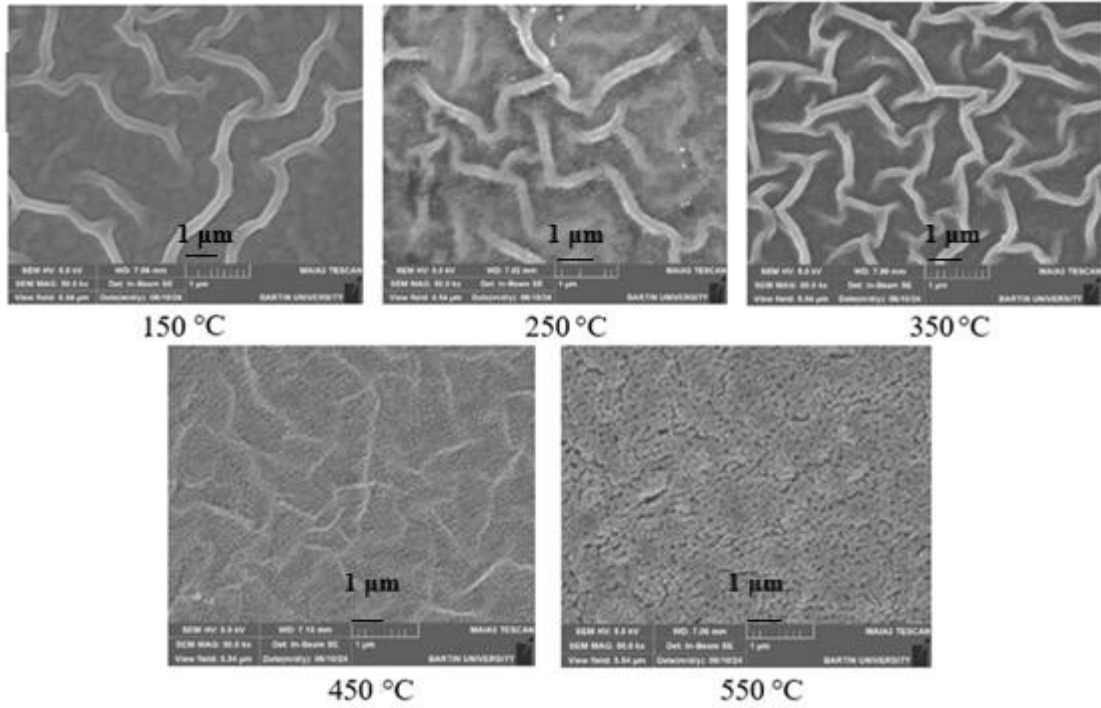
350 °C tavlanan filmlerin XRD spektrumunda pik şiddetleri aynı olduğu için tercihli yönelim belirlenememiştir. Bu nedenle örgü parametreleri hesaplanmadı. Tablo 1’de 450 °C ve 550 °C tavlanan ZnO filmlerinin hesaplanan yapısal parametreleri verilmektedir. Tablo 1’e göre tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun arttığı görülmektedir. 450 °C tavlanan filmlerin tanecik boyutu 29.066 nm iken 550 °C’de tanecik boyutu 45.280 nm olarak hesaplandı. Ayrıca, tavlama sıcaklığı arttıkça dislokasyon yoğunluğu ve örgü gerilimi değerleri de azalmaktadır. Tavlama sıcaklığı arttıkça bu değerlerdeki azalma, filmlerin kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu, filmin kalitesinin arttığını ve malzemenin kusurlu yapısının azaldığını göstermektedir (Subramanyam ve ark., 1998; Sharma ve ark., 2024; Das ve ark., 2023; Handani ve ark., 2024 ).

**Çizelge 1.** 450 °C ve 550 °C Tavlanan ZnO Filmlerin Yapısal Parametreleri

Filmler	2θ (°)	Yüzeyler arası mesafe $d_{(002)}$ (Å)	Tanecik boyutu (D) (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (δ) (nm <sup>-2</sup> )	Örgü gerilimi (ε)
ZnO-450 °C	34.55	2.259	29.066	0.00183	0.001193
ZnO-550 °C	34.52	2.597	45.280	0.000487	0.0007666

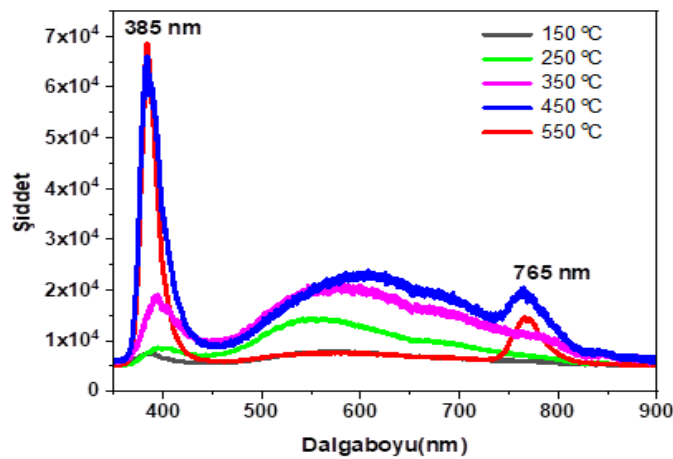
Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO filmlerin ×50000 büyütme oranındaki SEM yüzey görüntüleri Şekil 3’de verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO filmleri homojen bir yapıya sahiptir ve herhangi bir çatlak, deformasyon ya da kaplanmamış bir bölgenin bulunmadığı görülmektedir. Üretilen ince filmlerin ağaç dalları gibi kıvrımlı yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu kıvrımlı silindirik dallar, birbiriyle bağlanarak nano-çubuk yapılar oluşturmaktadır. Tavlama süreci boyunca film ve alttabaka termal genleşme katsayıları arasındaki farktan dolayı yapıda bir basma gerilimi oluşmaktadır. Bu basma gerilimi jelleşen ince filmlerin kıvrılmasına neden olmaktadır (Kwon ve ark., 2005). Ayrıca, tavlama sırasında uçucu bileşenlerin uzaklaşması ile kaplama yapısında oluşan gerilim gevşemesi de üretilen filmlerde kıvrımlı bir yüzey morfolojisine sebep olmaktadır. Çözelti hazırlanmasında kullanılan çinko asetat, çözücü etanol ve etanolamine gibi malzemelerin kombinasyonu nanoyapılı filmlerin yüzey morfolojisini etkilemektedir (Bu ve Cole, 2014). Literatürde Şekil 3’e benzer görüntülere sahip çalışmalar bulunmaktadır (Gültekin ve ark., 2016; Koç, 2021; Motla ve ark., 2024). Şekil 3’te görüldüğü gibi tavlama sıcaklığının artması ile nano-çubukların birbiriyle bağlanması artmış ve aralarında bulunan nano boyuttaki boşluklar kapanmıştır. ZnO filmleri artan sıcaklıkla birlikte daha homojen bir yapıya sahip olmaktadır.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO filmlerin SEM cihazında alınan kesit alanı görüntülerinde film kalınlıkları 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla ortalama 407.096 nm-616.310 nm arasında belirlenmiştir. ZnO ince filmlerde düşük sıcaklıktan, yüksek tavlama sıcaklığına gidildikçe amorf fazdan kristal faza geçişi tam olarak gerçekleştiğinden film kalınlığı artmaktadır.



Şekil 3. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan ZnO Filmlerin Yüzey Görüntüleri

Farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen ZnO filmlerin fotolüminesans ölçümleri görünür bölgede ve oda sıcaklığında  $\lambda=349$  nm lazer uyarması ile yapıldı. 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C tavlanan filmlerin emisyon spektrumları Şekil 4’de verilmektedir. Şekil 4’e göre filmler benzer emisyon spektrumu göstermektedir. Filmler 385 nm ve 765 nm keskin bir pik gösterirken 450 nm ve 735 nm arasında geniş bir band göstermektedir. Filmlerin emisyon spektrumundaki bu pikler uyarma sonucunda filmlerde bulunan elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesiyle oluşan yakın bant kenarı emisyonunu göstermektedir (Chang ve ark., 2017; Abisheva ve ark.,2024). Filmler yakın UV bölgesinde (385 nm) mor bir emisyonla sahiptir ve tavlama sıcaklığının artması ile piklerin konumunda değişme olmaksızın özellikle de 385 nm ve 765 nm’deki emisyon şiddetlerinde büyük bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu durum tüm filmler için bant aralığı geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Dolai ve ark., 2017). Sonuç olarak; filmlerde tavlama sıcaklığı arttıkça kristal yapı iyileşmekte ve filmlerin emisyon şiddeti artmaktadır.



Şekil 4. Farklı Sıcaklıklarda Tavlanan ZnO Filmlerin Emisyon Spektrumları

## SONUÇ

Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO filmler daldırılmalı kaplama cihazı kullanılarak üretildi ve yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelendi. XRD ölçümü sonuçları filmlerin 150 °C ve 250 °C'de amorf ve 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de ise hekzagonal wurtzite yapıya sahip olduğunu gösterdi. Tavlama sıcaklığının artmasına bağlı olarak kırınım deseninde kırınım pikleri şiddetlerinin ve tanecik büyüklüğünün arttığı, ayrıca dislokasyon yoğunluğu ve örgü gerilimi değerlerinin azaldığı gözlemlendi. Bu değerler kristal yapı kalitesinin sıcaklığın artmasıyla iyileştiğini göstermektedir. SEM görüntülerine göre filmler ağaç dalları gibi kıvrımlı bir nano-çubuk yapıya sahiptir. Artan tavlama sıcaklıklarıyla birlikte nano-çubuklar arası boşluklar dolmuş ve üretilen ZnO filmler homojen bir yapıya sahip olmuştur. Fotolüminesans spektrumuna göre, filmler 385 nm ve 765 nm keskin bir pik, 450 nm ve 735 nm arasında geniş bir band göstermektedir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla piklerin konumları değişmedi. Fakat pik şiddetlerinde bir artış gözlemlendi ve filmler yakın UV bölgesinde mor renkte bir emisyon gösterdi. Sonuç olarak, XRD, SEM ve PL sonuçları birbirini desteklemektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin kristal yapısı iyileşmekte ve mor emisyon şiddeti artmaktadır. Bu çalışmada üretilen ZnO ince filmler optoelektronik endüstrisindeki potansiyel uygulamalarda mor ışık yayan cihazlarda alternatif malzeme olarak kullanılabilir.

## TEŞEKKÜR

Fotolüminesans ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve Dr. Mustafa Burak ÇOBAN'a teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abisheva, A. K., Afanasyev, D. A., Ilyassov, B. R., Aimukhanov, A. K., Kulbachinskii, V. A., & Zeinidenov, A. K. (2024). The influence of annealing environment of ZnO thin film on its optical, structural and photovoltaics performance. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 159, 115932.
- Ahmad, A. A., Migdadi, A. B., Alsaad, A. M., Al-Bataineh, Q. M., & Telfah, A. (2021). Optical, structural, and morphological characterizations of synthesized (Cd–Ni) co-doped ZnO thin films. *Applied Physics A*, 127(12), 922.
- Altinolcek, N., Battal, A., Tavasli, M., Cameron, J., Peveler, W. J., Holly, A. Y., & Skabara, P. J. (2020). Yellowish-orange and red emitting quinoline-based iridium (III) complexes: Synthesis, thermal, optical and electrochemical properties and OLED application. *Synthetic Metals*, 268, 116504.
- Badrudin, S. I., Noor, M. M., Abd Samad, M. I., Zakaria, N. S. N., Yunas, J., & Latif, R. (2024). Eliminating surface cracks in metal film-polymer substrate for reliable flexible piezoelectric devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 50, 101617.
- Bouderbala, I. Y., Guessoum, A., Rabhi, S., Bouhlassa, O., & Bouras, I. E. (2024). Optical band-diagram, Urbach energy tails associated with photoluminescence emission in defected ZnO thin films deposited by sol-gel process dip-coating: effect of precursor concentration. *Applied Physics A*, 130(3), 205.



- Bu, I. Y., & Cole, M. T. (2014). A highly conductive and transparent solution processed AZO/MWCNT nanocomposite. *Ceramics International*, 40(1), 1099-1104.
- Buzok, E. B., Yalcin, S., Demircan, G., Yılmaz, D., Aktas, B., & Aytar, E. (2024). The structural, optical, electrical and radiation shielding properties of Co-doped ZnO thin films. *Radiation Physics and Chemistry*, 222, 111840.
- Chang, Y. C., Guo, J. Y., Chen, C. M., Di, H. W., & Hsu, C. C. (2017). Construction of CuO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO heterostructure arrays for enhanced photocatalytic efficiency. *Nanoscale*, 9(35), 13235-13244.
- Chen, Y. (2018). Review of ZnO transparent conducting oxides for solar applications. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 423, 012170. Cheng, L. C., Brahma, S., Huang, J. L., & Liu, C. P. (2022). Enhanced piezoelectric coefficient and the piezoelectric nanogenerator output performance in Y-doped ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 146, 106703.
- Das, A., Das, A., Singha, C., & Bhattacharyya, A. (2023). Al, Mg Co-doped ZnO thin films: Effect of the annealing temperature on the resistivity and ultraviolet photoconductivity. *Thin Solid Films*, 780, 139958.
- Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2017). Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 456-464.
- Fan, Q., Li, D., Li, J., & Wang, C. (2020). Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154483.
- Govindaraj, M., Babu, S., Rathinam, R., Vasini, V., & Vijayakumar, K. (2023). Integrated electrocoagulation–photoelectrocatalytic oxidation for effective treatments of aqueous solution bisphenol-A using green-synthesized ZnO nanoparticles. *Chemical Papers*, 77(1), 169-183.
- Gültekin, D., Kayış, F., & Akbulut, H. (2016). ZnO ince film kaplamaların kıvrımlı ağ morfolojisinin incelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 25-28.
- Handani, S., Putra, I. J., Emriadi, E., Dahlan, D., & Arief, S. (2024). Improved Physical Properties of Green Fabricated ZnO Thin Films by Annealing Temperature. *ChemistrySelect*, 9(2), e202302868.
- Hossain, G. M., Jalal, A. H., Pala, N., & Alam, F. (2024). Advancements in glucose monitoring: A thin film ZnO-nanoflakes based highly sensitive wearable biosensor for noninvasive sweat-based point-of-care monitoring for diabetes. *ECS Transactions*, 113(13), 35.
- Jain, S., Medlin, W., Uprety, S., Isaacs-Smith, T., Olsson, T., Davis, J., & Laurent, G. M. (2024). Nanosecond-laser annealing of zinc oxide thin-films: The effect of the laser wavelength and fluence. *Thin Solid Films*, 791, 140236.
- Kanagamani, K., Muthukrishnan, P., Kathiresan, A., Shankar, K., Sakthivel, P., & Ilayaraja, M. (2021). Detoxication and theranostic aspects of biosynthesised zinc oxide nanoparticles for drug delivery. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 34, 729-740.
- Kavitha, B., Nirmala, M., Poornachandra, S., & Pavithra, M. (2017). Preparation and characterization of CdO thin films prepared by chemical method. *J Environ Nanotechnol*, 6(1), 59-66.
- Koç, M. (2021). Ultrasonik sprej piroliz ile üretilen ZnO ince filmlerin altaş sıcaklıklarının yapısal ve optik özelliklerine etkisi. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, 16(1), 169-178.

- Korbutyak, D. V., Lytvyn, O. S., Fedorenko, L. L., Matiuk, I. M., Kolomys, O. F., Oberemok, O. S., & Evtukh, A. A. (2024). Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO films obtained by magnetron deposition technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(8), 583.
- Kwon, S. J., Park, J. H., & Park, J. G. (2005). Wrinkling of a sol-gel-derived thin film. *Physical Review E-Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 71(1), 011604.
- Madadi, M., Heikkinen, M., Philip, A., & Karppinen, M. (2024). Conformal high-aspect-ratio solid electrolyte thin films for li-ion batteries by atomic layer deposition. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(3), 1574-1580.
- Motla, A., Kumaravelu, T. A., Dong, C. L., Chen, C. L., Asokan, K., & Annapoorni, S. (2024). Role of annealing environments on the local electronic and optical properties of zinc oxide films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(4), 267.
- Shanmugapriya, V., Arunpandiyam, S., Hariharan, G., Bharathi, S., Selvakumar, B., & Arivarasan, A. (2023). Enhanced supercapacitor performance of ZnO/SnO<sub>2</sub>: rGO nanocomposites under redox additive electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*, 935, 167994.
- Sharma, H., Kumar, S., Yadav, J., Prasad, J., & Singh, M. (2024). Temperature treatment effect on the physical and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(1), 20.
- Shkir, M., Khan, M. T., & Khan, A. (2024). Impact of Mo doping on photo-sensing properties of ZnO thin films for advanced photodetection applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 985, 174009.
- Stolyarchuk, I., Kuzyk, O., Dan'kiv, O., Dziedzic, A., Kleto, G., Stolyarchuk, A., & Hadzaman, I. (2023). Growth of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O Thin Films and Their Structural, Optical and Magneto-Optical Properties. *Coatings*, 13(3), 601.
- Subramanyam, T. K., Uthanna, S., & Naidu, B. S. (1998). Preparation and characterization of CdO films deposited by dc magnetron reactive sputtering. *Materials Letters*, 35(3-4), 214-220.
- Suganya, L., Balamurugan, K. S., Sivakami, A., Sakthivel, P., Asthana, N., & Sundaresan, B. (2024). Ferromagnetic, optical and photoluminescence behavior of Ni-doped ZnO thin films. *Topics in Catalysis*, 67(1), 3-16.
- Thomas, A., Thirumalaisamy, L., Madanagurusamy, S., & Sivaperuman, K. (2024). Switching the selectivity of ZnO thin films for ultra-sensitive acetaldehyde gas sensors through Co doping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 401, 135043.
- Yadav, R. P., & Rai, K. B. (2023). Tailoring of ZnO thin films: effect of number of coating and sample ageing. *International Journal of Mathematics and Physics*, 14(2), 95-102.
- Wasman, K. M., & Hamadameen, B. (2022). Review of optoelectronic properties of ZnO photodetector. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 5(1), 9-21.
- Xue, D., & Ratajczak, H. (2003). Constituent chemical bonds and nonlinear optical coefficients of Na<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O molecular crystal. *Chemical physics letters*, 371(5-6), 601-607.

**Atf İçin:** Lök, R. (2024). Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Kapasitörlerde Arayüzey Durumları, Seri Direnç ve Bariyer Yüksekliğinin Frekansla Değişiminin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1538-1549.

**To Cite:** Lok, R. (2024). Investigation of Interface States, Series Resistance, and Barrier Height Variation with Frequency in Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitors. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1538-1549.

## Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Kapasitörlerde Arayüzey Durumları, Seri Direnç ve Bariyer Yüksekliğinin Frekansla Değişiminin İncelenmesi

Ramazan LÖK

### Öne Çıkanlar:

- Elektiksel Karakterizasyon ve Frekans Etkisi: Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) kapasitörün farklı frekanslardaki C-V ve G/ω-V ölçümleri incelenmiş ve frekans arttıkça bu ölçümlerin maksimum değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.
- Seri Direnç (R<sub>s</sub>) ve Bariyer Yüksekliği: Seri direnç (R<sub>s</sub>) ve bariyer yüksekliğinin frekansla birlikte değişimi incelenmiş ve R<sub>s</sub>'nin cihazın davranışını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir.
- WO<sub>3</sub> dielektrik sabiti 3688.75 olarak bulunmuştur.

### Anahtar Kelimeler:

- Yüksek K
- MOS
- WO<sub>3</sub>
- Bariyer Yüksekliği
- Seri Direnç Etkisi

### Investigation of Interface States, Series Resistance and Barrier Height Variation with Frequency in Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitors

### Highlights:

- Electrical Characterization and Frequency Effect: The C-V and G/ω-V measurements of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor at different frequencies were examined, and it was observed that the maximum values of these measurements decreased as the frequency increased.
- Series Resistance (R<sub>s</sub>) and Barrier Height: The variation of series resistance (R<sub>s</sub>) and barrier height with frequency was examined, and it was shown that R<sub>s</sub> significantly affects the device behaviour.
- The dielectric constant of WO<sub>3</sub> was found to be 3688.75.

### Keywords:

- High K
- MOS
- WO<sub>3</sub>
- Barrier Height
- Series Resistance Effects

### ÖZET:

Çalışmada, Tungsten oksit (WO<sub>3</sub>), sol-jel yöntemiyle P-tipi <100> silisyum plakası üzerinde sentezlenmiştir. Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) kapasitör elektriksel karakterizasyonu, farklı frekanslarda (50 kHz'den 1 MHz'e kadar) kapasite-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G/ω-V) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan voltaj frekansı arttıkça, ölçülen C-V ve G/ω-V karakteristiklerinin maksimum değerleri azalmıştır. Bu ölçümler, arayüzey durumu tuzak (D<sub>it</sub>) yüklerinin düşük frekanslı AC voltaj sinyallerini takip etmesine bağlanmıştır. Seri direnç (R<sub>s</sub>) ve bariyer yüksekliğinin (Φ<sub>B</sub>) frekansla değişimi incelenmiştir. R<sub>s</sub>'in cihaz davranışını önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Φ<sub>B</sub> de artan frekansla azalmıştır. Bu davranışın, V<sub>0</sub> değerini doğrudan etkilerken yük taşıyıcılarının hareketliliğini dolaylı olarak etkilediği öne sürülmüştür. Sonuç olarak, WO<sub>3</sub> malzemesi dielektrik özellikler açısından değişken sonuçlar sergilemesine rağmen, çalışmanın yüksek dielektrik sabiti (örneğin, 3688.75) bulgusu literatürdeki benzer sonuçlarla tutarlıdır. Bu yüksek dielektrik özelliği, malzemenin gelecekteki uygulamalar için önemini vurgulamaktadır.

### ABSTRACT:

In the study, Tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) was synthesized via the sol-gel method on P-type <100> silicon wafer. Electrical characterization of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor was performed through capacitance-voltage (C-V) and conductance-voltage (G/ω-V) measurements at different frequencies (from 50 kHz to 1 MHz). As the applied voltage frequency increased, the maximum values of the measured C-V and G/ω-V characteristics decreased. This phenomenon was attributed to interface state trap (D<sub>it</sub>) charges following low-frequency AC voltage signals. The variation of series resistance (R<sub>s</sub>) and barrier height (Φ<sub>B</sub>) with frequency was examined. It was shown that R<sub>s</sub> significantly affects the device behaviour. The Φ<sub>B</sub> also decreased with increasing frequency. This situation is suggested to indirectly affect the mobility of charge carriers directly through the V<sub>0</sub> value. Ultimately, although WO<sub>3</sub> material exhibits variable results in terms of dielectric properties, the study's finding of a high dielectric constant (e.g., 3688.75) is consistent with similar results in the literature. This high dielectric property underscores the material's importance for future applications.

<sup>1</sup> Ramazan LÖK (Orcid ID: 0000-0003-3909-2662), Bolu Abant İzzet Baysal University, Nuclear Radiation Detectors Application and Research Center, Bolu, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ramazan LOK, e-mail: ramazanlok@ibu.edu.tr

## INTRODUCTION

The MOS capacitor (Metal-Oxide-Semiconductor Capacitor) is known as a fundamental building block in modern semiconductor technology and plays a decisive role, especially understanding operating principles of integrated circuits and devices such as MOSFETs (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors)(Bentarzi, 2011; Ytterdal et al., 2003). This capacitor is made up of three main components: metal electrode (gate), an insulating oxide layer (usually silicon dioxide), and a semiconductor (typically p-type or n-type silicon). Key variables such as the applied voltage, semiconductor type, and doping concentration closely influence the electrical properties of MOS capacitors. This situation causes the capacitance of the device to differ in various operating regions. Under varying voltages, the MOS capacitor exhibits three main states: accumulation, depletion, and inversion. Each of these states directly affects the operation of MOSFETs and, consequently, the performance of digital and analogue electronic circuits. Furthermore, MOS capacitors are crucial tools in the optimization of semiconductor manufacturing processes, as they are used to evaluate the thickness of the gate oxide and the quality of the semiconductor surface(Lee et al., 2024; S. S. Li & Li, 1993; Malta et al., 2024; Silva et al., 2024). Additionally, an important point to add to this assessment is that ohmic and rectifying contacts are critical components that determine the operating principles of semiconductor devices. Ohmic contacts provide low-resistance conductivity, while rectifying contacts control the direction of current. These two types of contacts play a critical role in the design of electronic circuits. In order to form a rectifying contact between a P-type semiconductor and metal, the work function of the metal must be smaller than that of the semiconductor. That is, in this case, it must be  $\phi_s > \phi_m$ . When this condition is met, hole flow occurs from the metal into the semiconductor. Consequently, an electric field is created at the metal's surface, and current flows in only one direction (from the metal to the semiconductor)(Tan, 2018). For the formation of back ohmic contact in P-type semiconductors, the work function of the metal must be greater than that of the semiconductor:  $\phi_m > \phi_s$ . In this case, current can flow freely in both directions, providing a low-resistance contact. In N-type semiconductors, the formation of a rectifying contact requires that the work function of the metal is greater than that of the semiconductor:  $\phi_m > \phi_s$ . Here, free electron flow occurs from the metal into the semiconductor, allowing current to flow in only one direction (from the metal to the semiconductor). For the formation of ohmic contacts in N-type semiconductors, the work function of the metal must be smaller than that of the semiconductor:  $\phi_s > \phi_m$ . When this condition is met, current can flow freely in both directions(Rideout, 1975; Taşçıoğlu et al., 2023; Tucci et al., 2011).

(WO<sub>3</sub>), transition metal oxide, widely used in various applications. (WO<sub>3</sub>) has a band gap of 2.6-3.0 eV and a work function of 6.2 eV(Adhikari et al., 2022; Thummavichai, 2018). Recent research on WO<sub>3</sub> has attracted significant interest, particularly due to its electrochromic properties. Electrochromic materials can change colour when a voltage is applied, making them ideal for various innovative technologies. Tom Rocca and his colleagues have compared the “reversible electrochromic reduction of transparent nanostructured  $\gamma$ -WO<sub>3</sub> thin films” and suggested that their work paves “the way for the rational development of electrolytes and active materials for” various water-based devices, such as energy-saving smart windows(Rocca et al., 2024). Cong-Cong Huang and colleagues synthesized WO<sub>3</sub> using microwave irradiation and used it as an electrode material in supercapacitors. This can be considered as evidence that the WO<sub>3</sub> material has a wide range of potential applications.(Huang et al., 2009). WO<sub>3</sub> is known for its high gas sensing sensitivity, making it ideal for detecting and monitoring environmental gases. Zhang and others synthesized a gas sensor based on

monoclinic phase WO<sub>3</sub>, demonstrating that This sensor could detect NO<sub>2</sub> with higher sensitivity and selectivity under visible light at temperatures between 20 and 25 degrees (Zhang et al., 2013).

Beyond these areas, the use of WO<sub>3</sub> continues to expand, and new application fields are being discovered. Developments in nanotechnology and materials science, in particular, further enhance the potential of WO<sub>3</sub> and offer innovative solutions(X. Li et al., 2024; Nabeel et al., 2023; Santos et al., 2015; Zheng et al., 2011).

The main objective of the study is to determine how the electrical properties of Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitors change with frequency and to reveal the impact of these changes on the overall performance of the device. The research focuses on critical parameters such as R<sub>s</sub>, Φ<sub>B</sub>, and D<sub>it</sub>, which directly affect the performance and efficiency of the device. While previous studies generally concentrated on the structural and electrochemical properties of WO<sub>3</sub>, this study emphasizes the variations in electrical performance within MOS capacitors. The analysis of R<sub>s</sub>, Φ<sub>B</sub>, and D<sub>it</sub> using C-V and G/ω-V measurements distinguishes this work, highlighting the potential of WO<sub>3</sub> in high-frequency applications.

As a result, the findings demonstrate how the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor responds to changes in frequency and how these behaviours reflect on the device's performance. This data provides a valuable foundation for future design and optimization studies, aiding in ensuring that the device operates more efficiently and stably.

## MATERIALS AND METHODS

**Solution Preparation:** To prepare a pure tungsten oxide solution, 1 gram of WC<sub>16</sub> (tungsten hexachloride) was incorporated into 10 ml of ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) with continuous mixing. Within the first 2-3 minutes of the reaction, the solution quickly turned from yellow to dark blue due to the reduction of W<sup>6+</sup> ions to W<sup>5+</sup> ions by the ethanol. After some time, the dark blue solution became homogeneous and transparent. The reaction mechanism is given equation 1:



**Film Production:** To produce WO<sub>3</sub> thin films, p-type <100> silicon substrates with a resistivity of 1-4Ω and a thickness of 500μm were cleaned using the standard Radio Corporation of America (RCA) cleaning process. The cleaned substrates were dipped into the prepared solution four times to coat them with a thin film. The coated films were then annealed at 500°C.

**Formation of the MOS Structure:** The annealed thin film structure was placed in a sputter system and subjected to vacuum processing at 6x10<sup>-4</sup> Pascal. Front and back metal contacts were made, converting to the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor. **Investigation of Electrical Properties:** To examine the electrical properties of the produced MOS capacitor, measurements were taken at different frequencies (50 kHz and 1000 kHz) using the Keithley 4200 system semiconductor characterization system.

## RESULTS AND DISCUSSION

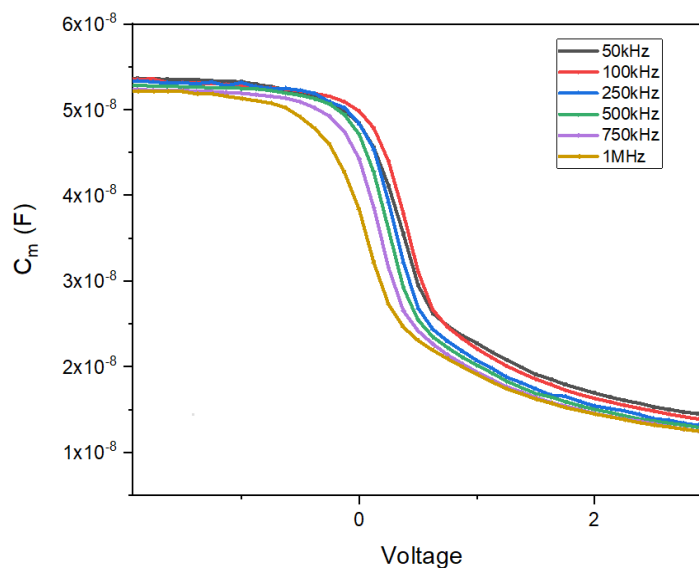
Figure 1 provides a detailed view of the frequency-dependent capacitance-voltage (C-V) characteristics of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor, under a voltage bias varying from -3 V to +3 V, across a frequency range of 50 kHz to 1 MHz. The data in Figure 1 provides a detailed analysis of the device's performance and electrical properties at different frequencies. The MOS device exhibits three different regimes (i.e., inversion, accumulation, and depletion) and shows p-type characteristics. It has been detected that as the frequency increases, the capacitance values decrease. The main reason for this

is that the interface states respond more to AC signals at lower frequencies. This situation will be examined in more detail in the following sections.

Oxide capacitance ( $C_{ox}$ ) refers to the capacitance of the oxide layer in a MOS capacitor. This capacitance determines the dielectric properties and overall electrical behaviour of the capacitor. Factors such as the thickness of the oxide layer, the dielectric constant, and the surface area of the capacitor are important parameters that affect the value of  $C_{ox}$ . Based on this capacitance value, the dielectric constant of the materials can be calculated from Equation 2. (Morkoc et al., 2019)

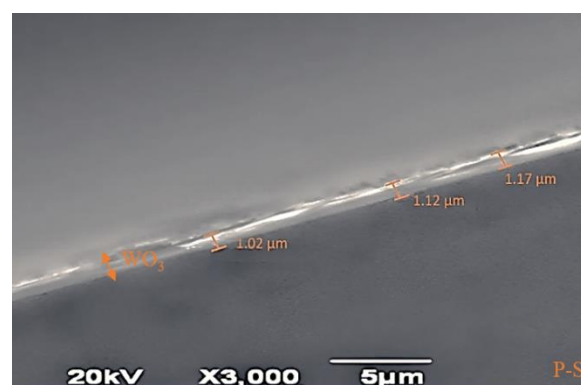
$$\epsilon_i = \frac{C_{ox} d}{A \epsilon_0} \quad (2)$$

Here,  $A$  ( $1.7671 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) is the capacitor area, and  $\epsilon_0$  ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) is the vacuum permittivity. As can be understood from the SEM image in Figure 2,  $d_i$  is approximately ( $1.12 \text{ }\mu\text{m}$ ), which is the oxide thickness between the metal and semiconductor layers, and  $\epsilon_i$  is the dielectric permittivity of the oxide



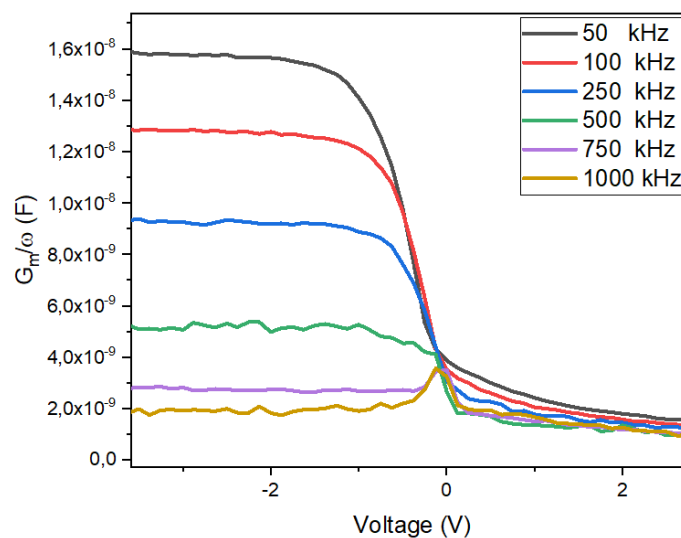
**Figure 1.** The Capacitance–Voltage ( $C$ – $V$ ) curves of Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor for the Different Frequencies

$C_{ox}$  value was determined from measurements taken at 1 MHz in a strong accumulation region, as shown in Figure 1, and was found to be approximately  $C_{ox} \approx 5.13 \times 10^{-8} \text{ F}$ . The calculated dielectric constant is found to be 3688,75. It is emphasized in the literature that the  $\epsilon_i$  of WO<sub>3</sub> can vary depending on temperature, frequency, and measurement conditions. However, as in many research studies, these values are normal for WO<sub>3</sub> (Gowtham et al., 2021; Hirose & Furukawa, 2006; Nabeel et al., 2023).



**Figure 2.** Cross-Section Morphology of the WO<sub>3</sub> on Si After Annealing 500 °C

In addition to the  $C_m$ - $V$  curves shown in Figure 1, the  $G_m/\omega$ - $V$  curve of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor increases with increasing frequency in Figure 3. The conductance-voltage curve is an important parameter used to evaluate the interface quality of MOS capacitors. Due to the application of a weak A.C. signal between the terminal ends of the MOS capacitor, the conductivity resulting from the interaction of interface states and majority carriers corresponds to the highest conductivity value for each frequency, at the minimum capacitance value. Additionally, it has been identified that the  $G/\omega$ - $V$  values measured at different frequencies shift to more negative values on the voltage axis as the frequency increases. Under normal conditions, the  $G_m/\omega$ - $V$  values are expected to give an imperfect Gaussian curve. However, a peak point was not observed in all measurements except at 750 kHz and 1000 kHz. While there could be many reasons for this behaviour, it can be mainly attributed to three factors. First, the series resistance effect originating from the backside contact points of the silicon layer of the MOS capacitor; second, the interface dielectric layer; and finally, the relaxation time of the interface states (Caban-Zeda, 1969; Cristoloveanu & Li, 2013; Pande et al., 2020)

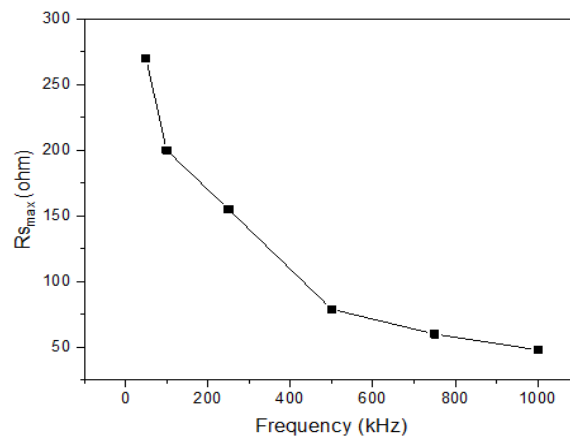


**Figure 3.** Conductance–Voltage ( $G$ – $V$ ) Curves of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor at Various Frequencies

Figure 4 illustrates the series resistance ( $R_{smax}$ ) values of the device plotted against voltage at different frequencies. The  $R_s$  values were determined using the method proposed by Nicollian and Goetzberger, calculated from equation 3. The series resistance effect significantly impacts the device's performance and is crucial for optimizing the device's functionality in practical applications (Çetinkaya et al., 2024; Lok et al., 2016)

$$R_s = \frac{G_m}{G_m^2 + \omega^2 C_m^2} \quad (3)$$

where  $C_m$ ,  $G_m$ , and  $\omega$  are the measured capacitance, conductance, and angular frequency measured in strong accumulation regions. As illustrated in the figure, it is clear that that  $R_s$  in the device is higher at lower frequencies. The observed effect can be ascribed the response of the interface states to the AC signal.



**Figure 4.** The Max Series Resistance Values Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor for the Different Frequencies

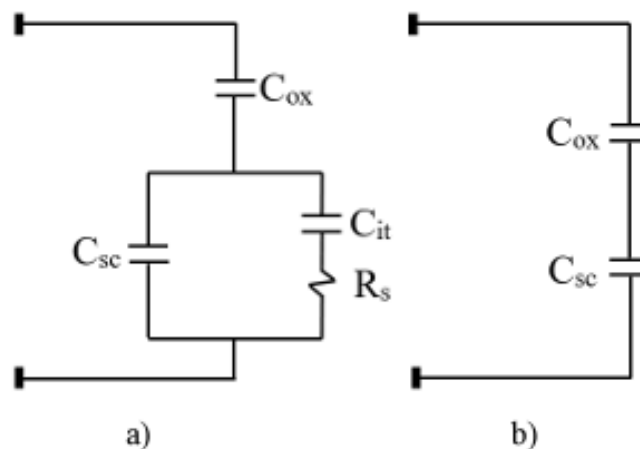
In other words, the presence of frequency-dependent charges trapped at the interface results in additional capacitance at low frequencies due to their easy response to the AC signal. Therefore, it is evident that the R<sub>s</sub> effect is one of the main reasons for the changes in the C<sub>m</sub>-V and G<sub>m</sub>-V curves(Lok et al., 2016; Taşci, 2023).

$$C_c = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) C_m}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \tag{4}$$

$$G_c = \frac{(G_m^2 + \omega^2 C_m^2) a}{a^2 + \omega^2 C_m^2} \tag{5}$$

$$a = (G_m) - [(G_m)^2 + (\omega C_m)^2] R_s \tag{6}$$

The corrected capacitance-voltage (C<sub>c</sub>-V) and corrected conductance-voltage (G<sub>c</sub>/ ω -V curves are shown in Figures 6 and 7. These values have been calculated sequentially from equations 4 and 5. Parameters such as G<sub>m</sub>, C<sub>m</sub>, R<sub>s</sub>, and ω have been previously defined. When comparing the measured capacitance and conductance curves with the corrected ones, although no significant changes are observed in the conductance-voltage curve, there has not been a large change in the capacitance values.



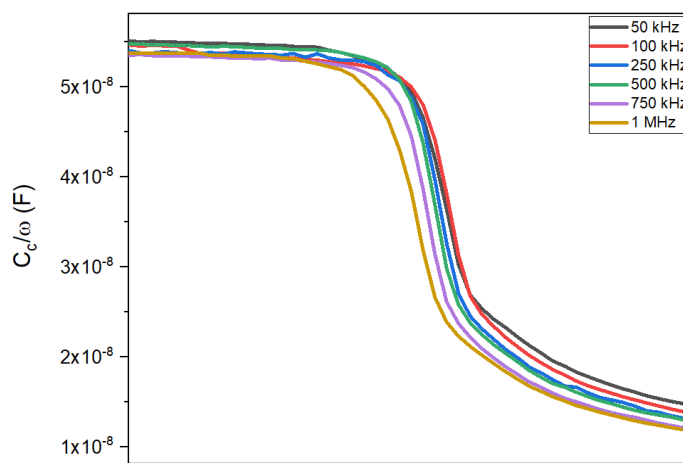
**Figure 5.** Equivalent Circuit Capacitance for a Mos Capacitor (a) Low Frequency (b) High Frequency

In the accumulation region, the capacitance values for 1 MHz are C<sub>m</sub> = 5.20 × 10<sup>-8</sup> F, while the corrected capacitance value C<sub>c</sub> = 5.34 × 10<sup>-8</sup> F shows an increase. The literature indicates that the

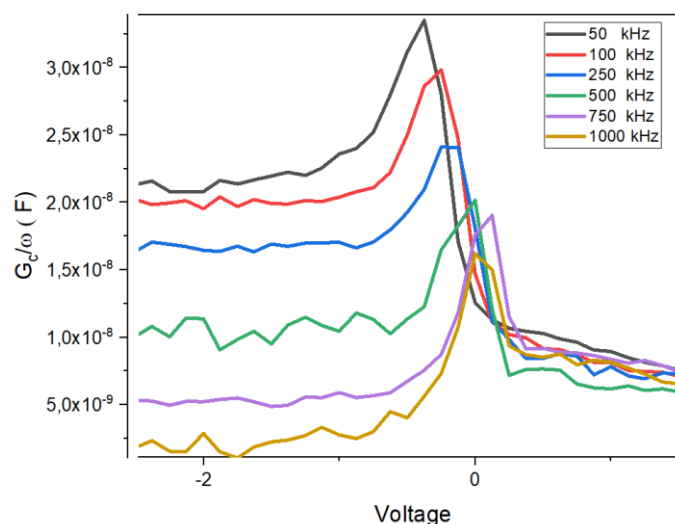


largest error in capacitance has been reported to occur in the accumulation and a portion of the depletion region (Lok et al., 2016). When comparing Figure 1 with Figure 5, the expected behaviour in both graphs is a decrease in capacitance values with increasing frequency.

Upon examining the reasons for these changes, it is evident that this is due to the series resistance effect. This behaviour can be explained by the equivalent circuit diagram presented in Figure 5. At low frequencies, interface levels do not have enough time to follow the applied AC voltage signal. This can lead to the formation of  $C_{it}$  capacitance.  $C_{it}$  can contribute to the equivalent capacitance by adding to the space charge capacitance ( $C_{sc}$ ) and oxide capacitance, thus increasing the equivalent capacitance (Güçlü et al., 2024).



**Figure 6.** The Corrected Capacitance–Voltage ( $C_c/\omega$ - $V$ ) curves of Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor



**Figure 7.** The Corrected Conductance–Voltage ( $G_m/\omega$ - $V$ ) Curves of Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor

When compared between Figure 3 and Figure 7, it was noted that peaks were observed at frequencies of 750 kHz and 1000 kHz in the  $G_m/\omega$ - $V$  curves, while no peaks were observed at other frequencies. After correction, as can be seen from Figure 7, peaks have been observed. Additionally, in both the measured conductance voltage and corrected conductance voltage graphs, it has been identified that the maximum conductance value decreases as the frequency increases, as expected. The conductance curves have increased from  $3.7 \times 10^{-9}$  to  $1.6 \times 10^{-8}$  after correction at 1 MHz. As previously mentioned, conductance curves are affected more significantly than capacitance curves because conductance reflects the dynamic response of interface traps. As these traps capture and

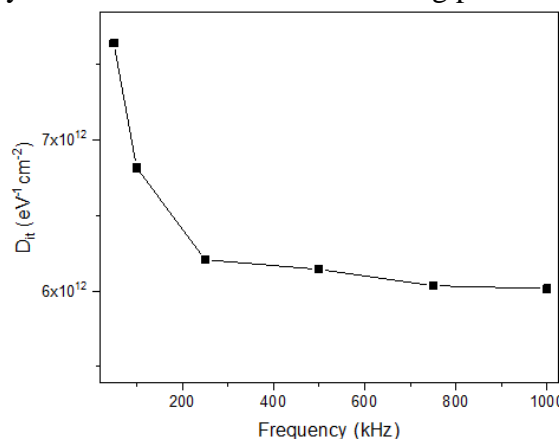
release charge carriers, they cause fluctuations in conductivity, which can explain the variations in the conductance curves. Additionally, as the frequency of the AC signal changes, the response time of the traps also varies, affecting the conductance values (Mutale et al., 2021). Capacitance, on the other hand, is more related to a stable charge distribution, making it less sensitive to such fluctuations. Consequently, the greater impact on conductance curves may be related to interface traps, relaxation time, and the frequency of the AC signal (Kaymak et al., 2020; Tataroğlu & Altindal, 2008) sensitive to such fluctuations. Consequently, the greater impact on conductance curves may be related to interface traps, relaxation time, and the frequency of the AC signal.

The interface states are a critical parameter for the performance of MOS capacitors. The frequency-dependent interface state density was calculated using the Hill-Coleman method with the following equation:

$$D_{it} = \frac{2}{Aq} \frac{G_{c,max} / \omega}{(G_{c,max} / \omega C_{ox})^2 + (1 - C_c / C_{ox})^2} \quad (7)$$

Here,  $q$  denotes the electronic charge,  $A$  represents the area of the capacitor,  $C_{ox}$  refers to the capacitance in the accumulation region,  $G_{c,max} / \omega$  indicates the peak value of the corrected conductance, and  $C_c$  is the capacitance value associated with this peak conductance.

The frequency-dependent interface state density was calculated for different frequencies and is shown in Figure 8. The  $D_{it}$  value is expected to decrease as the frequency increases. The calculated values decrease with increasing frequency, consistent with the literature. However, in the literature,  $D_{it}$  values range between  $10^{10}$  and  $10^{12}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. A value on the order of  $10^{12}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> indicates a high interface state density. This can be attributed to a different relaxation time-dependent acceptor-/donor-like interface states and It may also be due to the manufacturing process.



**Figure 8.** Variations of  $D_{it}$  as a Function Voltage Al/WO<sub>3</sub>/p-Si/Al (MOS) Capacitor

Another important parameter is the barrier height which was figure out from the linear portion of the  $C^{-2}$ -V curve shown in Figure 9. The capacitance of depletion regions calculated Equation.8 (Yeriskin, 2019)

$$c^{-2} = 2(V_0 + V) / \epsilon_i \epsilon_0 q A^2 N_a \quad (8)$$

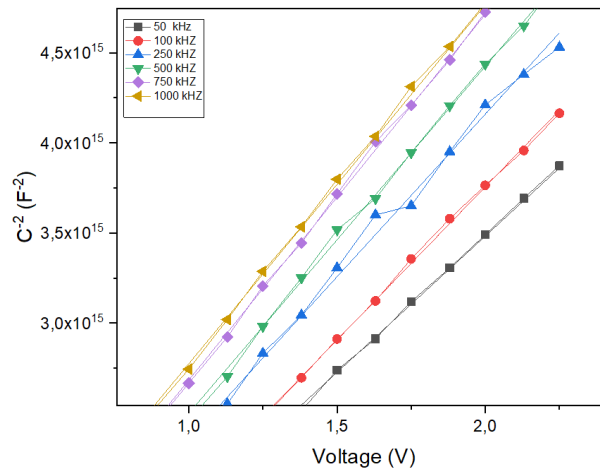
Here,  $V$  is the applied voltage,  $N_a$  is the carrier concentration, and  $V_0$  is the point where the linear lines in Figure 9 intersect the x-axis.  $V_0$  is expressed by the following equation

$$V_0 (=V_D - k_B T / q) \quad (9)$$

Temperature in Kelvin, denoted by  $T$ , is used to define the Boltzmann constant,  $k_B$ . In MOS capacitors, the barrier height represents the magnitude of the energy barrier between the metal and the

semiconductor. This barrier can significantly affect the electrical properties and performance of the device (Ocak et al., 2010; Sevgili et al., 2022). It can be calculated using Equation 10.

$$\Phi_B = V_0 + \frac{kT}{q} + E_F - \Delta\Phi_B = V_D + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right) - \Delta\Phi_B \tag{10}$$



**Figure 9.** C<sup>2</sup> –V Characteristics and Corresponding Linear Fit Function of Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor at Various Frequencies from 50 kHz to 1 MHz

The expression E<sub>F</sub> denotes the energy difference between the bulk Fermi level and the valence band edge. N<sub>v</sub> refers to the effective density of states in the valence band.  $\Delta\Phi_B = \sqrt{qE_m/(4\pi\epsilon_i\epsilon_0)^{-1}}$  represents the barrier potential, where E<sub>m</sub> is the maximum electric field.

**Table 1.** Some Important Electrical Properties Calculated for the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) Capacitor.

F(kHz)	V <sub>a</sub> (eV)	N <sub>A</sub> x10 <sup>16</sup> (cm <sup>-3</sup> )	E <sub>F</sub> (eV)	E <sub>m</sub> x10 <sup>5</sup> (V/cm)	Φ <sub>B(C-V)</sub> (eV)	ΔΦ <sub>B(C-V)</sub> (eV)
50	1.40	8.12	0.1491	2.17	1.37	0.1882
100	1.31	7.26	0.1520	1.98	1.28	0.1800
250	1.14	6.86	0.1535	1.80	1.13	0.1714
500	1.06	6.43	0.1551	1.68	1.06	0.1656
750	0.95	6.11	0.1565	1.55	0.95	0.1591
1000	0.91	6.20	0.1561	1.53	0.91	0.1580

As depicted in Table 1, the barrier height (Φ<sub>B</sub>) shows a decreasing trend as anticipated with frequency dispersion. However, a deceleration in the rate of this change with increasing frequency has been noted. At high frequencies, the impact of the applied electric field within the dielectric material is intensified. This can enhance the movement of carriers within the dielectric material. The increased mobility of charge carriers can result in a decrease in barrier height (Fiorenza et al., 2018). Finally, an increase in frequency has resulted in a decrease in the V<sub>0</sub> value. However, this has directly contributed to the decrease in barrier height. In addition, the frequency-dependent behaviour of the trap charges in the acceptor-donor type interface states may also have had an effect (Hazell, Simmons, Evans, & Blaauw, 1998; Raymond T. Tung, 2014; R. T. Tung, 1992)

### CONCLUSION

In this study, WO<sub>3</sub> was synthesized on a P-type <100> silicon wafer using the sol-gel method. Significant reductions in the capacitance values of the Al/WO<sub>3</sub>/p-Si (MOS) capacitor was observed with increasing frequency. This observation is directly related to the interface trap charges that follow the AC voltage signals. The study also examined the frequency dependence of the R<sub>s</sub> and Φ<sub>B</sub>. It was found that R<sub>s</sub> significantly affects the device's behaviour. Additionally, it was noted that the φ<sub>B</sub> decreases

with increasing frequency. This decrease is suggested to indirectly affect the mobility of charge carriers through the  $V_0$  value.

As a result, although the WO<sub>3</sub> material shows variable results in terms of dielectric properties, the finding of a high dielectric constant (e.g., 3688.75) in the study is consistent with similar results found in the literature. This high dielectric property underscores the importance of the material for future applications. The high dielectric constant of WO<sub>3</sub> highlights its potential for use in energy storage, capacitors, and other dielectric applications. Therefore, these properties make WO<sub>3</sub> a significant candidate for future technological applications.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the Presidency of the Republic of Turkey, Strategy and Budget Directorate, within the scope of the Nuclear Radiation Detector Research Infrastructure Strengthening Project. Contract Number: 2016K12-2834.

## REFERENCES

- Adhikari, S., Murmu, M., & Kim, D. (2022). Core-Shell Engineered WO<sub>3</sub> Architectures: Recent Advances from Design to Applications. *Small*, 18(30), 2202654.
- Seçkin Altındal YERİŞKİN, S. (2019). Effects of (0.01Ni-PVA) interlayer, interface traps (Dit), and series resistance (Rs) on the conduction mechanisms(CMs) in the Au/n-Si (MS) structures at room temperature. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(2), 835–846. <https://doi.org/10.21597/jist.521351>
- Bentarzi, H. (2011). *Transport in metal-oxide-semiconductor structures: mobile ions effects on the oxide properties*. Springer Science & Business Media.
- Caban-Zeda, H. P. (1969). *Interface states measurements by MOS low temperature transient capacitance*. Case Western Reserve University.
- Çetinkaya, H. G., Bengi, S., Durmuş, P., Demirezen, S., & Altındal. (2024). The Frequency Dependent of Main Electrical Parameters, Conductivity and Surface States in the Al/ (%0.5 Bi:ZnO)/p-Si/Au (MIS) Structures. *Silicon*, 16(5), 2315–2322. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02929-6>
- Cristoloveanu, S., & Li, S. (2013). *Electrical characterization of silicon-on-insulator materials and devices (Vol. 305)*. Springer Science & Business Media.
- Gowtham, B., Balasubramani, V., Ramanathan, S., Ubaidullah, M., Shaikh, S. F., & Sreedevi, G. (2021). Dielectric relaxation, electrical conductivity measurements, electric modulus and impedance analysis of WO<sub>3</sub> nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 888. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161490>
- Güçlü, Tanrıkulu, E. E., Ulusoy, M., Kalandargh, Y. A., & Altındal. (2024). Frequency-dependent physical parameters, the voltage-dependent profile of surface traps, and their lifetime of Au/(ZnCdS-GO:PVP)/n-Si structures by using the conductance method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(5). <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12111-8>
- Hirose, T., & Furukawa, K. (2006). Dielectric anomaly of tungsten trioxide WO<sub>3</sub> with giant dielectric constant. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 203(3), 608–615. <https://doi.org/10.1002/pssa.200521407>

- Huang, C. C., Xing, W., & Zhuo, S. P. (2009). Capacitive performances of amorphous tungsten oxide prepared by microwave irradiation. *Scripta Materialia*, 61(10), 985–987. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.08.009>
- Lee, Y. J., Kim, Y., Gim, H., Hong, K., & Jang, H. W. (2024). Nanoelectronics Using Metal–Insulator Transition. *Advanced Materials*, 36(5), 2305353.
- Li, S. S., & Li, S. S. (1993). Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors. *Semiconductor Physical Electronics*, 423–454.
- Li, X., Fu, L., Karimi-Maleh, H., Chen, F., & Zhao, S. (2024). Innovations in WO<sub>3</sub> gas sensors: Nanostructure engineering, functionalization, and future perspectives. *Heliyon*.
- Lok, R., Kaya, S., Karacali, H., & Yilmaz, E. (2016). A detailed study on the frequency-dependent electrical characteristics of Al/HfSiO<sub>4</sub>/p-Si MOS capacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(12), 13154–13160. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5461-x>
- Malta, G., FIS, S. S. D., PATANÉ, S., ROMANO, D. R. G., & CRUPI, V. (2024). Metal-Oxide-Metal (MOM) capacitors and GaN-based High Electron Mobility Transistors (HEMTs) devices for integrated circuits: a reliability study.
- Mander, H. F. (1982). *Physics of Semiconductor Devices*, SM Sze, Wiley, Amsterdam (1981). Elsevier.
- Morkoc, B., Kahraman, A., Aktag, A., & Yilmaz, E. (2019). Electrical Parameters of the Erbium Oxide MOS Capacitor for Different Frequencies. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 15(2), 139–143. <https://doi.org/10.18466/cbayarfb.460022>
- Nabeel, M. I., Hussain, D., Ahmad, N., Najam-ul-Haq, M., & Musharraf, S. G. (2023). Recent Advancements in Fabrication and Photocatalytic Applications of Graphitic Carbon Nitride–Tungsten Oxide Nanocomposites. *Nanoscale Advances*.
- Ocak, Y. S., Genisel, M. F., & Kiliçoğlu, T. (2010). Ta/Si Schottky diodes fabricated by magnetron sputtering technique. *Microelectronic Engineering*, 87(11), 2338–2342. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.04.003>
- Pande, P., Haasmann, D., Han, J., Moghadam, H. A., Tanner, P., & Dimitrijević, S. (2020). Electrical characterization of SiC MOS capacitors: A critical review. *Microelectronics Reliability*, 112, 113790.
- Rideout, V. L. (1975). A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III–V compound semiconductors. *Solid-State Electronics*, 18(6), 541–550.
- Rocca, T., Gurel, A., Schaming, D., Limoges, B., & Balland, V. (2024). Multivalent-Ion versus Proton Insertion into Nanostructured Electrochromic WO<sub>3</sub> from Mild Aqueous Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(18), 23567–23575. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c02152>
- Santos, L., Neto, J. P., Crespo, A., Baião, P., Barquinha, P., Pereira, L., Martins, R., & Fortunato, E. (2015). Electrodeposition of WO<sub>3</sub> nanoparticles for sensing applications. *Electroplating of Nanostructures*, 1–22.

- Sevgili, Ö., Orak, İ., & Tiras, K. S. (2022). The examination of the electrical properties of Al/Mg<sub>2</sub>Si/p-Si Schottky diodes with an ecofriendly interfacial layer depending on temperature and frequency. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 144. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115380>
- Silva, J. F., Redondo, L., Canacsinh, H., & Dillard, W. C. (2024). Solid-state pulsed power modulators and capacitor charging applications. In *Power Electronics Handbook* (pp. 621–685). Elsevier.
- Tan, S. O. (2018). Schottky Yapılar Üzerine İnceleme ve Analiz Çalışması. *Journal of Polytechnic*. <https://doi.org/10.2339/politeknik.426648>
- TAŞCI, E. (2023). A Wide Frequency Range C-V and G-V Characteristics Study in Schottky Contacts with a BODIPY-Pyridine Organic Interface. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 11(2), 398–406. <https://doi.org/10.29109/gujsc.1246327>
- Taşcıoğlu, I., Pirgholi-Givi, G., Yerişkin, S. A., & Azizian-Kalandaragh, Y. (2023). Examination on the current conduction mechanisms of Au/n-Si diodes with ZnO–PVP and ZnO/Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–PVP interfacial layers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 107(3), 536–547. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06177-9>
- Thummavichai, K. (2018). Tungsten oxide nanostructures and their electrochromic performance. University of Exeter (United Kingdom).
- Tucci, M., Serenelli, L., De Iuliis, S., Izzi, M., De Cesare, G., & Caputo, D. (2011). Back contact formation for p-type based a-Si: H/c-Si heterojunction solar cells. *Physica Status Solidi c*, 8(3), 932–935.
- Wieder, H. H. (1982). MOS (metal oxide semiconductors) physics and technology by EH Nicollian and JR Brews. *Journal of Vacuum Science Technology*, 21(4), 1048–1049.
- Ytterdal, T., Cheng, Y., & Fjeldly, T. A. (2003). MOSFET device physics and operation. *Device Modeling for Analog and RF CMOS Circuit Design*, 1–45.
- Zhang, C., Boudiba, A., De Marco, P., Snyders, R., Olivier, M.-G., & Debliquy, M. (2013). Room temperature responses of visible-light illuminated WO<sub>3</sub> sensors to NO<sub>2</sub> in sub-ppm range. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 395–401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.082>
- Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-zadeh, K. (2011). Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175–2196.

**Atf İçin:** Korkmaz, K. ve Tunçtürk, Y. (2024). Gıda Teknolojisinde Enkapsülasyon Uygulamaları ve Güncel Çalışmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1550-1561.

**To Cite:** Korkmaz, K. & Tunçtürk, Y. (2024). Encapsulation Applications and Current Studies in Food Technology. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1550-1561.

## Gıda Teknolojisinde Enkapsülasyon Uygulamaları ve Güncel Çalışmalar

Kübra KORKMAZ<sup>1\*</sup>, Yusuf TUNÇTÜRK<sup>2</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Enkapsülasyon metodunun gıda teknolojisinde geniş bir kullanım yelpazesi vardır

### **Anahtar Kelimeler:**

- Gıda
- Enkapsülasyon
- Kontrollü salınım

### **ÖZET:**

Enkapsülasyon gıda bileşen, hücre, enzim ve farklı maddelerin, protein veya karbonhidrat bazlı mini kapsüller içinde tutulup kontrollü salınımı ve stabilitesini sağlayan bir yöntemdir. Bir başka deyişle kullanılacak aktif materyalin nano, mikro veya milimetrik ölçülerde kaplama malzemeleri içinde tutulması olarak da tanımlanabilir. Enkapsülasyon metodunun gıda endüstrisi için büyük bir potansiyeli vardır. Bu yöntemde istenmeyen tat ve aroma bileşenlerinin maskelenmesi, kullanılan biyoaktif bileşiklerin dış etkenlerden korunması, bu bileşenlerin fonksiyonelliğinden yararlanımın artırılması ve raf ömrü boyunca kontrollü salınımı hedeflenir. Değerli bazı gıda bileşenleri, esansiyel yağlar, lipitler, aromatik hidrokarbonlar, vitaminler, tatlandırıcılar, enzimler, renklendiriciler, mikroorganizmalar ve mikrobiyal metabolitler gibi çeşitli bileşenler farklı yöntemler kullanılarak enkapsüle edilebilmektedir. Bu derlemede, yöntemi anlamak için gerekli olan enkapsülasyon prosesleri, kaplama materyalleri, gıda teknolojisindeki uygulama alanları ve alanda yapılmış güncel çalışmalar araştırılmıştır. Derlemede, enkapsülasyon teknolojisi için genel bilgiler verilmekte olup yapılacak yeni çalışmalar için kısa bir literatür özeti olması hedeflenmiştir.

## Encapsulation Applications and Current Studies in Food Technology

### **Highlights:**

- The encapsulation method has a wide range of uses in food technology

### **Keywords:**

- Food
- Encapsulation
- Controlled release

### **ABSTRACT:**

Encapsulation, as a method that provides controlled release and stability of food components, cells, enzymes and different substances in protein or carbohydrate-based mini capsules. In other words, it can also be defined as keeping the active material to be used in nano, micro or millimeter sized coating materials. The encapsulation method has great importance and potential for the food industry. In this method, it is aimed to mask undesirable taste and aroma components, to protect the bioactive compounds used from external factors, to increase the utilization of their functionality, and to control their release during shelf life. Various components such as some valuable food components, essential oils, lipids, aromatic hydrocarbons, vitamins, flavourings, enzymes, colourants, microorganisms, and microbial metabolites can be encapsulated using different methods. In this review, the encapsulation process types, coating materials, application areas in food technology and current studies in the field were investigated in order to understand the method. In the review, general information is given for encapsulation technology and a brief literature summary is intended for new studies to be conducted.

<sup>1</sup>Kübra KORKMAZ ([Orcid ID: 0000-0001-9338-7205](https://orcid.org/0000-0001-9338-7205)), Batman University, Food Analysis Application and Research Center, Batman, Türkiye

<sup>2</sup>Yusuf TUNÇTÜRK ([Orcid ID: 0000-0001-5240-200X](https://orcid.org/0000-0001-5240-200X)). Yuzuncu Yıl University, Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Van, Türkiye

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Kübra KORKMAZ, e-mail: kubra.korkmaz@batman.edu.tr

## INTRODUCTION

Encapsulation can be defined as the process of enclosing liquid, solid, or gas food components, cells, enzymes, and other materials within carbohydrate or protein-based miniature capsules. In this method, cells are trapped in semi-permeable membrane, also known as capsule or coating agents (Dubey et al., 2009; Ünal and Erginkaya, 2010).

Encapsulation is used in various field, including pharmaceutical, agriculture, medicine, cosmetics, chemistry, and the food industry. In recent years, its importance has grown, especially due to the rising significance of functional foods in the food industry (Koç et al., 2010).

In the food industry, encapsulation technology is applied to fats and oils, colorants, aroma ingredients, microorganisms, minerals, vitamins, and enzymes. The primary goal of this method is to enhance the resistance of these materials to environmental conditions through coating (Fang and Bhandari, 2010)

Encapsulation technology offers several advantages, including the preservation of functional properties by reducing material degradation during storage, protection of the substance from external factors, prevention of undesirable taste and odor changes, controlled release, ease of transportation and packaging, and an increased shelf life (Koç et al., 2010; Kanat and Gülel, 2021).

Encapsulation involves two distinct components: the active ingredient and the coating substance (Cavalheiro et al., 2015; Anandharamakrishnan and Parthasarathi, 2019). Capsules can be classified by size into macrocapsules ( $>5.000\ \mu\text{m}$ ), microcapsules ( $0.2\ \text{to}\ 5.000\ \mu\text{m}$ ), and nanocapsules ( $<0.2\ \mu\text{m}$ ) according to their size (Gökmen et al., 2012).

In the food industry, various polysaccharides, proteins and lipids are commonly used as coating agents. Examples of polysaccharides include starch and its derivatives, cellulose and its derivatives, chitosan, and gellan. Proteins used as coating agents include whey proteins, casein, gelatin and gluten. Lipids used include fatty acids and alcohols, glycerides, phospholipids and waxes (Nedovic et al., 2011).

In encapsulation technology, the choice of coating material is crucial, but the coating method is also varied. There are both physical or chemical coating methods available. Physical methods include spray drying, spray cooling, lyophilization, molecular encapsulation, emulsion, air suspension coating, rotary suspension coating and extrusion. Chemical methods include coacervation and liposome encapsulation (Azab et al., 2019; Ibrahim et al., 2020).

This study explores, microencapsulation technology, including the various coating materials and methods that can be used, as well as their applications and potential in food technology.

### Coating Material and Methods

The first step in encapsulation processes is the selection of a suitable coating material. Coatings are generally film-forming substances such as sugars, proteins, gums, natural or modified polysaccharides, oils and synthetic polymers (Dubey et al., 2009; Ünal and Erginkaya, 2010). Polysaccharides such as alginate, starch, cellulose, pectin, chitosan, and carrageenan; lipids such as hydrogenated vegetable oils; proteins such as casein, gelatin, whey,  $\beta$ -lactoglobulin and soya are the most commonly used coating materials (Martín et al., 2015). Polysaccharides, lipids and proteins are commonly used coating materials in encapsulation process. Alginate, starch, cellulose, pectin, chitosan and carrageenans are polysaccharides; hydrogenated and vegetable oils as lipids; casein, gelatin, whey,  $\beta$ -lactoglobulin and soya are examples of proteins (Martín et al., 2015). These polymeric coatings are used to isolate the core, protect the film layer and dissolve with a special stimulus at the ideal place or time, allowing the core to be released. The ideal wall material should not react with the core, protect the



core in the capsule against adverse conditions at the maximum level, be economical and not spoil the taste of the food (Nazzaro et al., 2012).

There are various encapsulation methods, both physical, such as spray drying and cooling, lyophilization, molecular arrest and emulsion, air suspension coating, rotary suspension coating, extrusion and chemical, such as coacervation and liposome formation. When selecting the appropriate method, consideration must be given to factors such as the physical and chemical properties. Considerations include the process to be applied, the structure of the active substance, the desired particle size, the release mechanism, production scale and associated costs (Atak et al., 2017).

### **Spray dryer and cooler method**

Spray drying is a method based on the principle that the shell material is dissolved in a polymer solution and then sprayed in aerosol form into a cabinet with hot air via an atomizer. The solvent is removed with the aid of hot air and the increased surface area from the spraying process allows for rapid drying within a short time frame of 3 to 40 seconds, resulting in the formation of microcapsules (Drusch, 2007). This method is the most commonly used due to the advantages such as having large and simple equipment, the ability to use a wide variety of coating materials, high efficiency and low cost. On the other hand, during the encapsulation by spray cooling, the core material and the coating material are fed into the cold air environment. It is especially used for coating active materials sensitive to heat and water. Due to the low working temperature, the coating material solidifies without evaporation around the material intended to be coated. It is similar to the spray dryer method. The difference between them is that drying is done not with hot air, but with cooling (Topbaş, 2011).

### **Extrusion (hot melt) method**

In the extrusion method, a mixture of core material and molten carbohydrate matrix is prepared. The mixture passes through the extrusion nozzle via a series of moulds and is rapidly encapsulated in a solidification bath (Whelehan and Marison 2011; Heidebach et al., 2012). In this method, components such as alginate, whey proteins, starch, pectin are generally used as coating materials. Nevertheless, it can be said that alginate is the most suitable component for this technique (Geniş and Tuncer, 2019). The extrusion method is generally used in the food sector for the encapsulation of volatile and less stable flavouring substances and bacteria for reasons such as increased stability in bacterial viability. The method has advantages such as easy application, low cost, high bacterial viability (Nami et al., 2020). The most significant disadvantage of this method is the difficulty of application in large-scale production due to the slow formation of capsules (Burgain et al., 2011).

### **Lyophilization**

Freeze-drying is a technique of encapsulation generally applied for the preservation of heat-sensitive biological substance such as flavors, proteins and living microorganisms. The freeze-drying method involves freezing the liquid in the material and lyophilization (water removal) under vacuum while it is frozen (Sobel et al., 2014). Advantages of the freeze-drying method include low aroma loss, good reconstitution properties of the produced product and minimal losses due to the movement of solutes in the food (Geankoplis et al., 2018). However, the method's disadvantages include relatively high cost and prolonged processing time (Araújo et al., 2020).

### **Air suspension and rotary suspension (rotating disc) coating method**

This method is based on suspending the core in an air stream that is heated or cooled by upward movement. After the dissolved coating materials in a molten or evaporable solvent are atomized into the cell by means of a nozzle, a very thin boundary layer is formed on the surface of the suspended particles. The suspended particles move outwards when the air flow reaches its highest point and then reach the fluidized bed dryer with the downward air column, where the coating material dries and hardens. In the

system, cold air is used for solvent-based coatings and hot air is used for volatile components (Desai and Jin Park, 2005).

Rotary disc coating method as a relatively new technique, the inner material is introduced to the rotating disc in a homogeneously dissolved state in the membrane. As a result of the cooling and solidification of the membrane material, microcapsule formation is achieved by trapping the inner material (Paulo and Santos, 2017).

### **Complex creation method**

Cyclodextrins, a cyclic derivative of starch, are used in this method, also called molecular trapping or inclusion. As cyclodextrins,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -cyclodextrins are oligosaccharides consisting of 6, 7 and 8 glucose units, respectively, and bonded by  $\alpha$ -1,4 glycosidic bond. They are obtained as a result of enzymatic reactions applied to the starch molecule (Sagalowicz and Leser, 2010). One of the most important features of cyclodextrins is the presence of cavities of certain sizes in the core regions. Thanks to hydrophobic interactions, non-polar molecules can be encapsulated in the non-polar inner cavity. Cyclodextrins have many uses in the food industry, especially for the encapsulation of flavours and colours, hydrophobic vitamins (A, E or K) and unsaturated fats, as well as for enhancing the sensory and nutritional properties of foods. Compared to other encapsulation agents,  $\beta$ -cyclodextrin has been reported to better preserve flavour release and quality (Singh et al., 2002, Szente and Szejtli, 2004).

### **Emulsion method**

The emulsion method is used for mixtures consisting of a batch and a continuous phase. The batch phase (cell polymer suspension) is added to the continuous phase (large volume of oil) to form a water-in-oil emulsion and homogenised. In the water-in-oil emulsion formed, water-soluble polymers form small gel structures that are not dissolved in the oil phase (Azagheswari et al., 2015; Martín et al., 2015; Coghetto et al., 2016). While preparing the emulsion, the particle size in the inner phase determines the size of the microcapsules obtained. The formed particles are removed from the liquid solution by filtration and microcapsules are obtained (Heidebach et al., 2012). Vegetable oils such as sunflower, canola, corn, soya are mostly used as continuous phase (Martín et al., 2015; Coghetto et al., 2016). Polymer solutions such as alginate, pectin and carrageenan are also used in the batch phase (Özcan and Altun, 2013). Emulsifiers can be added to the mixture to improve the emulsion. In addition, carrageenan, sodium carbosimethyl cellulose, alginate and combinations, chitosan, gelatin, chickpea protein can be used as support materials (Martín et al., 2015). Encapsulation by emulsion method is easy to apply and is often preferred for bacterial encapsulation, especially since the viability rate is preserved. However, it needs to be worked on to form a homogenous emulsion and can be a more costly method compared to methods such as extrusion (Huq et al., 2013; Altamirano-Ríos et al., 2022).

### **Liposome delivery method**

The liposome method has been used in many fields in recent years, especially in food, to coat and protect hydrophilic bioactive components (Aditya et al., 2017). Spherical phospholipid particles that spontaneously form when dispersed in water are called liposomes. Liposomes are spherical bubbles consisting of an aqueous core and one or more bilayer membranes. Due to the ability of liposomes to hold hydrophilic and hydrophobic molecules, they can be added to water-soluble and fat-soluble substances. Liposome encapsulation is widely used to prevent degradation and controlled release of these components (Ghorbanzade et al., 2017). Liposomes have a significant advantage over alternative microencapsulation techniques such as spray drying and fluidized bed coating as they exhibit protective properties, especially in applications with high water activity levels. Other advantages are the long-term preservation of the encapsulated material and its absorption in the gastrointestinal tract, which increases its bioavailability (Fang and Bhandari, 2010). The disadvantages of the method are the inability to

produce on a large scale, high cost and lower stability in food processing and preservation (McClements, 2015).

### Coacervation

The term coacervation is used in colloidal chemistry to determine the time of coalescent phase separation under controlled conditions by variables of the medium such as pH, temperature, ionic strength, solubility (Timelsana et al., 2019). Coacervation is a solution formed by combining polymers with electrostatically opposite charges, such as proteins and polysaccharides, under certain special conditions. These special conditions include pH, ionic strength, temperature, ratio and molecular weight of the biopolymer used, concentration and degree of homogenisation (Da Silva et al., 2018; Eratte et al., 2018). In the coacervation method, microsphere formation is achieved by accumulating coacervate around the bioactive substance or cell. The resulting coating material envelops the core material in a uniform layer derived from the polymeric solution separated from the liquid phase. After the process, the polymeric solution solidifies and thus the encapsulating structure is formed (Desai and Jin Park, 2005). The coacervation method is a method that does not require organic solvents, high temperature and extreme reaction conditions, is simpler and low cost, and has advantages such as high encapsulation efficiency. The disadvantage of the coacervation method is that the formed coacervate solution is stable in a limited range of pH, temperature and ionic strength (Da Silva et al., 2018; Eratte et al., 2018).

### Encapsulation in Food Technology

The controlled release of valuable components during shelf life and the use of microencapsulation to improve the functional properties of the product have gained increasing importance, leading to a rise in studies in this field. In this context, essential oils, lipids, aromatic hydrocarbons, vitamins, colorants, sweeteners, enzymes, microorganisms, microbial metabolites and many other components can be encapsulated using various techniques. The properties of both the core material and the coating material to be encapsulated should be well understood and a suitable method should be chosen accordingly.

Encapsulation has been successfully applied in numerous experimental studies and is used in various fields within the food industry. Meat and dairy products, functional product development, and active packaging are just a few of these areas. Encapsulation has notable applications in dairy technology, particularly in products such as cheese, yoghurt and ice cream. It is used to form and preserve taste and flavor substances, which determine quality criteria and to shorten the ripening period.

The purpose of microencapsulation for probiotic microorganisms used in different products is to maintain the viability of probiotic cells by controlling their release from capsules in harsh environments, such as mechanical processing (e.g. grinding) and exposure to gastric juice during digestion (Frakolaki et al., 2021).

The effect of encapsulated probiotics on increasing the viability level in cheese was investigated by Lopes et al. (2021). The viability levels of encapsulated *L. acidophilus* LA-5 probiotic bacteria added to spreadable ricotta cheese as well as their effects on the quality parameters of the product were reported. Three samples were compared and evaluated during 7 days of storage at 7 °C: one with non-encapsulated cells, one coated with alginate and one coated with alginate/chitosan. Microencapsulation of probiotic cultures showed higher viability, with >6.00 log cfu/mL. Similarly, the viability study conducted under gastrointestinal conditions demonstrated high survival, with 6.00-6.06 log cfu/mL after digestion. Additionally, sensory analysis revealed that probiotic microencapsulated forms were less sticky but softer and more spreadable, with higher moisture content and related efficiency. Statistical analyzes indicated that there was not significant difference between the free and microencapsulated form in terms of liking and purchasing tendency, suggesting that the sensory acceptance of the probiotic

product is not impaired by microencapsulation. In another study, it was reported that microencapsulated *L. acidophilus* LA-5 improved the firmness and protein content of yoghurt, significantly reduced spontaneous whey separation and enhanced the physiochemical characteristics of yoghurt (Wang et al., 2018).

*L. acidophilus* and *Bifidobacterium bifidum* probiotic cultures were encapsulated using extrusion technique and their viability levels were investigated by da Silva et al. (2021). Five samples were prepared for each of two probiotics: a standard formula without probiotic capsules, a formula containing free microorganisms and three formulas containing probiotic capsules at varying ratios (3%, 5% and 10%). The sample with the highest viability rate at the end of storage was used for sensory analyses. The results showed that 5% and 10% concentrations of capsules containing *L. acidophilus* achieved the best results, with 8.00 log cfu/g after 45 days of storage at 5 °C. In contrast, samples containing *B. bifidum* showed insufficient viability, with only 2.00 log cfu/g after 22 days of storage. For evaluating sensory characteristics such as colour, texture, taste, aroma, and general appearance, the unencapsulated standard sample was compared with the formulation containing 10% probiotic capsules. The butter with 10% capsules was preferred by consumers, indicating that this formulation has potential for commercialization.

Recently, changes in the viability levels of bacteria and the quality of Egyptian traditional Kariesh cheese due to the addition of encapsulated probiotics were studied under both product and gastrointestinal conditions. *B. lactis* BB-12, *L. rhamnosus* NRRL B-442, and *L. gasseri* NRRL B-14168 probiotics were encapsulated using the extrusion method with 1%, 3% and 5% rice flour and 3% sodium alginate as coating material. The survival rate of probiotics under in vitro simulated gastrointestinal conditions was found to be 72.91%, 68.43%, 61.27% and 59.23% for microcapsules containing 5%, 3% and 1% rice flour, respectively. For cheese samples, the numbers of *B. lactis* added in free form decreased throughout storage, while higher counts were observed for the microcapsule-added sample containing sodium alginate and 5% rice flour compared to free cells. *B. lactis* counts increased by 0.58, 0.61, 0.98 and 1.09 logarithmic units for probiotics encapsulated with 3% sodium alginate, 1%, 3%, and 5% rice flour respectively. The study concluded that microencapsulation with rice flour significantly protected and improved the viability of the *Bifidobacterium* strain, and that the addition of microcapsules did not alter the chemical properties of the cheese samples (El Sayed, H. S and Mabrouk 2023).

As another application area, the primary challenge in meat products is the risk of oxidation and microbial contamination between lipids and proteins. Encapsulation is used in meat products to protect food additives or beneficial microorganisms from external factors and to maintain their effectiveness for a longer period (Burgain et al., 2011).

In a study, it was reported that the number of coated *L. curvatus* MBSa2 was higher than that of uncoated bacteria during storage, as a result of encapsulating and adding the bacteriocin-producing *L. curvatus* MBSa2 to a fermented meat product (Barbosa et al., 2015). Sidira et al. reported that *L. casei* strain was used in the production of sausage capsules produced as a coating material of wheat proteins. It was stated that under fermentation conditions, the resistance of probiotics increased, they maintained their viability and were suitable starter bacteria for probiotic sausage production (Sidira et al., 2014).

Oliveira et al. (2022) suggested that encapsulation of olive leaf extract (*Olea europaea* L.) would reduce oxidative spoilage in meat products. For this purpose, the leaf extract was encapsulated with gelatin/chitre gum membranes and added to mutton hamburger to reduce oxidative degradation. The leaf extract was encapsulated using gelatine, chitre and gelatine/chitre materials through the complex coacervation method. The results showed that gelatin and gelatin/chitre matrices had higher encapsulation efficiency and antioxidant activity values compared to the matrix containing only chitre,

regardless of the encapsulation technique used. Gelatin and gelatin/chitre particles demonstrated a greater capacity to reduce oxidative reactions in hamburger patties, releasing the highest percentages of phenolic compounds during the first two months of storage. The study indicated that the produced capsules could serve as alternatives to artificial antioxidants.

There are also successful examples of the encapsulation method in pathogen inhibition. Haidan et al. (2017) encapsulated rosemary essential oil with chitosan and benzoic acid and added it to *Salmonella*-contaminated beef cutlets. Compared to the control group (non-encapsulated rosemary oil), this encapsulated active ingredient was significantly more effective in reducing the number of *Salmonella*. Even at a concentration of 2 mg/g, encapsulated rosemary oil achieved a substantial 6.00 log reduction in pathogens levels. In another study focused on pathogen inhibition, thyme oil was encapsulated in liposomes and added to chicken meat. This application demonstrated a prolonged reduction effect for *Salmonella* compared to the non-encapsulated sample group (Cui et al., 2017).

The use of bacteriophages instead of antibacterial chemical agents for controlling of pathogenic bacteria in foods is increasingly common. In particular, research on using of bacteriophages to control pathogenic bacteria in foods has intensified since the U.S. Food and Drug Administration (FDA) approved their use for controlling of *Listeria monocytogenes* in meat and poultry products in 2006 and added them to the Generally Recognized As Safe (GRAS) list as a food additive (Chatain, 2014).

To eliminate the risk of *Listeria* pathogens, the thermodistribution of temperature-sensitive *Listeria* phages in ready-to-eat meat product was improved by coating with sodium alginate. The encapsulated phage was reported to effectively inactivate *L. monocytogenes* on the surface of the meat (Ahmadi, 2017). Similarly, by Alves et al. (2019), the  $\phi$ 1bb-pf7a phage was encapsulated with sodium alginate and used to treat chicken fillets infected with *Pseudomonas fluorescens*. The study's findings indicated that the number of *P. fluorescens* decreased by 2 logarithmic units in the first two days and by 3 logarithmic units by the 5th day of storage, with this effect persisting throughout the storage period.

Ascorbic acid (vitamin C), which is added to foods as an antioxidant and vitamin supplement, is encapsulated due to its oxidative sensitivity. This encapsulation helps protect vitamin C, thereby increasing the shelf life of food by preventing spoilage. The stability of vitamin C is maintained by using microencapsulated vitamin C in baby foods, breads, cereal bars and dairy products (Açu et al., 2014). In a research by Alvim et al. (2016), which examined the encapsulation of vitamin C using spray drying and spray cooling techniques, it was stated that the content in products obtained using encapsulated vitamin C is advantageous compared to those with unencapsulated vitamin C during the production of biscuits. This advantage arises because the content of products made with encapsulated vitamin C is preserved during baking, preventing the formation of dark spots on the biscuit, which is associated with the thermal degradation of this encapsulated active substance during baking.

Aroma and essential oils, being valuable substances, can be encapsulated in various coating materials due to their sensitivity and volatility. In one study, the microencapsulation of allspice essential oil was conducted using the coacervation method with chitosan and kappa-carrageenan as wall materials. It was reported that the DPPH (2,2-Difenil-1-Pikrilhidrazil) free radical scavenging capacity and superoxide anion radical scavenging activity of the microencapsulated allspice essential oil were significantly lower than those of BHT (butyl hydroxy toluene), with chitosan contributing to the antioxidant activity. Additionally, it was determined that the microcapsules exhibited antimicrobial effects against *Candida utilis*, *Bacillus cereus* and *B. subtilis* (Dima et al., 2014).

In another research, coriander essential oil was encapsulated using the spray drying technique with chitosan obtained from the waste shells of crayfish, also known as freshwater lobster. Three samples were compared: crayfish chitosan, free coriander essential oil, and microcapsule coriander essential oil.

The antioxidant activity of the microcapsules was found to be higher than that of free-form coriander oil and crayfish chitosan. It was stated that the microcapsules obtained from this study could be used as antioxidant and antimicrobial agents in the food and pharmaceutical industries (Duman and Kaya, 2016).

According to a recent research report, wheat germ oil, which is rich in valuable fatty acids, was microencapsulated using waste buttermilk from industrial butter production as a crust material. The microcapsules, created using the spray drying method, were subjected to accelerated oxidation conditions (60 °C for 24 hours). It was found that the peroxide numbers, tocopherol, phytosterol and carotenoid amounts in the encapsulated oil were lower than those in the unencapsulated oil. The study's findings suggest that the coating material used can effectively protect the oxidative stability of germ oil, making it a good alternative (Aslan, 2021).

Various studies have also been conducted to develop functional new products through the encapsulation of different components and to extend the shelf life of food using active packaging.

In a study investigating the effects of encapsulated horseradish root juice on the physicochemical properties, oxidative stability and quality of mayonnaise, capsules were produced using the spray drying method with different biopolymeric carriers (maltodextrin/alginate, maltodextrin/guar gum and maltodextrin/guar gum). The highest encapsulation efficiency was achieved with maltodextrin/alginate (58.32%). All treatments resulted in capsules with desirable physicochemical and acceptable sensory properties in the mayonnaise samples. The capsules exhibited high phenol content and strong antioxidant activity. It was concluded that adding these capsules to mayonnaise delays the formation of oxidation products and could serve as an alternative to synthetic antioxidants (Marković et al., 2024). Tosya and Bolek (2022) reported the encapsulation of turnip bioactive compounds and their potential use as a probiotic product in kefir. According to the research findings, the sensory properties of the samples containing 5% turnip microencapsules were rated the highest. Additionally, the total phenolic, anthocyanin, and antioxidant effects of the encapsulated samples were found to be higher compared to the unencapsulated samples.

The antimicrobial properties of the active packaging, made by encapsulating thyme essential oil (*Thymus vulgaris*) in zein ultra-fine fibrous membranes, were investigated for meat storage. Nanocapsules containing thyme oil encapsulated in zein fibers demonstrated high antioxidant capacity, with 98% inhibition using the ABTS method. The membranes with thyme essential oil effectively inhibited the growth of coliforms, *Escherichia coli* and coagulase-positive *Staphylococcus* during storage at 4.5 °C. The study concluded that these nanocapsules could be used in the development of active packaging for meat products and offer a promising alternative to synthetic preservatives (Peixoto et al., 2023).

Examples of other studies where the encapsulation method has been successfully applied are presented in Table 1.

**Table 1.** The coating material used in encapsulation, the method and some examples of products tested

Core material	Coating material	Coating method	Product used	Source
<i>L. plantarum</i> prk7	sodium alginate, inulin and skim milk powder	extrusion	yogurt	Kowsalya et al., 2023
Lactic acid bacteria	acacia gum	spray drying	cooked meat paste	Perez-Chabela et al., 2013
<i>L. plantarum</i>	wood gum, maltodextrin, gum arabic	emulsion	oaxaca cheese	Rodriguez-Huezo et al., 2014
<i>L. rhamnosus</i>	alginate, gelatin, gellan gum and fructooligosaccharide	extrusion	sausage	Turhan et al., 2017

**Table 1.** The coating material used in encapsulation, the method and some examples of products tested (Continued)

Rosehip ( <i>rosa canina</i> ) phenolic compounds	maltodextrin and gum arabic	lyophilization	cake dough	Erdem et al., 2021
Vanillin	maltodextrin, casein, gelatin	lyophilization	biscuit	Özkan, 2021
Olive seed antioxidants	chitosan	lyophilization	in vitro digestion test	Taş and Ötleş, 2021
Citrus peel essential oils	sodium caseinate and maltodextrin	spray drying	fish oil powder	Uçar, 2020
Propolis	gelatin, hydroxypropyl methylcellulose	lyophilization	in vitro digestion test	Zainal, 2021
Spirulina	sodium alginate	spray drying	fresh pasta	Zen, 2020

## CONCLUSION

Encapsulation is an alternative method for controlled production systems that addresses significant challenges in the food industry. This method aids in the preservation and controlled release of perishable food components and various additives during food processing. However, it faces challenges such as the development of procedures, time, cost and the selection of non-toxic materials. Although the method has been applied in the food industry, many studies remain at the laboratory scale. It is recommended that academic research be expanded to guide larger-scale encapsulation applications in the future. This review focuses on current studies in the field and based on the progress made to date, it is anticipated that future research will grow, meeting consumer demands with the functional products enriched with nutritious, bioactive compounds and extended shelf life.

## REFERENCES

- Açu, M., Yerlikay, O., & Kınık, Ö. (2014). Mikroenkapsülasyon ve Süt Teknolojisindeki Yeri. *Akademik Gıda*, 12, 97-107.
- Aditya, N. P., Espinosa, Y. G., & Norton, I. T. (2017). Encapsulation systems for the delivery of hydrophilic nutraceuticals: Food application. *Biotechnology advances*, 35(4), 450-457.
- Ahmadi, H. (2017). *Thermal Stability of Encapsulated Listeria Bacteriophage and its Efficacy against Listeria Monocytogenes in Ready-to-Eat Meats*. Doctoral Dissertation, the University of Guelph, Canada.
- Altamirano-Ríos, A. V., Guadarrama-Lezama, A. Y., Arroyo-Maya, I. J., Hernández-Álvarez, A. J., & Orozco-Villafuerte, J. (2022). Effect of encapsulation methods and materials on the survival and viability of *Lactobacillus acidophilus*: A review. *International Journal of Food Science & Technology*, 57(7), 4027-4040.
- Alves, D., Marques, A., Milho, C., Costa, M. J., Pastrana, L. M., Cerqueira, M. A., & Sillankorva, S. M. (2019). Bacteriophage Φ1bb-Pf7a Loaded on Sodium Alginate-Based Films to Prevent Microbial Meat Spoilage. *International Journal of Food Microbiology*, 291, 121-127.
- Alvim, I. D., Stein, M. A., Koury, I. P., Dantas, F. B. H., & Cruz, C. (2016). Comparison between the Spray Drying and Spray Chilling Microparticles Contain Ascorbic Acid in a Baked Product Application. *Lwt-Food Science and Technology*, 65, 689-694.
- Anandharamkrishnan, C., & Parthasarathi, S. (Eds.). (2019). *Food nanotechnology: principles and applications*. CRC Press.
- Araújo, C. M., Sampaio, K. B., Menezes, F. N. D. D., Almeida, E. T. D. C., Lima, M. D. S., Viera, V. B., & de Oliveira, M. E. G. (2020). Protective effects of tropical fruit processing coproducts on probiotic *Lactobacillus* strains during freeze-drying and storage. *Microorganisms*, 8(1), 96.
- Aslan, K. Ş. (2021). *Ruşeym Yağının Tereyağı Yayıkalıtı Suyu Bileşenleri ile Enkapsülasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Atak, Z., Koç, M., & Kaymak-Ertekin, F. (2017). Gıda Endüstrisinde Aroma Mikroenkapsülasyonu. *Akademik Gıda*, 15(4), 416-425.
- Azab, D. E., Heikal, Y. A., Salaheldin, T. A., Hassan, A. A., & Abu-Salem, F. M. (2019). Nano formulated soy proteins for improvement of beef burgers quality. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(7), 1167-1184.
- Azaghswari, B. K., Padma, S., & Priya, S. P. (2015). A review on microcapsules. *Global Journal of Pharmacology*, 9(1), 28-39.

- Barbosa, M. S., Todorov, S. D., Jurkiewicz, C. H., & Franco, B. D. (2015). Bacteriocin production by *Lactobacillus curvatus* MBSa2 entrapped in calcium alginate during ripening of salami for control of *Listeria monocytogenes*. *Food control*, 47, 147-153.
- Burgain, J., Gaiani, C., Linder, M., & Scher, J. (2011). Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. *Journal of food engineering*, 104(4), 467-483.
- Cavalheiro, C. P., Menezes, C. R., Fries, L. L. M., Ruiz-Capillas, C., Herrero, A. M., & Jimeenez-Colmenero, F. (2015). Alginate Beads to Improve Viability of *Lactobacillus Plantarum* to Heat Stress. *Journal of Food Processing and Technology*, 6: 126.
- Chatain, M.H.L. (2014). The Factors Affecting Effectiveness of Treatment in Phages Therapy. *Frontiers in Microbiology* 5(51): 1-6.
- Coghetto, C. C., Brinques, G. B., & Ayub, M. A. Z. (2016). Probiotics production and alternative encapsulation methodologies to improve their viabilities under adverse environmental conditions. *International journal of food sciences and nutrition*, 67(8), 929-943.
- Cui, H., Yuan, L., Ma, C., Li, C., & Lin, L. (2017). Effect of Nianoliposome-Encapsulated Thyme Oil on Growth of *Salmonella Enteritidis* in Chicken. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41: 13299.
- da Silva, M. N., Tagliapietra, B. L., & dos Santos Richards, N. S. P. (2021). Encapsulation, storage viability and consumer acceptance of probiotic butter. *Lwt-Food Science and Technology*, 139, 110536.
- da Silva, T. M., Lopes, E. J., Codevilla, C. F., Cichoski, A. J., de Moraes Flores, É. M., Motta, M. H., & de Menezes, C. R. (2018). Development and characterization of microcapsules containing *Bifidobacterium Bb-12* produced by complex coacervation followed by freeze drying, *Lwt-Food Science and Technology*, 90, 412-417.
- Desai, K. G. H., & Jin Park, H. (2005). Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology*, 23(7), 1361-1394.
- Dima, C., Cotârlet, M., Alexe, P., & Dima, S. (2014). Microencapsulation of Essential Oil of Pimento [Pimenta Dioica (L) Merr.] by Chitosan/K-Carrageenan Complex Coacervation Method. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 22, 203-211.
- Drusch, S. (2007). Sugar Beet Pectin: A Novel Emulsifying Wall Component for Microencapsulation of Lipophilic Food Ingredients by Spray-Drying. *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1223-1228.
- Dubey, R., Shami, Tc., & Rao, Bku. (2009) Microencapsulation Technology and Applications. *Journal of Defence Science*, 59(1): 82-95.
- Duman, F., & Kaya, M. (2016). Crayfish Chitosan for Microencapsulation of Coriander (*Coriandrum Sativum* L.) Essential Oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 125-133.
- El Sayed, H. S., & Mabrouk, A. M. (2023). Encapsulation of probiotics using mixed sodium alginate and rice flour to enhance their survivability in simulated gastric conditions and in UF-Kariesh cheese. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 50, 102738.
- Eratte, D., Dowling, K., Barrow, C. J., & Adhikari, B. (2018). Recent advances in the microencapsulation of omega-3 oil and probiotic bacteria through complex coacervation: A review. *Trends in food science & technology*, 71, 121-131.
- Erdem, F., Gündoğan, E.N., Yılmaz, M.S., Sezgin, İ., Summakoğlu, Y., & Şakıyan, Ö. (2021). Microencapsulation of Rosehip (*Rosa Canina*) Phenolic Compounds. *Gıda*, 46 (4) 1026-1039.
- Fang, Z., & Bhandari, B. (2010). Encapsulation of Polyphenols—A Review. *Trends in Food Science & Technology*, 21(10), 510-523.
- Frakolaki, G., Giannou, V., Kekos, D., & Tzia, C. (2021). A Review of the Microencapsulation Techniques for the Incorporation of Probiotic Bacteria in Functional Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61(9), 1515-1536.
- Geankoplis CJ, Hersel AA, Lepek DH (2018) Transport processes and separation process principles. Prentice Hall, Boston, MA.
- Geniş, B., & Tuncer, Y. (2019). Probiyotik kültürlerin mikroenkapsülasyonunda kullanılan farklı kaplama materyalleri ve yöntemler. *Gıda*, 44(6), 1222-1236.
- Ghorbanzade, T., Jafari, S. M., Akhavan, S., & Hadavi, R. (2017). Nano-encapsulation of fish oil in nano-liposomes and its application in fortification of yogurt. *Food chemistry*, 216, 146-152.



- Gökmen, S., Palamutoğlu, R., & Sariçoban, C. (2012). Applications of Encapsulation in Food Industry. *Electronic Journal of Food Technologies*, 7: 36-50.
- Hadian, M., Rajaei, A., Mohsenifar, A., & Tabatabaei, M. (2017). Encapsulation of Rosmarinus Officinalis Essential Oils in Chitosan-Benzoic Acid Nanogel with Enhanced Antibacterial Activity in Beef Cutlet Against *Salmonella Typhimurium* during Refrigerated Storage. *Lwt-Food Science and Technology*, 84: 394-401.
- Heidebach, T., Först, P., & Kulozik, U. (2012). Microencapsulation of probiotic cells for food applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(4), 291-311.
- Heinzelmann, K., Franke, K., Jensen, B., & Haahr, A. (2000). Protection of Fish Oil from Oxidation by Microencapsulation Using Freeze-Drying Techniques. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(2): 114-121.
- Huq, T., Khan, A., Khan, R. A., Riedl, B., & Lacroix, M. (2013). Encapsulation of probiotic bacteria in biopolymeric system. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(9), 909-916.
- Ibrahim, S. M., Abed, K. A., Gad, M. S., & Hashish, H. A. (2020). Comparison of different methods for producing bio oil from Egyptian jatropha seeds. *Biofuels*, 11(6), 643-654.
- Kanat, S., & Gülel, G. T. (2021). Mikroenkapsülasyon ve Gıda Endüstrisinde Kullanım Alanları. *Aydın Gastronomi*, 5(1), 81-89.
- Koç, M., Sakin, M., & Ertekin, F. K. (2010). Mikroenkapsülasyon ve Gıda Teknolojisinde Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 77-86.
- Kowsalya, M., Sudha, K. G., Ali, S., Velmurugan, T., & Rajeshkumar, M. P. (2023). Sustainability and Controlled Release Behavior of Microencapsulated *Lactobacillus Plantarum* Prk7 and its Application in Probiotic Yogurt Production. *Food Bioscience*, 102430.
- Lopes, L. A. A., Pimentel, T. C., Carvalho, R. D. S. F., Madruga, M. S., De Sousa Galvão, M., Bezerra, T. K. A., & Stamford, T. C. M. (2021). Spreadable Goat Ricotta Cheese Added with *Lactobacillus Acidophilus* La-05: Can Microencapsulation Improve the Probiotic Survival and The Quality Parameters?, *Food Chemistry*, 346, 128769.
- Marković, J. M., Salević-Jelić, A. S., Milinčić, D. D., Gašić, U. M., Pavlović, V. B., Rabrenović, B. B., & Mihajlović, D. M. (2024). Encapsulated horseradish (*Armoracia rusticana* L.) root juice: Physicochemical characterization and the effects of its addition on the oxidative stability and quality of mayonnaise. *Journal of Food Engineering*, 112189.
- Martin, M. J., Lara-Villoslada, F., Ruiz, M. A., & Morales, M. E. (2015). Microencapsulation of Bacteria: A Review of Different Technologies and their Impact on the Probiotic Effects. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 27, 15-25
- McClements, D. J. (2015). Encapsulation, protection, and release of hydrophilic active components: Potential and limitations of colloidal delivery systems. *Advances in colloid and interface science*, 219, 27-53.
- Nakilcioğlu-Taş, E., & Ötleş, S. (2021). Zeytin Çekirdeği Antioksidanlarının Dondurarak Kurutma Tekniği ile Mikroenkapsülasyonu: Toz Ürünün Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 140-149.
- Nami, Y., Lornezhad, G., Kiani, A., Abdullah, N., & Haghshenas, B. (2020). Alginate-Persian Gum-Prebiotics microencapsulation impacts on the survival rate of *Lactococcus lactis* ABRIINW-N19 in orange juice. *Lwt-Food Science and Technology*, 124, 109190.
- Nazzaro, F., Orlando, P., Fratianni, F., & Coppola, R. (2012). Microencapsulation in Food Science and Biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, 23, 182-186.
- Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., & Bugarski, B. (2011). An Overview of Encapsulation Technologies for Food Applications. *Procedia Food Science*, 1: 1806-1815.
- Oliveira, F. M., Oliveira, R. M., Buchweitz, L. T. G., Pereira, J. R., dos Santos Hackbart, H. C., Nalério, É. S., & Zambiasi, R. C. (2022). Encapsulation of olive leaf extract (*Olea europaea* L.) in gelatin/tragacanth gum by complex coacervation for application in sheep meat hamburger. *Food Control*, 131, 108426.
- Özcan, T., & Altun, B. (2013). Süt ürünlerinde probiyotik bakterilerin mikroenkapsülasyonu I: enkapsülasyon teknikleri. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27(2), 93-104.
- Özkan, N. (2021). Vanilin Farklı Kaplama Materyalleri Kullanılarak Dondurarak Kurutma Yöntemi ile Mikroenkapsülasyonu ve Bisküvi Üretiminde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Paulo, F., & Santos, L. (2017). Design of Experiments for Microencapsulation Applications: A Review. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1327-1340.
- Peixoto, E. C., Fonseca, L. M., da Rosa Zavareze, E., & Gandra, E. A. (2023). Antimicrobial active packaging for meat using thyme essential oil (*Thymus vulgaris*) encapsulated on zein ultrafine fibers membranes. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 51, 102778.
- Pérez-Chabela, M. L., Lara-Labastida, R., Rodríguez-Huezo, E., & Totosaus, A. (2013). Effect of spray drying encapsulation of thermotolerant lactic acid bacteria on meat batters properties. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1505-1515.
- Rodríguez-Huezo, M. E., Estrada-Fernández, A. G., García-Almendárez, B. E., Ludeña-Urquizo, F., Campos-Montiel, R. G., & Pimentel-González, D. J. (2014). Viability of *Lactobacillus Plantarum* Entrapped in Double Emulsion during Oaxaca Cheese Manufacture, Melting and Simulated Intestinal Conditions. *Lwt-Food Science and Technology*, 59(2), 768-773.
- Sagalowicz, L., & Leser, M. E. (2010). Delivery systems for liquid food products. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(1-2), 61-72.
- Sidira, M., Galanis, A., Nikolau, A., Kanellaki, M., & Kourkoutas, Y. (2014). Evaluation of *Lactobacillus Casei* Atcc 393 Protective Effect against Spoilage of Probiotic Dry-Fermented Sausages. *Food Control*, 42: 315-320.
- Singh, M., Sharma, R., & Banerjee, U. C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology advances*, 20(5-6), 341-359.
- Sobel, R., Versic, R., & Gaonkar, A. G. (2014). Introduction to Microencapsulation and Controlled Delivery in Foods. *In Microencapsulation in the Food Industry* (Pp. 3-12). Academic Press.
- Szente, L., & Szejtli, J. (2004). Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 15(3-4), 137-142.
- Timelsena, Y.P., Akanbi, T.O., Halid, N., Adhikari, B., & Barrow, C. J., "Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation", *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286, (2019).
- Topbaş, Ö. (2011). *Mikrokapsülasyon Tekniği ile İyileştirici Bandaj Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Tosya, F., & Bölek, S. (2022). Encapsulation of Bioactive Compounds in Shalgam and Investigation of the Possibilities of their Use in Probiotic Food Production. *Food Bioscience*, 50, 102166.
- Turhan, E. U., Erginkaya, Z., Polat, S., & Ozer, E. A. (2017). Design of Probiotic Dry Fermented Sausage (Sucuk) Production with Microencapsulated and Free Cells of *Lactobacillus Rhamnosus*. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 41: 598-603.
- Uçar, Y., (2020). Narenciye Kabuğu Esansiyel Yağları Kullanılarak Hazırlanan Mikroenkapsüle Balık Yağı Tozlarının Depolama Süresince Renk ve Duyusal Değişimleri. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(2), 515-526.
- Ünal, E., & Erginkaya Z. (2010). Probiyotik Mikroorganizmaların Mikroenkapsülasyonu. *Gıda*, 35(4): 297-304.
- Wang, M., Wang, C., Gao, F., & Guo, M. (2018). Effects of Polymerised Whey Protein-Based Microencapsulation on Survivability of *Lactobacillus Acidophilus* La-5 and Physiochemical Properties of Yoghurt. *Journal of Microencapsulation*, 35, 504-512.
- Whelehan, M., & Marison, I. W. (2011). Microencapsulation using vibrating technology. *Journal of microencapsulation*, 28(8), 669-688.
- Zainal, W. N. H. W., Loganathan, E., & Ganesan, T. (2021). Encapsulation of Freeze-Dried Propolis Powder: Study of in Vitro Disintegration and Dissolution. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 55(2), 428-435.
- Zen, C. K., Tiepo, C. B. V., da Silva, R. V., Reinehr, C. O., Gutkoski, L. C., Oro, T., & Colla, L. M. (2020). Development of functional pasta with microencapsulated Spirulina: Technological and sensorial effects. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(5), 2018-2026.

**Atf İçin:** Kaya, Y., Şengül, M. ve Dertli, E. (2024). *Lactobacillus* spp. Tarafından Üretilen Postbiyotiklerin Gıdalarda Biyokoruyucu Olarak Kullanımı: Probiyotiklerden Postbiyotiklere Geçiş. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1562-1575.

**To Cite:** Kaya, Y., Şengül, M. & Dertli, E. (2024). Use of Postbiotics Produced by *Lactobacillus* spp. as Biopreservatives in Foods: From probiotics to postbiotics. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1562-1575.

### ***Lactobacillus* spp. Tarafından Üretilen Postbiyotiklerin Gıdalarda Biyokoruyucu Olarak Kullanımı: Probiyotiklerden Postbiyotiklere Geçiş**

Yasemin KAYA<sup>1\*</sup>, Mustafa ŞENGÜL<sup>1</sup>, Enes DERTLİ<sup>2</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Postbiyotik kullanımı ile gıdaya enfekte olan patojen mikroorganizmalar kontrol edilmiştir
- Organik asitler, antimikrobiyal aktiviteden sorumlu temel bileşenlerdir
- Postbiyotikler, et ve meyve-sebze endüstrisinde spreyleme yöntemiyle kimyasal koruyuculara güçlü bir alternatif sunma potansiyeline sahiptir

#### **ÖZET:**

Gıda uygulamalarında kullanılan birincil ve ikincil kültürlerle uygun şartlar sağlanmadığında üründe istenmeyen durumlar meydana gelmektedir. Postbiyotikler, son zamanlarda bu duruma alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Postbiyotikler, fermantasyon sırasında canlı mikroorganizmalar tarafından üretilen ve sağlık üzerinde olumlu etkiler oluşturan biyoaktif maddelerdir. Bu maddeler arasında biyoaktif peptitler, teikoik asitler, B grubu vitaminleri ve organik asitler bulunur. Kompleks yapılı bu bileşenler, gıda ve sağlık alanlarında önemli faydalar sağlayabilirler. Yapılan çalışma ile, güvenli olduğu doğrulanmış *Lactobacillus* spp. postbiyotiklerinin mevcut güncel çalışmaları değerlendirilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal aktiviteden sorumlu belirli metabolitler incelenmiştir. Gıdalarda biyofilm oluşumunun önlenmesi, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri sağlayan biyoaktif bileşenler değerlendirilmiştir. Son olarak, bu postbiyotiklerin endüstriyel dezenfektan yerine biyolojik olarak parçalanabilen alternatif santizer olarak kullanımı detaylı bir şekilde incelenmiştir. Derlemede, *Lactobacillus* spp. postbiyotiklerinin süt ürünleri, et ürünleri, meyve, sebze ve diğer bazı gıdalarda kullanımına bağlı olarak gıda kalitesi ve güvenliği üzerindeki etkileri değerlendirilmekte ve antagonistik aktiviteden sorumlu metabolitler tartışılmaktadır.

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Postbiyotik
- Gıda Güvenliği
- Antimikrobiyal

#### **Use of Postbiotics Produced by *Lactobacillus* spp. as Biopreservatives in Foods: from Probiotics to Postbiotics**

#### **Highlights:**

- The use of postbiotics has controlled pathogen microorganisms infecting the food
- Organic acids are main component responsible for antimicrobial activity
- Postbiotics have the potential to offer a strong alternative to chemical preservatives through spraying methods in the meat and fruit-vegetable industries

#### **ABSTRACT:**

In food applications, undesirable conditions occur when appropriate conditions for primary and secondary cultures are not provided. Postbiotics have recently emerged as an alternatives to this issue. Postbiotics are bioactive substances produced by live microorganisms during fermentation that have positive effects on health. These substances include bioactive peptides, teichoic acid, B vitamins and organic acids. These complex compounds can provide significant benefits in the food and health sectors. This study evaluates current research on *Lactobacillus* spp. postbiotics that have been confirmed to be safe. Additionally, specific metabolites responsible for antimicrobial activity have been examined. Bioactive compounds responsible for preventing biofilm formation, and their antibacterial and antifungal activities have been assessed. Finally, the potential use of these postbiotics as biologically degradable alternatives to industrial disinfectants has been thoroughly investigated. The review discusses the effects of *Lactobacillus* spp postbiotics on food quality and safety, depending on their use in dairy products, meat products, fruits, vegetables and other foods, and explores the metabolites responsible for antagonistic activity.

#### **Keywords:**

- Postbiotic
- Food safety
- Antimicrobial

<sup>1</sup>Yasemin KAYA (Orcid ID: 0000-0003-2760-8959), Mustafa ŞENGÜL (Orcid ID: 0000-0001-8447-2256) Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Enes DERTLİ(Orcid ID: 0000-0002-0421-6103), Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yasemin KAYA, e-mail: yaseminn\_kaya@hotmail.com

## GİRİŞ

Gıda güvenliği, gıdada sağlık sorunlarına yol açabilecek kontaminantların bulunmadığını ifade etmektedir. Gıda güvenliği sorunlarındaki artış, gıda kaynaklı hastalıkların daha sık görülmesine neden olmuştur. Her yıl 600 milyondan fazla gıda kaynaklı hastalık vakası ve 420.000'den fazla kişinin ölümüne yol açtığı tespit edilmiştir (Hepatology, 2019). Özellikle hassas kişilerde (bebekler, küçük çocuklar, yaşlılar ve hastalar) sorunlara ve patojeniteye sebep olmaktadır. Bu kapsamda sanayileşmiş ve gelişmiş ülkelerde gıda güvenliğini artırmak için GAP (good agricultural production practices -iyi tarımsal üretim uygulamaları), GHP (good hygiene practices - iyi hijyen uygulamaları), GMP (good production management systems- iyi üretim yönetim sistemleri) ve HACCP (hazard analysis and critical control point – tehlike analizi ve kritik kontrol noktası) gibi çeşitli standartlar geliştirmiştir (Drewnowski, 2012). Gıda güvenliği işleme, dağıtım ve depolama sırasında mikrobiyal ve kimyasal bileşenleri ortadan kaldırarak veya azaltarak sağlanmalıdır. Bu bakımdan biyolojik tehlikeler büyük önem taşımaktadır.

Gıdaların işlenmesi ve muhafazası, küf ve patojen mikroorganizmalar nedeniyle her zaman zorluk oluşturmaktadır. Bu organizmaların ürettiği zararlı metabolitler, insan ve hayvan sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca, günümüzde insanlar daha az katkı maddesi ve kimyasal içeren sağlıklı gıdalara yönelmektedir (Cotter ve ark., 2005). Bu nedenle, gıdanın biyogüvenliğini korumak ve endüstriyel kayıpları önlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Gıdaların mikrobiyal bozulmalarını engellemek ve raf ömrünü uzatmak için belirli mikroorganizma grupları kullanılmaktadır (Soomro ve ark., 2002). Özellikle süt ürünlerinde yaygın olarak kullanılan GRAS (Generally Recognized as Safe-Genellikle Güvenli kabul edilen) probiyotikler bu amaçla tercih edilir. Ancak probiyotiklerin gıdadaki bileşiklerle etkileşime girmesi, canlılığını sürdürme zorunluluğu ve kullanım kısıtlamaları uygulamalarda zorluk oluşturmaktadır (Moradi ve ark., 2020). Bu kapsamda gıdalarda LAB'lerin ürettiği antimikrobiyal metabolitler (organik asit, hidrojen peroksit, bakteriyosin, antifungal peptitler vb.) sıklıkla tercih edildiği için biyokoruyucu olarak nitelendirilmektedir. Son on yıldır gündeme gelen metabiyotikler veya metabolitler olarak bilinen postbiyotikler bazı araştırmacılar tarafından canlı bakteriler tarafından salgılanan veya bakteriyel lizis sonrası süpernatanta geçen çözülebilir metabolik yan ürünler olarak ifade edilmektedir (Cicenia ve ark., 2014). Fakat, yeni bir kavram olan postbiyotik terimi için hala kabul edilmiş bir tanım bulunmamaktadır.

Son araştırmalar, postbiyotiklerin probiyotik hücrelere alternatif olarak kullanılabilmesini ve kimyasal katkı maddelerinin yerine yeni antimikrobiyal ajanlar olabileceğini öne sürmüştür. Ana mekanizma ise; (I): hücre metabolizmasını asitleştirerek enerji üretimi ve büyümesini engellemek, (II): bakteriyel hücre zarında yer alan protein ve peptitlerde asidite oluşturarak değişikliklere neden olmak, (III): hücrelerin oksidasyonunu tetiklemek (Rad ve ark., 2021a). Buna ek olarak, postbiyotikler probiyotikler ile karşılaştırıldığında, antibiyotik direnci aktarma riski taşımadığı ve biyojen amin üretmediği için daha avantajlıdır. Ayrıca, postbiyotiklerin kullanımı ve elde edilmesi daha kolaydır (Barros ve ark., 2020; Homayouni Rad ve ark., 2021b). Yapılan in vitro ve in vivo çalışmalar postbiyotiklerin antimikrobiyal, antioksidan ve antidiyabet etkilerini göstermiştir. Bu postbiyotikler, fermantasyon ortamından laboratuvar koşullarında ekstrakte edilebilir (Bomfim ve ark., 2020; Rad ve ark., 2021). Gıdalarda biyokoruyucu olarak kullanımları, patojenlere karşı biyofilm oluşumunu kontrol etmede ve zararlı kimyasalların, örneğin pestisit ve mikotoksinlerin parçalanmasında önemli bir rol oynar. Çeşitli LAB suşları probiyotik olarak kabul edilir ve bu bakterilerden elde edilen metabolitler, patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite gösterir. Böylece gıdaların bozulmasını önleyerek tüketici sağlığını olumlu yönde etkilemektedir. Postbiyotiklerin gıda endüstrisindeki

antimikrobiyal rolü, kullanılan tür ve suş, konsantrasyon, gıda modeli ve gıda matriksinin özelliklerine bağlıdır. Mevcut bozulmayı önleme yöntemleri genellikle kimyasallara dayanmaktadır (İncili ve ark., 2022). Bunun yerine GRAS statüsüne sahip bakterilerin ürettiği metabolitler gıdalarda koruyucu olarak kullanılan uygun bir alternatif olma potansiyeline sahiptir. Bu derlemede postbiyotik kavramı tartışılarak son zamanlarda gündeme gelen ve gıdanın korunmasında etkin olan spesifik mikrobiyal metabolitler incelenmeye çalışılmıştır.

### **Postbiyotiklerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktivitesinden Sorumlu Mekanizma**

Postbiyotiklerin birincil biyoaktif bileşenleri laktik asit, asetik asit ,sitrik asit gibi organik asitlerden oluşmaktadır. Bu asitler, pH seviyesini düşürerek patojen mikroorganizmaların zar bütünlüğünü değiştirir ve bakteri üremesini engellemektedir (Mani-López ve ark., 2012; Aziz H Rad ve ark., 2020). Özellikle laurik ve miristik asitler gibi kısa zincirli yağ asitleri, bakteri oluşumunu ve çoğalmasını etki bir şekilde engellemektedir. Bu asitler elektron bakterilerin elektron taşıma zincirlerini bozar, enzimlerin yapısını ve aktivitesini değiştirir, proteinler gibi hassas bileşenlerde morfolojik ve fonksiyonel değişikliklere neden olmaktadır. Böylece kısa zincirli yağ asitleri antimikrobiyal aktivite de temel rol oynar, hücrelerin parçalanmasına ve bakterilerde zar geçirgenliğinin artmasına yol açmaktadır (Yoon ve ark., 2018). Buna ek olarak, bazı araştırmacılar ise hücresiz süpernatantların (postbiyotik-hücre metabolitleri) antibakteriyel etkisinin çoğunlukla bakteriyosinlerden kaynaklandığını düşünmektedir. Örneğin *Lactobacillus* ve *Bifidobacterium* cinslerinden elde edilen hücresiz süpernatantların *E. coli*'nin invazyonuna karşı antimikrobiyal özellik taşıdığı doğrulanmıştır (Scarpellini ve ark., 2021). *Lactobacillus reuteri* suşu tarafından üretilen reuterin, patojenik özellik gösteren bağırsak bakterilerinin tiol gruplarını oksidasyona uğratarak mikroorganizmanın gelişimini durduğu düşünülmektedir (Schaefer ve ark., 2010).

Hamad ve ark. (2020)'de, *L. rhamnosus*, *L. fermentum*, *L. delbrueckii* subsp. *lactis* ve *Pediococcus acidilactici* gibi dört suştan elde edilen postbiyotiklerin *Clostridium perfringens*'e karşı antibakteriyel etki gösterdiğini bildirmiştir. Başka bir çalışmada ise, *Lactobacillus* ve *Pediococcus* türlerinden elde edilen hücresiz süpernatantlarda bulunan laktik asit, hidrojen peroksit, peptit ve diasetilin *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *A. niger* ve *A. flavus*'u önemli ölçüde baskılayarak büyümesini geciktirdiği rapor edilmiştir (George-Okafor ve ark., 2018). İnhibisyon mekanizması, laktik asit bakterileri (LAB) tarafından üretilen bakteriyosinlerin mikroorganizmanın hücre zarında delikler oluşturması ve laktik asidinde etkisiyle hücrelerin lizisiyle gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu bakteriler tarafından üretilen lantibiyotikler (sınıf I) peptitler arasında yer almakta ve bu peptitler genellikle hücre zarında kararsız delikler oluşturarak hücre içi metabolitlerin ve iyonların zar boyunca düzensiz geçişine neden olur. Bu durum hücrenin ölümüne yol açmaktadır. Çoğu bakteriyosin, Gram pozitif bakterilerin hücre zarlarında bulunan anyon içeren lipidlerle etkileşime girmektedir. “Docking molekülleri” kararsız deliklerin iletkenliğini ve stabilitesini artırmada etkilidir. Antibiyotikler tarafından “wedge-like” delikleri oluşabilir ve bu, zar geçirgenliğini artırmada önemli bir rol oynamaktadır (Moll ve ark., 1999).

GC-MS kullanılarak tespit edilen pyrolo (1,2-a)pyrazine-1,4-dione, bütirik asit, benzoik asit biosurfektanlar, farklı içeriğe sahip peptitler, yağ asitleri, etanol, fenol, esterler ve aldehitler gibi çeşitli spesifik moleküllerin *L. monocytogenes*'e karşı antagonistik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, *L. salivarius* suşundan elde edilen postbiyotiklerin gıda katkı maddesi olarak kullanım potansiyeli olduğu (Moradi ve ark., 2020), *L. acidophilus* ve *L. casei*'den elde edilen postbiyotiklerin ise antioksidan, antiinflamatuvar etki gösterdiği rapor edilmiştir (De Marco ve ark., 2018). Bununla birlikte,

*Lactobacillus* ve *Bifidobacterium* kaynaklı postbiyotiklerin *E. coli* suşlarını inhibe ederek antibakteriyel aktivite sergilediği bildirilmiştir (Khodaii ve ark., 2017).

Gıdaya eklenen probiyotik mikroorganizmalar salgıladıkları antimikrobiyal metabolitlerle patojen mikroorganizmaların gelişimini yavaşlatabilir veya inhibe edebilmektedir. Fakat, bazı durumlarda inoküle edilen mikroorganizmalar gıdanın fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyuşsal özelliklerini olumsuz yönde değiştirebilmektedir (Khaneghah ve ark., 2020). Gıdalarda birincil veya ikincil starter kültür olarak kullanılan LAB suşları ilave edildikleri gıdaların raf ömrünü ve teknolojik özelliklerini geliştirmektedirler (Ranadheera ve ark., 2019). Bu kapsamda yapılan bir çalışmada Rolim ve ark., (2015) keçi sütüyle yapılmış peynire *Lactobacillus rhamnosus* EM1107 suşunu eklemiş ve peynirde potansiyel olarak bulunan yaygın gıda patojenlerine karşı inhibe edici etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Bazı fermente gıdalarda (yoğurt, kefir, kombuçya ve turşu) LAB tarafından postbiyotikler doğal olarak üretilse de (Chaluvadi ve ark., 2015), gıdalarda koruyucu olarak probiyotik suştan elde edilen postbiyotikler son zamanlarda yapılan literatür çalışmaları arasında yer almaktadır. Örneğin *Lactobacillus plantarum* YML007'nin hücre dışı süpernatantının soya fasulyesi üzerinde biyokoruyucu özelliği araştırılmıştır. Araştırma neticesinde, 15 günlük inkübasyon sonunda beş kat konsantre edilmiş hücre dışı süpernatant ile muamele edilen soya fasulyesinde küf gelişimi gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla *L. plantarum* YML007 postbiyotiklerinin çeşitli gıdalarda bozulmaların başlıca etkenleri olan küf ve bakterilere karşı gıda koruyucu olma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Ahmad Rather ve ark., 2013). Yapılan başka bir çalışmada, araştırmacılar çiğ sütte antifungal etki gösteren LAB izolatlarının çoğunlukla *Lactobacillus* cinsine ait olduğunu tespit etmiştir (Delavenne ve ark., 2012).

### **Teikoik asit (TA)**

Gram pozitif bakterilerin hücre duvarlarında yer alan ve çeşitli minerallere sahip olan TA, bakterilerin şekil almasında ve seçici geçirgenliğinde yer aldıkları için kritik işlev görmektedir (Sun ve ark., 2022). TA, iki grupta değerlendirilmektedir. Bunlar; bakteri hücre zarına sabitlenmiş ve kendiliğinden salınabilen lipoteikoik asitler (LTA) (Żółkiewicz ve ark., 2020) ve peptidoglikan tabakasına kovalent olarak bağlanmış duvar teikoik asitleridir (DTA) (Brown ve ark., 2013). LTA; antikanser, immünomodülatör ve antioksidan özellikler olmak üzere bir dizi biyoaktivite göstermektedir. Bu bağlamda yapılan bir çalışmada, *L. plantarum* suşundan elde edilen teikoik asidin d-alaninlemesi ile pro-enflamatuvar sitokinlerin indüklemesini sağladığı ve T hücre popülasyonunun değiştiği tespit edilmiştir (Tomkovich ve Jobin, 2016).

### **Kısa zincirli yağ asitleri (KZYA)**

KZYA, postbiyotik kavramı içerisinde yer alan metabolitlerdendir. Bakteriyel fermantasyon sürecinde mikroorganizmalar tarafından üretilen KZYA'ları yaygın olarak propiyonat (3 karbonlu), asetat (2 karbonlu) ve bütirat (4 karbonlu) oluşturmaktadır (Gill ve ark., 2018). Asetat üretimi çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapılmaktadır. Bakteriyel metabolizma ile elde edilen KZYA'lar sindirim sisteminde de kritik öneme sahiptir. Bu nedenle asetat, bütirat ve propiyonattaki düşüş doğrudan sağlıkla ilişkilendirilebilmektedir (Coppola ve ark., 2021; Czatkowska ve ark., 2020). Bifidobakteriler ortamda fazla karbon atomu olduğunda asetat ve laktat üretirler. Ayrıca, *L. acidophilus*, *L. fermentum*, *L. paracasei* ve *L. brevis* suşları *Klebsiella oxytoca*'nın hücre duvarını parçalayıp kısa zincirli yağ asitleri ürettiği bildirilmiştir (Higashi ve ark., 2020).

### **Bakteriyosin ve benzeri bileşikler**

Bakteriyosinler LAB gibi birçok bakteri tarafından sentezlenerek patojen mikroorganizmaların yüzeye tutunmasını ve biyofilm oluşumu engellemektedirler (Sarikhani ve ark., 2018). Aynı zaman da küf kontaminasyonunu önlemek ve kullanılan kimyasalların olumsuz etkilerini hafifletebilmek için

postbiyotik bakteriyosin kullanımını ilgi çekmektedir. Özellikle bakteriyosin ve benzeri bileşiklerin kullanımı gıdanın mikrobiyal popülasyonunu önemli ölçüde değiştirme imkânı sunmaktadır (Prema ve ark., 2010). *Lactobacillus fermentum*'dan elde edilen bakteriyosin ve benzeri bileşenlerin *Pseudomonas aeruginosa* PAO1'in Quorum sensing (QS) sinyallerini azaltarak hücre duvarı oluşumunu zayıflattığını ve biyofilm oluşumunu engellediği tespit edilmiştir (Sharma ve ark., 2018). LAB tarafından üretilen bakteriyosinler genellikle küçük katyonik peptitlerdir (30-60 amino asit) ve hücre membranında işlev görerek hücreyi parçalayıp hayati öneme sahip metabolitlerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır (Mokoena, 2017). Gıda koruma yöntemleri arasında yer alan probiyotik kaynaklı bakteriyosinler antibiyotik direncine sahip *Mycobacterium tuberculosis* ve *Listeria monocytogenes* gibi bakterilere karşı inhibisyon sağlamaktadır (Bernet-Camard ve ark., 1997; Hasan ve ark., 2019).

### **Enzimler**

Mikroorganizmalardan elde edilen enzimler farklı metabolik reaksiyonların katalize edilmesine yardımcı olmaktadır. Reaktif oksijenin zararlı etkilerinin engellenmesi için süperoksit dismutaz (SOD) Glutasyon peroksidaz (GPx) ve katalaz gibi antioksidan aktiviteden sorumlu enzimler mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir. Yapılan bir çalışmada, *L. fermentum*'un iki suşunun yüksek miktarda GPx ürettiğini ve in vitro değerlendirmede antioksidan performansının son derece iyi olduğunu rapor edilmiştir (Paulino do Nascimento ve ark., 2022). Postbiyotiklerin antioksidan aktivitesinden sorumlu olan mekanizma ile araştırma yapan Izuddin ve ark., (2020), çalışma sonunda *L. plantarum* RG-14, RG11 ve TL1 postbiyotik gruplarının yüksek oranda GPx ve SOD sentezlediğini tespit etmiştir.

### **Ekzopolisakaritler (EPS)**

EPS, mikroorganizmanın büyümesi sırasında üretilen yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir. Hücre dışına salınan bu biyopolimerler, bakteriyel iletişimde çeşitli adımlara aracılık etmektedir (Rendueles ve ark., 2013). Araştırmacılar yapmış oldukları çalışmada *L. fermentum* suşundan elde ettikleri EPS'in yapısal karakterizasyonunun sonucunda glukoz, galaktoz, mannoz ve arabinozdan oluştuğunu tespit etmiştir. Ayrıca EPS'in *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*'un üzerine antibiyofilm oluşturma yeteneğini de ortaya çıkartılmıştır. Antibiyofilm mekanizmasını da EPS'in mikroorganizmanın yüzeyinde tutunduğu ve biyofilm oluşumu için gen ekspresyonunu azalttığı yönünde rapor hazırlamışlardır (Wang ve ark., 2020).

### **Organik asitler**

Canlı mikroorganizma yerine postbiyotikler kullanımına bağlı olarak organik asitler ve diğer metabolitler arasında meydana gelen sinerjik etkinin sonucunda geniş spektrumlu antimikrobiyal aktiviteden yararlanmak mümkündür (Moradi ve ark., 2020). Çeşitli LAB suşlarından elde edilen laktik ve asetik asit (Daliéet ve ark., 2010; Yang ve Clausen, 2005), kaproik asit (Corsetti ve ark., 1998) gibi organik asitlerin antifungal aktivite gösterdiği yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir.

### **Postbiyotiklerin Gıdalarda Biyokoruyucu Olarak Kullanımı**

Spesifik mikroorganizmalar (birincil ve ikincil kültür) ve bu mikroorganizmalar tarafından elde edilen antimikrobiyal metabolitlerin (organik asit, hidrojen peroksit, bakteriyosin, kısa zincirli yağ asitleri vb.) kullanımına bağlı olarak gıdaların raf ömrünü uzatmak, mikrobiyal bozulmayı önleyerek gıda güvenliğini sağlamak yeni bir yaklaşım haline gelmiştir (Iordache ve ark., 2017). Bu kapsamda biyokoruyucu terimi, çeşitli mikroorganizma grupları tarafından bozulmaya uygun gıdaların raf ömrünü korumak için mikroorganizmaların ve bunların metabolitlerinin antimikrobiyal ajan olarak kullanımını ifade etmektedir (Lücke, 2023). Yapılan in vitro çalışmalarda postbiyotiklerin sadece patojenlere karşı değil, aynı zamanda gıda da bozulma yapan diğer mikroorganizma gruplarının üzerinde de

***Lactobacillus* spp. Tarafından Üretilen Postbiyotiklerin Gıdalarda Biyokoruyucu Olarak Kullanımı:  
Probiyotiklerden Postbiyotiklere Geçiş**

antimikrobiyal ve antifungal aktivite sergilediği belirlenmiştir. Çizelge 1’de araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bakteriyel gelişme esnasında salgılanan metabolitler antimikrobiyal aktiviteye sahip biyolojik olarak aktif maddeler gıda uygulamalarında araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Šušković ve ark., 2010).

Gıdalar işleme esnasında eklenen başlangıç kültürler, probiyotikler veya biyolojik koruyucu kültürler aracılığıyla antibiyotiğe dirençli bakteriler ya da antibiyotik direnç genleri ile çeşitli şekillerde kontamine olmaları söz konusudur. Bu şekilde, eklenen kültürlerin gıdalara kontamine olması doğrudan bir şekilde ifade edilmiş olmaktadır. Aynı zamanda herhangi bir işlem gerektirmeden doğrudan insan tüketimine sunulan çiğ yiyecekler, olası bir antibiyotik direnç durumunda doğrudan insanlara bulaşacağından önemli bir risk oluşturmaktadır (Verraes ve ark., 2013). Antibiyotik direnç genlerinin, özellikle tetrasiklin, penisilin, kloramfenikol, kanamisin ve eritromisin gibi antibiyotiklere karşı direnç sağlayan genleri peynirlerde, fermente etlerde ve spontane olarak fermente edilmiş sebzelerde bulunduğu rapor edilmiştir (Flórez ve ark., 2005; Pan ve ark., 2011; Sukmarini ve ark., 2014). Bu nedenle, postbiyotiklerin çeşitli sıcaklık ve pH değerlerinde stabil kalarak antimikrobiyal etkinliğini sürdürmeye devam ettirmesi, antibiyotik direnç geni taşımaması, onları gıda endüstrisinde antimikrobiyal koruyucu ajan olarak tercih edilmesini sağlamaktadır (Pimentel ve ark., 2023). Mikrobiyal kaynaklı biyokoruyucuların gıda endüstrisinde kullanımı FDA (Food and Drug Administration- Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi) ve EFSA (European Food Safety Authority- Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi) tarafından düzenlenmektedir (Zavišić ve ark., 2024).

**Çizelge 1.** *Lactobacillus* spp. tarafından üretilen postbiyotiklerin antimikrobiyal ve antifungal olarak kullanımı

Mikroorganizma ismi	Postbiyotik formu	Hedef Mikroorganizma	Biyoaktif madde	Sonuç	Referans
<i>L. plantarum</i>	Sıvı solüsyon	<i>S. aureus</i>	Bakteriyosin	Nötralize ve katalaz ile muamele edilmiş hücresiz süpermatn in vitro şartlar altında hafif anti-stafilokokal aktivite sergilemiş olup zon çapı 2.8 mm olarak kaydedilmiştir.	(Oldak ve ark., 2020)
<i>L. plantarum</i>	Liyofilize	<i>L. monocytogenes</i>	Bakteriyosin ,laktik asit, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Zon çapı postbiyotik konsantrasyona bağlı değişimle birlikte %50- 10% - %1 ve %0,1 konsantrasyon için sırasıyla; 34.4 - 15.8 - 10.6 ve 6.9 mm olarak kaydedilmiştir.	(Yordshahi ve ark., 2020)
<i>L. rhamnosus</i>	Liyofilize	<i>Clostridium perfringens</i>	Bakteriyosin ,laktik asit, organik asit	100 mg/g <i>L. rhamnosus</i> postbiyotiği ile 4 günlük depolama sonucunda <i>C. perfringens</i> tavuk örneklerinden arındırılmıştır. Zon çapı 30 mm olarak belirlenmiştir.	(G. M. Hamad ve ark., 2020)
<i>L. salivarius</i> ve <i>L. acidophilus</i>	Liyofilize	<i>E. coli</i>	pyrrolo[1,2-a] pyrazine-1, 4-dione	Hücresiz süpermatanın antimikrobiyal etki göstermesinin sebebi pyrrolo[1,2-a] pyrazine-1, 4-dione bileşiğini içermesinden kaynaklı olup <i>Lact salivarius</i> ve <i>Lact. acidophilus</i> 'un zon çapı 12,8 mm ve 5.2 mm olarak belirlenmiştir.	(Moradi ve ark., 2019)
<i>Lactobacillus brevis</i> , <i>Lactobacillus pentosus</i> ve <i>L. plantarum</i>	Solüsyon	<i>Candida pelliculosa</i>	Organik asit, bakteriyosin	Tüm izolatlardan elde edilen hücresiz süpermatantlar (pH: 3.8) <i>Candida pelliculosa</i> karşı inhibisyon çapı >17mm olarak tespit edilmiştir.	(Abouloifa ve ark., 2021)
<i>L. plantarum</i> KCC-10	Solüsyon	<i>Aspergillus clavatus</i> , <i>A. niger</i> ve <i>A. oryzae</i>	3-phenyl lactic acid	<i>Aspergillus clavatus</i> , <i>A. niger</i> ve <i>A. oryzae</i> karşı minimum inhibisyon konsantrasyonu sırasıyla 25 mg/ml, 25 mg/ml ve 50 mg/ml olarak bulunmuştur.	(Valan Arasu ve ark., 2013)
<i>Lactobacillus cellobiosus</i> ve <i>L. rhamnosus</i>	Solüsyon	<i>Aspergillus flavus</i> ve <i>A. repens</i>	Bakteriyosin	<i>Lactobacillus</i> türleri tarafından üretilen postbiyotik bakteriyosinler <i>Aspergillus</i> türlerine karşı güçlü antifungal aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir.	(Adesina ve ark., 2017)
<i>L. plantarum</i>	Solüsyon	<i>Aspergillus flavus</i>	Biyoaktif peptit	Küf sporlarının gelişimi üzerine biyokontrol ajan olarak peptit miksi kullanılarak spor oluşumu azaltılmıştır.	(Muhialdin ve ark., 2020)



### Süt ve ürünlerinde kullanımı

Süt matrisi yüksek tampon kapasitesi ve süt bileşenlerinden dolayı (yağ globülleri, kazein miselleri ve laktoz) probiyotik kültürlerin gastrointestinal sistem boyunca geçişlerde ana taşıyıcısı olmuştur (Sarkar, 2018). Ancak işleme ve depolama aşamalarında probiyotiklerin canlılığını kaybetmesini önlemek için düşük pH toleransına sahip mikroorganizmaların seçimi gibi adımların atılması gerekmektedir. Canlılık kaybı uzun süreli depolamalarda giderek artmaktadır. Bu nedenle probiyotik gıdalar hem canlı hem de inaktive olmuş mikroorganizmaların karışımından oluşmaktadır. İnaktive hücrelerin tam sayısı bilinmemekle birlikte, uygun olmayan depolama koşullarında canlı formlardan daha fazla olması söz konusudur (Dash ve ark., 2015). Bu nedenle probiyotik ürünlerin tüketimiyle elde edilen olumlu etkiler muhtemelen metabolik yan ürünler olan postbiyotiklerden kaynaklanmış olabilir.

Süt ve süt ürünlerinin güvenliğini artırmak için postbiyotik eklenmesi son zamanlarda gündeme gelen bir konu olmuştur. Postbiyotikler çeşitli katkı maddeleri ile süt ürünlerine ilave edildiğinde gıdanın rengi ve kokusu üzerinde birtakım değişikliklere yol açabilmektedir. *L. acidophilus* LA5, *L. casei* 431 ve *L. salivarius*'un postbiyotiklerinin antilisteral etkisinin araştırıldığı tam yağlı süt örneğinde, incelenen tüm postbiyotiklerin antibakteriyel aktivitesinin pirol (1,2-a) ve pirazin-1,4-dion bileşiğinin varlığıyla ilişkilendirilmiştir (Moradi ve ark., 2019a; Moradi ve ark., 2019b). Yapılan bir çalışmada *L. acidophilus*, *B. Bifidum* ve *L. plantarum*'dan elde edilen %1 hücresiz süpernatantlar *E. coli* içeren süt ve peynir örneklerine uygulanmış ve bu kombinasyonun sonunda gıda matrisindeki *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivite sergilediği sonucuna varılmıştır (G. Hamad ve ark., 2017). Guilhaumou ve ark., (2019) yapmış olduğu çalışmada ekşi krema ve peynirde küf oluşumunu önlemek için postbiyotik kullanmış ve çalışma neticesinde fungal popülasyonun önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Ürünün duyu kalitesi üzerinde ise çok fazla etki göstermediği tespit edilmiştir.

### Et ve ürünlerinde kullanımı

Hayvansal orijinli gıdalar elde edilip tüketime sunuluncaya kadar uygun şartlarda muhafaza edilmediği sürece insan sağlığı açısından ciddi potansiyel risk oluşturmaktadır. Bu anlamda et ve et ürünleri kontaminasyona karşı oldukça hassasiyet göstermektedir. Karşılaşılması olası riskleri azaltmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda ise postbiyotiklerin antimikrobiyal ve antifungal etkileri göz önüne alınarak çeşitli uygulamalara başvurulmaktadır. Bu uygulamalar arasında et türüne bağlı olarak postbiyotiklerin enkapsülasyon yöntemi denenmiş ve çalışma sonucunda postbiyotiklerin enkapsülasyon yöntemi doğrudan uygulanabileceği sonucuna varılmıştır (Moradi ve ark., 2020). İncili ve ark., (2021) postbiyotik uygulanmış tavuk filetoalarının depolama süresinin kontrol gruplarına kıyasla daha uzun ömürlü olduklarını tespit etmişlerdir. Yapılan diğer bir çalışmada, deniz orijinli LAB olan *Lactobacillus curvatus* BCS35'ten elde edilen postbiyotiğin taze balıklarda koruyucu etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonunda bakteriyosin üreten suşun taze balıklar üzerinde biyokoruyucu olma potansiyeli ortaya konulmuş ve balık endüstrisinde kullanımına yönelik bir strateji sunulmuştur (Gómez-Sala ve ark., 2016). Benzer bir çalışmada, *L. salivarius* BU-2 suşundan elde edilen hücresiz süpernatantın kıymanın raf ömrünün uzatılması için güvenli bir gıda katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeli ortaya konulmuştur (Moradi ve ark., 2019a). Başka bir çalışmada ise, *L. plantarum* ST16Pa suşundan elde edilen hücresiz süpernatant *Enterococcus faecium* 711 suşu ile kontamine edilmiş 7 gün boyunca buzdolabı koşullarında muhafaza edilmiştir. Çalışma sonunda gıda endüstrisinde biyokoruyucu ajan olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (da Silva Sabo ve ark., 2017). Antibakteriyel etki düzeyi postbiyotiğin türüne göre değişkenlik göstermektedir. *C. perfringens*, 6°C'de dört günlük depolamanın sonunda *L. rhamnosus* EMCC1105 suşundan elde edilen postbiyotiğin 100

mg/g ile tavuk örneklerinden tamamen yok edilmiştir. Tousek ve ark. (2023) çalışmasında, LAB B67 postbiyotiği ve bitkisel kaynaklı kuersetin bileşiğinin birlikte kullanımıyla, sosiste *L. monocytogenes* ve *Salmonella typhimurium* patojenlerine karşı etkili bir antimikrobiyal ajan olduklarını belirtmiştir. Bu bileşiklerin et işleme endüstrisinde potansiyel biyoprotektif ajanlar olabileceğini vurgulamışlardır.

### **Sebze ve meyvelerde kullanımı**

Postbiyotikler, meyve sebzelerden kaynaklanan gıda kaynaklı patojenik özellik gösteren mikroorganizmaların büyümesi engellemektedir (Tenea ve ark., 2018). Álvarez ve ark. (2021) cherry domatesinin fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kalitesi üzerindeki etkinliğini incelemek için *Weissella confusa*'dan elde edilen ekzopolisakkarit ile *L. plantarum* türünü birleştirerek yenilebilir bir kaplama geliştirmiştir. Çalışma sonunda elde edilen bu kaplama, *Fusarium* spp. ve *Rhizopus stolonifera*'nın büyümesini etkili bir şekilde engellemiştir. De Simone ve ark. (2021) çalışmasında, *L. plantarum* hücrelerinden elde edilen süpernatantın taze kesilmiş kontrol kivi örneklerine kıyasla *Botrytis cinerea*'nın büyümesini 14 gün boyunca engellediği rapor edilmiştir. Duran ve ark. (2016), antifungal aktivite gösteren natamin, nar ve üzüm ekstraktı ve ticari nisin karşımı içeren kitosan temelli yenilebilir film kaplama geliştirmiştir. Bu kaplama çilek üzerindeki aerobik mezofilik bakteri, maya ve küf gelişimini azaltarak raf ömrünün uzamasını sağlamıştır. Bu kapsamda postbiyotiklerin farklı doğal antimikrobiyal ajanlarla kombinasyonu yenilebilir kaplamanın biyolojik aktivitesini artırabilmektedir

Postbiyotiklerin antagonistik aktivitesi nedeniyle, taze ürün işleme endüstrisinde yıkama dezenfektanı veya sanitizer gibi çözelti formunda kullanılma potansiyeli vardır. Farklı postbiyotik ajanların birlikte kullanılması, biyolojik aktivitelerini artırarak güçlü antibakteriyel ve antifungal etkiler sağlamaktadır. *L. brevis* Wk12 postbiyotiği, *Leuconostoc mesenteroides* WK32 (%5) ve üzüm çekirdeği ekstraktı (%0.1) taze sebzelerin yapraklarına uygulanmıştır. Yapraklarda gözle görülür bir değişiklik meydana getirilmeden aerobik mezofilik bakteriler mayalar/küfler gibi doğal mikrobiyota sayısında >1,5 log azalma sağlamıştır (Lee ve ark., 2016). Postbiyotik ve meyve ekstrelerinin birleştirildiği çözelti, sebzelerin dekontaminasyonu için klor bazlı sanitizerler alternatif doğal bileşenler olabileceği görülmüştür.

### **Ekmeğin endüstrisinde kullanımı**

Son zamanlarda ekmeğin bozulması ve küflenmesini önlemek için kimyasal kökenli koruyucuların kullanılmasından ziyade daha çok doğal yollarla elde edilen ve insan sağlığına herhangi bir olumsuzluk oluşturmayan yöntemler tercih edilmeye başlanmıştır. Ekmeğin bozulmasını engellemek ve raf ömrünü uzatmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Araştırmacılar, postbiyotiklerin koruyucu etkisini incelemeye odaklanmıştır. Son zamanlarda, postbiyotiklerin ekmeğin ambalajında kullanımı yaygın olarak araştırılmaktadır. Böylece, kimyasal koruyucu içermeyen ve doğal beslenmeyi tercih eden sağlık bilincine sahip tüketicilere öncelik verilen ürünlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir (Nielsen, 2004). *Lactobacillus* spp. postbiyotiklerinin antifungal kapasitesi ekmeğin yüzeyine püskürtülerek incelenmiştir. Bu yöntemle araştırmacılar, *L. reuteri*'den elde edilen postbiyotiklerin ekmeğe püskürtülerek ekmeğe meydana gelen küf kontaminasyonunun 15 gün boyunca önlemeyi başarmış ve postbiyotik katkı ekmeğinin dokusunu da iyileştirdiği yönünde rapor hazırlamıştır (Jonkuvienė ve ark., 2016). Püskürtmeye benzer diğer bir muhafaza yöntemi ise, antimikrobiyal aktiviteye sahip aktif maddenin gıda ambalajı içerisine dahil edilmesidir. Bu amaçla postbiyotikler çeşitli şekillerde kullanılmaktadır: a) ince bir postbiyotik tabakasının polimer yüzeyine kaplanması; b)iyonik ve kovalent bağlarla polimerler üzerine immobilizasyonu; c) ambalaj matriksine doğrudan ilave edilmesi (Moradi ve ark., 2020).

Ekmek endüstrisinde küf kontaminasyonunu etkileyen parametreler genellikle oksijen, sıcaklık pH ve su miktarıdır. Ayrıca hasat sonrası depolama sırasında bitki patojenleri problem oluşturmaktadır. Üretim ortamının hijyen koşulları, ekmeğin pişirildikten sonra çevresel havaya maruz kalma süresi de küf yükünü etkileyen faktörlerdir (Axel ve ark., 2017). Gıdanın mikrobiyal kontaminasyonu önlemek ve raf ömrünü uzatmak için gıda ambalajı önemli bir rol oynamaktadır (Khaneghah ve ark., 2018). Piştikten sonra ekmeğin genellikle küf ve bakteri içermez. Ancak nispeten su içeriğinin yüksek olması ve soğutma ve depolama sırası havaya maruz kalması nedeniyle çevresel küf ile kolayca kontamine olması söz konusudur. Ekmekte en yaygın bozulma yapan mikroorganizmalar genellikle *Aspergillus* ve *Penicillium* cinsine ait küflerdir (Saranraj ve ark., 2015). Ekmekte küf gelişmesini önlemek için Deseta ve ark. (2021) antifungal aktiviteye sahip yenilebilir film üretmişlerdir. Bu filmler, yumurta beyazı protein parçacıkları ve karvakrol ve timol gibi biyoaktif bileşenlerden oluşmaktadır. Ekmeğin yüzeyine uygulanan yenilebilir kaplamaların, raf ömrü uzatarak daha doğal ve güvenilir bir koruma sağlandığını rapor etmişlerdir.

## SONUÇ

Probiyotikler özellikle süt ve et ürünleri olmak üzere birçok gıda uygulamasında antimikrobiyal etki sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu mikroorganizmaların canlılıklarının korunmasındaki zorluklar nedeniyle bu etkiye alternatif çözümler aranmaktadır. Son dönemde yapılan araştırmalar, probiyotik mikroorganizmalar tarafından salgılanan ve canlılık sonrası oluşan metabolitlerin de probiyotikler gibi benzer etkilere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Postbiyotiklerin sağlık üzerindeki olumlu etkileri ve endüstriyel kullanımları bilinse de nasıl hazırlanacakları ve kullanılacakları konusunda araştırmacılar henüz ortak bir anlaşmaya ulaşamamıştır. Bu belirsizlik postbiyotiklerin miktarını ve kalitesini doğrudan etkilemektedir. Postbiyotiklerin mekanizması tam olarak çözülememiş olsa da gıda endüstrisinde antimikrobiyal ajan olarak kullanılmaya devam edilmektedir. Probiyotiklere kıyasla postbiyotikler daha kolay kullanılabilir ve antibiyotik direnci taşımazlar. Bu özellikler, postbiyotiklerin tüketiciler tarafından daha fazla tercih edilmesini sağlamaktadır.

*Lactobacillus* spp. kaynaklı postbiyotiklerin doğrudan gıda ürünlerine eklenmesi yaygın bir yöntemdir, ancak ambalaj malzemelerinde antimikrobiyal madde olarak kullanımı da önemli bir alternatif olarak görülmektedir. Postbiyotikler üzerine yapılan çalışmalar, kombine yöntemler ve bileşiklerin antimikrobiyal etkinliği artırdığını göstermektedir. Ayrıca et ve meyve-sebze endüstrisinde kimyasal çözümler yerine doğal alternatif dezenfektan olarak değerlendirilme potansiyeline sahiptirler. Aynı zamanda spreyleme yöntemi ile biyofilm oluşumunun etkili bir şekilde engelleyen yeni bir yaklaşım sunmaktadır. Uluslararası standartları geliştirmek ve sürdürülebilir gıda üretimi için postbiyotiklerin biyoaktiviteleri üzerine daha fazla araştırma yapmalı ve potansiyel kullanım alanları tespit edilmelidir.

## TEŞEKKÜR

Yasemin KAYA, TÜBİTAK BİDEB 2211/A Ulusal Doktora Burs Programı tarafından desteklenmektedir.

## Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

**KAYNAKLAR**

- Abouloifa, H., Gaamouche, S., Rokni, Y., Hasnaoui, I., Bellaouchi, R., Ghabbour, N., Salah, R. B. (2021). Antifungal activity of probiotic *Lactobacillus* strains isolated from natural fermented green olives and their application as food bio-preservative. *Biological Control*, 152, 104450.
- Adesina, I., Ojokoh, A., & Arotupin, D. (2017). Inhibitory properties of lactic acid bacteria against moulds associated with spoilage of bakery products. *Journal of Advances in Microbiology*, 4(3), 1-8.
- Ahmad Rather, I., Seo, B., Rejish Kumar, V., Choi, U. H., Choi, K. H., Lim, J., & Park, Y. H. (2013). Isolation and characterization of a proteinaceous antifungal compound from *Lactobacillus plantarum* YML007 and its application as a food preservative. *Letters in Applied Microbiology*, 57(1), 69-76.
- Álvarez, A., Manjarres, J. J., Ramírez, C., & Bolívar, G. (2021). Use of an exopolysaccharide-based edible coating and lactic acid bacteria with antifungal activity to preserve the postharvest quality of cherry tomato. *Lwt*, 151, 112225
- Axel, C., Zannini, E., & Arendt, E. K. (2017). Mold spoilage of bread and its biopreservation: A review of current strategies for bread shelf life extension. *Critical reviews in food science and nutrition*, 57(16), 3528-3542
- Barros, C. P., Guimaraes, J. T., Esmerino, E. A., Duarte, M. C. K., Silva, M. C., Silva, R., Cruz, A. G. (2020). Paraprobiotics and postbiotics: Concepts and potential applications in dairy products. *Current opinion in food science*, 32, 1-8.
- Bernet-Camard, M.-F., Liévin, V., Brassart, D., Neeser, J.-R., Servin, A. L., & Hudault, S. (1997). The human *Lactobacillus acidophilus* strain LA1 secretes a nonbacteriocin antibacterial substance (s) active in vitro and in vivo. *Applied and environmental microbiology*, 63(7), 2747-2753.
- Bomfim, V. B., Neto, J. H. P. L., Leite, K. S., de Andrade Vieira, É., Iacomini, M., Silva, C. M., Cardarelli, H. R. (2020). Partial characterization and antioxidant activity of exopolysaccharides produced by *Lactobacillus plantarum* CNPC003. *Lwt*, 127, 109349.
- Brown, S., Santa Maria Jr, J. P., & Walker, S. (2013). Wall teichoic acids of gram-positive bacteria. *Annual review of microbiology*, 67, 313-336.
- Chaluvadi, S., Hotchkiss, A. T., & Yam, K. L. (2015). Gut microbiota: Impact of probiotics, prebiotics, synbiotics, pharmabiotics, and postbiotics on human health. In *Probiotics, prebiotics, and synbiotics: Bioactive foods in health promotion* (pp. 515-523): Elsevier Inc.
- Cicenia, A., Scirocco, A., Carabotti, M., Pallotta, L., Marignani, M., & Severi, C. (2014). Postbiotic activities of lactobacilli-derived factors. *Journal of clinical gastroenterology*, 48, S18-S22.
- Coppola, S., Avagliano, C., Calignano, A., & Berni Canani, R. (2021). The protective role of butyrate against obesity and obesity-related diseases. *Molecules*, 26(3), 682.
- Corsetti, A., Gobetti, M., Rossi, J., & Damiani, P. (1998). Antimould activity of sourdough lactic acid bacteria: identification of a mixture of organic acids produced by *Lactobacillus sanfrancisco* CB1. *Applied microbiology and biotechnology*, 50, 253-256.
- Cotter, P. D., Hill, C., & Ross, R. P. (2005). Bacteriocins: developing innate immunity for food. *Nature Reviews Microbiology*, 3(10), 777-788.
- Czatkowska, M., Harnisz, M., Korzeniewska, E., & Koniuszewska, I. (2020). Inhibitors of the methane fermentation process with particular emphasis on the microbiological aspect: A review. *Energy Science & Engineering*, 8(5), 1880-1897.
- Dash, G., Raman, R. P., Prasad, K. P., Makesh, M., Pradeep, M., & Sen, S. (2015). Evaluation of paraprobiotic applicability of *Lactobacillus plantarum* in improving the immune response and disease protection in giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii* (de Man, 1879). *Fish & shellfish immunology*, 43(1), 167-174.

- da Silva Sabo, S., Pérez-Rodríguez, N., Domínguez, J. M., & de Souza Oliveira, R. P. (2017). Inhibitory substances production by *Lactobacillus plantarum* ST16Pa cultured in hydrolyzed cheese whey supplemented with soybean flour and their antimicrobial efficiency as biopreservatives on fresh chicken meat. *Food Research International*, 99, 762-769.
- Dalié, D., Deschamps, A., & Richard-Forget, F. (2010). Lactic acid bacteria—Potential for control of mould growth and mycotoxins: A review. *Food control*, 21(4), 370-380.
- Delavenne, E., Mounier, J., Déniel, F., Barbier, G., & Le Blay, G. (2012). Biodiversity of antifungal lactic acid bacteria isolated from raw milk samples from cow, ewe and goat over one-year period. *International journal of food microbiology*, 155(3), 185-190.
- De Marco, S., Sichetti, M., Muradyan, D., Piccioni, M., Traina, G., Pagiotti, R., & Pietrella, D. (2018). Probiotic cell-free supernatants exhibited anti-inflammatory and antioxidant activity on human gut epithelial cells and macrophages stimulated with LPS. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2018(1), 1756308.
- Deseta, M. L., Sponton, O. E., Erben, M., Osella, C. A., Frisón, L. N., Fenoglio, C., . . . Perez, A. A. (2021). Nanocomplexes based on egg white protein nanoparticles and bioactive compounds as antifungal edible coatings to extend bread shelf life. *Food Research International*, 148, 110597.
- Drewnowski, A. (2012). The economics of food choice behavior: why poverty and obesity are linked. In *Obesity treatment and prevention: new directions* (Vol. 73, pp. 95-112): Karger Publishers.
- Flórez, A. B., Delgado, S., & Mayo, B. (2005). Antimicrobial susceptibility of lactic acid bacteria isolated from a cheese environment. *Canadian journal of microbiology*, 51(1), 51-58.
- George-Okafor, U., Nwachukwu, U., & Mike-Anosike, E. (2018). Screening and identification of predominant *Lactobacillus* spp from fermented milled-mixed corn–soybean wastes. *Int. J. Sci. & Eng. Res*, 9(2), 2050-2060.
- Gill, P., Van Zelm, M., Muir, J., & Gibson, P. (2018). Short chain fatty acids as potential therapeutic agents in human gastrointestinal and inflammatory disorders. *Alimentary pharmacology & therapeutics*, 48(1), 15-34.
- Gómez-Sala, B., Herranz, C., Díaz-Freitas, B., Hernández, P. E., Sala, A., & Cintas, L. M. (2016). Strategies to increase the hygienic and economic value of fresh fish: Biopreservation using lactic acid bacteria of marine origin. *International journal of food microbiology*, 223, 41-49.
- Gueniche, A., Perin, O., Bouslimani, A., Landemaine, L., Misra, N., Cupferman, S., Khodr, A. (2022). Advances in microbiome-derived solutions and methodologies are founding a new era in skin health and care. *Pathogens*, 11(2), 121.
- Guilhaumou, R., Benaboud, S., Bennis, Y., Dahyot-Fizelier, C., Dailly, E., Gandia, P., Roger, C. (2019). Optimization of the treatment with beta-lactam antibiotics in critically ill patients—guidelines from the French Society of Pharmacology and Therapeutics (Société Française de Pharmacologie et Thérapeutique—SFPT) and the French Society of Anaesthesia and Intensive Care Medicine (Société Française d'Anesthésie et Réanimation—SFAR). *Critical Care*, 23(1), 1-20.
- Hamad, G., Botros, W., & Hafez, E. (2017). Combination of probiotic filtrates as antibacterial agent against selected some pathogenic bacteria in milk and cheese. *Int J Dairy Sci*, 12(6), 368-376.
- Hamad, G. M., Abdelmotilib, N. M., Darwish, A. M., & Zeitoun, A. M. (2020). Commercial probiotic cell-free supernatants for inhibition of *Clostridium perfringens* poultry meat infection in Egypt. *Anaerobe*, 62, 102181.
- Hasan, F. B., Reza, M., Al Masud, H., Uddin, M. K., & Uddin, M. S. (2019). Preliminary characterization and inhibitory activity of bacteriocin like substances from *Lactobacillus casei* against multi-drug resistant bacteria. *Bangladesh J Microbiol*, 36(1), 1-6.
- Hepatology, T. L. G. (2019). Food safety really is everyone's business. In (Vol. 4, pp. 571).

- Homayouni Rad, A., Aghebati Maleki, L., Samadi Kafil, H., & Abbasi, A. (2021). Postbiotics: A novel strategy in food allergy treatment. *Critical reviews in food science and nutrition*, 61(3), 492-499.
- Iordache, F., Gheorghe, I., Lazar, V., Curutiu, C., Ditu, L. M., Grumezescu, A. M., & Holban, A. M. (2017). Nanostructured materials for prolonged and safe food preservation. In *Food preservation* (pp. 305-335): Elsevier.
- İncili, G. K., Karatepe, P., Akgöl, M., Kaya, B., Kanmaz, H., & Hayaloğlu, A. A. (2021). Characterization of *Pediococcus acidilactici* postbiotic and impact of postbiotic-fortified chitosan coating on the microbial and chemical quality of chicken breast fillets. *International journal of biological macromolecules*, 184, 429-437.
- İncili, G. K., Karatepe, P., Akgöl, M., Tekin, A., Kanmaz, H., Kaya, B., Hayaloğlu, A. A. (2022). Impact of chitosan embedded with postbiotics from *Pediococcus acidilactici* against emerging foodborne pathogens in vacuum-packaged frankfurters during refrigerated storage. *Meat Science*, 188, 108786.
- Izuddin, W. I., Humam, A. M., Loh, T. C., Foo, H. L., & Samsudin, A. A. (2020). Dietary postbiotic *Lactobacillus plantarum* improves serum and ruminal antioxidant activity and upregulates hepatic antioxidant enzymes and ruminal barrier function in post-weaning lambs. *Antioxidants*, 9(3), 250.
- Jonkuvienė, D., Vaičiulytė-Funk, L., Šalomskienė, J., Alenčikienė, G., & Mieželienė, A. (2016). Potential of *Lactobacillus reuteri* from spontaneous sourdough as a starter additive for improving quality parameters of bread. *Food Technology and Biotechnology*, 54(3), 342.
- Khaneghah, A. M., Hashemi, S. M. B., & Limbo, S. (2018). Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioprocess Processing*, 111, 1-19.
- Khaneghah, A. M., Abhari, K., Eş, I., Soares, M. B., Oliveira, R. B., Hosseini, H., Cruz, A. G. (2020). Interactions between probiotics and pathogenic microorganisms in hosts and foods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 95, 205-218.
- Khodaii, Z., Ghaderian, S. M. H., & Natanzi, M. M. (2017). Probiotic bacteria and their supernatants protect enterocyte cell lines from enteroinvasive *Escherichia coli* (EIEC) invasion. *International journal of molecular and cellular medicine*, 6(3), 183.
- Lee, K. J., Park, H. W., Choi, E. J., & Chun, H. H. (2016). Effects of CFSs produced by lactic acid bacteria in combination with grape seed extract on the microbial quality of ready-to-eat baby leaf vegetables. *Cogent Food & Agriculture*, 2(1), 1268742.
- Lücke, F.-K. (2023). Overview of Biopreservation.
- Mani-López, E., García, H., & López-Malo, A. (2012). Organic acids as antimicrobials to control *Salmonella* in meat and poultry products. *Food Research International*, 45(2), 713-721
- Moll, G. N., Konings, W. N., & Driessen, A. J. (1999). Bacteriocins: mechanism of membrane insertion and pore formation. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 76, 185-198.
- Mokoena, M. P. (2017). Lactic acid bacteria and their bacteriocins: classification, biosynthesis and applications against uropathogens: a mini-review. *Molecules*, 22(8), 1255.
- Moradi, M., Kousheh, S. A., Almasi, H., Alizadeh, A., Guimarães, J. T., Yılmaz, N., & Lotfi, A. (2020). Postbiotics produced by lactic acid bacteria: The next frontier in food safety. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(6), 3390-3415.
- Moradi, M., Mardani, K., & Tajik, H. (2019). Characterization and application of postbiotics of *Lactobacillus* spp. on *Listeria monocytogenes* in vitro and in food models. *Lwt*, 111, 457-464.
- Moradi, M., Tajik, H., Mardani, K., & Ezati, P. (2019). Efficacy of lyophilized cell-free supernatant of *Lactobacillus salivarius* (Ls-BU2) on *Escherichia coli* and shelf life of ground beef. Paper presented at the Veterinary Research Forum.

- Muhaladin, B. J., Alboory, H. L., Kadum, H., Mohammed, N. K., Saari, N., Hassan, Z., & Hussin, A. S. M. (2020). Antifungal activity determination for the peptides generated by *Lactobacillus plantarum* TE10 against *Aspergillus flavus* in maize seeds. *Food control*, *109*, 106898.
- Nielsen, P. V. (2004). Packaging, quality control, and sanitation of bakery products. In *Handbook of food and beverage fermentation technology* (pp. 922-939): CRC Press.
- Óldak, A., Zielińska, D., Łepecka, A., Długosz, E., & Kolożyn-Krajewska, D. (2020). *Lactobacillus plantarum* strains isolated from polish regional cheeses exhibit anti-staphylococcal activity and selected probiotic properties. *Probiotics and antimicrobial proteins*, *12*, 1025-1038.
- Pan, L., Hu, X., & Wang, X. (2011). Assessment of antibiotic resistance of lactic acid bacteria in Chinese fermented foods. *Food control*, *22*(8), 1316-1321.
- Paulino do Nascimento, L. C., Lacerda, D. C., Ferreira, D. J. S., de Souza, E. L., & de Brito Alves, J. L. (2022). *Limosilactobacillus fermentum*, current evidence on the antioxidant properties and opportunities to be exploited as a probiotic microorganism. *Probiotics and antimicrobial proteins*, *14*(5), 960-979.
- Pimentel, T. C., Cruz, A. G., Pereira, E., da Costa, W. K. A., da Silva Rocha, R., de Souza Pedrosa, G. T., . . . Sant'Ana, A. S. (2023). Postbiotics: An overview of concepts, inactivation technologies, health effects, and driver trends. *Trends in Food Science & Technology*, *138*, 199-214
- Prema, P., Smila, D., Palavesam, A., & Immanuel, G. (2010). Production and characterization of an antifungal compound (3-phenyllactic acid) produced by *Lactobacillus plantarum* strain. *Food and Bioprocess Technology*, *3*, 379-386.
- Rad, A. H., Abbasi, A., Kafil, H. S., & Ganbarov, K. (2020). Potential pharmaceutical and food applications of postbiotics: a review. *Current pharmaceutical biotechnology*, *21*(15), 1576-1587
- Rad, A. H., Aghebati-Maleki, L., Kafil, H. S., Gilani, N., Abbasi, A., & Khani, N. (2021a). Postbiotics, as dynamic biomolecules, and their promising role in promoting food safety. *Biointerface Res Appl Chem*, *11*(6), 14529-14544.
- Rad, A. H., Maleki, L. A., Kafil, H. S., Zavoşti, H. F., & Abbasi, A. (2021b). Postbiotics as promising tools for cancer adjuvant therapy. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, *11*(1), 1.
- Rafique, N., Jan, S. Y., Dar, A. H., Dash, K. K., Sarkar, A., Shams, R., Hussain, S. Z. (2023). Promising bioactivities of postbiotics: A comprehensive review. *Journal of Agriculture and Food Research*, 100708.
- Ranadheera, C., Evans, C., Baines, S. K., Balthazar, C. F., Cruz, A. G., Esmerino, E. A., Naumovski, N. (2019). Probiotics in goat milk products: Delivery capacity and ability to improve sensory attributes. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *18*(4), 867-882.
- Rendueles, O., Kaplan, J. B., & Ghigo, J. M. (2013). Antibiofilm polysaccharides. *Environmental microbiology*, *15*(2), 334-346.
- Rolim, F. R. L., dos Santos, K. M. O., de Barcelos, S. C., do Egito, A. S., Ribeiro, T. S., da Conceição, M. L., do Egypito, R. d. C. R. (2015). Survival of *Lactobacillus rhamnosus* EM1107 in simulated gastrointestinal conditions and its inhibitory effect against pathogenic bacteria in semi-hard goat cheese. *LWT-Food science and Technology*, *63*(2), 807-813.
- Sarkar, S. (2018). Whether viable and dead probiotic are equally efficacious? *Nutrition & Food Science*, *48*(2), 285-300.
- Sarikhani, M., Kermanshahi, R. K., Ghadam, P., & Gharavi, S. (2018). The role of probiotic *Lactobacillus acidophilus* ATCC 4356 bacteriocin on effect of HBsu on planktonic cells and biofilm formation of *Bacillus subtilis*. *International journal of biological macromolecules*, *115*, 762-766.
- Sharma, V., Harjai, K., & Shukla, G. (2018). Effect of bacteriocin and exopolysaccharides isolated from probiotic on *P. aeruginosa* PAO1 biofilm. *Folia microbiologica*, *63*, 181-190.

- Soomro, A., Masud, T., & Anwaar, K. (2002). Role of lactic acid bacteria (LAB) in food preservation and human health—a review. *Pakistan Journal of Nutrition*, 1(1), 20-24.
- Scarpellini, E., Rinninella, E., Basilico, M., Colomier, E., Rasetti, C., Larussa, T., Abenavoli, L. (2021). From pre- and probiotics to post-biotics: a narrative review. *International journal of environmental research and public health*, 19(1), 37.
- Schaefer, L., Auchtung, T. A., Hermans, K. E., Whitehead, D., Borhan, B., & Britton, R. A. (2010). The antimicrobial compound reuterin (3-hydroxypropionaldehyde) induces oxidative stress via interaction with thiol groups. *Microbiology*, 156(6), 1589-1599.
- Sukmarini, L., Mustopa, A. Z., Normawati, M., & Muzdalifah, I. (2014). Identification of antibiotic-resistance genes from lactic acid bacteria in Indonesian fermented foods. *HAYATI Journal of Biosciences*, 21(3), 144-150
- Sun, J., Rutherford, S. T., Silhavy, T. J., & Huang, K. C. (2022). Physical properties of the bacterial outer membrane. *Nature Reviews Microbiology*, 20(4), 236-248.
- Šušković, J., Kos, B., Beganović, J., Leboš Pavunc, A., Habjanič, K., & Matošić, S. (2010). Antimicrobial activity—the most important property of probiotic and starter lactic acid bacteria. *Food Technology and Biotechnology*, 48(3), 296-307.
- Tenea, G., & Barrigas, A. (2018). The efficacy of bacteriocin-containing cell-free supernatant from *Lactobacillus plantarum* Cys5-4 to control pathogenic bacteria growth in artisanal beverages. *International Food Research Journal*, 25(5), 2031-2037.
- Tomkovich, S., & Jobin, C. (2016). Microbiota and host immune responses: a love-hate relationship. *Immunology*, 147(1), 1-10.
- Toushik, S. H., Kim, K., Park, S.-H., Park, J.-H., Ashrafudoulla, M., Ulrich, M. S. I., . . . Kang, I. (2023). Prophylactic efficacy of *Lactobacillus curvatus* B67-derived postbiotic and quercetin, separately and combined, against *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica* ser. Typhimurium on processed meat sausage. *Meat Science*, 197, 109065
- Valan Arasu, M., Jung, M. W., Ilavenil, S., Jane, M., Kim, D. H., Lee, K. D., Lim, Y. C. (2013). Isolation and characterization of antifungal compound from *Lactobacillus plantarum* KCC-10 from forage silage with potential beneficial properties. *Journal of applied microbiology*, 115(5), 1172-1185.
- Verraes, C., Van Boxtael, S., Van Meervenne, E., Van Coillie, E., Butaye, P., Catry, B., Dierick, K. (2013). Antimicrobial resistance in the food chain: a review. *International journal of environmental research and public health*, 10(7), 2643-2669.
- Wang, K., Niu, M., Song, D., Song, X., Zhao, J., Wu, Y., Niu, G. (2020). Preparation, partial characterization and biological activity of exopolysaccharides produced from *Lactobacillus fermentum* S1. *Journal of bioscience and bioengineering*, 129(2), 206-214.
- Yang, V. W., & Clausen, C. A. (2005). Determining the suitability of Lactobacilli antifungal metabolites for inhibiting mould growth. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21, 977-981.
- Yoon, B. K., Jackman, J. A., Valle-González, E. R., & Cho, N.-J. (2018). Antibacterial free fatty acids and monoglycerides: biological activities, experimental testing, and therapeutic applications. *International journal of molecular sciences*, 19(4), 1114.
- Yordshahi, A. S., Moradi, M., Tajik, H., & Molaei, R. (2020). Design and preparation of antimicrobial meat wrapping nanopaper with bacterial cellulose and postbiotics of lactic acid bacteria. *International journal of food microbiology*, 321, 108561.
- Zavišić, G., Ristić, S., Petričević, S., Janković, D., & Petković, B. (2024). Microbial Contamination of Food: Probiotics and Postbiotics as Potential Biopreservatives. *Foods*, 13(16), 2487.
- Żółkiewicz, J., Marzec, A., Ruszczyński, M., & Feleszko, W. (2020). Postbiotics—a step beyond pre- and probiotics. *Nutrients*, 12(8), 2189.



**Atf İçin:** Kaya, Ö. (2024). Şehir İçi Ulaşımında Sürdürülebilir Mikromobilité: Müşteri Tercihlerine Dayalı Bir İnceleme. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1576-1589.

**To Cite:** Kaya, Ö. (2024). Sustainable Micro Mobility in Urban Transportation: An Analysis Based on Customer Preferences. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1576-1589.

## Şehir İçi Ulaşımında Sürdürülebilir Mikromobilité: Müşteri Tercihlerine Dayalı Bir İnceleme

Ömer KAYA\*

### **Öne Çıkanlar:**

- Mikromobilité araçlarının değerlendirilmesi
- Kullanıcı tercih analizi
- 16 değerlendirme faktörünün belirlenmesi
- Özel araç sahipliğinin azaltılması

### **Anahtar Kelimeler:**

- Sürdürülebilir ulaşım
- Kent içi ulaşım
- ÇKKV
- Müşteri tercihleri
- Pazar dinamikleri

### **ÖZET:**

Mikromobilité araçları, günümüzde şehir içi ulaşımın önemli bir parçası haline gelmiştir. Bu araçların müşteri gözünden satın alınabilirliğini değerlendirmek, kullanıcıların tercihlerini belirlemek ve pazar dinamiklerini anlamak için önemlidir. Bu çalışmada, bisiklet (A1), e-bisiklet (A2), moped (A3), e-skuter (A4) ve e-kaykay (A5) gibi mikromobilité araçlarının satın alınabilirliği üzerine odaklanılmıştır. Çalışma kapsamında, 16 farklı kriter belirlenmiş ve analiz için çok kriterli karar verme (ÇKKV) yöntemleri kullanılmıştır. Bu kriterler arasında ortalama hız, zorunlu ehliyet gereksinimi, sürüş imkanları, konfor seviyesi, güvenlik, park imkanı, toplu taşımaya uygunluk gibi faktörler bulunmaktadır. Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP) yöntemi ile kriterlerin ağırlıkları belirlenmiş, en yüksek ağırlık ortalama hız, en düşük ağırlık ise bakım maliyeti olarak bulunmuştur. Çok Kriterli Optimizasyon ve Uzlaşık Çözüm (VIKOR) ve Karmaşık Oransal Değerlendirme (COPRAS) yöntemleri kullanılarak mikromobilité araçlarının performansları sıralanmıştır. Şehir içi ulaşımında e-bisiklet ve mopedin daha üstün olduğu, e-skuterlerin ise önemli bir paya sahip olduğu görülmektedir. Mikromobilité araçlarının müşteri tercihleri doğrultusunda değerlendirilmesi, şehir planlamacıları ve politika yapıcılar için önemli bilgiler sunmaktadır. Bu çalışma, mikromobilité çözümlerinin altyapı ve düzenlemelerinin geliştirilmesine rehberlik edebilir ve şehir içi ulaşımın sürdürülebilirliğini artırabilir. Elde edilen bulgular, kullanıcıların tercihlerini belirlemede ve pazarlama stratejilerini geliştirmede önemli bir kılavuz sunmaktadır. Bisiklet ve e-bisiklet gibi araçlar, kullanıcılar arasında yüksek talep görebilirken, moped ve e-skuter gibi araçlar da farklı kullanım senaryolarına uygunlukları nedeniyle dikkate değerdir.

## Sustainable Micro-Mobility in Urban Transportation: An Analysis Based on Customer Preferences

### **Highlights:**

- Micro-mobility vehicle evaluation
- User preference analysis
- Determination of 16 evaluation factors
- Reducing private vehicle ownership

### **Keywords:**

- Sustainable transportation
- Urban transportation
- MCDM
- Customer Preferences
- Market dynamics

### **ABSTRACT:**

Micro-mobility vehicles have become an essential part of urban transportation today. Evaluating the purchase feasibility of these vehicles from the customer's perspective is crucial to understand user preferences and market dynamics. This study focuses on the purchase feasibility of micro-mobility vehicles such as bicycles (A1), e-bikes (A2), mopeds (A3), e-scooters (A4), and e-skateboards (A5). Within the scope of the study, 16 different criteria were determined, and multi-criteria decision-making (MCDM) methods were used for analysis. These criteria include average speed, mandatory license requirement, driving opportunities, comfort level, safety, parking convenience, and public transport compatibility. The Analytical Hierarchy Process (AHP) method was used to determine the weights of the criteria, with the highest weight found for average speed and the lowest for maintenance cost. The performance of micro-mobility vehicles was ranked using the VIŞeKriterijumska Optimizacija I Kompromisno Resenje (VIKOR) and Complex Proportional Assessment (COPRAS) methods. It is seen that e-bikes and mopeds are superior in urban transportation, while e-scooters have a significant share. Evaluating micro-mobility vehicles according to customer preferences provides essential information for urban planners and policymakers. This study can guide the development of infrastructure and regulations for micro-mobility solutions and enhance the sustainability of urban transportation. The findings offer valuable insights into determining user preferences and developing marketing strategies. Vehicles such as bicycles and e-bikes may see high demand among users, while mopeds and e-scooters are also noteworthy due to their suitability for various usage scenarios.

\*Ömer KAYA (Orcid ID: 0000-0003-1037-5546), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ömer KAYA, e-mail: omer.kaya@erzurum.edu.tr

## GİRİŞ

Mikromobilitate araçları şehir içi ulaşımın modern çözümlerinden biri olarak son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu araçlar kısa mesafeli yolculuklar için ideal olup elektrikli skuterlar, bisikletler ve e-bisikletler gibi seçenekler sunarak bireysel ve toplu taşıma sistemlerine önemli katkılar sağlamaktadır. Mikromobilitate kavramının kökeni bisikletlerin 19. yüzyılda yaygınlaşmasına kadar uzanmakla birlikte 21. yüzyılın başlarında elektrikli araçların piyasaya sürülmesiyle yeni bir boyut kazanmıştır. Bu araçlar sürdürülebilir ulaşım ve şehir planlaması için vazgeçilmez unsurlar haline gelmiştir (Susewind, 2021).

Mikromobilitate araçlarının avantajları hem bireyler hem de şehirler için oldukça geniştir. Bu araçlar düşük maliyetli ulaşım çözümleri sunarak ekonomik yükü azaltmakta ve trafikte geçirilen süreyi kısaltarak zaman tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca, elektrikli ve çevre dostu olmaları nedeniyle karbon emisyonlarını azaltmakta ve şehirlerdeki hava kalitesini iyileştirmektedir. Mikromobilitate araçları yoğun trafikte hızla hareket edebilme kabiliyetleri sayesinde şehir içi ulaşımı daha verimli hale getirmekte ve toplu taşıma sistemleriyle entegrasyonu kolaylaştırmaktadır (Calan ve ark., 2024).

Sürdürülebilir şehirler yaratma hedefi mikromobilitate araçlarının yaygınlaşmasıyla daha ulaşılabilir hale gelmektedir (Dozza ve ark., 2022). Bu araçlar, düşük karbon emisyonu ve enerji verimliliği ile çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir. Toplu taşıma sistemleriyle entegre edildiğinde şehir içi ulaşımın verimliliğini artırmakta ve trafik yoğunluğunu azaltmaktadır. Mikromobilitate araçlarının yaygın kullanımını şehirlerin daha temiz ve yaşanabilir hale gelmesine önemli katkılar sağlamaktadır. Özellikle kısa mesafeli yolculuklar için ideal olan bu araçlar bireysel motorlu araç kullanımını azaltarak trafik sıkışıklığını ve hava kirliliğini önemli ölçüde azaltabilir.

Ancak, mikromobilitate araçlarının bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu araçların yaygınlaşması yaya yollarında ve kaldırımlarda düzensiz park etme sorununu beraberinde getirebilir. Ayrıca, yeterli düzenlemeler ve altyapı olmadan kullanıldığında mikromobilitate araçları trafik güvenliğini olumsuz etkileyebilir ve kazalara sebep olabilir (Liu ve Miller, 2022). E-skuterler ve bisikletler bazı kullanıcılar için güvenlik endişesi yaratmakta ve bu araçlarla ilgili yasal düzenlemelerin eksikliği, kullanım sırasında belirsizliklere yol açabilmektedir. Ayrıca, bu araçların bakım ve şarj ihtiyaçları da dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir.

Bu çalışmanın temel amacı, mikromobilitate araçlarının Türkiye'deki kullanımını ve müşteri tercihlerini analiz etmektir. Çalışma kapsamında bisiklet, e-skuter, elektrikli kayak gibi çeşitli mikromobilitate araçlarının avantajları, özellikleri ve kullanım sebepleri incelenerek, Türkiye'nin ulaşım altyapısındaki dönüşüm sürecine katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu bağlamda, çalışmada aşağıdaki araştırma sorusuna (AS) yanıt aranacaktır:

AS: Türkiye'de mikromobilitate araçlarının kullanımı ve tercihleri nasıl değişmektedir?

Mikromobilitenin ortaya çıkışı, gelişimi ve insanların bu araçları ulaşım modu olarak kabul görmesi oldukça yenidir (Yang ve ark., 2020). Bu nedenle ülkemizde mikromobilitate araçlarının incelenmesi anlamında yapılan çalışmalar kısıtlıdır. Mikromobilitate, günümüzde kentsel ulaşım alanında önemli bir konu haline gelmiştir. Çeşitli mikromobilitate araçları, şehir içi ulaşımın dönüşümünde bir çözüm olarak sunulmakta ancak bu araçların potansiyelini ve pratik uygulanabilirliğini değerlendirmek gerekmektedir. Dündar ve ark., (2022) mikromobilitate kavramının ulaşım alanındaki potansiyelini ve pratik uygulanabilirliğini araştırmaktadır.

Kent içi ulaşımın iyileştirilmesi için yapılan araştırmalarda lokasyon analitiği gibi veri odaklı yaklaşımlar önemli bir rol oynamaktadır. Karahan ve ark., (2023) mikromobilitate çözümlerinin kentsel ulaşımına katkısını analiz etmektedir.

Mikromobilitate araçlarının toplu taşıma sistemine entegrasyonu da önemli bir konudur. Sadati, (2023) bu konuda yapılan araştırmalara odaklanarak, mikromobilitate araçlarının toplu taşıma sistemleriyle uyumunu ele almaktadır. Özden ve Kun, (2024), Türkiye’de sıklıkla kullanılan iki farklı mikromobilitate araçlarının kentsel ulaşım bakımında altyapı durumlarına derinlemesine analiz etmişlerdir. Yerel yönetimler için politika önerileri sunulmuş ve ülkenin mikromobilitate altyapı ağı detaylı olarak görsek analizler ile desteklenmiştir.

COVID-19 pandemisi, ulaşım altyapısında önemli değişikliklere yol açmıştır. Bu bağlamda, Önder ve Akdemir, (2022) mikromobilitate trendlerini pandemi döneminde nasıl etkilediğini ve Türkiye'deki durumu değerlendirmektedir. Öğrencilerin mikromobilitateye bakış açılarını anlamak da önemlidir. Özdemir, (2023) öğrencilerin mikromobilitate araçlarına yönelik tutumlarını ve tercihlerini incelemektedir. Yapılandırılmış görüşme yöntemi kullanılarak üniversitede okuyan 15 kadın ve 15 erkek öğrenciden oluşan katılımcıların bu araçların kullanımına dair düşünceleri araştırılmıştır. Araştırma bulguları öğrencilerin yolları güvensiz buldukları ve kuralların yetersiz olduğu gerekçesiyle e-skuter kullanmaya isteksiz olduklarını ortaya koymuştur. Ayrıca, kız öğrencilerin تنها yollarda karşılaşabilecekleri taciz olayları nedeniyle bu araçların tercihine sıcak bakmamaktadır.

Müşteri/kullanıcı tercihlerinin önceliğinin farklı coğrafyalarda değişiklik göstermesi muhtemeldir. Farklı bölgelerde yapılan bazı çalışmaların kısa özetleri bu kısımda yer almaktadır.

Tu ve ark., (2022), sürdürülebilir çevre konseptinin gelişmesi ve yaygınlaşmasıyla birlikte yeşil enerji endüstrisinin önemli bir bileşeni olan e-skuterlerin tüketici taleplerini ve satın alma kararlarını incelemektedir. Tüketicilerin yaşam tarzları perspektifinden bakılarak, farklı tüketici gruplarının e-skuter satın alma kararlarını etkileyen faktörler araştırılmıştır. Bu çalışma, çevre bilincinden ziyade ürün performansının tüketiciler için daha önemli olduğunu ortaya koymaktadır. E-skuter kullanıcıları üç ana gruba ayrılmış ve bunlar marka bilincine sahip grup, çevresel ve maliyet tasarrufu grubu ve moda maceracıları grubu olarak isimlendirilmiştir.

Jayasingh ve ark., (2021), elektrikli iki tekerlekli araçların (E2W) benimsenmesi için bir davranış modeli geliştirmeyi amaçlamaktadır. Elektrikli araçlara (EV) olan talep son yıllarda önemli ölçüde artmış olsa da toplam yeni araç satışlarının sadece küçük bir yüzdesini temsil etmektedir. Araştırma, tüketicilerin elektrikli iki tekerlekli araçları benimseme niyetlerini etkileyen faktörleri belirlemeyi hedeflemektedir. Ampirik sonuçlar, çevresel kaygı, algılanan ekonomik fayda, şarj altyapısı ve sosyal etkinin tüketicilerin elektrikli iki tekerlekli araçlara yönelik tutumlarını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

Abduljabbar ve ark., (2021), mikromobilitenin şehir içi ulaşımında sürdürülebilir bir çözüm olarak rolünü incelemektedir. Mikromobilitate, kısa mesafeli yolculuklar için özel araç kullanımını azaltma potansiyeline sahip umut verici bir kentsel ulaşım modu olarak giderek daha fazla tanınmaktadır. Çalışma, mikromobilitenin sürdürülebilirlik sonuçlarını karşılamada dönüştürücü bir çözüm olarak rolü ile ilgili bilgi birikimini konsolide etmekte ve gelecekteki araştırmalar için önerilerde bulunmaktadır.

Huang, (2021), e-skuter sahiplerinin araçlarını bir mobil hizmet platformu aracılığıyla başkalarına kiralamalarını sağlayan yenilikçi bir skuter paylaşım hizmetini incelemektedir. Amaç, bu tür hizmetlerin kullanıcılar tarafından nasıl kabul edildiğini ve hangi faktörlerin bu kabulü etkilediğini anlamaktır.

Kopplin ve ark., (2021), paylaşımlı e-skuterlerin şehir içi ve kısa mesafeli ulaşım için tüketici kabulünü incelemektedir. E-skuterler bireysel hareketlilik için şehirlerde popüler hale gelmiş ve diğer ulaşım modlarıyla rekabet etmektedir. Bazı çalışmalar e-skuterlerin kalabalık şehirler için çevre dostu bir çözüm olduğunu savunurken diğerleri güvenlik sorunları ve çelişkili bulgular sunmaktadır. Bu çalışmada, e-skuter kullanımını etkileyen faktörleri tüketici perspektifinden ortaya koymak amacıyla

Teknoloji Kabul ve Kullanımının Birleşik Teorisi (UTAUT2) kullanılmıştır. Alman toplu taşıma hizmetlerinde yapılan rastgele örnekleme sonucu 749 yanıt toplanmış ve analiz edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda kullanıcı tercihlerinin değişkenlik gösterdiği açıktır. Altyapı durumu, sosyo-ekonomik göstergeler ve öz saygının tercihleri etkilediği görülmektedir. Marka bilinci, maliyeti, kullanım kolaylığı, çevresel etkiler, güvenlik, park etme kolaylığı, yasal düzenlemeler, ulaşım kolaylığı gibi kriterler kullanıcılar tarafından araç seçiminde dikkate alınan temel faktörlerdir. Birçok sektörde müşteri tercihlerinin analizi yetkili firmalar ve hizmet sağlayıcıları tarafından yapılmaktadır. Farklı alanlarda MCDM tabanlı müşteri tercihlerinin analizini gerçekleştirmiştir (Rajagopal ve Del Castillo, 2007; Choi ve Ahn, 2009; Gangurde ve Akarte, 2013; Stanujkic ve ark., 2015; Qi ve ark., 2020; Xu ve ark., 2023). Ayrıca bu çalışmada kullanılan AHP, VIKOR ve COPRAS'ın birçok çalışmada da kriter ağırlıklandırma ve performans değerlendirme analizlerinde kullanıldığı açıktır ( Sennaroglu ve Varlık Celebi, 2018; Khan ve ark., 2019; Osei ve ark., 2023).

Bu çalışmanın temel amacı, mikromobilité araçlarının Türkiye'deki kullanımını ve müşteri tercihlerini ÇKVV yöntemleri ile analiz etmektir. Bu doğrultuda, bisiklet, e-skuter, elektrikli kayak gibi çeşitli mikromobilité araçlarının avantajları, özellikleri ve kullanım sebepleri incelenerek Türkiye'nin ulaşım altyapısındaki dönüşüm sürecine katkı sağlanması hedeflenmektedir. Ayrıca, mikromobilité araçlarının kullanımıyla ilgili farkındalığı artırmak ve bu alandaki araştırmaların gelişimine katkıda bulunmak açısından da önemlidir. Çalışmanın sağlamış olduğu katkılar aşağıda yer almaktadır:

- Türkiye'deki mikromobilité araçlarının kullanımını ve müşteri tercihleri analiz edilmektedir. Bu bağlamda, bisiklet, e-skuter, elektrikli kayak gibi çeşitli mikromobilité araçlarının avantajları, özellikleri ve kullanım sebepleri detaylı olarak incelenmiştir.
- Araştırmada, mikromobilité araçlarının performanslarını değerlendirmek ve müşteri tercihlerini belirlemek için AHP, VIKOR ve COPRAS yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler araçların çeşitli kriterler açısından sıralanmasını ve kullanıcı tercihlerine göre değerlendirilmesini sağlamaktadır.
- Çalışma, mikromobilité araçlarının performansını değerlendirmek üzere 16 farklı kriter belirlemiş ve bu kriterlerin ağırlıklarını AHP yöntemi ile belirlemiştir. Yazarın bildiği kadarıyla müşteri tercihlerinin değerlendirildiği en kapsamlı kriter havuzudur. Kriterler arasında ortalama hız, sürüş imkanları, konfor seviyesi, güvenlik ve park imkanı gibi faktörler bulunmaktadır.
- Çalışma, belirlenen kriterlere göre mikromobilité araçlarının performanslarını VIKOR ve COPRAS yöntemleri ile sıralamış ve e-bisiklet ve mopetin en iyi performans gösteren alternatifler olduğunu bulmuştur. Bu sonuçlar, şehir planlamacıları ve politika yapıcılar için önemli bilgiler sunmaktadır.

## MATERYAL VE METOT

### Değerlendirme Kriterleri

Bu çalışmada, mikromobilité araçlarının performansını değerlendirmek üzere 16 kriter belirlenmiştir. Bu kriterlerin seçilmesinde şu faktörler dikkate alınmıştır:

- Kullanıcı Memnuniyeti ve Talepleri: Mikromobilité araçlarının kullanıcılarının beklenti ve talepleri göz önünde bulundurularak, kullanıcı deneyimini iyileştirecek kriterler seçilmiştir.
- Ulaşımın Çeşitliliği: Şehir içi ulaşımın farklı yönlerini kapsayan kriterler seçilerek, mikromobilité araçlarının geniş bir kullanım yelpazesine sahip olması amaçlanmıştır.

- Sürdürülebilirlik ve Çevresel Etki: Çevresel etkiyi en aza indiren ve sürdürülebilir bir ulaşım modeline katkı sağlayacak kriterler belirlenmiştir.
- Toplumun ve Şehirlerin İhtiyaçları: Şehirlerin ve toplumun ulaşım ihtiyaçlarına cevap verebilecek ve günlük yaşamı kolaylaştıracak kriterler öncelikli olarak seçilmiştir.
- Teknolojik Gelişmeler ve Trendler: Mikromobilité araçlarının teknolojik gelişmeleri ve sektördeki trendler dikkate alınarak, gelecekteki ulaşım ihtiyaçlarına yönelik kriterler belirlenmiştir.

Bu faktörler dışında mikromobilité araçlarının satış pazarlamasındaki temel karşılaştırma kriterleri de yazar tarafından dikkate alınmıştır. Bu kriterler, mikromobilité araçlarının performansını objektif ve kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için seçilmiştir. Her bir kriterin, kullanıcıların günlük ulaşım deneyimini etkileyen farklı yönleri temsil ettiği düşünülmüştür. Bu şekilde, çalışma mikromobilité araçlarının geniş bir perspektiften incelenmesini sağlayacak ve karar vericilere ve politika yapıcılara değerli bir bakış açısı sunacaktır. Şekil 1’de mikromobilité araçlarının tercih edilmesinde dikkate alınan 16 kriter belirtilmiştir.



Şekil 1. Değerlendirme kriterleri

Çalışma kapsamında bisiklet (A1), e-bisiklet (A2), mopet (A3), e-skuter (A4) ve e-kaykay (A5) gibi en çok tercih edilen mikromobilité araçları alternatifler olarak belirlenmiştir. Bu araçların değerlendirme kriterlerine göre sağladığı özellikler ve değerlerin karşılaştırmaları Çizelge 1’de sunulmaktadır. Ancak verilen ifadelerin metinsel ve sayısal değerler içermesi karar verme sürecinde karışıklığa yol açacaktır. Bu bakımdan değerlendirme kriterlerine ait özelliklerin ölçeklendirilmesi gerekmektedir. Ölçek yazar tarafından oluşturulmuş olup ÇKKV yöntemlerinin uygulanabilirliğini sağlamıştır.

Çizelge 1. Değerlendirme kriterleri ve alternatif mikromobilité araçlarının özellik detayları

Kriter	A1	A2	A3	A4	A5
K1	15-25 km/s	20-35 km/s	30-50 km/s	15-25 km/s	10-20 km/s
K2	Gerekmez	Gerekmez	Gerekir	Gerekmez	Gerekmez
K3	Yol, bisiklet yolları	Yol, bisiklet yolları	Yol, skuter yolları	Yol, bisiklet yolları	Yaya yolları, parklar
K4	Oturarak	Oturarak	Oturarak	Ayakta	Ayakta
K5	Yüksek	Orta	Düşük	Düşük	Düşük
K6	Yüksek	Yüksek	Çok yüksek	Orta	Düşük
K7	Çok Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Orta

Çizelge 1. Değerlendirme kriterleri ve alternatif mikromobilité araçlarının özellik detayları (Devamı)

K8	Bisiklet park yerleri	Bisiklet park yerleri	Mopet park yerleri	Taşınabilir, gerektirmez	Taşınabilir, gerektirmez
K9	Kısıtlı	Kısıtlı	Kısıtlı	Uygun	Uygun
K10	Çok düşük	Düşük	Orta (elektrikli)	Düşük	Düşük
K11	Düşük		Orta	Orta	Düşük

<b>K12</b>	Yüksek	Yüksek	Orta	Orta	Orta
<b>K13</b>	Çok düşük	Orta	Yüksek	Düşük	Düşük
<b>K14</b>	Yok	Düşük	Yüksek	Düşük	Düşük
<b>K15</b>	5-20 km	50-100 km	50-100 km	20-40 km	15-30 km
<b>K16</b>	Yok	3-6 saat	3-6 saat	2-4 saat	1-3 saat

Çizelge 1’de yer alan özelliklerin ölçeklendirilmiş nihai hali Çizelge 2’de verilmektedir. Değerlendirme kriterlerinin kendi içinde maliyet ve fayda yönleri olduğu gibi içsel özelliklerinde de bulunmaktadır. Bu bakımdan fayda yönü yüksek sayısal değerler alırken maliyet yönlü olanlar düşük sayısal değerler içermektedir. Özellikle bu ölçeklendirmenin alternatif araçların performans değerlendirmesinde son derece önemlidir. Bu değerler karar verme sürecinde karar matrisi olarak değerlendirilecektir.

**Çizelge 2.** Değerlendirme kriterlerine ait özneliklerin ölçeklendirilmesi ve karar matrisinin oluşturulması

<b>K1</b>	<b>K2</b>	<b>K3</b>	<b>K4</b>	<b>K5</b>
10-20: 1	Gerekir: 1	Yol, bisiklet yolları: 3	Oturarak: 2	Yüksek: 3
15-25: 2	Gerekmez: 2	Yol, skuter yolları: 2	Ayakta: 1	Orta: 2
20-35: 3		Yaya yolları, parklar: 1		Düşük: 1
30-50: 4				
<b>K6</b>	<b>K7</b>	<b>K8</b>	<b>K9</b>	<b>K10</b>
Çok yüksek: 4	Çok yüksek: 4	Taşınabilir, park gerektirmez: 3	Uygun: 2	Çok düşük: 4
Yüksek: 3	Yüksek: 3	Mopet park yerleri: 2	Kısıtlı: 1	Düşük: 3
Orta: 2	Orta: 2	Bisiklet park yerleri: 1		Orta: 2
Düşük: 1	Düşük: 1			Yüksek: 1
<b>K11</b>	<b>K12</b>	<b>K13</b>	<b>K14</b>	<b>K15</b>
1000-7000 TL: 1	Yüksek: 3	Çok düşük: 4	Yok: 4	5-20:1
7001-12000: 2	Orta: 2	Düşük: 3	Düşük: 3	15-30:2
12001-17000: 3	Düşük: 1	Orta: 2	Orta: 2	20-40:3
17001-22000: 4		Yüksek: 1	Yüksek: 1	50-100:4
<b>K16</b>	<b>Not:</b> Markaların baz modelleri dikkate alınarak ortalama değerler hesaplanmış ve öznelik değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin üzerinde ve altında üretilen araçlar mevcuttur.			
Yok: 4				
1-3: 3				
2-4: 2				
3-6: 1				

### Değerlendirme kriterlerinin ağırlıklandırılması

AHP, karar verme süreçlerindeki karmaşıklığı yönetmek ve öncelikleri belirlemek için kullanılan birçok ölçütlü karar verme yöntemidir. Bu yöntem, Amerikalı matematikçi ve psikolog Thomas L. Saaty tarafından geliştirilmiştir (Saaty, 1980). AHP, karar verme sürecindeki karmaşıklığı basitleştirmek için bir hiyerarşi yapısı kullanır. Genel hedef veya problem en üst seviyede yer alırken altında alt hedefler veya alt kriterler yer alır (Kaya ve ark., 2020; Alemdar ve ark., 2021). Bu hiyerarşik yapı, karar verme sürecini aşağıdaki adımlarla yönlendirir:

- *Adım1-Problem Belirleme:* Karar verme sürecinde ele alınacak problem veya hedef net bir şekilde tanımlanır ve belirlenir.
- *Adım2-Hiyerarşik Yapının Oluşturulması:* Problemi ele almak için bir hiyerarşi yapısı oluşturulur. Genel hedef en üstte yer alırken, altında alt hedefler veya alt kriterler yer alır.

- *Adım3-Ölçütlerin Belirlenmesi:* Her bir kriter veya alt hedef karar verme sürecindeki önemi veya katkısı açısından değerlendirilir ve ölçeklenir.
- *Adım4-İkili Karşılaştırma Matrisinin Oluşturulması:* Kriterler arasındaki ikili karşılaştırmalar yapılır. Her bir kriter diğerleriyle karşılaştırılarak, hangisinin daha önemli olduğu belirlenir.
- *Adım5-Önceliklerin Belirlenmesi:* İkili karşılaştırmalar sonucunda elde edilen verilere dayanarak kriterlerin ağırlıkları veya öncelikleri hesaplanır.
- *Adım6-Tutarsızlık Kontrolü:* İkili karşılaştırmalarda tutarsızlık kontrolü yapılır ve tutarsızlık oranı belirlenir. Bu adım, karar verme sürecinin güvenilirliğini artırmak için önemlidir.
- *Adım7-Sonuçların Analizi ve Yorumlanması:* Elde edilen ağırlıklar ve öncelikler karar verme sürecinde kullanılmak üzere analiz edilir ve yorumlanır. Bu adımda, karar verme sürecine yönelik önemli iç görüler elde edilir.

AHP, karmaşık karar verme süreçlerinde kullanılan güçlü bir yöntemdir ve geniş bir uygulama alanına sahiptir.

### Mikromobilité araçlarının performanslarının değerlendirilmesi

Beş alternatif mikromobilité araçlarının 16 değerlendirme kriterine göre performanslarının sıralanması ve müşteri tercihleri üzerindeki etkisinin nihai halinin elde edilmesinde VIKOR ve COPRAS yöntemleri tercih edilmiştir. Bu kısımda her iki yönetime ait temel işlem adımları yer almaktadır. Kullanılan değerlendirme kriterleri yazar tarafından belirlenmiştir.

### VIKOR

VIKOR yöntemi, ilk olarak Opricovic tarafından literatüre kazandırılmıştır (Opricovic and Tzeng, 2004). Bu yöntem, ÇKKV problemlerinde alternatiflerin sıralanması ve en uygun çözümün bulunması için kullanılır (Kutlu Gündoğdu ve ark., 2018; Kaya ve ark., 2020; Alemdar ve ark., 2020; Bakioglu ve Atahan, 2021). VIKOR, özellikle birbirine yakın çözümler arasında bir uzlaşma sağlamaya yönelik olarak tasarlanmıştır. Altı farklı adımdan oluşmaktadır.

- *Adım1-Karar Matrisinin Oluşturulması:* Karar matrisi oluşturulur. Bu matris, alternatiflerin ve kriterlerin performans değerlerini içerir.
- *Adım2-Her kriter için en iyi  $f_j^*$  ve en kötü  $f_j^-$  değerlerinin belirlenmesi:* Bu değerler kriterlerin maliyet ya da fayda yönlü türüne göre değişkenlik göstermektedir.
- *Adım3-Karar Matrisinin Normalize Edilmesi:* Karar matrisi homojenliği sağlamak için normalize edilir.
- *Adım4-İdeal Çözümlerin Belirlenmesi:* İdeal ve anti-ideal çözümler belirlenir.
- *Adım5-  $S_i$  ve  $R_i$  değerlerinin belirlenmesi:* Kriter ağırlıklarının ve göreceli önemlerinin dahil edilmesini içermektedir.

$$S_i = \sum_{j=1}^n w_j (f_j^* - x_{ij}) / (f_j^* - f_j^-) \quad (1)$$

$$R_i = \max_j \left[ \frac{w_j (f_j^* - x_{ij})}{f_j^* - f_j^-} \right] \quad (2)$$

- *Adım6-  $Q_i$  değerlerinin hesaplanması*

$$Q_i = \frac{v(S_i - S^*)}{(S^- - S^*)} + \frac{(1-v)(R_i - R^*)}{(R^- - R^*)} \quad (3)$$

$$S^* = \min_i S_i, S^- = \max_i S_i, R^* = \min_i R_i, R^- = \max_i R_i \quad (4)$$

$v$  değeri, maksimum grup faydasını sağlayan strateji için ağırlığı ifade etmektedir.

- *Adım7-VIKOR Sıralaması:* En iyi ve en kötü sıralamalara göre VIKOR sıralaması yapılarak alternatifler değerlendirilir.

### COPRAS

COPRAS yöntemi, ÇKKV problemlerinde kullanılan bir yöntemdir ve ilk olarak Zavadskas ve Kaklauskas tarafından 1996 yılında geliştirilmiştir (Kaklauskas ve ark., 2005). COPRAS yöntemi, alternatiflerin performanslarını değerlendirirken her bir kriterin hem fayda (yarar) hem de maliyet (zarar) etkilerini dikkate alır. Bu yöntemin temel amacı, alternatifler arasında en uygun olanı belirlemek için kriterlerin ağırlıklarını ve bu kriterlere göre her bir alternatifin skorlarını hesaplamaktır. COPRAS yöntemi özellikle karmaşık karar verme süreçlerinde birçok alternatifin ve kriterin dikkate alınması gerektiğinde kullanışlıdır. Yöntem, karar vericilere alternatifler arasında dengeli ve mantıklı seçimler yapma imkanı sağlar. COPRAS yöntemi beş farklı işlem adımından oluşur (Mulliner ve ark., 2013; Wang ve ark., 2017; Altın, 2021).

- *Adım1-Karar Matrisinin Oluşturulması:* Karar matrisi oluşturulur.
- *Adım2-Karar Matrisinin Standartlaştırılması:* Karar matrisi normalize edilir.  $q_i$  kriter ağırlıklarını temsil etmektedir.

$$d_{ij} = \frac{x_{ij} \cdot q_i}{\sum_{i=1}^m x_{ij}}, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n} \quad (5)$$

$$q_j = \sum_{i=1}^m d_{ij}, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n} \quad (6)$$

- *Adım3- Ağırlıklı Normalize İndekslerin Toplanması:* Kriterlere ait minimizasyon ve maksimizasyon yönleri dikkate alınır.

$$S_{+i} = \sum_{j=1}^n d_{+ij}; S_{-i} = \sum_{j=1}^n d_{-ij}, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n} \quad (7)$$

- *Adım4-Alternatiflerin göreceli öneminin hesaplanması:* Dikkate alınan alternatiflerin karşılaştırılmasında göreceli önem değeri hesaplanır.  $Q_j$  olarak simgelenmektedir.

$$Q_i = S_{+i} + \frac{S_{-min} \sum_{i=1}^m S_{-i}}{S_{-i} \sum_{i=1}^m \frac{S_{-min}}{S_{-i}}}, i = \overline{1, m}; j = \overline{1, n} \quad (8)$$

- *Adım5-Alternatiflerin fayda derecesinin hesaplanması:* Alternatiflerin değerlendirme kriterleri üzerindeki faydaları hesaplanır ve fayda derecesi 100'e yaklaştıkça en iyi seçenek olarak kabul edilir.

$$N_i = \left( \frac{Q_i}{Q_{max}} \right) \times 100 \quad (9)$$

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikromobilité araçlarının yaygınlaşması ve dünyada bir ulaşım modu olarak kabul edilmesi müşteri tercihlerini etkilemektedir. Özellikle bir aracın seçiminde fiyat, ikinci el değeri, fren sistemi, depolama alanı, estetik ve tasarım gibi birçok parametrenin toplu şekilde değerlendirilmesi gerektiği açıktır. Ancak ürün pazarlama, reklam bütçesi ve marka büyüklükleri müşterilerin algılarını kolaylıkla değiştirebilmektedir. Bu çalışmada müşteri tercihlerinin temel dayanakları dikkate alınarak 16 farklı



değerlendirme kriteri belirlenmiştir. İlk olarak bu kriterlerin öncelik değerleri AHP ile belirlenmiştir. Saaty 15 değerlendirme kriteri için random indeks (RI) değer tablosunu oluşturmuştur (Saaty, 1980). Bu kriter sayısının aşılması durumunda Eşitlik 10 kullanılmalıdır (Alonso and Lamata, 2006).

$$RI = 0,00149n^3 - 0,05121n^2 + 0,5915n - 0,79124 \quad (10)$$

Ayrıca ikili karşılaştırma matrislerinin oluşturulmasında dört inşaat mühendisinden oluşan bir karar verme takımından yararlanılmıştır. Uzman görüşleri de dikkate alınarak değerlendirme kriterlerine ait ağırlık değerleri Çizelge 3’de sunulmuştur. Tutarlılık oranı ortalaması 0,0149 olduğundan oluşturulan ikili karşılaştırma matrislerinin tutarlı olduğu kabul edilmektedir.

**Çizelge 3.** Değerlendirme kriterlerinin öncelik değerleri

Kriter	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
Ağırlık	0.1661	0.0891	0.11	0.0699	0.0776	0.0627	0.0591	0.0356
Kriter	K9	K10	K11	K12	K13	K14	K15	K16
Ağırlık	0.0452	0.0548	0.0581	0.0368	0.0259	0.0373	0.0264	0.0449

Müşteri tercihinde öncelik değerinin en yüksek olduğu kriterin K1, en düşük olduğu kriterin ise K13 olduğu görülmektedir. Özellikle mikromobilité kullanıcı profiline genç ve erkek olması hız kriterinin önem şiddetinin artmasına neden olmaktadır. Bu araçların kullanılmasının ana amacı toplu taşıma yerine tercih etme ve turistik gezinti olduğu için bakım maliyeti en az önemsenen öncelik değeri olabilir. Bu değerler genel yargılar olarak ifade edilmektedir. Kullanıcı profili değiştikçe kriterlerin öncelik değerlerinde farklılıklar gözlenebilir.

Alternatif mikromobilité araçlarının sıralanması için karar matrislerinin oluşturulması gerekmektedir. Karar verme takımı uzmanlığı ve araç modellerinin özellikleri incelenerek temel değerler elde edilmiştir. Ölçeklendirilen değerler kullanılarak elde edilen karar matrisi Çizelge 4’de bulunmaktadır.

**Çizelge 4.** Karar matrisi

Kriter	A1	A2	A3	A4	A5
K1	2	3	4	2	1
K2	2	2	1	2	2
K3	3	3	2	3	1
K4	2	2	2	1	1
K5	1	2	3	3	3
K6	2	3	3	2	2
K7	3	4	4	2	2
K8	1	1	2	3	3
K9	1	1	1	2	2
K10	4	3	2	3	3
K11	4	3	2	3	4
K12	3	3	2	2	2
K13	4	3	2	3	3
K14	4	3	2	3	3
K15	1	4	4	2	1
K16	4	2	2	3	4

Beş alternatifin sıralanmasında VIKOR ve COPRAS karar verme teknikleri kullanılmıştır. Her iki sıralama yönteminde de ilk adım karar matrisinin oluşturulmasıdır. İki yöntemin kullanılması sıralama olası değişkenlikleri gösterirken aynı zamanda hassasiyet analizinin de yapılmasına olanak sağlamaktadır. Mikromobilité araçlarının müşteri tercihleri dikkate alınarak yapılan sıralama Çizelge 5’de gösterilmektedir.

**Çizelge 5.** Alternatif mikromobilité araçlarının müşteri tercih performansı

Sıralama	1	2	3	4	5
<b>VIKOR</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A1</b>	<b>A5</b>
<b>Uzlaşık çözüm</b>	0.59	0.4673	0.4649	0.3877	0.30791
<b>COPRAS</b>	<b>A3</b>	<b>A2</b>	<b>A4</b>	<b>A1</b>	<b>A5</b>
<b>Fayda derecesi</b>	100	80.54	70.85	69.62	64.65

VIKOR yöntemi, ideal çözüme en yakın olan alternatifin e-bisiklet (A2) olduğunu göstermektedir. E-bisiklet (A2), en yüksek uzlaşık çözüm değeri (0,59) ile en iyi alternatif olarak sıralanmıştır. Mopet (A3) ve e-skuter (A4) sırasıyla ikinci ve üçüncü sırada yer almakta olup, bisiklet (A1) ve e-kaykay (A5) en düşük sıralamalara sahiptir. Bu sonuç, e-bisikletin hem kullanıcı ihtiyaçlarını karşılama açısından hem de performans kriterlerine göre en iyi alternatif olduğunu göstermektedir.

COPRAS yöntemine göre mopet (A3) en yüksek fayda derecesi (100) ile en iyi alternatif olarak sıralanmıştır. Bunu, e-bisiklet (A2) ve e-skuter (A4) takip etmektedir. Bisiklet (A1) ve e-kaykay (A5) ise en düşük sıralamalara sahiptir. Mopetin en yüksek fayda derecesine sahip olması özellikle yüksek performans ve kullanılabilirlik açısından kullanıcılar için daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

Sonuçlar her iki yöntemin farklı kriter ve hesaplama yaklaşımlarına dayandığını göstermektedir. Bu farklılıklar kullanıcı tercihlerinin ve performans kriterlerinin değerlendirilmesinde çeşitli perspektifler sunmaktadır. E-bisiklet ve mopet, her iki yöntemle de en iyi iki alternatif arasında yer alırken bisiklet ve e-kaykay genellikle alt sıralarda yer almıştır. Bu, e-bisiklet ve mopetin mikromobilité çözümlerinde daha etkili ve kullanıcı dostu seçenekler olduğunu göstermektedir.

Yapılan sıralama işlemlerinde ilk iki sıradaki araçlar değişkenlik gösterirken sıralamanın geri kalanında aynı sonuçlar meydana gelmektedir. E-bisiklet ve mopet genel olarak da paylaşım sistemlerinde sıklıkla kullanılan iki araç türüdür. Özellikle e-bisikletin hem manuel hem de elektrikli olarak sürülebilmesi ve farklı yol koşullarında e-skutere göre daha elverişli olması müşteriler tarafından bir adım önde görülebilir. Ancak e-skuterin esnek ve hızlı olmasının yanı sıra özel araç ve toplu taşıma sistemlerine entegre olabilme yeteneği de diğer mobilite araçlarından ayıran en önemli özellikleridir. Özellikle kısıtlı mobilite ulaşım altyapısı dikkate alındığında A5 alternatifinin iyi bir seçenek olmadığı net şekilde görülmektedir.

E-skuterlerin her iki yöntemde de üçüncü sırada yer alması, onların mikromobilité çözümleri arasında önemli ve pratik bir seçenek olduğunu göstermektedir. E-bisiklet (A2) ve mopet (A3) ile karşılaştırıldığında bazı kriterlerde daha düşük performans göstermelerine rağmen, kullanım kolaylığı, erişilebilirlik ve çevresel etkiler gibi avantajları nedeniyle yüksek bir sıralamaya sahiptirler. Bu da, e-skuterlerin şehir içi ulaşımında sıkça tercih edilen bir alternatif olmasını açıklamaktadır.

## SONUÇ

Bu çalışma, mikromobilité araçlarının müşteri tercihlerine göre performanslarını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada bisiklet (A1), e-bisiklet (A2), mopet (A3), e-skuter (A4) ve e-kaykay (A5) olmak üzere beş farklı mikromobilité aracı, 16 farklı kriter dikkate alınarak analiz edilmiştir. Bu kriterler ortalama hız, zorunlu ehliyet gereksinimi, sürüş imkanları, fiziksel efor, konfor, güvenlik, park imkanı, toplu taşımaya uygunluk, çevresel etki, satın alma maliyeti, altyapı uygunluğu, bakım ve işletme maliyeti, şarj ve yakıt maliyeti, menzil ve şarj süresi gibi müşteri tercihlerini etkileyen önemli faktörleri içermektedir. AHP kullanılarak kriterlerin önceliklendirilmesi yapılmıştır. AHP sonuçlarına göre en yüksek ağırlığa sahip kriter ortalama hız iken, en düşük ağırlık bakım maliyeti belirlenmiştir. Bu önceliklendirme, müşterilerin hız ve verimliliğe ne kadar önem verdiklerini bakım maliyetlerini ise nispeten daha az önemseydiğini göstermektedir. VIKOR ve COPRAS yöntemleri,

belirlenen mikromobilite araçlarının performanslarını sıralamak için kullanılmıştır. VIKOR yöntemi sonuçlarına göre, e-bisiklet (A2) en iyi performansı gösteren alternatif olarak belirlenmiş, mopet (A3) ikinci sırada ve e-skuter (A4) üçüncü sırada yer almıştır. COPRAS yöntemi ise mopeti (A3) en iyi alternatif olarak sıralamış, ardından e-bisiklet (A2) ve e-skuter (A4) gelmiştir. Her iki yöntemle de bisiklet (A1) ve e-kaykay (A5) alt sıralarda yer almıştır. E-skuterin (A4) her iki yöntemde de üçüncü sırada yer alması, bu aracın şehir içi ulaşımında önemli bir yer tuttuğunu ve kullanıcılar arasında popüler olduğunu göstermektedir. E-skuterler, düşük fiziksel efor gerektirmeleri, kolay kullanımları ve çevresel açıdan sürdürülebilir olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Bu bulgular, mikromobilite araçlarının şehir içi ulaşım çözümlerinde müşteri ihtiyaçlarını karşılamada etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle e-bisiklet ve mopet, yüksek performansları ile dikkat çekmekte ve kullanıcıların hız ve verimlilik beklentilerini karşılamaktadır.

Bu çalışmanın bulguları, şehir planlamacıları ve politika yapıcılar tarafından şehir içi ulaşım stratejilerinin geliştirilmesinde kullanılabilir. Örneğin, e-bisiklet ve mopetlerin yüksek performans göstermesi bu araçların şehir içi ulaşımında daha fazla teşvik edilmesi gerektiğini göstermektedir. Şehir planlamacıları, bisiklet yollarının genişletilmesi ve e-bisiklet şarj istasyonlarının artırılması gibi somut adımlar atabilir. Belediye ve yerel yönetimler, mikromobilite araçları için uygun park alanları ve güvenli sürüş yolları sağlamak için gerekli düzenlemeleri yapabilirler. Bu çalışma, belediyelerin mevcut altyapıyı değerlendirerek bisiklet ve e-skuter yollarının iyileştirilmesi ve genişletilmesi yönünde adımlar atmasına yardımcı olabilir. Örneğin, belediyeler toplu taşıma sistemleri ile mikromobilite araçlarının entegrasyonunu sağlayacak projeler geliştirebilir. Mikromobilite araç üreticileri kullanıcı tercihleri doğrultusunda ürün geliştirme ve pazarlama stratejileri oluşturabilirler. Kullanıcıların hız ve konfor gibi kriterlere verdiği önemi dikkate alarak yeni modeller geliştirebilir ve bu özellikleri ön plana çıkaran pazarlama kampanyaları düzenleyebilirler.

Bu çalışma, Türkiye'nin 12. Kalkınma Planı kapsamında belirlenen hedeflere ve politikalara önemli katkılar sağlamaktadır. Mikromobilite araçlarının yaygınlaşması Türkiye'nin yeşil dönüşüm hedeflerine katkı sağlayacaktır. Bu araçlar karbon emisyonlarını azaltarak çevre dostu ulaşım çözümleri sunar ve dijital dönüşüm kapsamında akıllı ulaşım sistemlerine entegre edilebilir. Mikromobilite araçları sürdürülebilir çevre hedeflerine ulaşmada önemli bir rol oynar. Bu araçların yaygın kullanımı şehirlerdeki hava kalitesini iyileştirir ve trafik yoğunluğunu azaltır.

Gelecek araştırmalar bu yöntemlerin farklı şehirlerde ve farklı kullanıcı grupları ile uygulanarak daha geniş kapsamlı sonuçlar elde edilmesini sağlayabilir. Mikromobilite araçlarının teknolojik gelişmeleri ve bu gelişmelerin kullanıcı tercihleri üzerindeki etkileri sonraki çalışmalarda incelenebilir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Abduljabbar, R.L., Liyanage, S., Dia, H., 2021. The role of micro-mobility in shaping sustainable cities: A systematic literature review. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 92, 102734. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102734>
- Alemdar, K.D., Kaya, Ö., Canale, A., Çodur, M.Y., Campisi, T., 2021. Evaluation of Air Quality Index by Spatial Analysis Depending on Vehicle Traffic during the COVID-19 Outbreak in Turkey. *Energies* 14. <https://doi.org/10.3390/en14185729>

- Alemdar, K.D., Kaya, Ö., Çodur, M.Y., 2020. A GIS and microsimulation-based MCDA approach for evaluation of pedestrian crossings. *Accident Analysis and Prevention* 148. <https://doi.org/10.1016/j.aap.2020.105771>
- Alonso, J.A., Lamata, M.T., 2006. Consistency in the Analytic Hierarchy Process: A New Approach. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems* 14, 445–459. <https://doi.org/10.1142/s0218488506004114>
- Altın, H., 2021. Application of the Copras Method in the Decision-Making Process. *Ekonomi İşletme ve Maliye Araştırmaları Dergisi* 3, 136–155. <https://doi.org/10.38009/ekimad.929844>
- Bakioglu, G., Atahan, A.O., 2021. AHP integrated TOPSIS and VIKOR methods with Pythagorean fuzzy sets to prioritize risks in self-driving vehicles. *Applied Soft Computing* 99, 106948. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2020.106948>
- Calan, C., Sobrino, N., Vassallo, J.M., 2024. Understanding Life-Cycle Greenhouse-Gas Emissions of Shared Electric Micro-Mobility: A Systematic Review. *Sustainability (Switzerland)* 16. <https://doi.org/10.3390/su16135277>
- Choi, D.H., Ahn, B.S., 2009. Eliciting customer preferences for products from navigation behavior on the web: A multicriteria decision approach with implicit feedback. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics Part A: Systems and Humans* 39, 880–889. <https://doi.org/10.1109/TSMCA.2009.2018636>
- Dozza, M., Violin, A., Rasch, A., 2022. A data-driven framework for the safe integration of micro-mobility into the transport system: Comparing bicycles and e-scooters in field trials. *Journal of Safety Research* 81, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jsr.2022.01.007>
- Dündar, S., Günay, G., Karlikanovaite-Balıkçı, A., Şentürk Berktaş, E., Ulu, İ.M., 2022. Mikromobilite – Ulaşıma Mucizevi Bir Çözüm Mü, Yoksa Bir Hayal Kırıklığı Mı? *İDEALKENT* 13, 576–598. <https://doi.org/10.31198/idealkent.1066650>
- Gangurde, S.R., Akarte, M.M., 2013. Customer preference oriented product design using AHP-modified TOPSIS approach. *Benchmarking* 20, 549–564. <https://doi.org/10.1108/BIJ-08-2011-0058>
- Huang, F.H., 2021. User behavioral intentions toward a scooter-sharing service: an empirical study. *Sustainability (Switzerland)* 13. <https://doi.org/10.3390/su132313153>
- Jayasingh, S., Girija, T., Arunkumar, S., 2021. Factors influencing consumers' purchase intention towards electric two-wheelers. *Sustainability (Switzerland)* 13, 1–20. <https://doi.org/10.3390/su132212851>
- Kaklauskas, A., Zavadskas, E.K., Raslanas, S., 2005. Multivariant design and multiple criteria analysis of building refurbishments. *Energy and Buildings* 37, 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2004.07.005>
- Karahan, G., Garagon, E., Kurtuluş, C., 2023. Kent Ulaşımında Mikromobilite Çözümlerine Lokasyon Analitiği Yaklaşımı. *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi* 6, 75–86. <https://doi.org/10.51513/jitsa.1079294>
- Kaya, Ö., Tortum, A., Alemdar, K.D., Çodur, M.Y., 2020. Site selection for EVCS in Istanbul by GIS and multi-criteria decision-making. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 80. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102271>
- Khan, N.Z., Ansari, T.S.A., Siddiquee, A.N., Khan, Z.A., 2019. Selection of E-learning websites using a novel Proximity Indexed Value (PIV) MCDM method. *Journal of Computers in Education* 6, 241–256. <https://doi.org/10.1007/s40692-019-00135-7>

- Kopplin, C.S., Brand, B.M., Reichenberger, Y., 2021. Consumer acceptance of shared e-scooters for urban and short-distance mobility. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 91, 102680. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102680>
- Kutlu Gündoğdu, F., Kahraman, C., Civan, H.N., 2018. A novel hesitant fuzzy EDAS method and its application to hospital selection. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems* 35, 6353–6365. <https://doi.org/10.3233/JIFS-181172>
- Liu, L., Miller, H.J., 2022. Measuring the impacts of dockless micro-mobility services on public transit accessibility. *Computers, Environment and Urban Systems* 98, 101885. <https://doi.org/10.1016/j.compenvurbsys.2022.101885>
- Mulliner, E., Smallbone, K., Maliene, V., 2013. An assessment of sustainable housing affordability using a multiple criteria decision making method. *Omega (United Kingdom)* 41, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2012.05.002>
- Önder, H., Akdemir, F., 2022. Sürdürülebilir Ulaşım Altyapısının Pandemi Döneminde Yeniden Kurgulanması: Mikromobilité Trendleri ve Türkiye. *İDEALKENT* 13, 748–770. <https://doi.org/10.31198/idealkent.1039996>
- Opricovic, S., Tzeng, G.H., 2004. Compromise solution by MCDM methods: A comparative analysis of VIKOR and TOPSIS. *European Journal of Operational Research* 156, 445–455. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(03\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(03)00020-1)
- Osei, I., Addo, A., Kemausuor, F., 2023. Optimal evaluation of crop residues for gasification in Ghana using integrated multi-criterial decision making techniques. *Heliyon* 9, e20553. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20553>
- Özdemir, P., 2023. University students' perspectives on micromobility: An evaluation based on e-scooters. *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi* 6, 223–237. <https://doi.org/10.51513/jitsa.1257000>
- Özden, A., Betül, S., Kun, K., Bölümü, M., Fakültesi, T., Uygulamalı, S., Üniversitesi, B., 2024. Türkiye' de Bisiklet ve E-Skuter Altyapısının Kentsel Ulaşım Bakımından Değerlendirilmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 30. <https://doi.org/10.5505/pajes.2024.09633>
- Qi, J., Hu, J., Peng, Y.H., 2020. New design concept evaluation method involving customer preferences based on rough distance to redefined ideal solution. *Computers and Industrial Engineering* 147, 106677. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2020.106677>
- Rajagopal, R., Del Castillo, E., 2007. A Bayesian approach for multiple criteria decision making with applications in Design for Six Sigma. *Journal of the Operational Research Society* 58, 779–790. <https://doi.org/10.1057/palgrave.jors.2602184>
- Saaty, T.L., 1980. The Analytic Hierarchy Process, in: *Encyclopedia of Biostatistics*. McGraw-Hill, New York.
- Sadati, İ., 2023. Integrating a Connected Micromobility Infrastructure to the Existing Public Transport. *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi* 6, 184–193. <https://doi.org/10.51513/jitsa.1148025>
- Sennaroglu, B., Varlık Celebi, G., 2018. A military airport location selection by AHP integrated PROMETHEE and VIKOR methods. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 59, 160–173. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.12.022>
- Stanujkic, D., Karabasevic, D., Zavadskas, E.K., 2015. A framework for the selection of a packaging design based on the SWARA method. *Engineering Economics* 26, 181–187. <https://doi.org/10.5755/j01.ee.26.2.8820>

- Susewind, R., 2021. Dreaming in the shadow of history: micro-mobilities and belonging in Lucknow. *Contemporary South Asia* 29, 500–513. <https://doi.org/10.1080/09584935.2021.1995329>
- Tiwari, A., n.d. Micro-mobility: the next wave of urban transportation in India [WWW Document]. URL <https://yourstory.com/journal/micro-mobility-edc6x8f1y1> (accessed 2.5.24).
- Tu, J.C., Jia, X.H., Yang, T.J., 2022. Discussion on the Purchase Factors and the User Demands of Electric Scooters from the Perspective of Consumers' Life Style—A Case Study on Gogoro. *Processes* 10. <https://doi.org/10.3390/pr10020395>
- Wang, Z.L., You, J.X., Liu, H.C., Wu, S.M., 2017. Failure Mode and Effect Analysis using Soft Set Theory and COPRAS Method. *International Journal of Computational Intelligence Systems* 10, 1002–1015. <https://doi.org/10.2991/ijcis.2017.10.1.67>
- Xu, S., Nupur, R., Kannan, D., Sharma, R., Sharma, P., Kumar, S., Jha, P.C., Bai, C., 2023. An integrated fuzzy MCDM approach for manufacturing process improvement in MSMEs. *Annals of Operations Research* 322, 1037–1073. <https://doi.org/10.1007/s10479-022-05093-5>
- Yang, H., Ma, Q., Wang, Z., Cai, Q., Xie, K., Yang, D., 2020. Safety of micro-mobility: Analysis of E-Scooter crashes by mining news reports. *Accident Analysis and Prevention* 143, 105608. <https://doi.org/10.1016/j.aap.2020.105608>

*To Cite:* Solak, K. & Orhan, S. N. (2024). Comparative Study of Progressive Collapse Behavior of Auxetic Concrete Cellular Structures Under Low-Velocity Impact Loading. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1590-1601.

## **Comparative Study of Progressive Collapse Behavior of Auxetic Concrete Cellular Structures Under Low-Velocity Impact Loading**

Kemal SOLAK<sup>1</sup>, Süleyman Nazif ORHAN<sup>1\*</sup>

### **Highlights:**

- Traditional and stiffened auxetic concrete cellular structures were modeled.
- FE simulations of auxetics were conducted using ANSYS/LS-DYNA under low-velocity impact loading.
- Impact responses of cellular structures were determined.

### **Keywords:**

- Auxetic concrete cellular structures
- Negative Poisson's ratio
- CSCM concrete model
- Numerical simulation
- Low-velocity impact

### **ABSTRACT:**

The combination of auxetic behavior with concrete offers promising advancements in structural materials, providing unique mechanical properties that enhance impact resistance and energy absorption. The study investigates the mechanical behavior of auxetic concrete cellular structures, focusing on elliptic and peanut-shaped unit cells as well as their modified stiffener configurations, under low-velocity impact loading. To compare their impact performance, traditional and stiffened models were analyzed numerically using finite element solver ANSYS/LS-DYNA. The findings indicate significant differences between traditional and stiffened models. Stiffened models, such as SEC and SPC, exhibit higher maximum impact forces compared to traditional models like TEC and TPC. The introduction of stiffeners delays the zero-force phenomenon, resulting in extended energy absorption periods. The TPC model absorbed the most significant proportion of the initial impact velocity among traditional models, whereas the SPC model exhibited the highest energy absorption in models with stiffeners. The study highlights the potential of stiffened auxetic concrete cellular structures to enhance impact resistance and energy dissipation, making them advantageous for applications requiring high structural resilience. Further research into varying impact velocities and loading directions is recommended to optimize these structures for diverse conditions.

<sup>1</sup> Kemal SOLAK ([Orcid ID: 0000-0001-6957-2689](https://orcid.org/0000-0001-6957-2689)), Süleyman Nazif ORHAN ([Orcid ID: 0000-0002-1357-6039](https://orcid.org/0000-0002-1357-6039)), Erzurum Technical University, Faculty of Engineering and Architecture, Civil Engineering Department, Erzurum, Türkiye.

\*Corresponding Author: Süleyman Nazif ORHAN, e-mail: s.orhan@erzurum.edu.tr

## INTRODUCTION

Recent developments in construction materials have been marked by a shift towards sustainability, enhanced performance, and the integration of advanced technologies. Innovations such as high-performance concrete and self-healing materials are transforming the industry and addressing structural demands (Asgharpour & Hosseini, 2024). Among these advancements, cementitious materials remain a staple due to their versatility, cost-effectiveness, and ease of production (Rosewitz et al., 2019; Xu & Šavija, 2021). Despite their exceptional compressive strength, cementitious materials are inherently brittle and have a low tensile strength, leading to minimal energy absorption and sudden fractures when their tensile limits are exceeded. Consequently, they are unsuitable for applications requiring high energy absorption, such as vibration and impact resistance (Rosewitz et al., 2019; Momoh et al., 2024). However, advancements in manufacturing technologies offer new opportunities to improve the mechanical properties of cement-based materials. The advent of additive manufacturing, or 3D printing, has opened new horizons for producing cement-based materials, offering unprecedented design flexibility and precision (Mobarak et al., 2023; Xie et al., 2024). Additive manufacturing allows for the creation of complex geometries and tailored material properties that are difficult or impossible to achieve with conventional manufacturing techniques (Jiang & Koike, 2023; Zhou et al., 2024). This technology is particularly advantageous for producing engineered cementitious composites (ECC), which exhibit superior mechanical behaviors compared to traditional concrete (Hung et al., 2013; Felekoğlu et al., 2014; Li et al., 2020; Xie et al., 2024). These composites are designed with a micromechanically guided approach, and their enhanced performance is primarily attributed to their unique composition, which typically includes a mix of fine aggregates, cement, water, and randomly distributed short fibers. These fibers bridge microcracks as they form, preventing the localization of stress and the propagation of cracks. This mechanism allows ECC to exhibit strain-hardening behavior and sustain multiple microcracks under tensile loading, each of which can open without leading to catastrophic failure. Thus, ECC exhibits high tensile strength and ductility, even at low fiber levels (Li, 2003; Yang et al., 2007).

On the other hand, auxetic materials, known for their unique property of negative Poisson's ratio, have recently gained significant attention in civil engineering. In contrast to cementitious materials, auxetics offer substantial advantages, including enhanced energy absorption and higher shear and fracture resistance (Orhan & Erden, 2022a, 2022b; Momoh et al., 2024). Consequently, another approach to enhance the insufficient mechanical properties of conventional cement-based materials is incorporating auxetic metamaterials in cementitious composites (Zhou et al., 2020; Luo et al., 2022; Tzortzinis et al., 2022; Zhong et al., 2022; Chen et al., 2023; Xu et al., 2024; Xu & Šavija, 2024). In a study conducted by Zhong et al. (2022), the mechanical properties of auxetic cementitious composites designed using single and layered re-entrant aluminum frames were compared. The composites' compressive strength and energy absorption capacity were determined through experiments and finite element analysis, and it was found that the layered composite showed better mechanical performance. Luo et al. (2022) examined the axial compressive performance of a novel tubular composite designed using an auxetic steel tube and concrete. The mechanical behavior of this tubular structure was compared with composites, including tubes that do not show auxetic behavior. As a result of the experiments and finite element analyzes, it was determined that the use of auxetic tubes created a better confinement effect on the concrete. Chen et al. (2023) experimentally examined the compressive behavior of the composite structures manufactured using polylactic acid auxetic lattices (re-entrant, octet, and triangular) and ultra-high performance concrete (UHPC) under static and dynamic effects.



The results were compared with the plain and steel fiber-reinforced ultra-high performance concrete, and the re-entrant lattice was found to be the most suitable structure for composites produced with UHPC. Xu et al. (2024) designed an original auxetic cementitious composite structure consisting of a 3D printed auxetic frame and cementitious mortar as filler. The mechanical properties of this composite were examined under uniaxial compression and cyclic loading. As a result of the experiments and numerical analysis, it was determined that this composite structure has a higher energy absorption ability compared to conventional cementitious mortar and the polymeric auxetic frame. Xu and Sajiva (2024) produced composite structures using four different polymeric auxetic frames (re-entrant, rotating-square, chiral, and missing rib) and cementitious mortar. The compressive behavior of these composite structures was examined both numerically and experimentally. In conclusion, all structures were found to have higher energy absorption and ductility than the traditional mortar.

In addition to the use of concrete and auxetic structures in composite forms, as mentioned above, recent studies have focused on designing cellular cementitious composites to exhibit auxetic behavior and determining their mechanical properties under different loading conditions (Xu et al., 2020; Xu et al., 2021; Lyngdoh et al., 2022; Chen et al., 2024; Xie et al., 2024). Among these studies, Xu et al. (2020) designed and investigated the mechanical behavior of cementitious cellular auxetic composites with elliptically-shaped unit cells and various fiber contents under uniaxial compression and cyclic loading. Experimental studies on samples produced using 3D printing techniques revealed that the energy absorption capabilities of these composites are promising for engineering applications. Xu et al. (2021) modeled and produced cementitious cellular composites with three different unit cell shapes utilizing 3D printing technology. The behavior of these composites under compression and different boundary conditions was investigated experimentally and numerically. It was found that two of these composites exhibited auxetic behavior and were suitable for various civil engineering applications due to their high energy absorption capacities. Chen et al. (2024) designed three different cementitious cellular composites with elliptical, re-entrant, and chiral unit cells and studied their mechanical performance under flexural and compressive effects. Experiments and numerical analyzes indicated that these structures exhibited auxetic behavior under compression, while this behavior was not observed under bending. Among the structures examined, the composite with elliptically shaped unit cells demonstrated the best results regarding strength and energy absorption capacity. Xie et al. (2024) modeled two peanut-shaped cementitious cellular composites with different unit cell geometries. The mechanical properties of these structures under compression were determined and compared with elliptically-shaped cementitious cellular composites, experimentally and numerically. As a result, peanut-shaped composites were found to have better auxetic behavior and higher energy absorption capacity than elliptically-shaped ones.

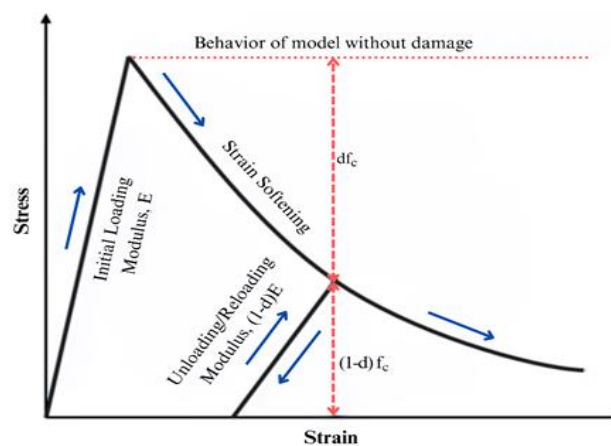
In this paper, the mechanical behavior of auxetic concrete cellular structures is examined, with a focus on elliptic and peanut-shaped unit cells and their modified stiffener configurations under low-velocity impact loading. To assess their impact performance, both traditional and stiffened models were analyzed using the finite element (FE) solver ANSYS/LS-DYNA. This study is expected to provide valuable insights for civil engineering applications where impact resistance and energy dissipation are essential.

## MATERIALS AND METHODS

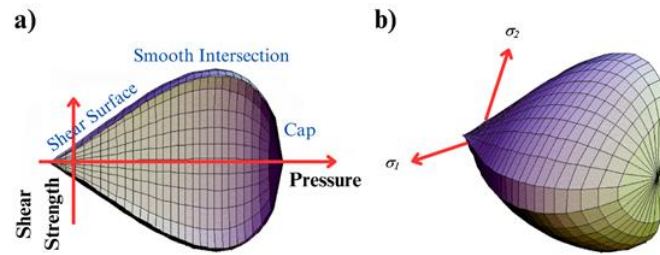
### LS-DYNA Concrete Material Model

In recent decades, numerous material models have been developed to describe the behavior of concrete and similar materials under different loading conditions, such as quasi-static loading, low/high-velocity impacts, and shock/blast loads. LS-DYNA offers a variety of concrete constitutive models such as Karagozian and Case (\*Mat\_Concrete\_Damage/MAT\_072), Winfrith (\*Mat\_Winfrith\_Concrete/MAT\_084), Continuous Surface Cap (\*Mat\_CSCM\_Concrete/MAT\_159) and Holmquist-Johnson Cook (\*Mat\_Johnson\_Holmquist\_Concrete/MAT\_111), which are frequently used in the literature (Abedini & Zhang, 2021). The aforementioned models offer distinct benefits, with simple keyword inputs and automatic parameter generation versions provided by each.

Continuous Surface Cap Model (CSCM) in LS-DYNA, a widely adopted nonlinear concrete model, has been validated and applied in studies involving blast response of concrete walls (Yan et al., 2016), rock cutting simulations (Stopka, 2021), and low-velocity impact response of cementitious composites (Yin et al., 2023). CSCM is a visco-elastic-plastic model for concrete that effectively captures a range of material properties, such as damage-induced softening, modulus reduction, shear dilation, shear compaction, confinement effects, and strain rate dependent, as seen in Figure 1 (Abdelwahed et al., 2015; Weng et al., 2020). CSCM employs a cap formulation to characterize the compaction behavior of the concrete. Furthermore, a depiction of the yield surface is presented in Figure 2, illustrating shear strength plotted against pressure axes. Stress in the concrete is recalculated and updated during each time step of the analysis. The concrete behaves elastically if the calculated stress is within or on the yield surface. If the stress exceeds the yield surface, a plasticity algorithm returns the stress state to the yield surface. The model derives default parameters from unconfined compression strength, aggregate size, and units, calibrated using data ranging from 20 to 58 MPa for unconfined compressive strength and aggregate sizes of 8 to 24 mm (Murray, 2004). In this study, CSCM model parameters were derived based on a concrete unconfined compressive strength of 30 MPa and an aggregate size of 8 mm, as listed in Table 1.



**Figure 1.** Characteristics of strain softening and modulus reduction of CSCM model (Murray, 2007)



**Figure 2.** Yield surface of CSCM in two (a) and three (b) dimensions (Murray, 2007)

**Table 1.** Parameters of CSCM model used in FE simulation (Units are in GPa, kg, mm, ms)

Parameters	Values	Parameters	Values
RO	$2.4 \times 10^{-6}$	BETA2	70.57
NPLOT	1	R	5
INCRE	$1.741 \times 10^{-5}$	X0	0.09054
IRATE	1	W	0.05
ERODE	1.1	D1	0.25
RECOV	0.1	D2	0.3492
ITRETRC	0	B	100
PRED	0	GFC	0.005392
G	11.46	D	0.1
K	12.55	GFT	$5.392 \times 10^{-5}$
ALPHA	0.0145	GFS	$5.392 \times 10^{-5}$
THETA	0.2965	PWRC	5
LAMDA	0.01051	PWRT	1
BETA	19.29	PMOD	0
NH	1	ETA0C	$4.587 \times 10^{-4}$
CH	0	NC	0.78
ALPHA1	0.7473	ETA0T	0.002242
THETA1	1.151	NT	0.48
LAMDA1	0.17	OVERC	0.02145
BETA1	70.57	OVERT	0.02145
ALPHA2	0.66	SRATE	1
THETA2	1.387	REPOW	1
LAMDA2	0.16		

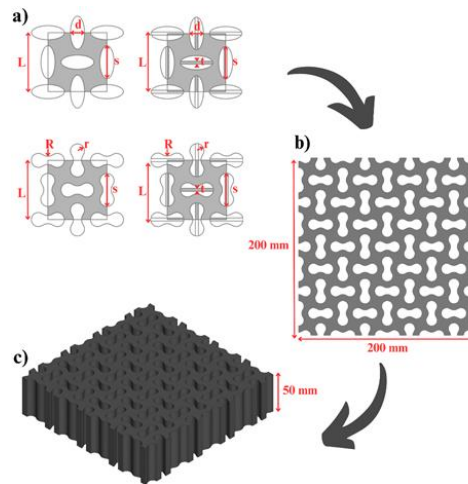
### Design of Auxetic Concrete Cellular Structures

Numerous unit cells have been proposed and investigated in the literature to achieve auxetic behavior in structures. In this study, auxetic cellular structures were developed using two different auxetic unit cells, along with modified versions that included stiffeners at the perforation centers. The designs of the elliptic and peanut-shaped perforations were based on our previous studies (Solak & Orhan, 2022, 2023, 2024). The computer-aided design (CAD) models were carefully created using SolidWorks 2019 (Dassault Systems, Massachusetts, USA) software, ensuring the desired characteristics of each shape were accurately represented. The geometric details of the auxetic unit cells are provided in Table 2. The unit cell design utilized the following geometric parameters: side length (L), large circle radius (R), small circle radius (r), stiffener thickness (t), long side length of perforations or stiffener length (s), and short side length of perforations (d). Each auxetic cellular structure was created with dimensions of 200x200 mm and a thickness of 50 mm. A planar form with a 4x4 array layout was constructed using the auxetic unit cells and then extruded to achieve the desired thickness, as illustrated in Figure 3. To differentiate between the auxetic structures analyzed for their mechanical properties and to facilitate comparison of the results, the following abbreviations were used: TEC for traditional elliptic-shaped concrete cellular structure, SEC for stiffened elliptic-shaped

concrete cellular structure, TPC for traditional peanut-shaped concrete cellular structure, and SPC for stiffened peanut-shaped concrete cellular structure.

**Table 2.** Geometric details of auxetic unit cells

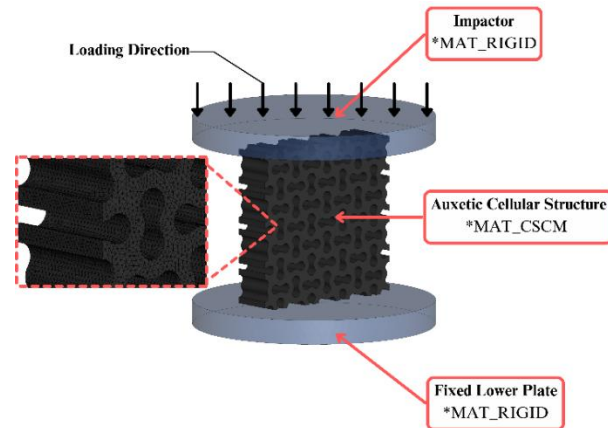
Unit cells	L (mm)	s (mm)	d (mm)	R (mm)	r (mm)	t (mm)
Traditional elliptic perforation	50	28	12	-	-	-
Traditional peanut perforation	50	28	-	8	6	-
Stiffened elliptic perforation	50	28	12	-	-	2.6
Stiffened peanut perforation	50	28	-	8	6	2.6



**Figure 3.** Auxetic structures design methodology: (a) auxetic unit cells, (b) planar form, (c) cellular form

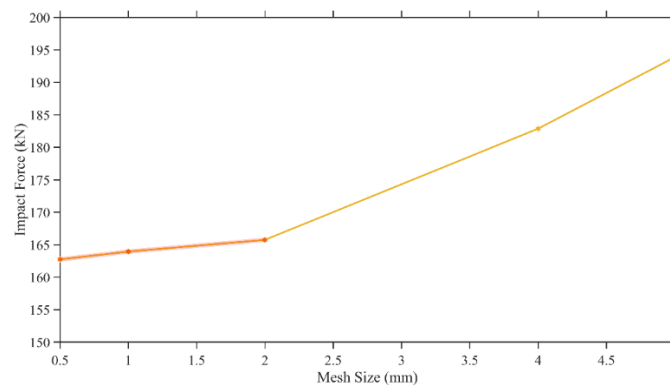
### Finite Element Analysis (FEA) Setup and Verification

A numerical model was developed using ANSYS/LS-DYNA (Ansys Inc., PA, USA) finite element software to investigate the progressive collapse behavior of auxetic concrete cellular structures under low-velocity impact. This model comprises three main components: impactor, auxetic cellular structure, and lower plate. The impactor is constrained in all rotations and translations except for its movement along the loading axis. The impactor contacts the auxetic cellular structure, positioned on the fixed lower plate, with a specified initial velocity. The fixed lower plate and the impactor are designed with a diameter of 300 mm and a thickness of 30 mm. The impactor is assumed to reach a velocity of 7.5 m/s at the initial contact, and this initial velocity is applied consistently across all numerical models. For numerical modeling of the impactor and fixed lower plate, a non-deforming material identified as \*MAT\_RIGID was employed, featuring a density of 7850 kg/m<sup>3</sup>, Young's modulus of 210 GPa, and a Poisson's ratio of 0.3. Furthermore, auxetic concrete cellular structures were modeled using the \*MAT\_CSCM, as mentioned above. The initial velocity along the loading axis of the impactor is specified using \*INITIAL\_VELOCITY\_GENERATION. In the analysis, \*CONTACT\_ERODING\_SINGLE\_SURFACE was utilized to model the interaction between the concrete and the plates. This contact method is recommended when solid elements involved in contact definitions may erode due to specified material failure criteria (Anonymous, 2016). Static and dynamic friction coefficients were also set to 0.25 (Luo et al., 2022). Reaction forces during impact were computed from the impactor using \*FORCE\_TRANSDUCER. Figure 4 depicts the finite element model, showing boundary conditions and LS-DYNA cards.



**Figure 4.** The finite element model including boundary conditions, mesh discretization, and LS-DYNA cards

The tetrahedral solid elements with four nodes were used to mesh the auxetic cellular structures, ensuring precise representation of intricate curves and edges, considering previous studies (Gürbüz & Kocaman, 2024; Kocaman & Gürbüz, 2024; Orhan & Alkan, 2024). A mesh convergence study is conducted using the TEC model to assess the accuracy of the analyzes. Various numerical models were created with different mesh sizes (0.5 mm, 1 mm, 2 mm, 4 mm, 5 mm) and compared based on peak impact force. After multiple trials, a mesh size of 2 mm was chosen for all models as the optimal option, effectively balancing computational efficiency with precision requirements. The results of the mesh convergence study are given in Figure 5.

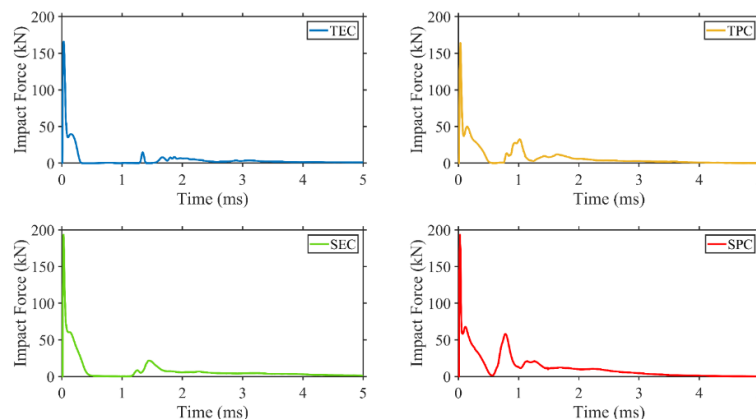


**Figure 5.** The results of the mesh convergence study

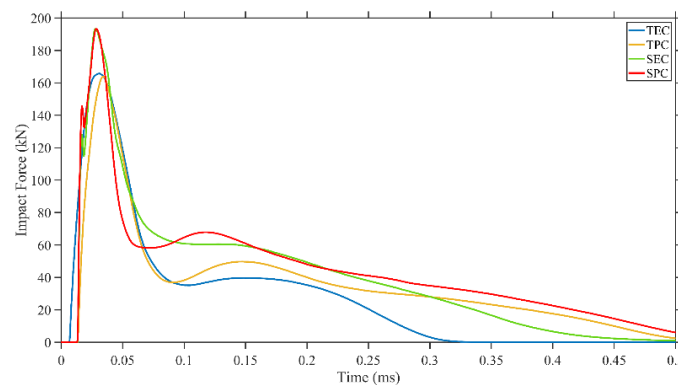
## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 6-9 illustrates the mechanical behavior of concrete cellular structures with elliptic and peanut perforations under low-velocity impact loading. The time history of impact force curves corresponding to 5 ms analysis time is given in Figure 6. The traditional auxetic models, TEC and TPC, exhibited nearly identical maximum impact forces of 165.75 kN and 163.89 kN, respectively. Furthermore, the stiffened models, SEC and SPC, had maximum impact forces of approximately 193.31 kN and 191.52 kN, respectively. When comparing the traditional and stiffened models among themselves, it is evident that although they have similar maximum impact forces, each model displays a distinct force trend after 0.3 ms, as seen in Figure 6-7. After the TEC model reaches its peak impact force, the force trend approaches zero at 0.3 ms. When a stiffener is added to the elliptic model, the SEC model reaches zero force at 0.45 ms. The TPC model reaches zero force at 0.6 ms, and the SPC model does so at 0.7 ms. This indicates that traditional models reach zero force sooner than stiffened models. The introduction of stiffeners to cellular structures delays the zero-force phenomenon, allowing the structures to absorb more energy. Additionally, while the impact force curve remained

constant in the TEC and SEC models, fluctuations were observed in the force curves of the TPC and SPC models. These fluctuations indicate the occurrence of progressive damage. After 4 ms, all models exhibited a force curve approaching zero. Figure 8 presents the deformation trends of auxetic concrete cellular structures along with their corresponding damage ratios. Auxetic models with elliptic and peanut perforations consist of solid blocks (Wang et al, 2020). Under axial loading, these structures absorb the applied load by rotating the solid blocks. The most noticeable rotational deformation is seen in the TEC and SEC models, while a slight rotational deformation is observed in the TPC and SPC models. In all models, initial fractures began at the junction points of the solid blocks. This type of deformation in concrete-based cellular auxetics is consistent with findings reported in several studies in the literature (Xu et al., 2020, 2021). Additionally, as the impactor hit the auxetic structures at a speed of 7.5 m/s, the deformation progressed from the top to the bottom of the structures.



**Figure 6.** Time history of impact force for 5 ms period



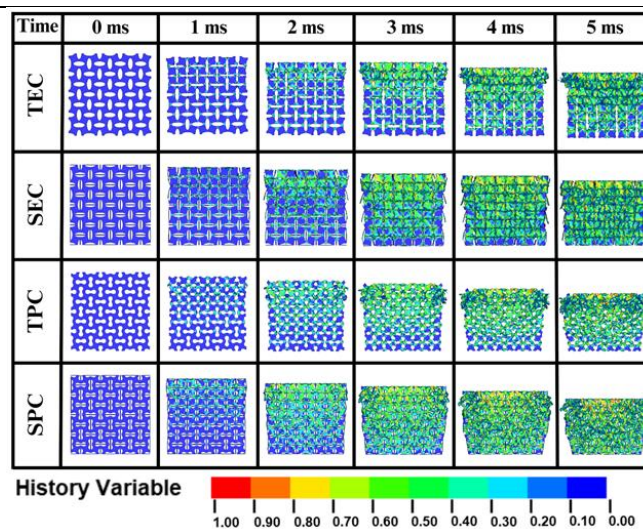
**Figure 7.** Time history of impact force for 0.5 ms period

Figure 9 shows the time history of the velocity curve of the rigid impactor during the 5 ms analysis period. Additionally, the results for the auxetic concrete cellular structures are also provided in Table 3. The impactor, initially striking the auxetic structures at 7.5 m/s, reached final velocities of 6.02 m/s in the TEC model, 5.23 m/s in the TPC model, 5.14 m/s in the SEC model, and 3.98 m/s in the SPC model at the end of the analysis. Additionally, the impactor displaced 31.9 mm along the loading axis in the TEC model, 28.4 mm in the TPC model, 28.7 mm in the SEC model, and 23.7 mm in the SPC model. The absorbed energy ratio value in Table 3 is calculated as the percentage ratio of the impactor final velocity to the initial velocity. Among traditional models, the TPC model absorbed the most impactor energy, with a ratio of 30.27%. Among stiffened models, the SPC model absorbed the most impactor energy, with a ratio of 46.94%. In dynamic impact analysis, a lower peak force is desirable (Ha & Lu, 2020). As shown in Table 3, while the TEC and TPC models had nearly identical

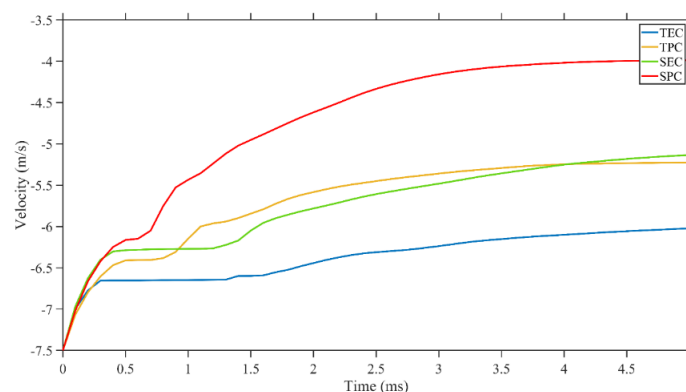
maximum impact forces, the TPC model absorbed more energy, giving it an advantage over the TEC model. A similar scenario is observed in models with stiffeners. Although the SPC and SEC models have identical maximum impact force, the SPC model is more advantageous in terms of velocity absorbing. Additionally, the introduction of the stiffener to the models enhances the energy absorption capability of the SEC and SPC models compared to their traditional counterparts.

**Table 3.** The results of low-velocity impact analysis

Specimen	Maximum impact force (kN)	Impactor initial velocity (m/s)	Impactor final velocity (m/s)	Absorbed energy ratio (%)	Impactor total displacement (mm)
TEC	165.75	7.5	6.02	19.73	31.9
TPC	163.89	7.5	5.23	30.27	28.4
SEC	193.31	7.5	5.14	31.47	28.7
SPC	191.52	7.5	3.98	46.94	23.7



**Figure 8.** Deformation mechanism of auxetic concrete cellular structures



**Figure 9.** Time history of velocity

## CONCLUSION

In this study, the mechanical behaviors of auxetic concrete cellular structures with elliptic and peanut perforations, along with their modified versions featuring added stiffeners, were investigated numerically under low-velocity impact loading. A thorough examination of auxetic concrete cellular structures has revealed several key findings, highlighting their importance in civil engineering applications.

- The mechanical behavior of concrete cellular structures with elliptic and peanut perforations under low-velocity impact loading shows distinct differences between traditional and stiffened models.

- Traditional models (TEC, TPC) demonstrated identical maximum impact force, whereas stiffened models (SEC, SPC) also exhibited similar maximum impact force.
- Among traditional models, the TPC model absorbed the most significant proportion of the initial impact velocity, while the SPC model exhibited the highest energy absorption in models with stiffeners.
- The addition of stiffeners in the SEC and SPC models increases the maximum impact forces and delays the zero-force phenomenon, thereby enhancing energy absorption compared to traditional counterparts.

The study highlights the significant advantages of incorporating stiffeners into auxetic concrete cellular structures, demonstrating their potential to improve impact resistance and energy absorption. These findings suggest that stiffened auxetic concrete cellular structures offer valuable benefits for applications requiring high energy dissipation levels and enhanced structural performance. Additionally, the impact velocities, loading directions and auxetic unit cells explored were limited, and further studies with varying conditions could provide a more comprehensive understanding of auxetic concrete cellular structures. Exploring these aspects in future research could lead to optimized designs and broaden the applicability of auxetic concrete cellular structures in diverse civil engineering applications.

### Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

### REFERENCES

- Abdelwahed, B., Belkassem, B., Pyl, L., & Vantomme, J. (2015). Behaviour of reinforced concrete knee beam-column joint in case of ground corner column loss-numerical analysis. In: COMPDYN 2015 - 5th ECCOMAS Thematic Conference on Computational Methods in Structural Dynamics and Earthquake Engineering. Crete Island, Greece.
- Abedini, M., & Zhang, C. (2021). Performance Assessment of Concrete and Steel Material Models in LS-DYNA for Enhanced Numerical Simulation, A State of the Art Review. Archives of Computational Methods in Engineering, 28(4), 2921–2942.
- Anonymous, (2016). LS-DYNA Keyword User's Manual Ver. 971. Livermore Software Technology Corporation, California, USA.
- Asgharpour, F., & Hosseini, M. (2024). Advancements and Challenges in the Development of self-healing Concrete for Sustainable Construction-A Critical Review. Alpha Journal of Engineering and Applied Sciences, 2(1), 33 – 48.
- Chen, M., Chen, Z., Xuan, Y., Zhang, T., & Zhang, M. (2023). Static and dynamic compressive behaviour of 3D printed auxetic lattice reinforced ultra-high performance concrete. Cement and Concrete Composites, 139, 105046.
- Chen, M., Fang, S., Wang, G., Xuan, Y., Gao, D., & Zhang, M. (2024). Compressive and flexural behaviour of engineered cementitious composites based auxetic structures: An experimental and numerical study. Journal of Building Engineering, 86, 108999.
- Felekoğlu, K., Felekoğlu, B., Ranade, R., Lee, B. Y., & Li, V. C. (2014). The role of flaw size and fiber distribution on tensile ductility of PVA-ECC. Composites Part B: Engineering, 56, 536 - 545.
- Gürbüz, M., & Kocaman, İ. (2024). Enhancing seismic resilience: A proposed reinforcement technique for historical minarets. Engineering Failure Analysis, 156, 107832.



- Ha, N. S., & Lu, G. (2020). A review of recent research on bio-inspired structures and materials for energy absorption applications. *Composites Part B: Engineering*, 181, 107496.
- Hung, C. C., Su, Y. F., & Yu, K. H. (2013). Modeling the shear hysteretic response for high performance fiber reinforced cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 41.
- Jiang, X., & Koike, R. (2023). High gravity material extrusion system and extruded polylactic acid performance enhancement. *Scientific Reports*, 13, 14224.
- Kocaman, İ., & Gürbüz, M. (2024). Enhancing seismic performance of historic mosques through retrofitting measures. *Engineering Structures*, 301, 117245.
- Li, V. C. (2003). On engineered cementitious composites (ECC), A review of the material and its applications. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(3), 215-230.
- Li, V. C., Bos, F. P., Yu, K., McGee, W., Ng, T. Y., Figueiredo, S. C., Nefs, K., Mechtcherine, V., Nerella, V. N., Pan, J., Zijl, G., & Kruger, P. J. (2020). On the emergence of 3D printable Engineered, Strain Hardening Cementitious Composites (ECC/SHCC). *Cement and Concrete Research*, 132, 106038.
- Luo, C., Ren, X., Han, D., Zhang, X. G., Zhong, R., Zhang, X. Y., & Xie, Y. M. (2022). A novel concrete-filled auxetic tube composite structure: Design and compressive characteristic study. *Engineering Structures*, 268, 114759.
- Lyngdoh, G. A., Kelter, N. K., Doner, S., Krishnan, N. M. A., & Das, S. (2022). Elucidating the auxetic behavior of cementitious cellular composites using finite element analysis and interpretable machine learning. *Materials and Design*, 213, 110341.
- Mobarak, M. H., Islam, M. A., Hossain, N., Al Mahmud, M. Z., Rayhan, M. T., Nishi, N. J., & Chowdhury, M. A. (2023). Recent advances of additive manufacturing in implant fabrication - A review. *Applied Surface Science Advances*, 18, 100462.
- Momoh, E. O., Jayasinghe, A., Hajsadeghi, M., Vinai, R., Evans, K. E., Kripakaran, P., & Orr, J. (2024). A state-of-the-art review on the application of auxetic materials in cementitious composites. *Thin-Walled Structures*, 196, 111447.
- Murray, Y. (2007). Users Manual for LS-DYNA Concrete Material Model 159. Technical report, Federal Highway Administration, Virginia, USA.
- Murray, Y. D. (2004). Theory and evaluation of concrete material model 159. In 8th International LS-DYNA Users Conference, Detroit, USA.
- Orhan, S. N., & Alkan, E. (2024). Rigid fixation of the sternum: a comparative biomechanical study. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 46(6), 1–9.
- Orhan, S. N., & Erden, Ş. (2022a). Design and finite element analysis of a novel auxetic structure. *Challenge Journal of Structural Mechanics*, 8(4), 159 - 165.
- Orhan, S. N., & Erden, Ş. (2022b). Numerical investigation of the mechanical properties of 2D and 3D auxetic structures. *Smart Materials and Structures*, 31, 065011.
- Rosewitz, J. A., Choshali, H. A., & Rahbar, N. (2019). Bioinspired design of architected cement-polymer composites. *Cement and Concrete Composites*, 96, 252 - 265.
- Solak, K., & Orhan, S. N. (2022). Performance evaluation of peanut-shaped tubular auxetics with enhanced stiffness: a finite element study. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 31, 015006.
- Solak, K., & Orhan, S. N. (2023). Axial compression behaviour of concrete-filled auxetic tubular short columns. *Challenge Journal of Concrete Research Letters*, 14(1), 1 - 9.
- Solak, K., & Orhan, S. N. (2024). Quasi-static crashworthiness behaviour of auxetic tubular structures based on rotating deformation mechanism. *Smart Materials and Structures*, 33, 055016.
- Stopka, G. (2021). Modelling of Rock Cutting with Asymmetrical Disc Tool Using Discrete-Element Method (DEM). *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 54, 6265 - 6279.

- Tzortzinis, G., Gross, A., & Gerasimidis, S. (2022). Auxetic boosting of confinement in mortar by 3D reentrant truss lattices for next generation steel reinforced concrete members. *Extreme Mechanics Letters*, 52, 101681.
- Wang, H., Zhang, Y., Lin, W., & Qin, Q. H. (2020). A novel two-dimensional mechanical metamaterial with negative Poisson's ratio. *Computational Materials Science*, 171, 109232.
- Weng, Y. H., Qian, K., Fu, F., & Fang, Q. (2020). Numerical investigation on load redistribution capacity of flat slab substructures to resist progressive collapse. *Journal of Building Engineering*, 29, 101109.
- Xie, J., Xu, Y., Meng, Z., Liang, M., Wan, Z., & Šavija, B. (2024). Peanut shaped auxetic cementitious cellular composite (ACCC). *Construction and Building Materials*, 419, 135539.
- Xu, Y., Meng, Z., Bol, R. J. M., & Šavija, B. (2024). Spring-like behavior of cementitious composite enabled by auxetic hyperelastic frame. *International Journal of Mechanical Sciences*, 275, 109364.
- Xu, Y., & Šavija, B. (2021). Architected Cementitious Cellular Materials: Peculiarities and opportunities. *Heron*, 66(2–3).
- Xu, Y., & Šavija, B. (2024). Auxetic cementitious composites (ACCs) with excellent compressive ductility: Experiments and modeling. *Materials & Design*, 237, 112572.
- Xu, Y., Schlangen, E., Luković, M., & Šavija, B. (2021). Tunable mechanical behavior of auxetic cementitious cellular composites (CCCs): Experiments and simulations. *Construction and Building Materials*, 266, 121388.
- Xu, Y., Zhang, H., Schlangen, E., Luković, M., & Šavija, B. (2020). Cementitious cellular composites with auxetic behavior. *Cement and Concrete Composites*, 111, 103624.
- Yan, D., Yin, H., Wu, C., Li, Y., Baird, J., & Chen, G. (2016). Blast response of full-size concrete walls with chemically reactive enamel (CRE)-coated steel reinforcement. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 17, 689-701.
- Yang, E. H., Yang, Y., & Li, V. C. (2007). Use of high volumes of fly ash to improve ECC mechanical properties and material greenness. *ACI Materials Journal*, 104(6), 620 - 628.
- Yin, X., Li, Q., Xu, X., Chen, B., Guo, K., & Xu, S. (2023). Investigation of continuous surface cap model (CSCM) for numerical simulation of strain-hardening fibre-reinforced cementitious composites against low-velocity impacts. *Composite Structures*, 304(1), 116424.
- Zhong, R., Ren, X., Yu Zhang, X., Luo, C., Zhang, Y., & Min Xie, Y. (2022). Mechanical properties of concrete composites with auxetic single and layered honeycomb structures. *Construction and Building Materials*, 322, 126453.
- Zhou, H., Jia, K., Wang, X., Xiong, M. X., & Wang, Y. (2020). Experimental and numerical investigation of low velocity impact response of foam concrete filled auxetic honeycombs. *Thin-Walled Structures*, 154, 106898.
- Zhou, L., Miller, J., Vezza, J., Mayster, M., Raffay, M., Justice, Q., Tamimi, Z. A., Hansotte, G., Sunkara, L. D., & Bernat, J. (2024). Additive Manufacturing: A Comprehensive Review. *Sensors*, 24(9), 2668.

**Atf İçin:** Güngören, M. ve Emre, M. Y., (2024). Aspir Tohumu (*Carthamus Tinctorius L.*) ve Çörek Otu Tohumu (*Nigella Sativa L.*) Soğuk Sıkım Yağlarının Fitokimyasal Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1602-1614.

**To Cite:** Güngören, M. & Emre, M. Y., (2024). Phytochemical Properties of Safflower Seed (*Carthamus Tinctorius L.*) and Black Cumin Seed (*Nigella Sativa L.*) Cold Pressed Oils. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1602-1614.

## Aspir Tohumu (*Carthamus Tinctorius L.*) ve Çörek Otu Tohumu (*Nigella Sativa L.*) Soğuk Sıkım Yağlarının Fitokimyasal Özellikleri

Muhammed GÜNGÖREN<sup>1\*</sup>, Mustafa Yunus EMRE<sup>2</sup>

### Öne Çıkanlar:

- Soğuk sıkım aspir ve çörek otu tohumları incelenerek karşılaştırılmıştır
- Antioksidan ve yağ asitleri oranları iyi düzeydedir
- Serbest asitlik ve uçucu bileşenleri iyileştirilmelidir

### Anahtar Kelimeler:

- Aspir tohumu yağı
- Çörek otu tohumu yağı
- Antioksidan
- Yağ asitleri
- Uçucu bileşenler

### ÖZET:

İçerdikleri yağ asitleri, fenolik maddeler ve uçucu bileşenler başta olmak üzere birçok özelliklerinden ötürü yemeklik yağlar lezzet ve sağlık açısından oldukça önemlidir. Bunlar arasında doymamış yağ asidi oranı yüksek bitkisel yağlar ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada doymuş yağ oranı düşük, doymamış yağ oranı yüksek, antioksidan özellikteki aspir ve çörek otu tohumları soğuk sıkım yağlarının kalite parametreleri, antioksidan özellikleri, yağ asidi kompozisyonu ve uçucu bileşenleri literatüre uygun yöntemlerle analiz edilerek karşılaştırılmıştır. Yağların peroksit değerleri  $7.23 \pm 0.46 - 6.45 \pm 0.51$  meq  $O_2/kg$  yağ, serbest yağ asidi değerleri  $3.75 \pm 0.11 - 7.11 \pm 0.50$  oleik asit aralıklarında tespit edilmiştir. Aspir ve çörek otu tohumu yağlarının toplam fenolik bileşimleri sırasıyla  $149.50 \pm 3.47 - 274.47 \pm 15.04$  mg gallik asit/kg yağ ve toplam antioksidan kapasiteleri sırasıyla  $28.57 \pm 0.62 - 68.35 \pm 0.39$  mg troloks/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Linoleik asit ( $70.458 \pm 0.70 - 56.313 \pm 1.13$ ) ve oleik asit ( $16.972 \pm 0.17 - 24.780 \pm 0.50$ ) yüzdeleri toplamı  $80'$ in üzerinde ölçülmüştür. Aspir tohumu yağında 11 aldehit, 4 terpen, 2 alkol, 1 keton, 5 asit-ester bulunan 27 uçucu bileşen; çörek otu tohumu yağında 6 aldehit, 14 terpen, 3 alkol, 1 keton, 5 asit-ester bulunan 38 uçucu bileşen tespit edilmiştir. Çörek otu tohumu yağının serbest asitlik değeri, karakteri dahilinde olmakla beraber, biraz yüksek bir değerde bulunmuştur. Buna karşılık daha iyi antioksidan özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Her iki yağın yapısında, özelliklerini olumlu etkileyecek, kendine özgü uçucu bileşenleri yanında istenmeyecek duyuşsal etkilere sahip bazı asitler de bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, her iki yağın da içeriğindeki doymamış yağ asidi kompozisyonu ve antioksidan özellikleri için tüketici tarafından tercih edilebilecek olduğunu göstermiştir. Bunun yanında, tüketiciye ulaşınca kadarki aşamaların iyileştirilmesiyle bu özelliklere çok daha olumlu nitelik kazandırılabilir.

## Phytochemical Properties of Safflower Seed (*Carthamus Tinctorius L.*) and Black Cumin Seed (*Nigella Sativa L.*) Cold Pressed Oils

### Highlights:

- Cold-pressed safflower and black cumin seeds were examined and compared.
- Antioxidant and fatty acid rates are good levels
- Free acidity and volatile components should be improved

### Keywords:

- Safflower seed oil
- Black cumin seed oil
- Antioxidant
- Fatty acids volatile components

### ABSTRACT:

Edible oils are very important in terms of taste and health due to their many properties, especially the fatty acids, phenolic substances and volatile compounds they contain. Among these, vegetable oils with high ratio unsaturated fatty acids attract attention. In this study, the quality parameters, antioxidant properties, fatty acid composition and volatile components of cold-pressed oils of safflower seeds and black cumin seeds, which have antioxidant properties and are low in saturated fat and high in unsaturated fat, were analyzed and compared using methods in accordance with the literature. Peroxide values of oils ( $7.23 \pm 0.46 - 6.45 \pm 0.51$  meq  $O_2/kg$  oil) gave better results than free fatty acid values ( $3.75 \pm 0.11 - 7.11 \pm 0.50$  % oleic acid). Total phenolic compositions of safflower and black cumin seed oils were determined as  $149.50 \pm 3.47 - 274.47 \pm 15.04$  mg gallic acid/kg oil, respectively, and total antioxidant capacities were determined as  $28.57 \pm 0.62 - 68.35 \pm 0.39$  mg trolox/kg oil, respectively. The sum of the percentages of linoleic acid ( $70.458 \pm 0.70 - 56.313 \pm 1.13$ ) and oleic acid ( $16.972 \pm 0.17 - 24.780 \pm 0.50$ ) was measured to be over 80. 27 volatile components in safflower seed oil, including 11 aldehydes, 4 terpenes, 2 alcohols, 1 ketone, 5 acid-esters; 38 volatile compounds, including 6 aldehydes, 14 terpenes, 3 alcohols, 1 ketone, and 5 acid-esters, were detected in black cumin seed oil. The free acidity value of black cumin seed oil was found to be slightly high, although it was within its character. On the other hand, it has been seen to have better antioxidant properties. In the structure of both oils, there are some volatile acids that have undesirable sensory effects as well as volatile components that will positively affect their properties. The results showed that the antioxidant and unsaturated fatty acid properties of both oils were at preferable levels. In addition, much more positive features can be gained by improving the stages until it reaches the end user.

<sup>1\*</sup> Muhammed GÜNGÖREN (Orcid ID: 0000-0002-3122-7086), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Mardin, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa Yunus EMRE (Orcid ID: 0000-0001-6602-8872), Mardin Artuklu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Mardin, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Muhammed GÜNGÖREN, e-mail: muhammedgungoren@artuklu.edu.tr

## GİRİŞ

Yemeklik yağlar, insan diyetinde besleyici ve fonksiyonel bileşikler sağlar ve günlük hayatımızda enerji üretiminde ve depolanmasında önemli bir rol oynar (Castro, Ribeiro, Santos, & Páscoa, 2021). Düşük doymuş yağ asidi (SFA) ve yeterli oranda tekli doymamış (MUFA) ve çoklu doymamış (PUFA) yağ asitleri içeren dengeli bir yağ alımı, sağlığın iyileştirilmesi ve kronik bozukluklara karşı koruma için önemlidir (Kaur, Singh, Kaur, & Singh, 2019). Yemeklik bitkisel yağların üretimi için bahsedilen özelliklere sahip, aspir tohumu yağı (ATY) ve çörek otu tohumu yağı (ÇTY) gibi birçok farklı yağlı tohum mevcuttur.

Aspir, Compositae familyası içerisinde yer alan ve tür ismi *Carthamus tinctorius L.* olan bir bitki türüdür. *Carthamus* cinsine ait 25 türün var olduğu bilinmektedir. Yayılış gösterdiği alanlar genellikle Batı Asya-Kuzey Afrika olup İspanya'dan Hindistan'a kadar görülür. Çin, Japonya ve Hindistan'da çok eskiden beri yetiştirildiği bilirse de ana vatanları Afganistan'ın kuzeyi, Hindistan ve Orta Aysa bölgeleridir (Turan & Göksoy, 1998). Aspir bitkisi ülkemizde zerdeçal veya bazı bölgelerde dikenli ayçiçeği olarak adlandırılır. Aspir sarı, turuncu, kırmızı, beyaz ve krem renkli çiçeklere sahip, geniş yapraklı ve dikenli, dikensiz formları olan bir bitkidir (Şekil 1) (Rahamatalla, Babiker, Krishna, & El Tinay, 1998; Wang, Ou, & Peilin, 1999).



Şekil 1. Aspir bitkisi ve çay olarak da kullanılan yaprakları

Aspir bitkisi boy uzunluğu 80-100 cm arasında değişen, tek yıllık ve tohumları yağlı içeriğe sahip bir bitkidir. Tohumlarında %35-45 oranında yağ bulundurur ve kıraç arazi koşullarında rahatça yetişir (Singh & Nimbkar, 2006). Soğuğa ve sıcağa karşı toleransı yüksek, yabancı otlara karşı dirençli ve tuzluluğa karşı dayanıklıdır (Hasan BAYDAR & TURGUT, 1993; Francois & Bernstein, 1964). *Ranunculaceae*'nin (Buttercup ailesinin) bir üyesi olan *Nigella sativa L.*'nin tohumu (Şekil 2), siyah veya koyu kahverengi renklidir ve hafif acı cevizli biberli bir tada ve güçlü bir aromaya sahip, kendine özgü bir açısız veya huni şekline sahiptir (Sharma & Longvah, 2021). *N. sativa L.*, zengin bir tarihi ve dini geçmişe sahiptir. Tohumun elde edildiği bitki, Orta Avrupa'ya (Bulgaristan, Kıbrıs ve Romanya) ve Yakın Doğu'nun bir kısmına (İran, Irak ve Türkiye) özgüdür ve Fas'tan kuzey Hindistan ve Bangladeş'e, Çin'e, Pasifik'e bakan ülkelere, Doğu Afrika'ya ve Rusya'ya kadar baharat olarak kullanılmak üzere yaygın olarak yetiştirilmektedir. *N. sativa* ayrıca Kuzey Amerika, Avrupa ve Güneydoğu Asya'da tıbbi amaçlar için küçük bir ölçekte yetiştirilmektedir. Çörek otu olarak *N. sativa*, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından gıda kullanımı için onaylanmıştır (Burdock, 2022).



Şekil 2. Çörek otu tohumu (solda) ve aspir tohumu (sağda)

Aspir bitkisi yağ sanayisinde kullanımının yanı sıra, yem sanayisinde, boya sanayisinde ve çiçekçilik sektöründe de kullanılır (İlkdoğan, 2012). Ayrıca yağı çıkarılan aspir tohumlarından geriye kalan posa (küspe) kısmı %22-24 oranında ham protein ihtiva ettiğinden hayvanlar için kaliteli bir yem kaynağıdır. Aspir tohumları yaklaşık olarak %25-40 oranlarında yağ içermektedir ve bu yağın yaklaşık %90'ı oleik ve linoleik asitten oluşan doymamış yağ asitleridir (Beyyavas, Haliloglu, Copur, & Yılmaz, 2011). Aspir yağı yaklaşık olarak %78 civarında linoleik asit (omega-6) içerir ve bu içerik damar sertliği tedavisi ve yüksek kan kolesterolünün düşürülmesinde diyet olarak kullanılabilir yağlardan biri olmasını sağlar (H Baydar & Erbaş, 2007). Aspir bitkisinin çiçekli kısımlarında mineral maddeler, aminoasitler ve bazı vitaminlerin (B1, B2, B12, C, E) bulunması çayının da tıbbi bitki olarak tüketilmesini sağlamıştır (Şekil 1) (Rahamatalla et al., 1998; Wang et al., 1999). Doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan aspir tohumu yağı, yüksek linoleik asit içermesi bakımından diğer yağlardan ön plana çıkmaktadır. Aspir bitkisinden elde edilen oleik formundaki yağlar zeytinyağı ile eşdeğer kaliteye sahip olup, Ayçiçek yağı ile de koku, tat ve görüntü olarak benzer özelliktedir (Öztürk, Akınerdem, Bayraktar, & Ada, 2007). Aspir bitkisinin taç yapraklarında bazıları renk verici özelliğe de sahip olan gallik asit, klorojenik asit, şiringik asit, kuarsetin ve epikateşin gibi fenolik bileşikler ve flavonoid yapıdaki glikozil-qinokalkonların bulunduğu bilinmektedir (Salem, Msaada, Hamdaoui, Limam, & Marzouk, 2011). Bu nedenle aspir bitkisinin ilaç sanayisinde güçlü antioksidan olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir (Kim et al., 2015; Roh, Han, Kim, & Hwang, 2004). Çörek otu tohumlarından elde edilen yağ (ÇTY), biyoaktif bileşikler, esansiyel yağ asitleri bakımından zengindir ve birçok besin ve sağlık yararına sahiptir. Antioksidan, antimikrobiyal, antikanser, gastro-koruyucu ve anti-inflamatuar özellikleri nedeniyle nispeten stabildir ve besin takviyesi olarak kullanılır (Suri, Singh, Kaur, Yadav, & Singh, 2019). Sabit yağ oranı %22-38, uçucu yağ oranı %0.4-2.5 arasındadır (Burdock, 2022). Yapısında oleik asit, linoleik asit, eikosadienoik asit gibi doymamış ve stearik asit, palmitik asit gibi doymuş yağ asitleri bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca timokinon, p-simen, pinen, karvakrol, karvon, limonen, 4-terpineol,  $\alpha$ -tujen, anetol gibi terpenler baskındır (Ahmad et al., 2021; Naz, 2011).

Piyasada bulunan yağların birçoğunun çeşitli ticari gereklilikleri yerine getirmesi için fizikokimyasal özelliklerine, yağ asidi bileşimine ve beslenme profiline göre modifikasyona ihtiyacı vardır (Hashempour-Baltork, Torbati, Azadmard-Damirchi, & Savage, 2018). Bunun için de soğuk sıkım olarak, özellikle sağlık üzerindeki olumlu etkilerine dikkat çekilerek, tüketiciye sunulan bitkisel yağların yağ asitleri, antioksidan özellikleri ve uçucu bileşenlerinin karakterizasyonu önemlidir. Bu yağlar tüketiciye ulaştırılırken farklı bölgelerden veya yıllardan hasat edilmiş tohumlar karıştırılabilmektedir. Ayrıca soğuk sıkım yöntemin yararlı bazı bileşenlerin korunmasını sağlaması yanında, olumsuz şartların varlığı durumunda, istenmeyen özelliklerin ortaya çıkması da olasıdır. Bu durumların aydınlatılması açısından yöresel olarak hazırlanarak tüketiciye sunulan bu iki yağın ticari olarak tohum eldesi, seçimi, yağ hazırlanması gibi safhalarına fazla müdahale etmeden araştırılmasının gerekli olduğu düşünülmüştür. Böylece tüketicinin yoğun olarak kullanma eğilimi olan bu türdeki sağlığı

destekleyici gıdalar hakkında daha fazla bilgi sahibi olması, bilinçli tüketilmesi ve olumlu özelliklerde iyileştirmeler sağlanabilecektir. Literatürde benzer karşılaştırmaya rastlanılmamış olan bu çalışmada; aspir ve çörek otu tohumlarının soğuk sıkım yağlarının, tüketiciye sağlanan şartlar gözetilerek hazırlanmış numunelerinin, fitokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan yağların serbest asitlik değeri, peroksit değeri (PV), özgül absorbans, renk pigmentleri (karotenoid ve klorofil), toplam fenolik içerik, toplam antioksidan kapasite, yağ asitleri ve uçucu bileşenleri araştırılmıştır.

### Materyal

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Sigma Aldrich/Merck markasına aittir ve Almanya'dan Türkiye ithalatı ile alınmıştır. Aspir ve çörek otu tohumlarının sistematik tür çalışmasından ziyade tüketiciye sunulduğu şekilde araştırılması hedeflenmiştir. Güneydoğu bölgesinde, tohumların karışık hasatlarından yağ üretimi ile yaygın olarak karşılaşılmaktadır. Bu amaçla, çörek otu (*Nigella sativa L.*) tohumları Diyarbakır ve Şanlıurfa, aspir (*Carthamus tinctorius L.*) tohumları Adıyaman ve Şanlıurfa hasatlarının karıştırılarak, pazarda tüketiciye sunulduğu haliyle temin edilmiştir. Tohumların yağları Mardin'de soğuk sıkım yağ makinesi kullanılarak hazırlanmıştır. Bunun için makinenin sızma ünitesi sıcaklığı 35-40 °C, sürücü hızı 18 Hz ve posa uzunluğu 7 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Tohumlar giriş ünitesine yerleştirilerek 1 litre yağ elde edilene kadar sıkım gerçekleştirilmiştir. Yağlar analiz edilinceye kadar 50 mL'lik koyu renkli cam şişelerde 4°C'de muhafaza edilmiş ve analizden önce filtrelenmiştir.

### Kalite Parametreleri

Yağların kalite parametreleri Türk Gıda Kodeksi'nin (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2017) zeytinyağı için tanımlamış olduğu yöntem kullanılarak araştırıldı.

Serbest yağ asitleri (FFA), % oleik asit olarak belirlendi. Bunun için yaklaşık 10 g yağ tartıldı ve yaklaşık 60 ml etanol-dietileter (V 1:1) çözeltisi ilave edildi. 1 dakika karıştırıldı, fenolftalein (%1'lik-etanolde) ilave edildi ve son karışım 0.1N KOH (etanolde) ile titre edildi.

Yağların PV ile potasyum iyodürü oksitleyen bir kilogram yağdaki aktif oksijenin mili eşdeğer ağırlığı belirlenir. Yaklaşık 1.5 g zeytinyağı tartılarak not edildi ve 10 mL kloroform eklenip çalkalandı. Ardından 15 mL asetik asit ilave edildi ve tekrar çalkalandı. 1 mL potasyum iyodürün doygun haldeki sulu solüsyonu eklenerek 1 dk vortekslendi ve karanlıkta 10 dakika bekletildi. Çözeltiye 75 ml saf su ilave edilip karıştırıldıktan sonra 1 ml nişasta (%1) indikatörü ilave edildi ve 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titre edildi.

Özgül absorbans değerlerinin bulunması için 0.25 g yağ 25 mL sikloheksan içerisinde çözündürülüp 232 nm ve 270 nm dalga boylarında UV spektrofotometre (Biochrom Libra S70) ile absorbans değerleri ölçüldü. Renk pigmentleri analizi için 7.5 g yağ 25 mL sikloheksanda çözündürülerek 470 nm (karotenoid) ve 670 nm (klorofil) dalga boylarında absorbansları ölçüldü. Karotenoid miktarı feofitin, klorofil miktarı lutein olarak (mg/kg yağ) Türk Gıda Kodeksinde yazdığı şekliyle birimlendirilmiştir (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2017; Isabel Minguez-Mosquera, Rejano-Navarro, Gandul-Rojas, SanchezGomez, & Garrido-Fernandez, 1991).

### Antioksidan Özellikler

Yağların antioksidan özelliklerinin tespiti için toplam fenolik içerik (TPC) ve toplam antioksidan kapasite (TAC) değerleri ölçülmüştür. Analizler, yağların fenolik ekstraktları ile gerçekleştirildi (De

Leonardis, Macciola, & Di Rocco, 2003; Zemour et al., 2019). Kısaca, 3 g yağ 1.5 mL n-hekzan içerisinde çözüldürüldü ve 3 mL metanol-su (hacimce 4:1) eklenerek vortekslendi. Tüpler 4°C'de santrifüjlenerek metanollü faz alındı. İşlem 2 kez tekrarlandı ve ekstrakt hekzan ile yıkandı.

Örneklerin TPC değerleri literatüre uygun olarak Folin-Ciocalteu yöntemi kullanılarak belirlendi (Capanoglu, De Vos, Hall, Boyacioglu, & Beekwilder, 2013). Kısaca, 100µL ekstrakta 900µL deiyonize su ve 5mL 0.2N Folin-ciocalteu reaktifi eklendi. 8 dakika bekledikten sonra karışıma 5 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solüsyonu eklenerek vortekslendi ve 2 saat karanlıkta bekletildi. Karışımın UV absorbans değerleri 765 nm'de (Biochrom Libra S70 Dual) ölçüldü ve gallik asit standardının farklı konsantrasyonlardaki UV absorbans değerleriyle karşılaştırıldı.

Yağların antioksidan özelliklerinin belirlenmesinde ekstraktın DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil) giderim aktivitesi literatüre uygun olarak UV spektrometre (Biochrom Libra S70 Dual) ile belirlenmiştir (Osei et al., 2022). Çeşitli ön çalışmalardan sonra troloks'un ve yağların farklı konsantrasyonları hazırlandı. Analiz edilecek her numuneden 1 mL alındı ve 0,1 mM DPPH (metanol içinde) çözeltisi ilave edildi. Vortekslenip oda koşullarında karanlıkta 30 dakika bekletildikten sonra 517 nm dalga boyunda absorbansları okundu. Kontrol olarak ekstrakt yerine çözücü kullanıldı ve saf çözücü ile referans alındı (Blois, 1958). Troloks absorbans değerleri kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi ve DPPH giderim aktivitesi yüzde olarak hesaplandı.

### Yağ Asitleri Analizi

Bu analizde zeytinyağındaki yağ asitleri metil ester (FAME) türevlerine dönüştürülerek ekstrakt edildi. Kısaca, 0.1 g yağa 10 mL n-hekzan ve 0.5 mL 2N KOH (metanol içinde) çözeltisi ilave edildi. Karanlıkta yaklaşık 1 saat bekletildikten sonra karışımın berraklaşan üst fazı gaz kromatografisi (GC) şişesine aktarıldı (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2017; Nakagava, 2020-rev.2022).

Analizde Shimadzu GC/GCMS-QP2010 cihazı ve Rtx-2330 RESTEK (60 m x 0.25 mm x 0.2 µm) kolonu kullanıldı. Cihaz, enjeksiyon portu ve alevli iyonlaştırma dedektörü (FID) sıcaklığı 250°C, enjeksiyon hacmi 1 µl, split mod (100) ve 100 kPa basınç koşulları altında çalıştırıldı. Fırın sıcaklığı 140°C'de 5 dakika çalıştırıldı ve 4°C/dk artırılarak 240°C'ye kadar artırıldı ve 15 dakika bu sıcaklıkta tutuldu. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanıldı ve sonuçlar cihazın programı (GCsolution 4.20+) aracılığıyla % olarak belirlendi. Kullanılan yöntem, Shimadzu markasının önerisi ve literatür araştırması sonucu AOAC Yöntemi 2012.13: Yağ Asitlerinin GC Analizi yönteminden modifiye edilmiştir (Al-Owaisi, Al-Hadiwi, & Khan, 2014; Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2017; Nakagava, 2020-rev.2022).

### Uçucu Bileşen Analizi

Numunelerin uçucu bileşenleri Shimadzu QP-2020 GC-MS cihazında Head Space-Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (HS-SPME) yöntemiyle tespit edildi. Bunun için numune tartılarak izobutilasetat iç standardı eklendi. Adsorpsiyon 40°C'de SPME fiber üzerinde gerçekleştirildi. 40 dakika sonra cihazın enjeksiyon portunda 250°C'de 5 dakika süreyle desorpsiyon gerçekleştirildi.

Analizde Agilent J&W DB-HeavyWAX Polietilen Glikol (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) kolonu ve Supelco SPME fiber düzeneği (50/30 µm DVB/CAR/PDMS) kullanıldı. Helyum gazı 1.05 ml/dk akış hızında taşımayı sağladı. Cihazın fırın sıcaklık programı 40°C'de başlatıldı, 4°C/dk artırılarak 240°C'ye çıkarıldı ve 3 dakika bu sıcaklıkta tutuldu (Genovese, Caporaso, & Sacchi, 2015; Korkmaz, 2023).

### İstatistiksel Çalışma

Anlamlı farklılıklar IBM SPSS istatistik Ver.27'deki Analyse / CompareMeans / One-WayANOVA işlevinde PostHoc / Tukey seçilerek hesaplandı.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Kalite ve Antioksidan Özellikler

Yağlarda kalite özellikleri genel olarak doğallığı hakkında bilgi verir ancak bazı doğal uygulamalar bile (sulama yöntemi, toprak içeriği, temizleme, soğuk sıkım, kurutma gibi) PV veya serbest asitlik değerlerinin yüksek olması gibi istenmeyen sonuçlara neden olabilmektedir. Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'ne göre soğuk sıkım yağlarda PV en çok 15 meq O<sub>2</sub>/kg yağ'dır (Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 2012). Buna göre çalışmamızdaki yağlar için PV'nin oldukça iyi seviyelerde olduğu görülmektedir. Serbest yağ asitlerinde ise özellikle, soğuk sıkımını bizim yapmış olduğumuz, ÇTY sonuçlarının mevzuattaki soğuk sıkım bazı bitkisel yağlara göre yüksek olduğu söylenebilir. Ancak literatürde bu değerlere benzer sonuçlar söz konusudur (Kıralan, Özkan, Bayrak, & Ramadan, 2014). Bu yağlara ait bazı kalite özellikleri, TPC ve TAC değerleri Çizelge 1.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** ATY ve ÇTY'nin bazı kalite ve antioksidan değerleri

Parametre	Aspir tohumu	Çörek otu tohumu
Serbest Asitlik (% oleik asit)	3.75±0.11	7.11±0.50**
PV (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)	7.23±0.46	6.45±0.51
Özgül Absorbans (K <sub>232</sub> )	3.21±0.13	3.24±0.12
Özgül Absorbans (K <sub>270</sub> )	2.81±0.05	1.65±0.03**
Karotenoid (mg feofitin/kg yağ)	0.56±0.01	1.26±0.01**
Klorofil (mg lutein/kg yağ)	2.26±0.11	1.89±0.30*
TPC (mg gallik asit/kg yağ)	149.50±3.47	274.47±15.04**
TAC (mg troloks/kg yağ)	28.57±0.62	68.35±0.39**

\*p<0.05, \*\*p<0.001

Aydeniz ve ark. (2013) soğuk sıkım aspir tohumu yağında TPC değerini 26.16 mg GA/kg yağ, TAC değerini 309.33 µmol troloks/g yağ, serbest yağ asidi değerini 0.47 % oleik asit olarak bulmuştur (Aydeniz, Güneşer, & Yılmaz, 2014). Başka bir çalışmada aspir yağının renk değişimi 420 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülüp bu dalga boyundaki absorbans değerinin 0.093 olduğunu ve sıcaklığa maruz kalması sonucu 0.332'ye kadar çıktığı bildirilmiştir. Rengin ise açık sarıdan koyu kahverengiye doğru değiştiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada kızartma öncesi PV değerinin yaklaşık 20 meq O<sub>2</sub>/kg yağ olduğu grafikte ifade edilmiştir (Lee, Oh, Chang, & Kim, 2004). ATY ile ilgili PV değeri 3.78-4.5 meq O<sub>2</sub>/kg, asitlik değeri %0.9 oleik asit değerleri de rapor edilmektedir (Al Surmi, El Dengawi, Khalefa, & Yahia, 2015). TPC ve TAC ile ilgili yapılan bir çalışmada farklı yıllarda ve farklı ülkelerden araştırılan ATY'nin TPC değerleri 140.9 ile 412.8 mg gallik asit/kg yağ, TAC değerleri %20.6 ile 68.9 arasında hesaplanmıştır (Zemour et al., 2019). Hagr ve ark. (2021) antioksidan aktivitesini (DPPH) %23.05 olarak bildirmiştir. Çalışmamızda 470 nm'de yapılan ölçümlerin ortalama absorbans değeri 0.113 olarak okunmuş ve literatürdeki değere yakın olduğu bulunmuştur. Serbest asitlik değeri literatürdeki değerlerden daha yüksek ölçülmüştür. Özgül absorbans ve pigment ölçümleri literatür ile paraleldir. TPC değerleri literatürdeki birçok değere göre daha yüksek olmakla beraber TAC değerleri daha düşük bulunmuştur.

Bir çalışmada çörek otu yağının toplam fenolik içeriği 36.05±0.50 mg gallik asit/kg oil olarak bildirilmiştir (Kıralan et al., 2014). Başka bir çalışmada PV 11.88 meq O<sub>2</sub>/kg ve TAC analizinde IC<sub>50</sub> değeri 104.76 mg/ml bulunmuştur. Bizim çalışmamızda kullandığımız ÇTY'nin IC<sub>50</sub> değeri daha yüksek bulunmuştur (263.04±1.48) ve bu sonuç antioksidan kapasitesinin düşük olduğunu göstermektedir (Soleimanifar, Niazmand, & Jafari, 2019). Sultan ve ark. (2009) K<sub>232</sub>:1.323, K<sub>270</sub>:0.389, FA:%0.67, PV:5.70 meq O<sub>2</sub>/kg ve TPC=450 mg/kg oil sonuçlarını bildirmiştir (Sultan et al., 2009). Çalışmamızın sonuçlarına en yakın değerlerin olduğu Kıraman ve ark.'nın (2014) yaptıkları çalışmada; soğuk sıkım

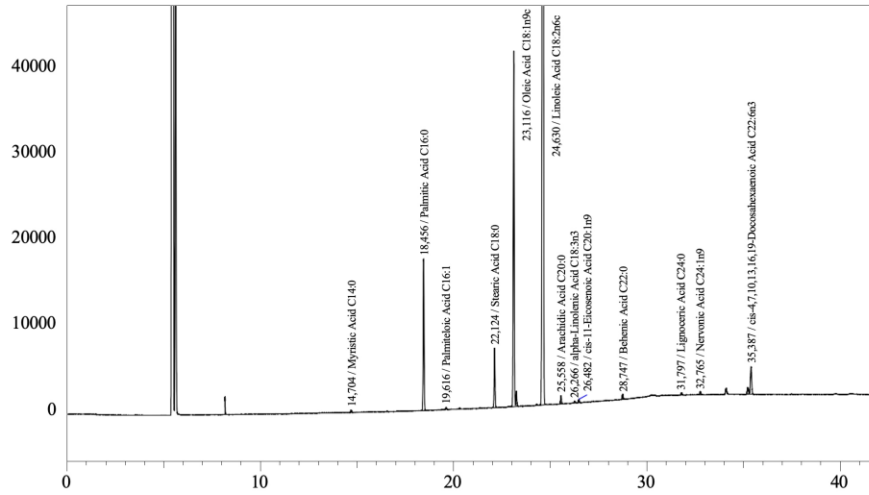


çörek otu yağının serbest yağ asidi değeri  $7.49 \pm 0.96$  % oleik asit, PV ise  $31.32 \pm 0.74$  meq  $O_2/kg$  oil olarak bildirmiştir. Ayrıca  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ , karotenoid ve klorofil değerlerini sırasıyla  $3.71 \pm 0.12$ ,  $0.66 \pm 0.05$ ,  $0.18 \pm 0.00$ ,  $0.30 \pm 0.00$  olarak ölçmüştür. Farklı ekstraksiyon yöntemlerine göre soğuk sıkımın daha yüksek PV ve daha düşük serbest asitlik değerine sahip olduğunu göstermiştir (Kıralan et al., 2014).

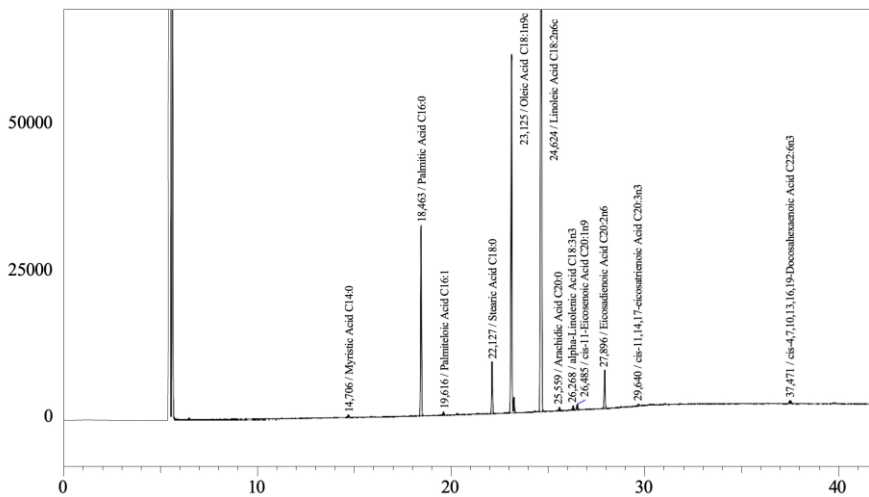
Sonuç olarak çalışmamızda kullandığımız yağlar için ATY'nın serbest asitlik değerinin, ÇTY'nın ise antioksidan özelliklerinin daha iyi olduğu söylenebilir. Her iki yağ da, çok yüksek seviyelerde olduğu söylenemese dahi, antioksidan özellik göstermektedir. Ülkemizde sağlık açısından oldukça önemsenen ve özellikle antioksidan değerleri açısından tüketilen bu gibi yağların literatürde çok daha yüksek antioksidan ve kalite değerlerine sahip örnekleri bulunmaktadır. Bu açıdan üretim safhasında daha fazla özen gösterilmesi gerektiği açıktır.

### Yağ Asitleri

Örneklerin yağ asitleri, metil esterlerine dönüştürülerek (FAME) GC-FID ile ölçülmüştür. Elde edilen pikler cihazın programı kullanılarak tanımlanmıştır (Şekil 3-4).



Şekil 3. Aspir tohumu yağının GC-FID ile tespit edilmiş FAME pikleri



Şekil 4. Çörek otu tohumu yağının GC-FID ile tespit edilmiş FAME pikleri

Piklerin alanlarının oranlanması ile yüzdelik değerler hesaplanmıştır (Çizelge 2.). ATY ve ÇTY yağ asidi değerlerinin tümü arasında anlamlı farklılık söz konusudur ( $p < 0.001$ ).

ATY yaklaşık %90 doymamış yağ asitleri, %10 ise doymuş yağ asitleri içerir. Standart yapıdaki ATY yapısında %6-8 palmitik asit, %2-3 stearik asit, %16-20 oleik asit ve %71-75 linoleik asit bulunur

(Velasco & Fernandez-Martinez, 2001). Geniş kapsamlı bir çalışmada; palmitik asit %4.04-7.86, stearik asit % 1.5-2.75, oleik asit %7.9-32.99 ve linoleik asit %62.7-83.74 aralıklarının ölçüldüğü yayınlanmıştır (Guan, Wu, & Zheng, 2008).

**Çizelge 2.** Aspir ve çörek otu tohumlarının yağlarında tespit edilen yağ asitlerinin % değerleri

Yağ asidi	Aspir tohumu yağı	Çörek otu tohumu yağı
Miristik Asit C14:0	0.099±0.00	0.145±0.00
Palmitik Asit C16:0	6.695±0.07	11.678±0.23
Palmitoleik Asit C16:1	0.045±0.00	0.190±0.00
Stearik Asit C18:0	2.625±0.03	3.221±0.05
Oleik Asit C18:1	16.972±0.17	24.780±0.50
Linoleik Asit C18:2	70.458±0.70	56.313±1.13
Araşidik Asit C20:0	0.366±0.00	0.214±0.00
alfa-Linolenik Asit C18:3	0.046±0.00	0.274±0.01
cis-11-Eikosenoik Asit C20:1	0.152±0.00	0.358±0.01
Eikosadienoik Asit C20:2	t.e.	2.412±0.05
Behenik Asit C22:0	0.226±0.00	t.e.
cis-11,14,17-Eikosatrienoik Asit C20:3	t.e.	0.106±0.00
Lignoserik Asit C24:0	0.113±0.00	t.e.
Nervonik Asit C24:1	0.149±0.00	t.e.
cis-4,7,10,13,16,19- Dokosaheksaenoik Asit C22:6	2.054±0.02	0.309±0.01
Toplam Doymuş Yağ Asidi Yüzdesi (SFA)	10.124±0.10	15.258±0.28
Toplam Tekli Doymamış Yağ Asidi Yüzdesi (MUFA)	17.318±0.17	25.328±0.51
Toplam Çoklu Doymamış Yağ Asidi Yüzdesi (PUFA)	72.558±0.70	59.414±1.20

t.e.: tespit edilemedi

Sultan ve ark. (2009) yaptıkları çalışmalarında oleik asit %19.65, linoleik asit %57.38, palmitik asit %12.07, stearik asit %2.35 değerlerini bulduklarını bildirmiştir (Sultan et al., 2009). Başka bir çalışmada da benzer şekilde oleik, linoleik, palmitik ve stearik asit yüzdeleri sırasıyla 23.95, 57.49, 12.01 ve 2.77 değerlerinde ve en baskın yağ asitleri olarak verilmiştir (Kıralan et al., 2014). Soleimanifar ve ark. (2019) kantitatif bir çalışma yaparak ÇTY için oleik asit miktarını 294.3 g/kg yağ, linoleik asit 427.8 g/kg yağ, palmitik asit 83.8 g/kg yağ, stearik asit 22.6 g/kg yağ, Eikosadienoik asit 6.2 g/kg yağ olarak rapor etmiştir (Soleimanifar et al., 2019).

Çalışmamızda elde edilen FAME yüzdeleri standartlara uygundur. ATY ve ÇTY yüksek doymamış asit (oleik ve linoleik asit) içeriği sayesinde çok tercih edilen yağlardır. Bu yağ asitlerinin sistemik kronik hastalıklar ve kanser üzerine etkileri oldukça önemlidir. Bu yönden özellikle yüksek sıcaklıklara çıkarılmadan, dozunda tüketilmesi oldukça faydalı olabilecek gıdalardır.

### Uçucu Bileşenler

Analiz ile ATY'de 11 aldehit, 4 terpen, 2 alkol, 1 keton, 5 asit-ester ve 4 çeşitli; ÇTY'de 6 aldehit, 14 terpen, 3 alkol, 1 keton, 5 asit-ester, 9 çeşitli uçucu aromatik tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Aydeniz ve ark. (2013) ATY analizinde; pentenal, etilbenzen, 2-hekzenal, heptanal, hekzanoik asit- metil ester, alfa.pinen, d-limonen, oktadien, 2-oktenal, nonanal, nonenal... gibi benzer uçucu bileşenleri tespit etmiştir (Aydeniz et al., 2014). Başka bir çalışmada soğuk sıkım aspir yağında önemli uçucu maddeler arasından asaron, 1-metil-4-(2-propenil)-benzen, dietenil-benzen, asetoin, metil benzen, hekzenal, p-ksilen, heptanal ve 2-oktenal tespit edilmiştir (Günç Ergönül & Aksoylu Özbek, 2020). Sultan ve ark. (2009) ÇTY analizinde; tujen, alfa.pinen, başta olmak üzere birçok uçucu madde rapor etmiştir (Sultan et al., 2009). Farklı bir çalışma hekzenal, alpha.pinen, Furan, 2-pentil-, alfa. Terpinen, tujan, 2-Heptenal, gama.-Terpinen, Limonen, 2-Oktenal, nonanal, gibi çalışmamızla birçok ortak uçucu madde bildirmiştir (Kıralan, 2014). Bu bileşenlerin gıda aromasına önemli katkıları bulunmaktadır. Bunlar arasında önemli olanlardan; hekzenal yeşil/yaprak/sebze, limonen narenciye/tatlı, nonanal yağ,

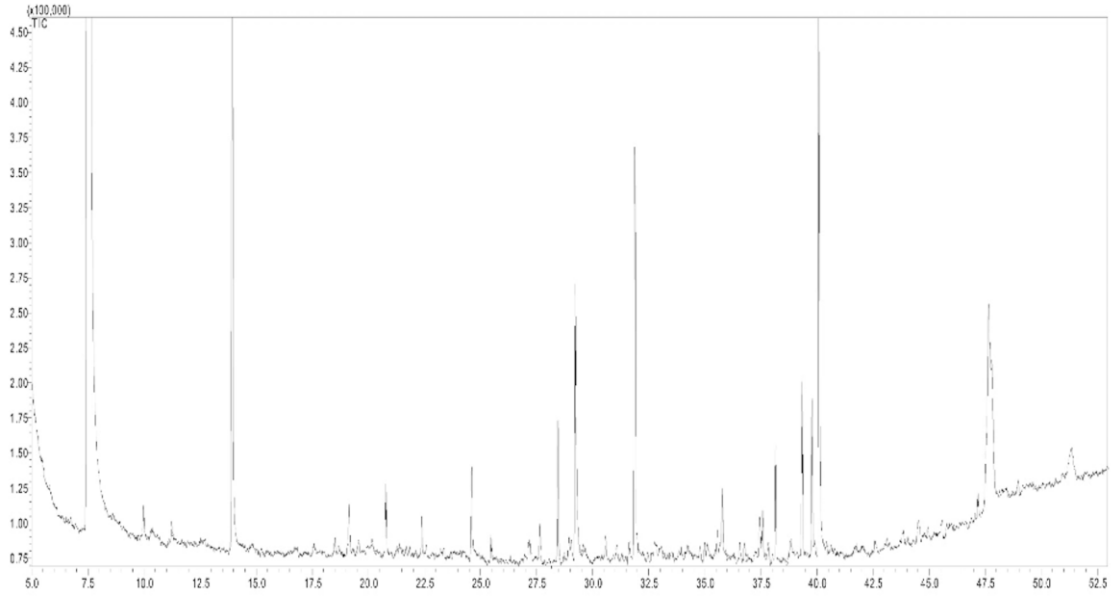
2-nonenal saman/salatalık, oktadien alkoller mantar/sardunya, asitler mumsu/kokuşmuş ve terpenler terpenik aromaya sahiptir (Aydeniz et al., 2014).

**Çizelge 3.** ATY ve ÇTY uçucu bileşenleri (mg/kg yağ)

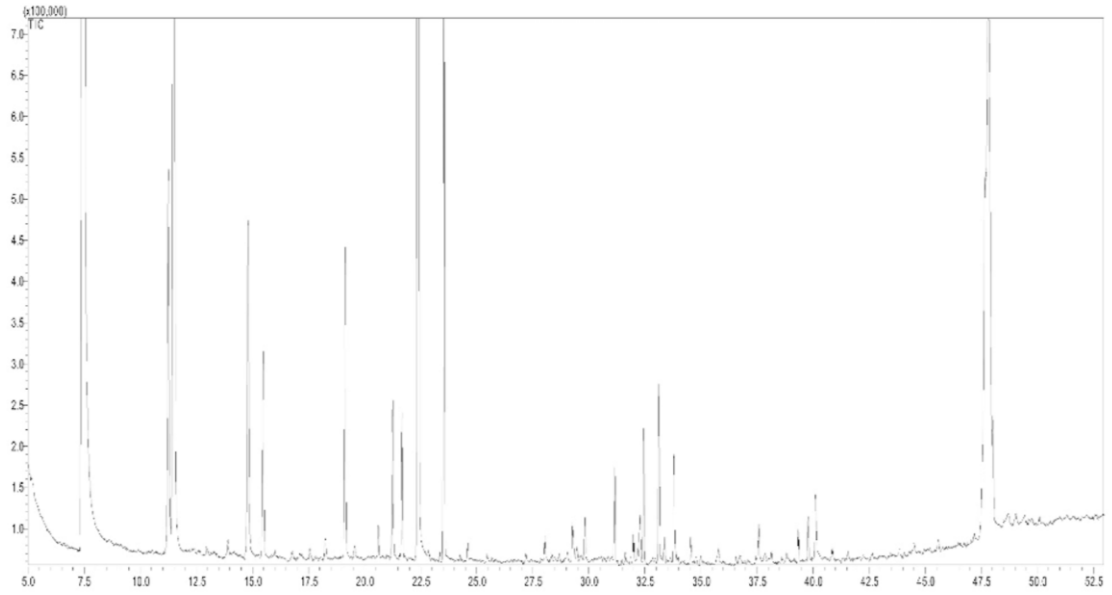
Uçucu Bileşenler	Retention Time	Retention Index	ATY	ÇTY
Pentanal (CAS)	9.975	1028	0.253	t.e.
alfa Pinen, (-)-	11.255	1058	t.e.	0.265
Hekzanal (CAS)	13.910	1116	6.628	0.009
Bisiklo[3.1.1]heptan, 6,6-dimetil-2-metilen-, (1S)-	14.805	1133	t.e.	0.239
beta Felandren	15.480	1146	t.e.	0.127
alfa Terpinen	18.250	1199	t.e.	0.013
DL-Limonen	19.130	1218	0.337	0.173
Okaliptol	19.550	1226	t.e.	0.008
1-Desin	20.625	1249	t.e.	0.015
Furan. 2-pentil-	20.780	1252	0.587	t.e.
gama-Terpinen	21.260	1262	t.e.	0.080
cis-4-metoksi tujane	21.670	1271	t.e.	0.075
Benzen, metil(1-metiletil)- (CAS)	22.400	1286	0.277	2.422
Pentadekan (CAS)	23.360	1308	t.e.	0.005
trans-4-metoksi tujane	23.540	1312	t.e.	0.403
2-Heptenal, (Z)- (CAS)	24.595	1339	0.732	0.010
1-Hekzanol (CAS)	25.475	1361	0.178	0.003
Nonanal	27.205	1405	0.263	0.004
3-Okten-2-on	27.650	1418	0.316	t.e.
Tujol	28.040	1430	t.e.	0.010
3,8-Dimetilene-1-Siklookten	28.345	1439	t.e.	0.005
2-Oktenal, (E)-	28.450	1442	1.150	t.e.
1-Okten-3-ol	28.945	1456	0.323	t.e.
Asetik asit (CAS)	29.275	1466	3.096	0.029
alfa-Longipinen (CAS)	29.825	1482	t.e.	0.021
Kopaen	30.570	1505	0.181	t.e.
3-Isopropiliden-5-metil-hex-4-en-2-on	31.160	1524	t.e.	0.045
Benzaldehit	31.630	1540	0.137	0.006
2-Nonenal (E)-	31.875	1548	4.677	t.e.
1,6-Oktadien-3-ol, 3,7-dimetil-	31.985	1552	t.e.	0.013
delta.3-Karen	32.180	1558	t.e.	0.005
Longifolen	33.125	1589	t.e.	0.089
alfa-Fençil asetat	33.370	1597	t.e.	0.012
Bütanoik asit (CAS)	34.540	1640	t.e.	0.018
2-Dekenal, (E)- (CAS)	34.990	1656	0.125	t.e.
n-Kaproik asit vinil ester	35.560	1677	0.197	t.e.
Estrajol	35.780	1685	0.477	0.007
Izobornil format	36.560	1714	t.e.	0.003
2,4-Nonadienal, (E,E)-	36.565	1715	0.120	t.e.
Pentanoik asit	37.465	1750	0.380	0.004
(-)-Karvon	37.575	1754	0.429	0.022
E.E-2,4-dodekadienal	38.155	1777	0.885	0.004
2,4-Dekadienal, (E,E)-	39.340	1825	1.412	0.017
Anason	39.780	1843	1.231	0.023
Hekzanoik asit	40.110	1857	5.712	0.038
Askaridol	40.860	1889	t.e.	0.005
Nonanoik asit (CAS)	47.185	2167	0.198	t.e.
Skualen	47.820	2195	4.631	1.219
Fenol, 5-metil-2-(1-metiletil)- (CAS)	48.020	2204	t.e.	0.063

t.e.: tespit edilemedi

ATY daha yoğun uçucu bileşen miktarı sergilerken ÇTY uçucu bileşenleri daha zengin çeşitliliğe sahipti. Uçucu bileşenler her iki yağ için de oldukça keskin ve belirgin pikler ile ayırt edilebilecek özellikteydi (Şekil 5). Her iki yağın içinde de asidik ve yüksek karbon sayılı aldehit oluşumu söz konusudur. Bu maddeler yağlarda koku ve tat için tercih edilmeyen bileşenlerdir. Ancak yağların yapısındaki hoş koku ve tat verici 6-7 karbonlu bileşenlerin ve terpenlerin, özellikle ÇTY'de, daha baskın olduğu söylenebilir.



(a)



(b)

Şekil 5. Aspir (a) ve çörek otu (b) tohumu yağlarının GC-MS ile tespit edilmiş uçucu bileşenler kromatogramları

## SONUÇ

Bitkisel yağlar, özellikle soğuk sıkım hazırlananlar, tüketiciler tarafından lezzet ve sağlık açısından oldukça önemsenmektedir. Bunun sebebi elbette soğuk sıkım üretimin önemli bileşenlerde oluşabilecek kaybı azaltmasıdır. Özellikle fenolik bileşenler, yağ asitleri ve uçucu aromatikler korunmak istenen maddelerin başında gelir. Bu maddeler aynı zamanda, sıcaklık artışı ve zamanın etkisiyle faydalarını yitirebilen, hatta kötü tat/koku ya da doymuş/trans yağ asidi oluşumu ile istenmeyen özellikler gösterebilecek bileşenler ihtiva ederler. Çalışmamızda tüketicilerin sağlık üzerindeki faydalarını ön plana alarak tercih ettikleri soğuk sıkım aspir tohumu ve çörek otu tohumu yağlarının antioksidan, yağ asitleri ve uçucu bileşenleri incelendi. Her iki soğuk sıkım tohum yağının da çok önemli doymamış yağ asitleri olan oleik ve linoleik asitler açısından oldukça zengin olduğu görülmektedir. Sağlık üzerinde çok olumlu etkileri olan ve yüksek oranda bulunan bu yağ asitlerinin varlığı dahi bir gıdanın tüketilmesine sebep olabilmektedir. Ancak yine sağlık açısından çok önemli olan antioksidan

özelliklerin varlığından bahsedilebileceği gibi bu özelliklerin düşük düzeyde olduğunu eklemek gerekir. Ayrıca bu yağların aromatik özellikleri ilk tercih sebebi olmasa da yapılarında hoş aromatik bileşenler bulunması yanında istenmeyecek lezzet etkileri de tespit edilmiştir. Yetiştirme, depolama, temizleme ve üretim gibi aşamaların optimize edilerek fenolik bileşenlerin ve uçucu aromatiklerin iyileştirilmesi beslenme açısından büyük değer katacaktır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Mardin Artuklu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (proje numarası: MAÜ.BAP.23.SHMYO.002).

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Ahmad, M. F., Ahmad, F. A., Ashraf, S. A., Saad, H. H., Wahab, S., Khan, M. I., & Athar, M. T. (2021). An updated knowledge of Black seed (*Nigella sativa* Linn.): Review of phytochemical constituents and pharmacological properties. *Journal of Herbal Medicine*, 25, 100404. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hermed.2020.100404>
- Al Surmi, N., El Dengawi, R., Khalefa, A., & Yahia, N. (2015). Characteristics and oxidative stability of some safflower (*Carthamus Tinctorius L.*). *J Nutr Food Sci S*, 14, 2.
- Al-Owaisi, M., Al-Hadiwi, N., & Khan, S. A. (2014). GC-MS analysis, determination of total phenolics, flavonoid content and free radical scavenging activities of various crude extracts of *Moringa peregrina* (Forssk.) Fiori leaves. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(12), 964-970. doi:<https://doi.org/10.12980/APJTB.4.201414B295>
- Aydeniz, B., Güneşer, O., & Yılmaz, E. (2014). Physico-chemical, sensory and aromatic properties of cold press produced safflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 99-110.
- Baydar, H., & Erbaş, S. (2007). Türkiye'de Yemeklik Yağ ve Biyodizel Üretimine Uygun Aspir Islahı. I. *Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, 28-31.
- BAYDAR, H., & TURGUT, İ. (1993). Aspir (*Carthamus tinctorius L.*)'in Antalya koşullarında kışlık olarak yetiştirme olanakları üzerine araştırmalar. *Akdeniz University Journal of the Faculty of Agriculture*, 5(1-2), 75-92.
- Beyyavas, V., Haliloglu, H., Copur, O., & Yılmaz, A. (2011). Determination of seed yield and yield components of some safflower (*Carthamus tinctorius L.*) cultivars, lines and populations under the semi-arid conditions. *African Journal of Biotechnology*, 10(4), 527-534.
- Blois, M. S. (1958). Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 181(4617), 1199-1200. doi:10.1038/1811199a0
- Burdock, G. A. (2022). Assessment of black cumin (*Nigella sativa L.*) as a food ingredient and putative therapeutic agent. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 128, 105088. doi:<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.105088>
- Capanoglu, E., De Vos, R. C., Hall, R. D., Boyacioglu, D., & Beekwilder, J. (2013). Changes in polyphenol content during production of grape juice concentrate. *Food Chemistry*, 139(1-4), 521-526.

- Castro, R. C., Ribeiro, D. S. M., Santos, J. L. M., & Páscoa, R. N. M. J. (2021). Comparison of near infrared spectroscopy and Raman spectroscopy for the identification and quantification through MCR-ALS and PLS of peanut oil adulterants. *Talanta*, 230. doi:10.1016/j.talanta.2021.122373
- De Leonardis, A., Macciola, V., & Di Rocco, A. (2003). Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(6), 523-528. doi:<https://doi.org/10.1002/jsfa.1376>
- Francois, L., & Bernstein, L. (1964). Salt Tolerance of Safflower 1. *Agronomy Journal*, 56(1), 38-40.
- Genovese, A., Caporaso, N., & Sacchi, R. (2015). Temporal changes of virgin olive oil volatile compounds in a model system simulating domestic consumption: The role of biophenols. *Food Research International*, 77, 670-674. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.018>
- Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (2012). TÜRK GIDA KODEKSİ BİTKİ ADI İLE ANILAN YAĞLAR TEBLİĞİ, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm>, Erişim Tarihi:24.08.2024.
- Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (2017). TÜRK GIDA KODEKSİ ZEYTİNYAĞI VE PİRİNA YAĞI TEBLİĞİ, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/09/20170917-9.htm>, Erişim Tarihi:12.06.2024.
- Guan, L., Wu, W., & Zheng, Y. (2008). Seed oil and fatty acids of different safflower genotypes and their correlations with agronomic traits and photosynthetic parameters.
- Günç Ergönül, P., & Aksoylu Özbek, Z. (2020). Chapter 29 - Cold pressed safflower (*Carthamus tinctorius L.*) seed oil. In M. F. Ramadan (Ed.), *Cold Pressed Oils* (pp. 323-333): Academic Press.
- Hagr, T., Adam, I., & Mohammed, E. (2021). GC/MS analysis and antioxidant activity of fixed oil from sudanese safflower (*Carthamus tinctorius L.*) seeds. *Int J Adv Biol Biomed Res*, 9(2), 138-146.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S., & Savage, G. P. (2018). Chemical, rheological and nutritional characteristics of sesame and olive oils blended with linseed oil. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 8(1), 107.
- Isabel Minguéz-Mosquera, M., Rejano-Navarro, L., Gandul-Rojas, B., SanchezGomez, A. H., & Garrido-Fernandez, J. (1991). Color-pigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68(5), 332-336.
- İlkdoğan, U. (2012). Türkiye’de aspir üretimi için gerekli koşullar ve oluşturulacak politikalar. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ekonomisi Anabilim Dalı, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi*.
- Kaur, A., Singh, B., Kaur, A., & Singh, N. (2019). Chemical, thermal, rheological and FTIR studies of vegetable oils and their effect on eggless muffin characteristics. *Journal of food processing and preservation*, 43(7), e13978.
- Kim, H.-W., Hwang, K.-E., Song, D.-H., Kim, Y.-J., Ham, Y.-K., Lim, Y.-B., Kim, C.-J. (2015). Wheat fiber colored with a safflower (*Carthamus tinctorius L.*) red pigment as a natural colorant and antioxidant in cooked sausages. *LWT-Food science and Technology*, 64(1), 350-355.
- Kıralan, M. (2014). Changes in volatile compounds of black cumin (*Nigella sativa L.*) seed oil during thermal oxidation. *International journal of food properties*, 17(7), 1482-1489.
- Kıralan, M., Özkan, G., Bayrak, A., & Ramadan, M. F. (2014). Physicochemical properties and stability of black cumin (*Nigella sativa*) seed oil as affected by different extraction methods. *Industrial Crops and Products*, 57, 52-58. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.026>
- Korkmaz, A. (2023). Characterization and Comparison of Extra Virgin Olive Oils of Turkish Olive Cultivars. *Molecules*, 28(3), 1483. Retrieved from <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/3/1483>

- Lee, Y.-C., Oh, S.-W., Chang, J., & Kim, I.-H. (2004). Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chemistry*, 84(1), 1-6. doi:[https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00158-4)
- Nakagava, Y. (2020-rev.2022). Fast Analysis of Fatty Acids in Brans by GC/MS. *Shimadzu Application News* No. M306 A. Retrieved from [https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/applications/application\\_note/13451/m306\\_e.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/13451/m306_e.pdf)
- Naz, H. (2011). *Nigella sativa*: the miraculous herb. *Pak. J. Biochem. Mol. Biol*, 44(1), 44-48.
- Osei, J. B. D., Amiri, A., Wang, J., Tavares, M. T., Kiatkittipong, W., & Najdanovic-Visak, V. (2022). Recovery of oils and antioxidants from olive stones. *Biomass and Bioenergy*, 166, 106623. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106623>
- Öztürk, Ö., Akınerdem, F., Bayraktar, N., & Ada, R. (2007). Konya koşullarında bazı aspir çeşitlerinin verim, verim unsurları ve yağ oranlarının incelenmesi. I. *Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, 28-31.
- Rahamatalla, A., Babiker, E., Krishna, A., & El Tinay, A. (1998). Changes in chemical composition, minerals and amino acids during seed growth and development of four safflower cultivars. *Plant Foods for Human Nutrition*, 52, 161-170.
- Roh, J. S., Han, J. Y., Kim, J. H., & Hwang, J. K. (2004). Inhibitory effects of active compounds isolated from safflower (*Carthamus tinctorius L.*) seeds for melanogenesis. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 27(12), 1976-1978.
- Salem, N., Msaada, K., Hamdaoui, G., Limam, F., & Marzouk, B. (2011). Variation in phenolic composition and antioxidant activity during flower development of safflower (*Carthamus tinctorius L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(9), 4455-4463.
- Sharma, P., & Longvah, T. (2021). *Nigella (Nigella sativa) Seed*. In B. Tanwar & A. Goyal (Eds.), *Oilseeds: Health Attributes and Food Applications* (pp. 331-350). Singapore: Springer Singapore.
- Singh, V., & Nimbkar, N. (2006). Safflower (*Carthamus tinctorius L.*). *Chapter*, 6, 167-194.
- Soleimanifar, M., Niazmand, R., & Jafari, S. M. (2019). Evaluation of oxidative stability, fatty acid profile, and antioxidant properties of black cumin seed oil and extract. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 13(1), 383-389. doi:10.1007/s11694-018-9953-7
- Sultan, M. T., Butt, M. S., Anjum, F. M., Jamil, A., Akhtar, S., & Nasir, M. (2009). Nutritional profile of indigenous cultivar of black cumin seeds and antioxidant potential of its fixed and essential oil. *Pak. J. Bot*, 41(3), 1321-1330.
- Suri, K., Singh, B., Kaur, A., Yadav, M. P., & Singh, N. (2019). Impact of infrared and dry air roasting on the oxidative stability, fatty acid composition, Maillard reaction products and other chemical properties of black cumin (*Nigella sativa L.*) seed oil. *Food Chemistry*, 295, 537-547.
- Turan, Z., & Göksoy, A. (1998). Yağ Bitkileri Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notları No: 80. *Bursa. S*, 225.
- Velasco, L., & Fernandez-Martinez, J. (2001). Breeding for oil quality in safflower.
- Wang, P., Ou, S., & Peilin, C. (1999). Optimization of conditions for safflower cell culture and accumulation of cellulosic product tocopherols. *Chinese Journal of Biotechnology*, 15(4), 231-237.
- Zemour, K., Labdelli, A., Adda, A., Dellal, A., Talou, T., & Merah, O. (2019). Phenol Content and Antioxidant and Antiaging Activity of Safflower Seed Oil (*Carthamus Tinctorius L.*). *Cosmetics*, 6(3), 55. Retrieved from <https://www.mdpi.com/2079-9284/6/3/55>

**Atf İçin:** Oymak T. (2024). Sütteki Sülfonamidlerin Tayini için Yeni bir Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Geliştirilmesi ve Valide Edilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1615-1625.

**To Cite:** Oymak T. (2024). Development and Validation of a New High Performance Liquid Chromatography Method for the Determination of Sulfonamides in Milk. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1615-1625.

## Sütteki Sülfonamidlerin Tayini için Yeni bir Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Geliştirilmesi ve Valide Edilmesi

Tülay OYMAK

### **Öne Çıkanlar:**

- Kromatografik analiz
- Sülfonamidlerin eş zamanlı tayini
- Farmasötik kirlilik

### **Anahtar Kelimeler:**

- Sülfonamidler
- HPLC
- Yöntem validasyonu

### **ÖZET:**

Bu çalışmada sülfonamidler (SAs) grubunda bulunan sülfadiazin (SDZ), sülfamerazin (SMR) ve sülfometaksazol'un (SMX) süt numunelerinde analizi için hızlı, hassas ve basit bir yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi geliştirilmiş ve valide edilmiştir. SDZ, SMR ve SMX'in süttten ekstraksiyonunda protein çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Protein çöktürme yönteminde çöktürücü reaktif türü ve miktarı optimize edilmiştir. Çalışma matris etkisinin analizlere olan etkisinin gözlemlenmesi amacıyla tüm validasyon parametreleri süt numuneleri kullanılarak çalışılmıştır. Yöntemin validasyonunda ICH klavuzu uyarınca doğruluk, sağlamlık, doğruluk ve kesinlik testleri gerçekleştirilmiştir. Süt numunelerinde sülfonamidlerin tayini için geliştirilen yöntemin gözlenebilirlik sınırları (LOD) SDZ, SMR ve SMX için sırasıyla 0.11, 0.10 ve 0.14 µg/mL ve tayin sınırları (LOQ) 0.34, 0.30 ve 0.43 µg/mL'dir. SAs'lerin sütteki ortalama geri kazanımları  $\geq 93.0 \pm 4.4\%$ 'dir. Yöntemin gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğini % bağıl standart sapma cinsinden sırasıyla  $\leq 6.0$  ve  $\leq 5.4\%$ 'dir. Geliştirilen yöntem doğru ve güvenilir olup gıda kontrol ve toksikolojik analiz laboratuvarlarında süt numunelerinin içeriğindeki SAs'lerin rutin analizi için kullanılabilir.

## Development and Validation of a New High Performance Liquid Chromatography Method for the Determination of Sulfonamides in Milk

### **Highlights:**

- Chromatographic analysis
- Simultaneous determination of sulfonamides
- Pharmaceutical Contamination

### **Keywords:**

- Sulfonamides
- HPLC
- Method validation

### **ABSTRACT:**

In this study, a rapid, sensitive and simple high performance liquid chromatographic (HPLC) method was developed and validated for the analysis of sulfadiazine (SDZ), sulfamerazine (SMR) and sulfamethoxol (SMX) in milk samples which are in the group of sulfonamides (SAs). Protein precipitation method was used in the extraction of SDZ, SMR and SMX from milk. The precipitant reagent type and its amount were optimized in the protein precipitation method. All validation parameters were studied using milk samples in order to observe the effect of the study matrix effect on the analyses. Validation of the method was carried out with linearity, robustness, accuracy and precision in accordance with the ICH guideline. The limits of detection (LOD) of the method developed for the determination of sulfonamides in milk samples were 0.11, 0.10 and 0.14 µg/mL and the limits of quantification (LOQ) were 0.34, 0.30 and 0.43 µg/mL for SDZ, SMR and SMX, respectively. The average recoveries of SAs in milk are  $\geq 93.0 \pm 4.4\%$ . The intra-day and inter-day reproducibility of the method in terms of % relative standard deviation are  $\leq 6\%$  and  $\leq 5.4\%$ , respectively. The developed method is accurate and reliable and can be used in routine analysis of SAs in milk samples in food control and toxicological analysis laboratories.



## GİRİŞ

Antibiyotikler insan ve hayvan sağlığında bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte antibiyotiklerin aşırı kullanımı sonucu, belediye, tarım, hastane ve ilaç üretim tesislerinden çevre ortamına salınırlar. Bunun insan sağlığı ve sucul ortam üzerinde ciddi olumsuz etkileri olabilir (Mthiyane et al., 2023; Sarakatsanou, Karastogianni, & Girousi, 2023). Günümüzde antibiyotikler, yüzey suları, yeraltı suları, atık sular ve atık su arıtma tesislerinin girişleri ve hayvansal gıdalarda tespit edilmiştir (Watkinson, Murby, & Costanzo, 2007). Ayrıca, çoğu antibiyotik zayıf bir şekilde metabolize edilir ve tüketilen ilaçların önemli bir yüzdesi değişmeden atılır. Sonuç olarak, çeşitli ilaçların sürekli olarak çevreye salınması, ilaca dirençli mikropların ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle, gıda üretimi ve sağlık hizmetlerinde antibiyotiklerin yaygın kullanımı, bu bileşiklerin çevrede birikmesi konusunda ciddi endişelere yol açmıştır. Antibiyotik kalıntılarının çevre ve gıda örneklerindeki miktarını belirlemek insan ve hayvan sağlığı için hayati önem taşımaktadır (Zhao et al., 2019).

Sülfonamidler (SAs), insanlarda ve hayvanlarda enfeksiyonların tedavisi ve ayrıca büyümenin desteklenmesi için yaygın olarak kullanılan bir grup sentetik geniş spektrumlu antibiyotiktir (Shaaban et al., 2023; Yang, Yang, & Liao, 2004). Sülfonamidlerin özellikle besi hayvanlarında aşırı kullanımı ve çevresel ortamlara deşarjı, bazı türlere karşı mikrobiyal direnç ve olumsuz sağlık risklerine yol açabilir. SAs kalıntıları içeren gıdaların uzun süreli tüketimi, düşük derişim seviyelerinde bile, ilaca direnç gelişimi, aşırı duyarlı bireylerde alerjik reaksiyonlar ve hatta karsinojenite ve mutajenite dahil olmak üzere insan sağlığına doğrudan zarar vermesi kaçınılmazdır (Kechagia & Samanidou, 2017; Shen, Huang, Liu, & Shuai, 2021).

Bunları göz önünde bulundurarak bazı ülkeler, tüketici güvenliği açısından gıda ürünlerindeki sülfonamidler için belirli maksimum kalıntı limitleri belirlemiştir. Örneğin, Belçika ve Birleşik Krallık, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) ve Avrupa Birliği, süt ve süt ürünlerinde tüm sülfonamid kalıntılarının maksimum kalıntı seviyesini 100 µg/L olarak belirlemiştir (Avrupa Komisyonu, 2009).

Hayvan dokularında, yumurtalarda, sütte ve balda sülfonamid kalıntılarının tanımlanması ve miktarının belirlenmesi için çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir. Mevcut yöntemler arasında farklı dedektörlere sahip yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gaz kromatografisi ve kapiler elektroforez (CE) yer almaktadır. (Assassi, Tazerouti, & Canselier, 2005; Ji et al., 2017; Kim, Jeong, Park, Kim, & Kim, 2016; Patyra, Przeniosło-Siwczynska, & Kwiatek, 2019).

Gıda numunesindeki SAs'lerin nispeten düşük derişimi ve karmaşık matris göz önüne alındığında, geleneksel analitik yöntemin sınırlı hassasiyeti nedeniyle doğrudan ölçüm çok zordur. Bu nedenle, gıda numunelerindeki ilaç kalıntılarının doğru analizi için basit, güvenilir, uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntemin geliştirilmesi önemlidir (Feng, Hu, Zhao, & Zeng, 2019; Moga, Vergara-Barberán, Lerma-García, Herrero-Martínez, & Simó-Alfonso, 2020). Numune hazırlama, numune alma veya ölçüm gibi diğer iki adımla karşılaştırıldığında analizin en zorlu adımıdır. Bu kritik adımda analitlerin başarıyla izole edilmesi ve numunenin analiz için uygun bir forma ulaşması gerekir. Doğru sonuçlar elde etmek için numune hazırlama çok önemlidir. Dolayısıyla bu adım özel dikkat gerektirir ve aynı zamanda zaman alıcı bir işlemdir. Literatürde pek çok klasik örnek hazırlama tekniği mevcuttur (Maciel, de Toffoli, Neto, Nazario, & Lanças, 2019).

Bu çalışmada sülfadiazin, sülfamerazin ve sülfametaksazol süt örneklerinde eş zamanlı tayini için hızlı, hassas ve valide edilmiş bir protein çöktürme sonrası yüksek performanslı sıvı kromatografi yöntemi geliştirilmiştir. Çalışma matris etkisinin analizlere olan etkisinin gözlemlenmesi amacıyla validasyon testlerinin tümünde süt numunesi kullanılmıştır. Sülfadiazin, sülfamerazin ve

sülfametaksazol ekstraksiyonunda protein çöktürme yönteminde kullanılan reaktif cinsi ve hacmi optimize edilmiştir. Ayrıca yöntemde kolon sıcaklığı, mobil fazın bileşenlerin oranı, akış hızı ve mobil fazın pH'sının ayırma verimliliği üzerindeki etkisi optimize edilmiştir. Yöntemin validasyon çalışması doğrusallık, tespit ve tayin sınırını, doğruluk, kesinlik, geri kazanım ve sağlamlık çalışmalarını içermektedir.

## MATERYAL VE METOT

### Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan sülfadiyazin, sülfametaksazol ve sülfamerazin Merck firmasından temin edilmiştir. Hareketli fazın hazırlanmasında kullanılan asetonitril, metanol Sigma-Aldrich, formik asit Merck firmasından sağlanmıştır. Sütteki proteinleri çöktürmede kullanılan perklorik asit Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneyler sırasında kullanılan su MP Minipure Dest Up ultra saf su sisteminden sağlanmıştır.

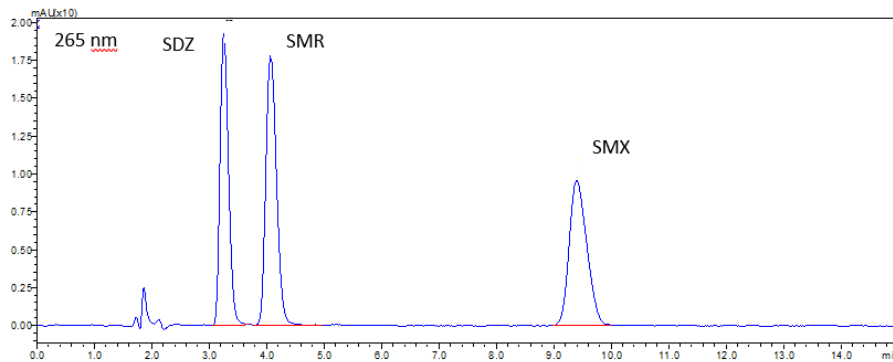
### Süt örneklerinin hazırlanması

Süt örnekleri protein çöktürme tekniği ile hazırlanmıştır 2.5 mL süt falkon tüpe ilave edilmiş, üzerine 1.0 mL %10'luk HClO<sub>4</sub> ve 1.5 mL ultra saf su eklenmiştir. Hazırlanan örnekler yarım saat bekledikten sonra 60 dk 5000 rpm devirde santrifüj edilmiştir. Proteinler tüpün alt tabakasında pelet oluşturarak çökmüştür. Süpernatant alınıp viyallere aktarılmış ve analiz için cihaza verilmiştir.

### Kromatografik koşullar

Kromatografik analizler, dörtlü bir pompa (LC 20AD), otomatik örnekleyici (SIL-20AC) ve DAD dedektörü (SPD-M20A), ile donatılmış bir Shimadzu marka yüksek sıvı kromatografi sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Veri toplama ve analiz için LabSolution v1.25 yazılımı kullanılmıştır.

Tüm ayırmalar SilUR/USil marka C18 (250 x 4.6 mm, 5 µm, ve 150 x 4.6 mm, 5 µm) kolonda gerçekleştirilmiştir. Mobil faz, %0.1 formik asit çözeltisi ve asetonitril (70:30, v/v) ile hazırlanmıştır. 1.0 mL/dk'lık bir akış hızı ve 30 °C'lik kolon sıcaklığı kullanılmıştır. Dedektörün ölçüm dalga boyu 265 nm enjeksiyon hacmi 10 µL'dir. SDZ, SMR ve SMX'in alıkonma zamanları sırasıyla 3.27, 4.08, ve 9.38 dakikadır. Örnek kromatogram Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. 10 µg/mL SDZ, SMR ve SMX'e Ait Kromatogram

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### HPLC Sistem Uygunluk Parametreleri

#### Kapasite faktörü (k')

Analiz edilen maddenin kromatografik kolon üzerindeki kalıcılığını ölçmek için kullanılan bir parametredir. İdeal kapasite faktörü 1 ile 10 arasında olmalıdır (Korashy, Gawad, Hassan, & Abdelkawy, 2022). Kapasite faktör hesabı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (1)$$

$t_R$ : Analitin alıkonma zamanı

$t_0$ : Hareketli fazın alıkonma zamanı

### Teorik plaka sayısı (N)

Teorik plaka sayısı yüksek olan kolonlar daha dar ve keskin pikler oluşturmaktadır. Teorik plaka sayısı arttıkça kromatografik kolonun etkinliği artar. Pik genişliğinden yararlanılarak ifade edilmektedir (Chromatography, 2014).

Teorik plaka sayısı hesabı:

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (2)$$

formülü ile hesaplanır.

### Seçicilik faktörü ( $\alpha$ )

Seçicilik faktörü iki farklı analit pikinin birbirinden ayrımını ifade eder. Seçicilik değerlerinin daima 1' den büyük olması beklenmektedir (Korashy, Gawad, Hassan, & Abdelkawy, 2022).

Seçicilik faktör hesabı aşağıda verilen formül ile hesaplanır.

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (3)$$

$k'_1$ : birinci pikin kapasite faktörü

$k'_2$ : ikinci pikin kapasite faktörü

### Rezolüsyon (Rs)

Rezolüsyon kromatografik sistemin karışımdaki belirli bileşikleri ayırma gücünü gösterir. R birden fazla veya eşitse bileşenlerin ayrıldığını, birden küçükse, bileşenlerin piklerinin çakıştığını ve ayrılmadığını ifade eder (Ioannis N.Papadoyannis and Victoria F.Samanidou, 2004; Joe P, 1991). Kantitatif analizlerde pikler arasındaki rezolüsyonun değerinin 1.5'dan büyük olması önerilmektedir (Sabir, Moloy, & Bhasin, 2016).

Rezolüsyon hesabı aşağıdaki formül ile hesaplanır

$$R_s = \frac{2(t_{r1} - t_{r2})}{W_1 + W_2} \quad (4)$$

$t_r$ : alıkonma zamanı

W:pik genişliği

### HPLC yönteminin validasyonu

Yöntem validasyonu için doğrusalılık, doğruluk, kesinlik, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve geri kazanım parametreleri incelendi (Korashy et al., 2022; Sabir, Moloy, & Bhasin, 2016).

### Mobil faz bileşen oranlarının belirlenmesi

Mobil faz bileşiminin etkisini gözlemlemek için yapılan çalışmada alıkonma zamanı, pik yapısı ve pik alanı açısından en iyi oran % 0.1 FA:ACN:metanol 75:15:10 (v/v/v) gözlemlenmiştir. SilUR/USil C18 ( 250 mm, 4.6 mm, 5 µm) kolonda, 1.0 mL/dk akış hızı, 30.0 °C kolon sıcaklığı, 265 nm dalga boyu kromatografik koşullarında değişen mobil faz bileşenleri değerlerine göre SDZ, SMR ve SMX'in alıkonma zamanları (dk), kapasite faktörleri, seçicilik faktörü ve rezolüsyon değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Sistem uygunluk parametreleri dikkate alındığında mobil faz bileşimi 75:15:10 (v/v/v) olarak seçilmiştir. Mobil faz bileşimde %ACN oranı arttıkça pik genişliği ve kuyruklanma azalmakta ve analiz süresi kısalmaktadır. % 75:25 (v/v) kapasite faktörü sırasıyla 0.6, 0.9 ve 3.0 hesaplanmıştır. Bu koşulda analitlerin birbirinden uygun olarak ayıramadığı gözlenmiştir.

Mobil faz bileşimine metanol eklenerek SAs'lerin kromatografik ayırımına etkisi incelenmiştir. Mobil Faz bileşiminde metanol oranının artmasıyla kapasite faktörü 1'e yaklaşmıştır. Mobil faz bileşimi 75:15:10 (v/v/v) ve 75:10:15 (v/v/v) arasında  $k$  ve  $\alpha$  değerleri arasında fark gözlenmemiş sürenin daha kısa olması nedeniyle mobil faz bileşimi 75:15:10 (v/v/v) optimum olarak seçilmiştir. Daha sonra aynı mobil faz bileşimde aynı özellikte daha kısa bir kolon kullanılarak SAs'lerin ayırımı incelenmiştir. 150 mm kolonda SAs'lerin kromatografik ayırımı başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bundan sonraki deneyler 75:15:10 (v/v/v) mobil faz bileşimi ve 150 mm C18 kolonu kullanılmıştır. Mobil faz bileşen oranları ile ilgili kromatogramlar Çizelge-1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Mobil Faz Bileşen Oranlarının SAs'lerin Kromatografik Ayırımına Etkisi

Mobil Faz Bileşenleri (%)			Alınma Süreleri (dk)			Kapasite Faktörü			$\alpha$		Rs	
A	B	C	SDZ	SMR	SMX	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	Rs <sub>1</sub>	Rs <sub>2</sub>
85	15	-	7.2	9.3	28.5	1.3	1.9	7.9	1.5	4.1	1.1	8.6
80	20	-	5.7	6.9	17.3	0.8	1.2	4.4	1.5	3.8	1.1	6.0
75	25	-	4.9	5.7	12.1	0.6	0.9	3.0	1.4	3.4	0.7	3.7
75	20	5	5.1	6.1	13.7	0.7	1.0	3.4	1.4	3.5	1.0	5.3
75	15	10	5.4	6.7	15.9	0.8	1.2	4.2	1.6	3.5	1.1	6.8
75	10	15	5.5	7.1	17.2	0.8	1.3	4.6	1.6	3.5	0.8	8.4

A: % 0.1 FA çözeltisi, B: ACN C: Metanol

### Protein çöktürme yönteminin optimizasyonu

Protein çöktürme yöntemi, bir plazma ve süt gibi protein içeriği yüksek bir örneğe metanol, asetonitril gibi bir organik çözücünün veya HCl, HClO<sub>4</sub> gibi bir inorganik asitin eklenmesini içerir (Li et al., 2015; Pochivalov, Cherkashina, Shishov, & Bulatov, 2021). Eklenen reaktif numunedeki proteinlerin çözücüden çökmesine neden olur ve santrifüjlemeden sonra proteinler tüpün dibinde bir pelet oluşturur. Süpernatant analiz için kullanılmak üzere alınır.

Protein çöktürme yöntemi geliştirme çalışmaları sırasında çöktürücü ajan olarak metil alkol, asetonitril (ACN), perklorik asit (PA), aseton ve bunların bileşimleri denenmiştir. Çöktürme işlemi için 2,5 mL süt örneği üzerine standartlar ve çöktürme ajanları eklenmiştir. En iyi çökmeyi PA ile sağlamıştır. ACN ve metil alkol ile yapılan çöktürme işleminde proteinlerin çökmesi ve pelet haline gelmesi daha fazla çöktürücü ( $\geq 2$  mL) gerekmektedir ve süpernatant berrak değildir ve HPLC analizine uygun değildir. PA ile yapılan çöktürme işleminde proteinlerin çökmesi için gerekli olan hacim diğer çöktürücülerden daha az ( $\leq 1$  mL) ve süpernatant berraktır. Bu sebeple çöktürücü ajan olarak % 10' luk PA'nın farklı miktarları denenmiştir.

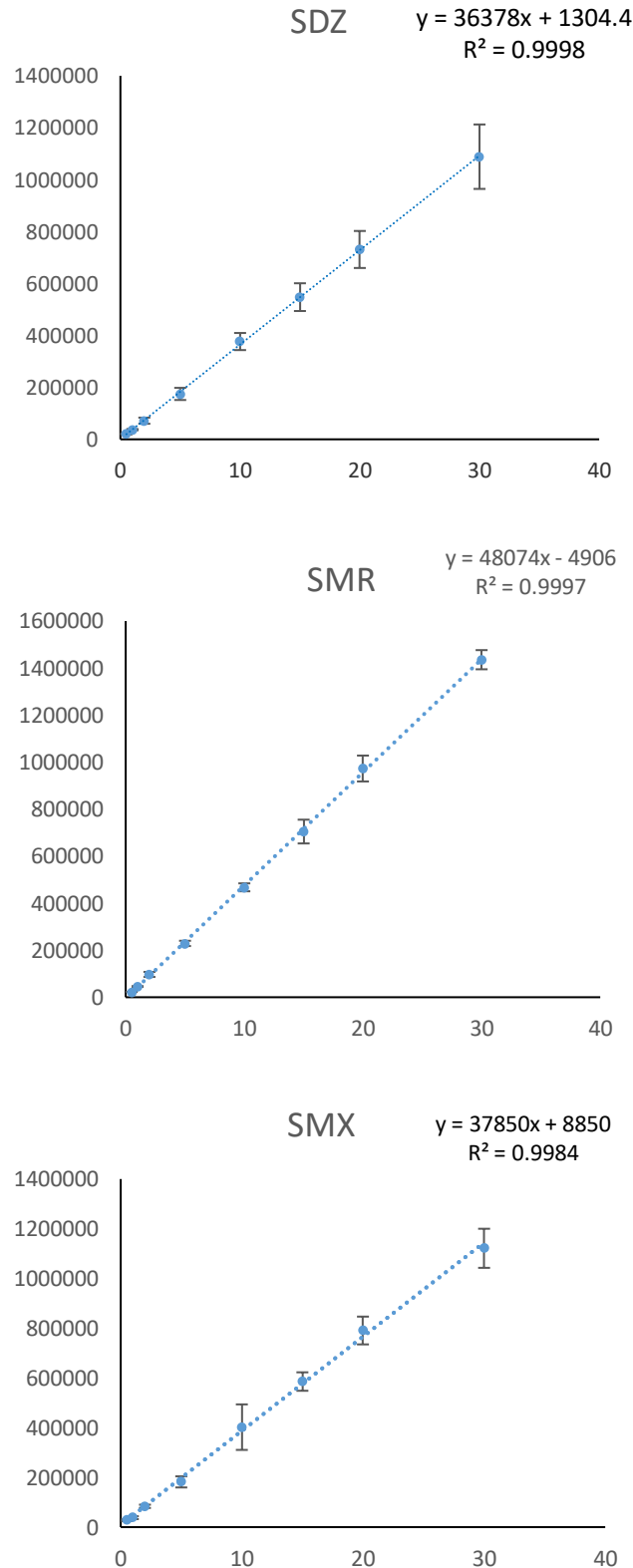
0.25 ve 0.5 mL %10 PA ilavesinde SDZ ve SMX geri kazanım değerleri  $\geq$  %94.8 iken SMX için % GK değerleri sırasıyla %73.4 ve 80.4'tür. 0.75 mL ve 1.0 mL % 10 PA miktarlarında üç analit içinde % GK değerleri  $\geq$  %95.2'tir. %10 PA miktarı arttığında SMX için %GK değeri düşmüştür. Büyük bir olasılıkla çöktürücü miktarı arttığında SMR'de proteinlerle birlikte çökmektedir. Geri kazanım verileri Çizelge 2'de verilmiştir. Optimum PA miktarı olarak 1.0 mL seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde çöktürücü olarak %10'luk 1 mL PA kullanılmıştır.

**Çizelge 2.** Protein Çöktürme Ajanı Olarak Kullanılan % 10 PA Miktarının SAs Geri Kazanımlarına Etkisi

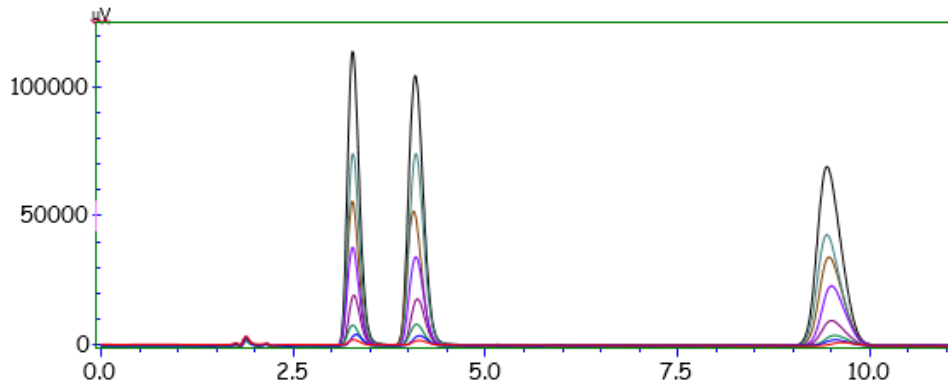
Protein çöktürme ajanı olarak kullanılan %10 PA miktarı (mL)	SDZ %GK	SMR %GK	SMX %GK
0.25	99.1±4.8	94.8±5.4	73.4±6.3
0.5	100.3±0.4	101.5±3.2	80.4±5.8
0.75	104.1 ±1.1	102.1±0.9	95.7±4.9
1.0	100.0 ±4.0	98.3 ±1	95.2 ±4.1
1.25	91.8 ±2.6	94.4 ±6.1	74.2 ±0.7

### Doğrusallık

Doğrusallık çalışması kapsamında elde edilen HPLC yanıtları ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Analizde 0.5 ile 30.0 µg/mL, arasında değişen sekiz noktada ve her birinde 3 tekrarlı analiz yapıldı. Elde edilen HPLC yanıtları ile kalibrasyon eğrisi çizildi. Kalibrasyon eğrileri ve denklemleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. SAs lerin Kalibrasyon Grafikleri



Şekil 3. SAs'lerin Standart Çözeltilerinin Kromatogramları (0.5-30 µg/mL)

### Gözlenebilme ve tayin sınırı

Yöntemin gözlenebilme(GS) ve tayin sınırı (TS) belirlemek için süt örneklerine 2 µg/mL SAs eklenerek aynı günde 10 tekrarlı analizi yapıldı. GS ve TS değerleri aşağıda verilen formüller kullanılarak hesaplandı (ICH, 2005).

$$GS = 3.3 * \frac{SD}{S} \quad (5)$$

$$TS = 10 * \frac{SD}{S} \quad (6)$$

SD: Standart sapma S: eğim

Yöntemin kesinlik çalışmasında 2, 5, 10 µg/mL SAs standart çözeltileri kullanıldı. Gün içi kesinlik çalışmaları, aynı gün içinde üç farklı derişimde hazırlanan çözeltilerin 5 tekrarlı analizi yapıldı. Günler arası kesinlik çalışması ise 3 farklı derişimdeki çözeltilerin 3 farklı gün de analizi ile yapıldı. Standart sapma ve ortalamala değer kullanılarak % bağıl standart sapma (BSS) hesaplanmıştır.

$$\%BSS = \frac{SD}{\bar{X}} * 100$$

SD: Standart sapma  $\bar{X}$  : ortalama

Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları Çizelge 3' te verilmiştir.

**Çizelge 3. Gün İçi ve Günler Arası Tekrarlanabilirlik Sonuçları**

SAs	Gün içi tekrarlanabilirlik (n=5)					Günler arası tekrarlanabilirlik (n=3)			
	Eklenen (µg/mL)	Bulunan ( $\bar{x} \pm SD, \mu\text{g/mL}$ )	%GK	%BSS	%BH	Bulunan ( $\bar{x} \pm SD, \mu\text{g/mL}$ )	%GK	%BSS	%BH
SDZ	2	2.10±0.1	105.0±5.0	2.3	0.0	1.99±0.10	99.4±4.6	4.6	-0.6
	5	5.14±0.26	102.8±5.16	5.0	-7.0	4.98±0.11	99.7±2.1	2.1	-0.3
	10	10.61±0.20	106.1±2.0	2.0	-1.8	10.26±0.56	102.6±5.6	5.4	5.2
SMR	2	2.06±0.11	103.0±5.5	5.4	0.0	2.08±0.03	104.1±1.3	1.2	4.1
	5	5.11±0.22	102.3±4.4	4.3	-7.0	4.90±0.20	98.0±4.1	4.2	-2.0
	10	9.93±0.18	99.3±1.8	2.0	-1.8	9.80±0.20	98.0±2.0	2.0	-4.0
SMX	2	2.14±0.07	107.0±3.5	3.1	0.0	2.13±0.03	106.3±1.6	1.4	2.0
	5	4.81±0.29	96.1±5.8	6.0	-7.0	4.65±0.22	93.0±4.4	4.7	-7.0
	10	9.54±0.30	95.4±3	3.4	-1.8	9.63±0.19	96.3±1.9	1.9	-7.5

## Doğruluk

Doğruluk için geri kazanım çalışması yapılmıştır. Geri kazanım çalışması süt örneklerinde 4, 10, 20 µg/mL olmak üzere 3 farklı derişimde 3 ayrı tekrar olacak şekilde yapıldı. Çalışmada % geri kazanım hesabı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{Geri kazanım} = \frac{\text{ölçülen}}{\text{eklenen}} * 100$$

Süt numunesinde geri kazanım sonuçları SDZ için % 99.4±4.6 ve 106.1 ±2.0 SMR için 99.3±1.8 ve 104.1±1.3 SMX için 93.0 ±4.4 ve 107.0±3.5 aralığında gözlenmiştir. Sülfanamidler için bağıl hata değerleri % -0.3 ve % 7.5 aralığındadır. Sonuçlar Çizelge 4'te detaylı olarak verilmiştir.

## Sağlamlık

Geliştirilen HPLC yönteminin sağlamlığının sınanması için sıcaklıktaki küçük değişimlerin analiz sonuçlarına etkisi incelendi. Çalışmada sıcaklığının kromatografik ayırma etkisini gözlemlemek için 30, 35 ve 40 °C de analizler yapıldı. Artan sıcaklık değerlerinin analitlerin alıkonma süresi ve pik alanları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüş ve optimum sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.** Sıcaklığın SAs'lerin kromatografik Ayırma Etkisi (1.00 mL/dk akış hızı, λ=265 nm n=3)

Kolon Sıcaklığı (°C)	SDZ		SMR		SMX	
	t <sub>R</sub>	Pik Alanı	t <sub>R</sub>	Pik Alanı	t <sub>R</sub>	Pik Alanı
30	5.26±0.16	587244±7999	5.60±0.14	432353±4508	15.66±0.22	414646±17590
35	5.45±0.07	585816±12368	6.52±0.49	430544±24838	16.35±0.30	406767±22333
45	5.36±0.01	581556±5153	6.69±0.05	433214±1753	15.40±0.14	405471±24664

## Sistem uygunluk testi

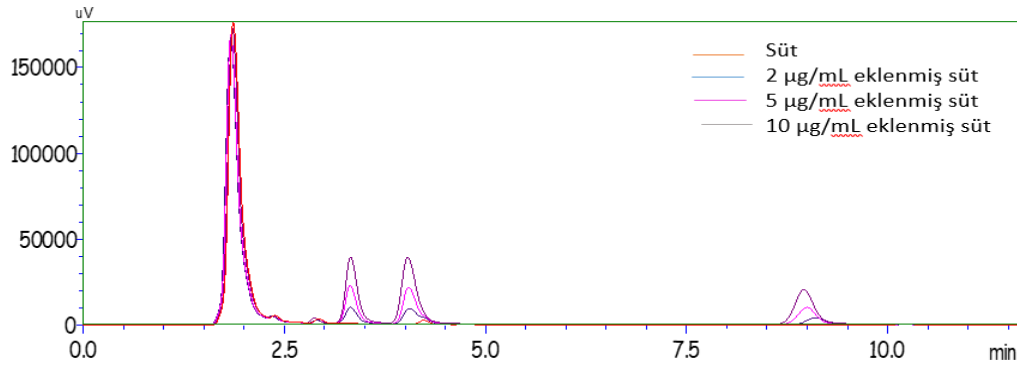
Yöntemin sistem uygunluğunu değerlendirmek için, teorik plaka sayıları, kuyruklanma faktörü, kapasite faktörü, alıkonma süresi, rezolüsyon ve pik genişliği kullanıldı. Sistem uygunluk parametreleri LC Labsolution 1.25 yazılımı ile hesaplandı. Sistem uygunluk parametreleri Çizelge 5'te verilmiştir.

**Çizelge 5.** HPLC Sistem Uygunluk Parametreleri

Parametre	SDZ	SMR	SMX
Lineer aralık	0.5-30	0.5-30	0.5-30
Kalibrasyon eşitliği	y = 36378x + 1304	y = 48074x - 4906	y = 37850x + 8850
Korelasyon katsayısı	0.9998	0.9997	0.9984
GS (µg/mL)	0.11	0.10	0.14
Teorik plaka sayısı (N)	2131	2267	4120
Kapasite faktörü (k')	2.35	3.18	8.73
Kuyruklanma faktörü (TF)	1.22	1.19	1.16
Alıkonma zamanı (t <sub>r</sub> )	3.27	4.08	9.38
Resolüsyon (Rs)	3.42	2.56	11.2
USP Pik genişliği	0.284	0.343	0.579

## Örnek uygulaması

Yerel marketten alınan üç farklı markaya ve çiftlikten alınan bir süt örneğine geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Yöntem uygulanmış süt numunesi ve 2, 5 ve 10 µg/mL eklenmiş süt numunesine ait kromatogram Şekil 4'de verilmiştir. Süt örneklerinde SDZ, SMR ve SMX kalıntısına rastlanmamıştır.



Şekil 4. Süt Numunesine Protein Çöktürme İşlemi Sonrası Elde Edilen SAs'lerin Kromatogramı

### Geliştirilen protein çöktürme temelli- kromatografik yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Süt örneklerinde SAs'lerin tayini için geliştirilen protein çöktürme temelli HPLC-DAD yönteminin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 6'da verilmiştir. Literatürde bulunan bir çok çalışma da süt örneklerine protein çöktürmeye ek olarak bir ayırma/deriştirme yöntemi de uygulanmıştır (Arroyo-Manzanares, Gámiz-Gracia, & García-Campaña, 2014; Fu et al., 2019; Gao, Luo, Ding, & Feng, 2010). Önerilen yöntemde süt örneklerinde SAs'lerin miktarları protein çöktürme işleminden sonra HPLC ile basit, doğru ve hızlı bir şekilde tayin edilebilmektedir. Geliştirilen yöntem Tablo 4'teki diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha az kimyasal kullanımı, pratiklik, zaman ve süt örneklerindeki  $\geq$  %93 geri kazanım değerleri ile önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca karşılaştırılabilir LOD ve % BSS değerlerine sahiptir.

Çizelge 6. Geliştirilen Yöntemin Literatürdeki Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Yöntem	LOD (µg/L)	Lineer Aralık (µg/L)	%BSS	% GK	Kaynak
DLLME-HPLC-PD	$\leq 1.21$	2.01-250	$\leq 9.7$	90.8-104.7	(Arroyo-Manzanares et al., 2014)
MSPE-LC-MS/MS	0.5-49.5 <sup>a</sup>	0.05-20 <sup>b</sup>	0.9-10.8	87.6-115.6	(Gao, Luo, Ding, & Feng, 2010)
IAC-HPLC-PDA	14.1-45.0 <sup>c</sup>	46.9-150.0	$< 5.5$	78.2-105.2	(Kim, Jeong, Park, Kim, & Kim, 2016)
M-µ-SPE/HPLC-DAD	0.02-1.5	0.1-500	$\leq 7.7$	80.7-116.2	(Nasir et al., 2019)
DLLME-UHPLC-MS	0-5-1.5	10-500	$\leq 7.5$	88.2-99.5	(Shaaban et al., 2023)
MSPE-HPLC-UV	1.16-1.59	0.02-50.00 <sup>d</sup>	$\leq 8.9$	62.2-104.3	(Li et al., 2015)
ME-HPLC-UV	1-5	3-1500	$\leq 9.0$	93-100	(Pochivalov et al., 2021)
SPE-HPLC-VWD	1	10-20000	$< 5.2$	68.9-103.8	(Chen et al., 2019)
PÇ-HPLC-DAD	$\leq 0.43^d$	0.5-30 <sup>d</sup>	$\leq 6.0$	93.0-106.3	Bu çalışma

<sup>a</sup>:ng/L, <sup>b</sup>:ng/mL, <sup>c</sup>:µg/kg, <sup>d</sup>:mg/L, MSPE: Manyetik katı faz ekstraksiyon, ME: Mikroekstraksiyon DLLME: Dispersif sıvı sıvı ekstraksiyon M-µ-SPE: Manyetik mikro-katı faz ekstraksiyon, IAC: immünoafinite kromatografisi PÇ:Protein Çöktürme

### SONUÇ

Bu çalışmada SDZ, SMR, ve SMX'in süt örneklerinde aynı anda analizi için HPLC yöntemi geliştirilmiştir. SDZ, SMR, ve SMX'in HPLC yöntemi ile aynı anda analizi 1.0mL/dk akışta 75:15:10 (v/v/v) oranında %0.1'lik formik asit, ACN ve metanol ile ters faz C18 kolonu (4.6 x 150 mm x 5 µm) ile yapılmıştır. Geliştirilen HPLC yönteminin validasyonu için SDZ, SMR, ve SMX standart çözeltilerinin doğrusallığı, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı, doğruluğu, kesinliği, geri kazanım ve sağlamlık gibi validasyon parametreleri değerlendirilmiştir. İzlenen tüm validasyon test parametrelerinin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak önerilen yöntem,



süt örneklerinde sülfonamidlerin miktarının belirlenmesi için doğruluğu yüksek, tekrarlanabilir ve sağlamdır. Ayrıca süt örneklerinde SAs'lerin eş zamanlı tayinin için rutin olarak kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Arroyo-Manzanares, N., Gámiz-Gracia, L., & García-Campaña, A. M. (2014). Alternative sample treatments for the determination of sulfonamides in milk by HPLC with fluorescence detection. *Food Chemistry*, *143*, 459–464. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.008>
- Chen, Z., Yu, C., Xi, J., Tang, S., Bao, T., & Zhang, J. (2019). A hybrid material prepared by controlled growth of a covalent organic framework on amino-modified MIL-68 for pipette tip solid-phase extraction of sulfonamides prior to their determination by HPLC. *Microchimica Acta*, *186*(6), 393. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3513-7>
- Chromatography, A. (2014). *International Conference on Harmonization, Photostability testing of new drug substances and products, QIB, November 1996. 1*(2), 1–4.
- Fu, L., Zhou, H., Miao, E., Lu, S., Jing, S., Hu, Y., ... Wu, M. (2019). Functionalization of amino terminated carbon nanotubes with isocyanates for magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk and their subsequent determination by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Food Chemistry*, *289*(October 2018), 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.097>
- Gao, Q., Luo, D., Ding, J., & Feng, Y. Q. (2010). Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetite/silica/poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) composite microspheres for the determination of sulfonamide in milk samples. *Journal of Chromatography A*, *1217*(35), 5602–5609. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.06.067>
- ICH. (2005). International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. ICH Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology ICH Q2(R1). In *International Conference on Harmonization Quality Guidelines*. Geneva, Switzerland.
- Kim, H. J., Jeong, M. H., Park, H. J., Kim, W. C., & Kim, J. E. (2016). Development of an immunoaffinity chromatography and HPLC-UV method for determination of 16 sulfonamides in feed. *Food Chemistry*, *196*, 1144–1149. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.014>
- Korashy, M. A. R., Gawad, S. A. A., Hassan, N. Y., & Abdelkawy, M. (2022). Solid Phase Extraction and Simultaneous Chromatographic Quantification of some Non-steroidaAnti-inflammatory Drug Residues; an Application in Pharmaceutical Industrial Wastewater Effluent. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, *58*, 1–14. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902022e18691>
- Li, Y., Wu, X., Li, Z., Zhong, S., Wang, W., Wang, A., & Chen, J. (2015). Fabrication of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposite and its application in the magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk samples. *Talanta*, *144*, 1279–1286. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.006>
- Mthiyane, Z. L., Makhubela, N., Nyoni, H., Madikizela, L. M., Maseko, B. R., & Ncube, S. (2023). Determination of antibiotics during treatment of hospital wastewater using automated solid-phase extraction followed by UHPLC-MS: occurrence, removal and environmental risks. *Environmental Technology (United Kingdom)*, (May), 1–11. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2209741>

- Nasir, A. N. M., Yahaya, N., Zain, N. N. M., Lim, V., Kamaruzaman, S., Saad, B., ... Hirota, Y. (2019). Thiol-functionalized magnetic carbon nanotubes for magnetic micro-solid phase extraction of sulfonamide antibiotics from milks and commercial chicken meat products. *Food Chemistry*, 276(June 2018), 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.044>
- Pochivalov, A., Cherkashina, K., Shishov, A., & Bulatov, A. (2021). Microextraction of sulfonamides from milk samples based on hydrophobic deep eutectic solvent formation by pH adjusting. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116827. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116827>
- Sabir, A. M., Moloy, M., & Bhasin, P. S. (2016). Hplc Method Development and Validation: a Review. *International Research Journal of Pharmacy*, 4(4), 39–46. <https://doi.org/10.7897/2230-8407.04407>
- Sarakatsanou, C., Karastogianni, S., & Girousi, S. (2023). Promising Electrode Surfaces, Modified with Nanoparticles, in the Sensitive and Selective Electroanalytical Determination of Antibiotics: A Review. *Applied Sciences (Switzerland)*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/app13095391>
- Shaaban, H., Mostafa, A., Alqarni, A. M., Alsultan, R., shehab, Z. Al, Aljarrash, Z., ... Amir, M. (2023). Dispersive liquid-liquid microextraction utilizing menthol-based deep eutectic solvent for simultaneous determination of sulfonamides residues in powdered milk-based infant formulas. *Journal of Food Composition and Analysis*, 117(December 2022), 105137. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105137>
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18), 4164–4176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>
- Zhao, L., Ji, Y., Sun, P., Deng, J., Wang, H., & Yang, Y. (2019). Effects of individual and combined zinc oxide nanoparticle, norfloxacin, and sulfamethazine contamination on sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 273(September 2018), 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.049>

**To Cite:** Naldan, H, Naldan, M. E., Taş N. & Akbulut Ö. (2024). How Does Lavender Affect Lactic Acid Levels Increased With Exercise?. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1626-1635.

### How Does Lavender Affect Lactic Acid Levels Increased With Exercise?

Hülya Naldan<sup>1</sup>, Muhammet Emin Naldan<sup>2</sup>, Nurm Muhammet Taş<sup>3</sup>, Ömer Akbulut<sup>4</sup>,

#### Highlights:

- Lavender significantly reduces lactic acid levels.
- Lavender reduces fatigue levels.
- Lavender reduces pain after fatigue.

#### Keywords:

- Lavender
- Anaerobic Exercise
- Lavandula Angustifolia,
- Lactic Acid.

#### ABSTRACT:

This study examines the effects of lavender plants on fatigue levels and performance. The research started by randomly dividing 60 participants aged 18-25 into study and control groups. The Wingate Anaerobic Test was applied to the participants and the study group was administered a sauna filled with lavender. Data were collected and analyzed by measuring blood lactate levels. In all physiological characteristics examined, the differences between the control group and the study group before the study were found to be statistically insignificant. In both the study group and the control group, except for diastolic blood pressure, changes in all physiological characteristics and blood values according to measurement times (0, 1, 5 and 15 min) were found to be very significant ( $p < 0.001$ ). When the control group and the study group were compared, significant differences were found between pulse values in the first minute ( $p = 0.023$ ), saturation in the fifth minute ( $p = 0.020$ ) and lactate averages ( $p = 0.023$ ). In particular, it was observed that the lactate average in the fifth minute was 1.64 units lower in the study group than in the control group. Blood sugar levels decreased gradually in both groups compared to the initial value. This feature decreased by 17.45 units in the control group and 9.30 units in the study group at minute 1 compared to the initial value. It can be said that the calmness provided by the lavender scent causes less blood sugar drops. Findings support lavender's fatigue-reducing effects and suggest it may reduce painful conditions. Our study shows that these effects occur because lavender reduces lactate levels. Additionally studies in the literature confirm these results. The mechanism of lavender explains that inhalation affects the limbic system and hypothalamus causing relaxation, decreased anxiety, increased attention and concentration. It has been emphasized that lavender inhalation is a safe option. The study states that the results of a more comprehensive study that includes a larger sample and gender differences are needed. However research points out the difficulty of finding sufficient participants. This study provides an essential contribution to the potential health benefits of lavender.

<sup>1</sup>Hülya Naldan, **Orcid ID:** (0000-0003-2562-0057), Erzurum City Hospital, Erzurum, Turkey.

<sup>2</sup>Muhammet Emin Naldan, **Orcid ID:** (0000-0002-7492-1975), Erzurum City Hospital, Anesthesia and Reanimation Department

<sup>3</sup>Nurm Muhammet Taş, **Orcid ID:** (0000-0002-8033-4208), Erzurum City Hospital, Department of Physical Therapy.

<sup>4</sup>Ömer Akbulut, **Orcid ID:** (0000-0002-8860-3513), Giresun University

\***Corresponding Author:** Muhammet Emin NALDAN, e-mail: muhammetnaldan@gmail.com

**Ethics Committee Approval:** Ethics Committee Approval was received for included in this article, with the decision of the "Atatürk University Hospital Medicine Faculty Ethics Committee" dated: 26.01.2023, Meeting No. 2023-1.

## INTRODUCTION

Medical aromatic plants have been used for healing and gaining biological strength from ancient times to the present day. Numerous studies have been conducted on the historical development of these plants, how they spread across different cultures and geographies and their contemporary significance (Asadi-Samani et al., 2013; Kooti et al., 2014). Medical aromatic plants are known to have lower side effects and be more economical compared to synthetic drugs. These natural therapeutic agents can be applied as antispasmodic agents against various gastrointestinal system disorders such as constipation diarrhoea irritable bowel syndrome (IBS) and possessing bronchodilator properties (Nathanand and Scholten, 1999). Moreover, they reduce anxiety, muscle-skeletal spasms. Irritability and emotional stress and improve sleep quality (Bauer et al., 2010; Nasiri Lari et al., 2020). Antispasmodic medicinal plants exert their effects through various mechanisms including the activation of potassium ATP channels, inhibition of neurotransmitters like acetylcholine and serotonin or 5-hydroxytryptamine, reduction of extracellular calcium, blockade of muscarinic receptors and sodium channel inhibition (Gálvez et al. 2001; Taqvi et al., 2009; Mehmood et al. 2011).

Lavender is a widely used medicinal aromatic plant for treating various diseases. Lavender oil's antispasmodic activity may benefit respiratory diseases like asthma, bronchitis COPD and digestive disorders like IBS. It has been observed to possess antispasmodic action on the rat uterus and guinea pig ileum *in vitro*. The antispasmodic effect of lavender oil is known to occur through cAMP. Lavender contains bioactive compounds with Linalool being one of the major bioactive components with antispasmodic activity (Reiter & Brandt, 1985; Lis-Balchin & Hart, 1997; Kang & Seol, 2015). Lavender essential oil has been shown to comprise 28 components with linalool (32.52%) and linalyl acetate (21.57%) being the predominant constituents (Kim & Cho, 1999; Peana et al., 2002).

Lactic Acid (LA) is a product of anaerobic glycolysis and is continuously produced by various tissues in the body. Skeletal muscles are the most significant site of LA metabolism. While muscles grow LA they also metabolize the LA they receive from circulation. Intramuscular LA production significantly increases during intense exercises leading to an elevated amount of LA entering the bloodstream. Passive and active muscles receive LA from circulation during recovery after high-intensity exercise or during low to moderate-intensity prolonged exercise. Accumulation of LA in muscle fibers due to decreased intracellular pH is a significant contributor to fatigue. The decrease in intracellular pH affects both glycolysis and contraction. Therefore, the rate at which LA leaves the muscle fiber especially during high-intensity intermittent activities can positively impact athletic performance. It has been accepted that LA produced by skeletal muscles enters or exits cells through simple diffusion. It has been determined that blood LA concentration and muscle blood flow rate influence the utilization of LA by tissues. Factors such as tissue metabolic rate the rate of transport across the cell membrane for LA. pH difference between muscle and blood muscle fiber type and aerobic exercises play roles in the entry or exit of LA from cells. Depending on the intensity of exercise exceeding the limits of aerobic metabolism increases the glycolytic rate resulting in the accumulation of LA in both blood and muscle. The decreased pH caused by LA leads to metabolic acidosis slowing glycolysis and reducing energy-providing metabolites. Accumulated LA in muscles and blood contributes to fatigue.

Under normal conditions there is approximately ten mg/L (or 1.1 mmol/L) of LA in 100 cc of blood (Kim, & Cho, 1999). LA is oxidized to water and carbon dioxide at a higher rate in the aerobic energy system during active recovery than in passive recovery. Glucose in the muscle first turns into

pyruvate and then lactate which is transported to the liver through the bloodstream and converted back to glucose via pyruvate. This cycle is known as the Cori Cycle.

In conducted studies it has been observed that lavender essential oil relaxes vascular smooth muscle. In a study on rabbits continuous and progressive relaxation during the contraction induced by phenylephrine in carotid artery samples was demonstrated when lavender essential oil's main component linalyl acetate was applied (Palmer et al., 1987; Chen et al., 1988). Furthermore, the compounds found in lavender essential oil have been investigated for their antinociceptive immunomodulatory and anti-inflammatory properties (Peano et al., 2002). In these studies, it has been noted that the effects are dependent on various volatile oil components present in lavender such as  $\alpha$ -pinene  $\alpha$ -terpinene terpin-4-ol  $\alpha$ -terpineol linalyl acetate and linalool. These studies have concluded that the compounds found in lavender essential oil may have direct or indirect anti-inflammatory or antinociceptive activities. There are various application methods for medicinal aromatic plants. Inhalation aromatherapy where volatile oils are inhaled is a method that can reduce multiple psychological symptoms such as stress anxiety depression. and restlessness (Lee & Hwang, 2011), (Kim et al., 2011). Previous research on the advantages of aromatherapy with lavender essential oil has shown that lavender possesses sedative, antiseptic, calming, antispasmodic, analgesic and healing properties (Fayazi et al., 2011; Bikmoradi et al., 2015; Bagheri et al., 2020). Due to these properties of lavender. It is believed that it may benefit recovery parameters in sports. However previous studies have not identified any research showing that inhaling lavender reduces fatigue and lowers LA levels during exercise.

Today, it is widely accepted that engaging in sports is crucial for physical and mental health (Bulut, 2013; Holvast et al., 2017). Interest in sports continues to grow and people are looking to escape sedentary lifestyles through sports. Different sports disciplines determine their unique movements and exercises (Holvast et al., 2017). Proper timing and location of exercises and training contribute significantly to athletes' success by ensuring better performance and coordination. The human body especially during high-intensity physical activities exerts varying degrees of strain on homeostatic balance causing fatigue to some extent. Energy athletes need during physical activity is obtained by breaking down ATP which is limited in muscles. Energy must be sourced through aerobic or anaerobic pathways to replenish the ATP muscles use and achieve this gain. Some recovery models are used to achieve maximal efficiency sooner such as sauna massage low-intensity aerobic exercises swimming pool walking hot/cold water therapies relaxation techniques and exercise and competition post-recovery (Howatson et al., 2005). Sauna usage constitutes a passive recovery method and affects respiration rate muscle tone and blood flow. A sauna creates an environment with high temperature and low humidity resulting in a ten °C rise in temperature on the skin's upper surface when the sauna is used. The temperature beneath the skin's surface is approximately one °C higher than usual. This increased temperature enhances antibody production. accelerates blood circulation and triggers a significant sweating response to prevent excessive heat buildup beneath the skin eliminating accumulated toxins and relieving muscle pain caused by removing lactic acid (Kadhelm, 1966). In conclusion rapid muscle recovery in sports is critical for better performance. Adequate recovery is essential for athletes to overcome fatigue from exercise or competition and replenish energy reserves. This study aimed to determine the effects of respiratory inhalation of lavender oil aerosol during effort or exercise on specific physiological and blood characteristics.

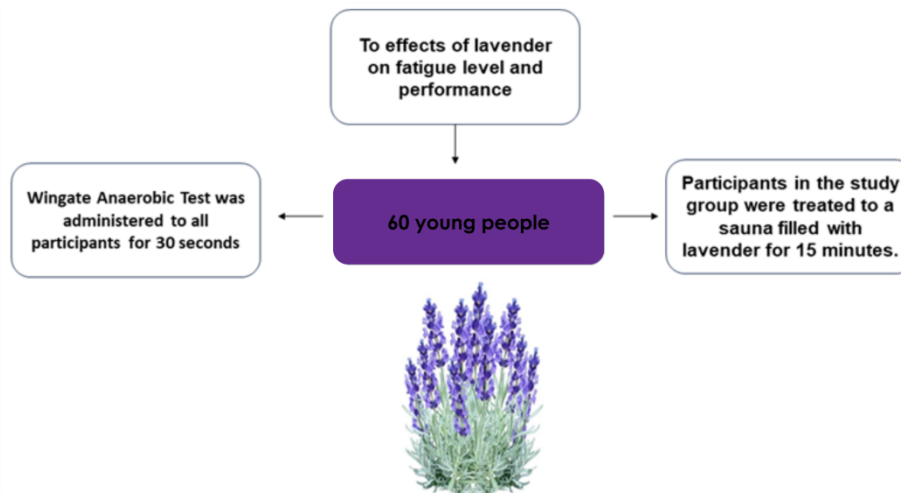


Figure 1. Workflow of this study

## MATERIALS AND METHODS

This research was conducted on 60 male university student-athletes aged between 18 and 25 to evaluate their physical performance. The Wingate Anaerobic Power and Capacity test was administered at the Atatürk University Athlete Performance Measurement Evaluation and Rehabilitation Center to assess the participants' physical performance. Ethical approval for the research was obtained from the Atatürk University Ethics Committee under protocol code B.30.2.ATA.0.01.00/1 in January 2023. The participants were randomly selected and evenly distributed into study and control groups. All participants were informed about the study's objectives and were required to complete a voluntary participation consent form. They were also instructed not to consume food that could affect the test results and to refrain from exercising. Measurements for the control and study groups were conducted on different days under identical conditions between 08:30 and 12:00.

All participants performed a 30-second Wingate Anaerobic Power and Capacity test as an intense exercise in standard conditions at 25 degrees Celsius. Both groups were in the same steam room conditions; however in the study group. Two ccs of pure lavender volatile oil were added to the steam room (routine steam room usage procedures conducted this process) in contrast to the control group. Both groups remained in the sauna for 15 minutes after exercise. Post-exercise measurements were taken immediately and during the rest period. the study group was placed in a sauna with a lavender-scented environment. while the control group rested in a sauna with no added substances. Blood lactate (LA) measurements were conducted using a blood lactate analyzer and test strips. Blood was obtained from the fingertip and immediately analyzed by dripping it onto the test strips. Blood sugar measurements were taken from blood samples obtained from the fingertip. A manual blood pressure monitor obtained systolic and diastolic blood pressure measurements. Heart rate and SPO2 values were measured using an SPO2 probe.

### Anaerobic Power (Wingate Test)

The Monark Ergomedic 839 E bicycle ergometer was used for the study's Wingate Anaerobic Test (WAnT). To determine anaerobic characteristics, the Wingate test assesses anaerobic performance by evaluating the lactic acid (average power) and a lactic acid (peak power) component. The Wingate Anaerobic Power Test involves maximum pedaling against a predetermined constant load for 30 seconds. Measurements during the test were automatically taken at six equal intervals of five seconds each. Athletes were given the necessary information before the test, and ample opportunity for practice trials before the test was administered (Yapici & Cengiz, 2015).



Figure 2. Monark Weighted Anaerobic Ergometer (Inbar and Bar-Or)

## Data Analysis

The arithmetic means and standard deviation values of the examined variables were calculated. A preliminary analysis was conducted to assess the variables' normality analytically (Shapiro-Wilk test) and graphically (Histogram). The examined characteristics were found to align with a normal distribution. The differences between the control and study groups at each measurement time were analysed using an independent-sample t-test. The Repeated Measures ANOVA test determined measurement changes in the control and study groups over time. The significance level was set at  $p < 0.05$ . The SPSS 20.0 program was used for data evaluation.

## RESULTS AND DISCUSSION

Statistically no significant differences were found between the pre-test control and study groups in all examined physiological characteristics. This indicates that the groups were similar before the experiment. In both the study and control groups significant changes ( $p < 0.001$ ) were observed in all physiological characteristics and blood values at all measurement times (0, 1st, 5th, and 15th minutes), except for diastolic blood pressure. When comparing the control group and the study group significant differences were found in pulse values at the first minute ( $p = 0.023$ ) saturation at the fifth minute ( $p = 0.020$ ) and lactate averages at the fifth minute ( $p = 0.023$ ). Mainly it was observed that the lactate average at the fifth minute in the study group was 1.64 units lower than in the control group. Blood sugar values gradually decreased in both groups compared to the initial values. This feature indicates that the calmness provided by the lavender scent led to a less significant decrease in blood sugar. Except for blood sugar (glucose) the highest average value for all other characteristics was obtained at the first minute. After the first minute the averages of all features gradually decreased at the 5th and 15th minutes.

The lactate value increased by 4.52 units in the control group and 3.75 units in the study group compared to the initial value at the 1st minute. Similarly, the pulse rate increased by 41.1 units in the control group compared to the initial value while in the study group it increased by a lower 28.6 units.

These findings can be interpreted as a result of the positive effect of lavender inhalation on these characteristics.

**Table 1.** Mean standard deviation and statistical analysis results in control and study groups

Variable		Measurement Times									
		0 d		1.d		5.d		15.d		P <sup>(1)</sup>	
	n	mean	sd	mean	sd	mean	sd	mean	sd		
<i>Lactate</i>	Control	30	2.69 d	.71	7.21 a	3.39	6.50 b M	2.70	3.92 c	1.54	<.001
	Study	30	2.70 d	1.28	6.45 a	1.96	4.86 b N	1.49	3.44 c	0.91	<.001
	P <sup>(2)</sup>		.976		.387		.023		.237		
<i>T systolic</i>	Control	30	113.0 b	8.2	136.5 a	22.7	111.3 b	12.8	110.5 b	10.9	<.001
	Study	30	116.0 b	7.7	137.3 a	15.9	115.8 b	14.7	119.3 b	15.1	<.001
	P <sup>(2)</sup>		.240		.904		.308		.042		
<i>T diastolic</i>	Control	30	80.8 a	10.5	76.0 a	15.0	76.3 a	10.9	80.8 a	10.2	.152
	Study	30	82.3 a	11.4	79.3 a	9.5	81.8 a	12.5	84.8 a	12.0	.373
	P <sup>(2)</sup>		.668		.418		.146		.262		
<i>Saturation</i>	Control	30	96.00 ab	1.6	96.4 a	1.1	95.2 bc M	1.2	95.1 c	.9	<.001
	Study	30	96.3 a	1.2	96.7 a	.1.0	96.1 a N	1.1	95.4 b	1.2	.001
	P <sup>(2)</sup>		.512		.378		.020		.370		
<i>Pulse</i>	Control	30	94.1 c	14.6	135.2a M	23.0	108.9 b	14.1	107.5 b	11.1	<.001
	Study	30	90.3 c	12.6	118.9 a N	20.3	103.0 b	12.6	105.4 b	17.3	<.001
	P <sup>(2)</sup>		.389		.023		.168		.643		
<i>Blood Sugar</i>	Control	30	107.40 a	16.92	89.85 b	18.73	97.70 ab	12.52	95.85 b	12.38	.003
	Study	30	106.95 a	8.80	97.65 b	8.86	93.40 b	7.78	96.25 b	9.57	<.001
	P <sup>(2)</sup>		.917		.100		.200		.910		

a. b. c. d: Different letters within the same row indicate that the means are significantly different from each other ( $p < 0.05$ ).

M. N: Different letters within the column indicate that the means differ significantly ( $p < 0.05$ ).

P(1): Represents the significant results of the Repeated Measures ANOVA test.

P(2): Represents the significant results of the independent two-group (Control and Study) t-test between the control and study groups at specific time points.

Our study aimed to investigate the effect of an easily accessible and cost-effective medicinal aromatic plant like lavender on fatigue levels and performance. In our study we applied the Wingate Anaerobic test to young individuals for 30 seconds. Subsequently individuals in the study group inhaled lavender for 15 minutes in a sauna. When compared to the control group which did not receive lavender it was observed that blood lactate (LA) levels did not increase as much in the study group and decreased more significantly and rapidly. This effect of lavender in reducing potentially painful conditions that can occur during strenuous sports activities is one of its wonderful positive effects. The literature emphasises that excessive fatigue can lead to headaches and other muscle pains in individuals. Studies indicate that lavender can also reduce such types of pain (Kim, 2007; Rafie et al., 2016; Yuan, 2021).



Lavender inhaler form has been used in studies for migraine-type headaches and headaches after post-dural puncture and it is effective (Sasannejad et al., 2012; Nasiri et al., 2022). Studies involving oral lavender application also exist. Oral administration is generally used to treat acute and chronic infections in the gastrointestinal system and it is reported to have analgesic and gastroprotective effects in addition to its antiseptic effects. When inhaled lavender essential oils stimulate the limbic system and hypothalamus through olfactory receptors activate the parasympathetic nervous system slow metabolism and release dopamine, serotonin and endorphins in the brainstem (Başaran, 2009; Watanabe, 2015). This supports the reduction of pain, tension, anxiety and depression in individuals as well as improving attention and concentration (Buckle, 2015; Donelli, 2019; Seifi, 2019).

When lavender is used as an inhaler it also reduces stress. When lavender's fatigue-relieving effect is combined with its analgesic and anxiolytic effects it can significantly impact performance in sports activities. Despite being such an effective medicinal, aromatic plant lavender is one of the least reported aromatics for side effects (Buckle, 2015; Seifi, 2019). Therefore, using lavender via inhalation is both a safe and practical option. In addition, it helps avoid potential high doses and side effects that may occur with oral intake. However, the inhalation technique also has some disadvantages. For example, factors such as the concentration quality, purity and source of the compounds in lavender oil can affect the effectiveness of inhalation. Additionally, some individuals may develop allergic reactions or respiratory problems due to lavender oil (Oruç et al., 2017). Therefore, it is necessary to consult a doctor and perform a small test before using lavender oil. However, it is known that long-term use of lavender can lead to drowsiness, fatigue, mild dizziness and headaches.

Our study did not observe any adverse reactions or allergic conditions in the group where lavender was applied. An advantage of our research is that participants were evaluated based on objective laboratory values rather than subjective criteria such as personal opinions, complaints and pain scales.

## CONCLUSION

In conclusion our study shows that an easily accessible and cost-effective medicinal aromatic plant like lavender can significantly reduce individuals' fatigue levels and potentially enhance their performance. In particular the considerably lower average lactate levels in the study group compared to the control group at the fifth minute indicate that inhalation of lavender markedly reduces blood lactate levels. Those in the group using lavender performed their activities much more comfortably and were more vigorous. From another perspective using lavender volatile oil in massage and meditation rooms provides a sense of happiness. These results show that it lowers blood lactate levels making individuals feel less tired and relaxed. Usually, it takes approximately 5 minutes for the lactic acid accumulated in the muscles after maximum exercise to reach its highest level in the bloodstream. Beyond this time frame our study achieved significantly lower lactate levels in the study group. In our study we investigated the effects of lavender volatile oil on human physiology during exercise. This study can be done with professional athletes working in a wider range of different sports.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between us.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Asadi-Samani, M., Rafieian-Kopaei, M., & Azimi, N. (2013). Gundelia: a systematic review of medicinal and molecular perspective. *Pakistan journal of biological sciences : PJBS*, 16(21), 1238–1247.
- Bagheri, H., Salmani, T., Nourian, J., Mirrezaie, S. M., Abbasi, A., Mardani, A., & Vlaisavljevic, Z. (2020). The effects of inhalation aromatherapy using lavender essential oil on postoperative pain of inguinal hernia: a randomized controlled trial. *Journal of PeriAnesthesia Nursing*, 35(6), 642–648.
- Başaran A. Natural aromatherapy: Herbs&essences. *Türkiye Klin J MedSci*. 2009;(29) 86–94.
- Bauer, B. A., Cutshall, S. M., Wentworth, L. J., Engen, D., Messner, P. K., Wood, C. M., Brekke, K. M., Kelly, R. F., & Sundt, T. M., 3rd (2010). Effect of massage therapy on pain, anxiety, and tension after cardiac surgery: a randomized study. *Complementary therapies in clinical practice*, 16(2), 70–75.
- Bikmoradi, A., Seifi, Z., Poorolajal, J., Araghchian, M., Safiaryan, R., & Oshvandi, K. (2015). Effect of inhalation aromatherapy with lavender essential oil on stress and vital signs in patients undergoing coronary artery bypass surgery: A single-blinded randomized clinical trial. *Complementary therapies in medicine*, 23(3), 331–338.
- Buckle, J. (2015). Infection in: Clinical Aromatherapy: Essential Oils in Healthcare.
- Bulut, S. (2013). Sağlıkta sosyal birbelirleyici; fiziksel aktivite. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 70(4), 205–214.
- Chen, G., Suzuki, H., & Weston, A. H. (1988). Acetylcholine releases endothelium-derived hyperpolarizing factor and EDRF from rat blood vessels. *British journal of pharmacology*, 95(4), 1165.
- Donelli, D., Antonelli, M., Bellinazzi, C., Gensini, G. F., & Firenzuoli, F. (2019). Effects of lavender on anxiety: A systematic review and meta-analysis. *Phytomedicine : international journal of phytotherapy and phytopharmacology*, 65, 153099.
- Fayazi, S., Babashahi, M., & Rezaei, M. (2011). The effect of inhalation aromatherapy on anxiety level of the patients in preoperative period. *Iranian journal of nursing and midwifery research*, 16(4), 278–283.
- Çoruh, Y. (2019). Stres Ve Sağlık Üzerine Boş Zamanlarda Yapılan Sporun Etkisi . *Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi* . 21 (3) . 73-78 .
- Gálvez, J., De Medina, F. S., Jimenez, J., & Zarzuelo, A. (2001). Effects of flavonoids on gastrointestinal disorders. *Studies in natural products chemistry*, 25, 607–649.
- Holvast, F., Massoudi, B., Oude Voshaar, R. C., & Verhaak, P. F. (2017). Non-pharmacological treatment for depressed older patients in primary care: A systematic review and meta-analysis. *PloS one*, 12(9), e0184666.
- Howatson, G., Gaze, D., & Van Someren, K. A. (2005). The efficacy of ice massage in the treatment of exercise-induced muscle damage. *Scandinavian journal of medicine & science in sports*, 15(6), 416–422.
- Mehmood, M. H., Siddiqi, H. S., & Gilani, A. H. (2011). The antidiarrheal and spasmolytic activities of *Phyllanthus emblica* are mediated through dual blockade of muscarinic receptors and Ca<sup>2+</sup> channels. *Journal of Ethnopharmacology*, 133(2), 856–865.
- Kadhelm, H., (1958). Small sauna manual book, *Sauna işletmeleri Kom. Şti. Erpak Matbaa*, 63 s. İstanbul, Türkiye.

- Kang, P., & Seol, G. H. (2015). Linalool elicits vasorelaxation of mouse aortae through activation of guanylyl cyclase and K<sup>+</sup> channels. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 67(5), 714-719.
- Kim, H. M., & Cho, S. H. (1999). Lavender oil inhibits immediate-type allergic reaction in mice and rats. *The Journal of pharmacy and pharmacology*, 51(2), 221-226.
- Kim, J. T., Ren, C. J., Fielding, G. A., Pitti, A., Kasumi, T., Wajda, M., ... & Bekker, A. (2007). Treatment with lavender aromatherapy in the post-anesthesia care unit reduces opioid requirements of morbidly obese patients undergoing laparoscopic adjustable gastric banding. *Obesity surgery*, 17, 920-925.
- Kim, S., Kim, H. J., Yeo, J. S., Hong, S. J., Lee, J. M., & Jeon, Y. (2011). The effect of lavender oil on stress, bispectral index values, and needle insertion pain in volunteers. *The journal of alternative and complementary medicine*, 17(9), 823-826.
- Kooti, W., Mansouri, E., Ghasemiboroon, M., Harizi, M., Ashtary-Larky, D., & Afrisham, R. (2014). The Effects of Hydroalcoholic Extract of *Apium graveolens* Leaf on the Number of Sexual Cells and Testicular Structure in Rat. *Jundishapur journal of natural pharmaceutical products*, 9(4), e17532.
- Lee, S. O., & Hwang, J. H. (2011). Effects of aroma inhalation method on subjective quality of sleep, state anxiety, and depression in mothers following cesarean section delivery. *Journal of Korean Academy of Fundamentals of Nursing*, 18(1), 54-62.
- Lis-Balchin, M., & Hart, S. (1997). Pharmacological effect of essential oils on the uterus compared to that on other tissue types. In Proceedings of the 27th International Symposium on Essential Oils, Vienna, Austria. *Allured Publishing Corporation*, Carol Stream, IL (pp. 29-32).
- M. Nathanand R. Scholten. *The Complete German Commission e Monographs: Therapeutic Guide to Herbal Medicines. American College of Physicians*, 1999.
- Nasiri Lari, Z., Hajimonfarednejad, M., Riasatian, M., Abolhassanzadeh, Z., Iraj, A., Vojoud, M., Heydari, M., & Shams, M., 2020. Efficacy of inhaled *Lavandula angustifolia* Mill. Essential oil on sleep quality, quality of life and metabolic control in patients with diabetes mellitus type II and insomnia. *Journal of ethnopharmacology*, 251, 112560.
- Nasiri, M., Asayesh, H., Yousefi Khosroabadi, Z., Hosseini Amiri, M., Bahadori, H., & Rajaei, M. (2022). Effects of Aromatherapy with Lavender (*Lavandula angustifolia* MILL) on Post-Dural Puncture Headache: A Randomized Placebo-Controlled Trial. *Alternative therapies in health and medicine*, 28(5), 12-19.
- Oruç, F. Ç. S., Dursun, S., & Demirli, A. (2017). Subjective Effects of Lemon Seed, Rose and Lavender Essential Oils on Humans: A Case Study from Two Different Age Groups. *International Journal of Secondary Metabolite*, 4(3, Special Issue 1), 306-311.
- Palmer, R. M., Ferrige, A. G., & Moncada, S. (1987). Nitric oxide release accounts for the biological activity of endothelium-derived relaxing factor. *Nature*, 327(6122), 524-526.
- Peana, A. T., D'Aquila, P. S., Panin, F., Serra, G., Pippia, P., & Moretti, M. D. L. (2002). Anti-inflammatory activity of linalool and linalyl acetate constituents of essential oils. *Phytomedicine*, 9(8), 721-726.
- Rafie, S., Namjoyan, F., Golfakhrabadi, F., Yousefbeyk, F., Hassanzadeh, A., 2016. Effect of lavender essential oil as a prophylactic therapy for migraine: A randomized controlled clinical trial. *J HerbMed*, 6(1): 18-23.
- Reiter, M., & Brandt, W. (1985). Relaxant effects on tracheal and ileal smooth muscles of the guinea pig. *Arzneimittel-Forschung*, 35(1A), 408-414.

- Sasannejad, P., Saeedi, M., Shoeibi, A., Gorji, A., Abbasi, M., & Foroughipour, M. (2012). Lavender essential oil in the treatment of migraine headache: a placebo-controlled clinical trial. *European neurology*, 67(5), 288–291.
- Seifi, Z., Beikmoradi, A., Oshvandi, K., Poorolajal, J., Araghchian, M., & Safiaryan, R. (2014). The effect of lavender essential oil on anxiety level in patients undergoing coronary artery bypass graft surgery: A double-blinded randomized clinical trial. *Iranian journal of nursing and midwifery research*, 19(6), 574–580.
- Taqvi, S. I. H. A. Shah J. and Gilani. A. H. 2009. Insight into the possible mechanism of antidiarrheal and antispasmodic activities of piperine. *Pharmaceutical Biology*, 47(8), 660–664.
- Yapici, A., & Cengiz, C. (2015). The relationship between lower extremity Wingate anaerobic test (watt) and 50m freestyle swimming performance. *International Journal of Sport Culture and Science*, 3(Special Issue 3), 44-54.
- Yuan, R., Zhang, D., Yang, J., Wu, Z., Luo, C., Han, L., ... & Yang, M. (2021). Review of aromatherapy essential oils and their mechanism of action against migraines. *Journal of ethnopharmacology*, 265, 113326.
- Watanabe, E., Kuchta, K., Kimura, M., Rauwald, H. W., Kamei, T., & Imanishi, J. (2015). Effects of bergamot ( Citrus bergamia (Risso) Wright & Arn.) essential oil aromatherapy on mood states, parasympathetic nervous system activity, and salivary cortisol levels in 41 healthy females. *Forschende Komplementarmedizin*, 22(1), 43–49.

**To Cite:** Başar, Y., Nas, M.S., Alma, M.H. & Demirtaş, İ. (2024). A Novel Approach for the Evaluation of Bio-Oils Obtained from Chestnut Shells by Different Processes. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1636-1644.

### A Novel Approach for the Evaluation of Bio-Oils Obtained from Chestnut Shells by Different Processes

Yunus Başar<sup>1</sup>, Mehmet Salih Nas<sup>1,2\*</sup>, Mehmet Hakkı Alma<sup>1</sup>, İbrahim DEMİRTAŞ<sup>1</sup>

#### **Highlights:**

- Chestnut shell is a very important source for obtaining bioactive compounds
- The most abundant ones in the chestnut shell are phenolic acids, catechin, gallic acid, and protocatechuic acid.
- Products obtained from chestnut shells can provide a very effective alternative source in the use of artificial antioxidants.

#### **ABSTRACT:**

In this study, the contents of both extraction liquid and pyrolysis liquid products of chestnut shells were characterized using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC/MS-MS) and Fourier Infrared Spectroscopy (FT-IR). In LC-MS/MS analyses; sample samples obtained from different processes were determined using 41 phenolic standards. The results of LC-MS/MS analysis showed that both the type and amount of phenolic compounds in the liquid extract were significantly higher than those in the pyrolysis liquid. According to the analysis results, very valuable phenolic compounds such as catechin (2526.96 µg/g extract), gallic acid (175.02 µg/g extract), protocatechuic acid (76.47 µg/g extract) were obtained in high amounts. FTIR analysis of the liquid samples obtained by two different processes was performed. GC-MS analysis revealed stearic acid methyl ester (28.78%), palmitic acid methyl ester (27.81%) and o-xylene (9.29%) in the liquid extract. However, higher amounts of linoleic acid, methyl ester (32.45%), palmitic acid methyl ester (23.06%) and linolenic acid, methyl ester oleic acid, methyl ester (11.32%) compounds were detected in the liquid extract obtained by pyrolysis compared to the normal liquid extract content. All these findings show that the processing method and physicochemical conditions are very important in obtaining valuable compounds such as phenolic and organic acids from plant products such as chestnut bark.

#### **Keywords:**

- Bio-Oils
- Pyrolysis
- Phenolic
- Characterization

<sup>1</sup>Yunus BAŞAR [ORCID ID: \(0000-0002-7785-3242\)](https://orcid.org/0000-0002-7785-3242), Mehmet Hakkı ALMA [ORCID ID: \(0000-0001-7011-3965\)](https://orcid.org/0000-0001-7011-3965), İbrahim DEMİRTAŞ [ORCID ID: \(0000-0001-8946-647X\)](https://orcid.org/0000-0001-8946-647X), Iğdir University, Department of Biochemistry, Iğdir, Türkiye

<sup>2\*</sup>Mehmet Salih NAS [ORCID ID: \(0000-0003-1092-5237\)](https://orcid.org/0000-0003-1092-5237), Iğdir University, Faculty of Applied Sciences, Iğdir, Türkiye

\*Corresponding Author: Mehmet Salih NAS, e-mail: msalih.nas@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Plant-derived waste products are a serious problem that needs to be solved all over the world due to their harmful effects on all components of the ecosystem. Especially in the food industry, a significant amount of food waste and by-products are generated at every stage from harvest to marketing. The amount of by-products worldwide is considerably high and this rate is considerable in Turkey (Capanoglu et al., 2022). These food waste and by-products contain valuable compounds in their structure. In addition, the release of these food waste and by-products into the environment creates serious pollution and also causes a significant increase in greenhouse gas emissions (Melikoglu et al., 2013). Among these food waste products, Chestnut, a hot climate fruit, plays an important role among agro-forestry-based products in terms of economic income (Piazza et al., 2023). Türkiye ranks 4th in world chestnut production in 2020, making a great contribution. Chestnut fruit is used in many different industrial areas such as boiling, roasting, puree, cream and confectionery (Suna et al., 2021). According to a study, a significant amount of food material, especially the shell, is formed during the processing of chestnuts, so releasing them into the environment poses significant difficulties in terms of impact. (Vella et al., 2018). The chestnut shell obtained during the peeling process of the chestnut fruit constitutes about 10% of the chestnut weight. The skin of the chestnut shell consists of two layers. The main components of chestnut skin are Klason lignin and carbohydrates. It contains phenolic and volatile compounds that exhibit significant antioxidant activity (Morrone et al., 2015). Especially in experimental studies, it has been determined that chestnut bark has effective antioxidant properties in inhibition studies of peroxidation. The extracts obtained from the bark have consistently shown very high antioxidant properties due to the polyphenol compounds in their content (Barreira et al., 2008). The first objective of this study is to utilize different techniques such as pyrolysis and solvent assisted extraction of chestnut shells, which is a food waste and by-product. The second objective is to determine the advantages of the extract processes applied by performing a comprehensive content analysis of the extract products obtained.

The aim of this study was to test in detail the valuable components present in chestnut bark under different processing conditions. For this purpose, chestnut shell residues were extracted for the first time using two different processes. The liquid product contents obtained from the processes were compared using some advanced analytical methods. The data obtained showed that the type of process and the operating conditions are very important in obtaining certain compounds. The presence of various compounds such as phenolic compounds, organic compounds and volatile compounds in the extracts was explained using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS/MS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analyzers.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

The chestnut shells used in the experimental study were supplied by the İlka Confectionery Factory in Bursa province. The chestnut shells were dried at room temperature and ground to a certain grain size. The chemical reagents methanol, acetone, ethyl acetate, ether and hexane used in this study were purchased from Sigma Aldirch and were of analytical purity. All chemicals and glassware used in this study were handled with care and under the necessary conditions.

### Preliminary stages before experimental studies on chestnut shells

First, chestnut shells were left to dry under room conditions. Then the dried shell products were ground to the smallest grain size. The ground sample was washed abundantly with deionized water to

remove impurities. Then it was dried in the oven at 60 °C for two days. Dried chestnut products were stored in a moisture-free environment at approximately 24 degrees for different processes such as pyrolysis and extra.

## Approaches followed

### Extraction Process

50 grams of chestnut shells, previously ground to a certain size, were placed in a glass conical flask. Then, methanol-chloroform (1:1 v/w) solvent solution was prepared on the chestnut sample. The prepared solution was slowly poured onto the glass conical flask containing chestnut shells. It was kept closed in a dark environment for a week. The solvent mixture that reached the desired consistency was filtered. The obtained liquid sample was removed from the solvent using an evaporator device. Samples were taken from the solid-liquid mixture remaining at the bottom. The core sample taken was dissolved in 1 mL methanol and finally 1 mL hexane solvent was added (Başar et al., 2023; Yenigün et al., 2024). After phase separation was achieved, the hexane phase was analyzed using a GC-MS device, and the methanol phase was analyzed using an LC-MS/MS advanced technical device (Başar et al., 2024)

### Pyrolysis Process

Pyrolysis processes were carried out using a specially designed fixed-bed pyrolysis (reactor) device in an inert nitrogen atmosphere designed by Defne Engineering Laboratory Devices (DefneLAB). The reactor chamber has an inner diameter of 600 x 50 mm and is made of stainless steel. The pyrolysis device operates under conditions that can accommodate 100g of solid product into the feed reactor chamber. Chestnut sample was exposed to Nitrogen gas at 450 °C for 120 min at a heating rate of 5 °C/1 min in an inert environment (Nas, et al., 2024). Then, liquid samples were collected in closed bottles in parallel cooler collection tanks. Liquid samples were dissolved homogeneously in 1/1 ml solution (methanol/hexane).

## Instruments and Analyses

### LC-MS/MS analysis

The samples used in the study were analyzed using highly sensitive high-performance liquid chromatography (HPLC) and Liquid Chromatography/Mass/Spectrometry (LC-MS/MS) devices. It was performed with a custom-designed reverse-phase analytical column Agilent Poroshell 120 EC-C18 (100 mm x 3.0 mm, 2.7 µm). Two solutions were prepared under two conditions: Solvent A (pure water + 5 mM ammonium formate + 0.1% formic acid) and Solvent B (methanol + 5 mM ammonium formate + 0.1% formic acid). The solvent flow rate (0.400 mL/min) and injection volume (4 µL) were adjusted at specified conditions [13,14]. Content analysis was performed based on 41 standard phenolic compounds: LC-MS/MS standard chromatogram (Shikimic acid compound (1), Gallic acid compound (2), Protocatechuic acid compound (3), Epigallocatechin compound (4), Catechin (5), Chlorogenic acid compound (6), Hydroxybenzaldehyde compound (7), Vanillic acid compound (8), Caffeic Acid compound (9), Syringic acid (10), Caffeine (11), Vanillin compound (12), *o*-Coumaric acid (13), Salicylic acid compound (14), Taxifolin (15), Resveratrol compound (16), Polydatine (17), Trans-ferulic acid (18), Sinapic acid compound (19), Scutellarin (20), *p*-Coumaric acid (21), Coumarin (22), Protocatechuic ethyl ester (23), Hesperidin (24), Isoquercitrin (25), Rutin (26), Quercetin-3-xyloside (27), Kaempferol-3-glucoside (28), Fisetin (29), Baicalin (30), Chrysin compound (31), Trans-cinnamic acid (32), Quercetin compound (33), Naringenin (34), Hesperetin compound (35), Morin (36), Kaempferol (37), Baicalein compound (38), Luteolin (39), Biochanin A compound (40), Diosgenin compound (41) (Başar et al., 2024)

## GC-MS analysis

Sample analyses was gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) ultra model Agilent 7000 instruments. Fixed oil, free oil, and other essential oil components in chestnut shell extracts and pyrolysis oil products were examined by GC-MS analysis (Agilent 7000,). In GC-MS analysis of the samples, the initial temperature was 50 °C and the retention time was 2 minutes. The temperature was increased to 140 °C at a rate of 3 °C/min and then increased to 220 °C at a rate of 4 °C/min. It was kept at 220 °C for 10 minutes. At a constant temperature increase rate of 4 °C/min, the temperature was increased to 250 °C and finally, the temperature was increased to 270 °C and kept for 30 minutes. The ion temperature of the detector in GC-MS was 280 °C and the carrier gas was He. A 0.22 µm disposable syringe was used for sample analysis (1 µL, 1:10). The analyses were performed on a 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, Agilent MP-5 column (5%-phenyl)-methylpolysiloxane). The process was started by taking 30 mg of the sample and dissolving it in 2 mL methanol and 2 mL n-hexane. 1 mL of 1M KOH was added to the resulting mixture and mixed using a vortex (2500 rpm, 30 sec) to ensure good mixing. 0.22 microns were taken from the upper phase of the mixture and filtered, and the filtered sample was given to the device and analysis started [15].

## Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis

Fourier transform infrared (FT-IR) was used to elucidate the bond structure of the compound in the bio-oil samples using the Agilan Carry60 FT-IR device. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy is a method that allows the identification of bonds in the structure of molecules. This method works on the principle that infrared rays falling on intramolecular bonds are absorbed by the vibration and rotational movements of the bonds. The samples used in this study were scanned in the 4400 - 400 1/cm spectrum range with a Fourier transform infrared (FT-IR) device

## RESULTS AND DISCUSSION

### LC-MS/MS Analysis Results

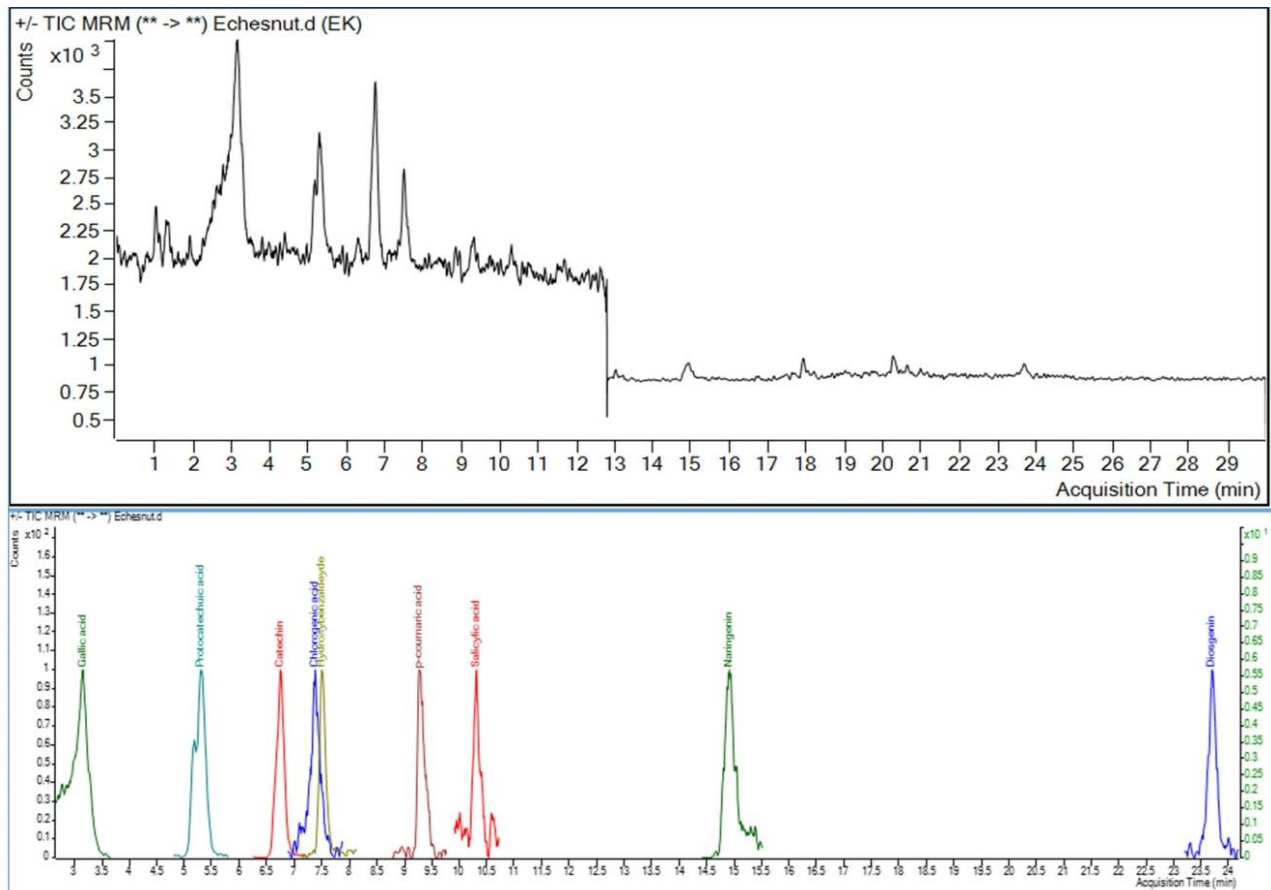
LC-MS/MS device was used to examine the phenolic compound content of liquid samples obtained by pyrolysis of chestnut shells and aqueous extract processes. The types of phenolic compounds formed by the pyrolysis and aqueous extraction process are summarized in Table 1. Among the 41 phenolic compounds investigated, valuable compounds, especially catechin (2526.96 µg/g extract), gallic acid (175.02 µg/g extract), and protocatechuic acid (76.47 µg/g extract), were produced in high amounts in the aqueous extract process. was detected (Figure 2). However, the absence of any phenolic compounds in the pyrolysis process showed that the structure of phenolic compounds was affected or even completely deteriorated at high temperatures (Başar & Erenler, 2024).

**Table 1.** Phenolic content analysis of chestnut shell by Extract and pyrolysis methods

No	Compound	RT	Pyrolysis chestnut peel (µg/g liquid Extract)	extract chestnut peel (µg/g liquid Extract)
1	Gallic acid	3.15	-	175.02
2	Protocatechuic acid	5.33	-	76.47
3	Catechin	6.74	-	2526.96
4	Hydroxybenzaldehyde	7.50	-	14.48
5	Chlorogenic acid	7.38	-	14.63
6	<i>p</i> -coumaric acid	9.26	-	19.46
7	Salicylic Acid	10.31	-	27.90
8	Naringenin	14.91	-	19.39
9	Diosgenin	23.69	-	7.49

RT: Retention time

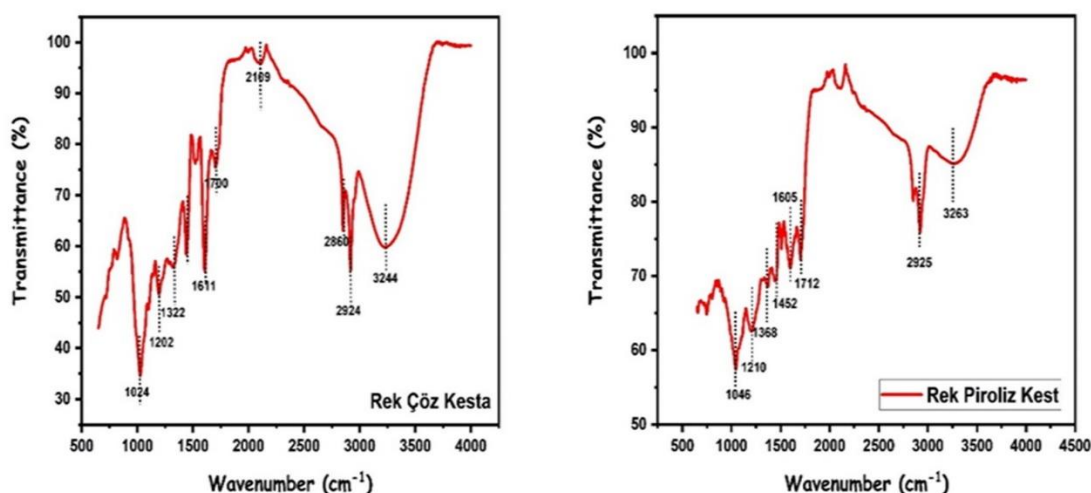




**Figure 2.** LC-MS/MS chromatogram of methanol-chloroform extract derived from chestnut shells

### FTIR Analysis Results

FTIR analysis results of liquid samples obtained from the pyrolysis experiments performed at 550 °C and chestnut shells extract are illustrated in Figure 3. FT-IR analyses of the obtained extract and pyrolysis liquid samples show different peaks in the range of 500-400 1/cm. The FT-IR results show some considerable differences between the spectra of the solution organics obtained in this study and the bio-oils of the pyrolysis. As can be seen, significant peaks were observed in some regions such as 3300 and 1028 1/cm. The vibration peaks in these ranges show different functional groups such as alcohol, phenols, and carboxylic acid. Moreover, the value of 2922 1/cm for both aqueous extracts and pyrolytic oils shows a peak band of -OH stretching (Uzun & Yaman, 2014). A sharp peak around the 1706 1/cm band was observed especially in the pyrolytic oils and these vibrational peaks indicate that the bio-oils of the pyrolysis contain ketones, carboxylic acids, and aldehydes. The bands at 1214, 1208, 1030, 1028, and 1103 1/cm indicate the presence of organic and aqueous bio-oils and -CO stretching and -OH bending. This indicates that primary-secondary alcohols, phenolic, ester, and etheric compounds are present in the structures. Finally, the intense peaks between 750 and 600 1/cm indicate the presence of aromatic groups. It was observed from the band peak values that the pyrolytic organic bio-oils are broader and more intense compared to aqueous extract oils. The observed results are supported by similar results obtained in other studies in the literature (Hanafiah et al., 2012; Yang et al., 2013).



**Figure 3.** FT-IR analysis results of pyrolysis bio-oil obtained using chestnut shells and the products resulting from extraction

### GC-MS Analysis Results

GC-MS analysis results of liquids and pyrolysis of chestnut shell extracts are given in Figure 4. According to the analysis results, palmitic acid methyl ester (27.81%), stearic acid methyl ester (28.78%), and m-Ethyltoluene (5.37%) compounds were detected in the liquid extract. High amounts of stearic acid methyl ester (8.89%), palmitic acid methyl ester (23.06%), Linoleic acid, methyl ester (32.45%), and Palmitic acid, methyl ester (23.06%) compounds in the pyrolysis liquid. has been detected. The liquid GC-MS results obtained from the extract and pyrolysis process, it was determined that the values of some compounds increased and some decreased (Table 2). However, some peaks seen in RT do not have corresponding chemical compound values. I think this situation may be related to the device to which the sample was given. Because we can see the compounds corresponding to the peaks according to how many standard compounds are defined for the examined device. We can explain this situation by the fact that hemicellulose and cellulose easily decompose due to the breakage of the structure of the material exposed to high temperatures in the pyrolysis process, and as a result, gaseous products, ketone and hydrocarbon compounds, carboxylic acids, aldehyde products and other compounds found in bio-oil are formed (Figure 4). A similar situation was observed in previous results (Ahmed et al., 2018; Naik et al., 2014)

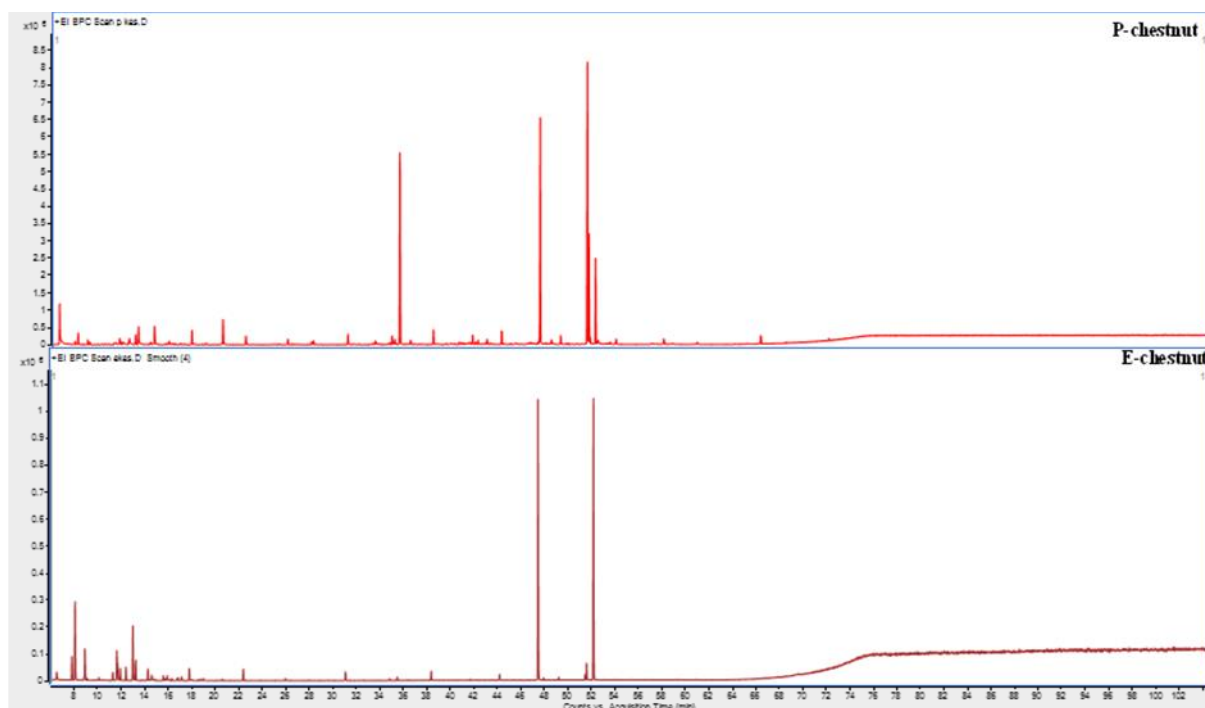
**Table 2.** GC-MS analysis of chestnut shell

No	RT	Compounds	E-chestnut %	P-chestnut %
1	7.80	Ethylbenzene	-	0.25
2	7.82	m-Xylene	2.28	1.15
3	8.08	o-Xylene	9.29	0.46
4	8.92	???	3.38	-
6	11.30	???	0.87	-
7	11.64	m-Ethyltoluene	5.37	-
8	11.68	p-Ethyltoluene	-	0.58
9	11.93	Mesitylene	1.49	-
10	12.41	Pseudocumol	1.48	-
11	12.49	o-Ethyltoluene	6.24	0.59
12	13.04	o-Ethyltoluene-isomer	-	1.05
13	13.28	Decane	2.19	2.19
14	14.28	Hemimellitene	1.48	-
15	14.64	2-Ethylhexanol	0.54	2.10
16	15.60	o-Propyltoluene	0.54	-

**Table 2.** GC-MS analysis of chestnut Shell (Continued)

18	15.89	3-Methyl-5-propylnonane	-	0.34
19	15.93	1,3-Dimethyl-5-ethyl benzene	0.55	-
21	17.16	1,2-Dimethyl-3-ethyl benzene	0.44	-
22	17.83	Undecane	1.37	1.49
23	22.43	Dodecane	1.32	0.98
24	26.01	2,6,11-Trimethyldodecane	-	0.63
26	31.12	Tetradecane	1.06	1.20
27	34.88	Pentadecane	-	1.00
28	36.45	2,6,10-Trimethyltetradecane	-	0.48
29	38.40	Hexadecane	0.95	1.57
30	41.74	Heptadecane	0.52	1.00
31	42.19	Myristic acid, methyl ester	-	0.51
32	42.97	2-Methylheptadecane	-	0.37
33	44.22	Octadecane	-	1.29
34	47.50	Palmitic acid, methyl ester	27.81	23.06
35	48.46	2-Methylnonadecane	-	0.40
36	49.24	Eicosane	-	0.84
37	51.52	Linoleic acid, methyl ester	0.44	32.45
38	51.65	Linolenic acid, methyl ester+Oleic acid, methyl ester	-	11.32
39	51.66	Oleic acid, methyl ester	1.73	-
40	51.75	Oleic acid, methyl ester-isomer	-	0.44
41	52.21	Stearic acid, methyl ester	28.78	8.89
42	53.96	Docosane	-	0.60
43	58.02	Arachidic acid methyl ester	-	0.80
44	60.86	Tetracosane	-	0.44
45	66.29	Behenic acid, methyl ester	-	1.24

RT: Retention time; E- chestnut: Extract chestnut; P- chestnut: Prolys chestnut

**Figure 4.** GC-MS chromatogram of chestnut shell methanol-chloroform extract and liquid of pyrolysis liquid

## CONCLUSION

Chestnut shells are released into the environment as confectionery waste. It is extremely important to transform chestnut shells into value-added products. In this context, it is very valuable to elucidate the content of chestnut shells by aqueous extract and pyrolysis process. Liquid products obtained from two different processes were analyzed by analytical devices such as LC-MS/MS, GC-MS and FT-IR. Possible value-added compounds were identified by comparing the analysis results. Accordingly, it was concluded that the type and amount of phenolic compounds in chestnut bark extracts were higher than

the product obtained by pyrolysis process. The phenolic compounds and their amounts were catechin (2526.96 µg/g extract), gallic acid (175.02 µg/g extract), and protocatechuic acid (76.47 µg/g extract). Volatile component analysis of the liquid samples was performed by GC-MS. In the GC-MS analysis of the extract, it was determined that the pyrolysis method would contribute more to the detection and yield of volatile components. In addition, FT-IR was used to elucidate the functional structure of the samples obtained in both processes. These process products will be useful for those working in various fields such as biofuels, biochemicals, pharmaceuticals, food, textiles and cosmetics. As a result; Chestnut shell wastes will be processed and evaluated and will make an important contribution to the economy and will direct future perspectives.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was funded under the Specialization Project number YIP0324I06.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

In this study, experimental studies were carried out by Assoc. Prof. Dr. Mehmet Salih NAS and Researcher Yunus BAŞAR. The evaluation of the analysis results was carried out by Prof. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ and Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA.

## REFERENCES

- Ahmed, N., Zeeshan, M., Iqbal, N., Farooq, M. Z., & Shah, S. A. (2018). Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 196, 927–934. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.06.142>
- Barreira, J. C. M., Ferreira, I. C. F. R., Oliveira, M. B. P. P., & Pereira, J. A. (2008). Antioxidant activities of the extracts from chestnut flower, leaf, skins and fruit. *Food Chemistry*, 107(3), 1106–1113. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2007.09.030>
- Başar, Y., & Erenler, R. (2024). Phytochemical analysis of Silybum marianum flowers: Quantitative analysis of natural compounds and molecular docking application. *Turkish Journal of Biodiversity*, 7(1), 20–31. <https://doi.org/10.38059/BIODIVERSITY.1450643>
- Başar, Y., Hosafloğlu, İ., & Erenler, R. (2024). Phytochemical analysis of Robinia pseudoacacia flowers and leaf: quantitative analysis of natural compounds and molecular docking application. *Turkish Journal of Biodiversity*, 7(1), 1-10. <https://doi.org/10.38059/biodiversity.1446241>
- Başar, Y., Nas, S., Alma, H., Demirtaş, İ., & Calimli, H. (2024). Chemical structure and characterization of bio-oils isolated from walnut shells by different processes. *Journal of Scientific Reports-A*, 57, 144–152. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jsr-a>
- Başar, Y., Yenigün, S., Gül, F., Ozen, T., Demirtas, İ., Hakkı Alma, M., & Temel, S. (2024). Phytochemical profiling, molecular docking and ADMET prediction of crude extract of *Atriplex nitens* Schkuhr for the screening of antioxidant and urease inhibitory. *International Journal of Chemistry and Technology*, 8(1), 60–68. <https://doi.org/10.32571/IJCT.1389719>
- Başar, Y., Yenigün, S., İpek, Y., Behçet, L., Gül, F., Özen, T., Demirtaş, İ., (2023). DNA protection, molecular docking, enzyme inhibition and enzyme kinetic studies of 1,5,9-epideoxyloganic acid isolated from *Nepeta aristata* with bio-guided fractionation. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. <https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2250461>

- Capanoglu, E., Nemli, E., & Tomas-Barberan, F. (2022). Novel Approaches in the Valorization of Agricultural Wastes and Their Applications. *Cite This: J. Agric. Food Chem*, 2022, 6787–6804. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c07104>
- Hanafiah, M. A. K. M., Ngah, W. S. W., Zolkafly, S. H., Teong, L. C., & Majid, Z. A. A. (2012). Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Sciences*, 24(2), 261–268. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60764-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60764-X)
- Melikoglu, M., Lin, C. S. K., & Webb, C. (2013). Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content. *Central European Journal of Engineering*, 3(2), 157–164. <https://doi.org/10.2478/S13531-012-0058-5/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Morrone, L., Dall'Asta, C., Silvanini, A., Cirlini, M., Beghè, D., Fabbri, A., & Ganino, T. (2015). The influence of seasonality on total fat and fatty acids profile, protein and amino acid, and antioxidant properties of traditional Italian flours from different chestnut cultivars. *Scientia Horticulturae*, 192, 132–140. <https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2015.04.018>
- Naik, D. V., Kumar, V., Prasad, B., Poddar, M. K., Behera, B., Bal, R., Khatri, O. P., Adhikari, D. K., & Garg, M. O. (2014). Catalytic cracking of jatropha-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization. *RSC Advances*, 5(1), 398–409. <https://doi.org/10.1039/C4RA08128E>
- Piazza, S., Martinelli, G., Fumagalli, M., Pozzoli, C., Maranta, N., Giavarini, F., Colombo, L., Nicotra, G., Vicentini, S. F., Genova, F., De Fabiani, E., Sangiovanni, E., & Dell'Agli, M. (2023). Ellagitannins from *Castanea sativa* Mill. Leaf Extracts Impair *H. pylori* Viability and Infection-Induced Inflammation in Human Gastric Epithelial Cells. *Nutrients*, 15(6), 1504. <https://doi.org/10.3390/NU15061504/S1>
- Suna, S., Avşar, B., Koçer, S., & Çopur, Ö. U. (2021). Effects of different pretreatments on the physicochemical characteristics and quality criteria of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) pickle: A new value-added product. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(7), e15669. <https://doi.org/10.1111/JFPP.15669>
- Uzun, B. B., & Yaman, E. (2014). Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and Juglans regia shell co-pyrolysis. <https://doi.org/10.1177/0734242X14539722>, 32(10), 961–970. <https://doi.org/10.1177/0734242X14539722>
- Vella, F. M., Laratta, B., La Cara, F., & Morana, A. (2018). Recovery of bioactive molecules from chestnut (*Castanea sativa* Mill.) by-products through extraction by different solvents. *Natural Product Research*, 32(9), 1022–1032. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1378199>
- Yang, J. L., Fang, F., & Zhou, J. Bin. (2013). Effect of microstructure and surface chemistry in liquid-phase adsorptive nicotine by almond-shell-based activated carbon. *Chinese Science Bulletin* 2013 58:30, 58(30), 3715–3720. <https://doi.org/10.1007/S11434-013-6040-7>
- Yenigün, S., Başar, Y., İpek, Y., Behçet, L., Özen, T., & Demirtaş, İ. (2024). Determination of antioxidant, DNA protection, enzyme inhibition potential and molecular docking studies of a biomarker ursolic acid in *Nepeta* species. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 42(11), 5799–5816. <https://doi.org/10.1080/07391102.2023.2229440>

**Atf İçin:** Yurderi, M., Tayfun, Ü., ve Bulut, A. (2024). Bazaltik Pomza ile Güçlendirilmiş Poliüretan Elastomer Bazlı Biyo-kompozitlerin Geliştirilmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1645-1654.

**To Cite:** Yurderi, M., Tayfun, Ü., & Bulut, A. (2024). Development of polyurethane elastomer-based bio-composites reinforced with basaltic pumice. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1645-1654.

### Bazaltik Pomza ile Güçlendirilmiş Poliüretan Elastomer Bazlı Biyo-kompozitlerin Geliştirilmesi

Mehmet YURDERİ<sup>1</sup>, Ümit TAYFUN<sup>2</sup>, Ahmet BULUT<sup>3\*</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Mineral katkıli elastomer kompozitler
- Mukavemet artırma amaçlı polimer katkıları

#### Anahtar Kelimeler:

- Poliüretan Elastomer,
- Biyo-kompozitler,
- Bazaltik Pomza,
- Biyo-medikal,
- Eriyik-harmanlama

#### ÖZET:

Bazaltik pomza, demir ve magnezyum açısından zengin komatitik tüf bileşimi nedeniyle siyah veya gri bir görünüme sahiptir. Pomzanın gözenekli yapısı, biyomedikal uygulamalar için çeşitli polimer esaslı biyo-kompozit malzemelerin üretimine olanak tanır. Çalışmada, biyo-kompozit numuneler biyo-esaslı elastomerik poliüretan (EPU) matrisine %2.5, %5.0, %7.5 ve %10.0 konsantrasyonlarında bazaltik pomza tozu eklenerek geliştirilmiştir. Bazaltik pomza parçacıklarının yüzey ve element yapısı, SEM/enerji kırınımı X-ışını tekniği kullanılarak incelenmiştir. Biyo-kompozitlerin fiziksel, mekanik, ısısal, eriyik-akış ve morfolojik özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. Pomza içeren kompozitler, doldurulmamış EPU ile karşılaştırıldığında, bulgular Shore sertliği ve çekme modülü parametrelerinde artış, çekme uzamada azalma olduğunu göstermiştir. Numunelerin termal çalışmasının sonuçlarına göre, bazaltik pomza eklenmesi EPU'nun ısısal kararlılığında az bir düşüş ve mekanik deformasyona karşı kararlılıkta bir iyileşmeye neden olmuştur. Pomza yüklemeleri, EPU'nun eriyik akış ve ekstrüzyon torku değerlerini artırmıştır. Bu numunenin taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarında EPU matrisinde homojen olarak dağılmış pomza parçacıklarının gözlemlenmesi, %7.5 pomza olan en düşük yükleme oranına sahip EPU numunesindeki kompozitler arasında en yüksek performansı araştırmak için görsel kanıt olarak sunulmuştur. Genel olarak, bazaltik pomza düşük katkı yüzdelerinde EPU biyo-kompozitlerde bir takviye maddesi olarak etkilidir.

### Development of Polyurethane Elastomer-Based Bio-Composites Reinforced with Basaltic Pumice

#### Highlights:

- Mineral-filled elastomer composites
- Polymer additives for improved strength

#### Keywords:

- Polyurethane Elastomer,
- Bio-composites,
- Basaltic Pumice,
- Bio-medical,
- Melt-blending

#### ABSTRACT:

Basaltic pumice has a black or gray appearance due to its iron and magnesium-rich komatiitic tuff composition. Pumice's porous structure allows the production of various polymer-based bio-composite materials for biomedical applications. This study developed bio-composite samples by incorporating basaltic pumice powder at 2.5, 5.0, 7.5, and 10.0 percent concentrations into an elastomeric polyurethane (EPU) matrix. The surface and elemental structure of basaltic pumice particles were investigated using the SEM/energy diffraction X-ray technique. The physical, mechanical, thermal, melt-flow, and morphological properties of bio-composites were studied experimentally. Findings showed a rise in Shore hardness and tensile modulus parameters and declined tensile elongation. According to the thermal study, introducing basaltic pumice resulted in a modest drop in the thermal stability of the EPU and an improvement in stability against mechanical deformations. Pumice loadings raised the melt flow and extrusion torque values of the EPU. The observation of the homogeneously distributed pumice particles in the EPU matrix is used as visual evidence to investigate the highest performance among the composites in the EPU sample with the lowest loading rate of 7.5% pumice. Overall, BP is effective as a reinforcing agent in EPU-based bio-composites at low additive percentages.

<sup>1</sup>Mehmet YURDERİ (Orcid ID: 0000-0002-0233-8940), Bartın University, Bartın Vocational School, Bartın, Türkiye

<sup>2</sup>Ümit TAYFUN (Orcid ID: 0000-0001-5978-5162), Bartın University, Faculty of Engineering, Architecture and Design, Bartın, Türkiye

<sup>3</sup>Ahmet BULUT (Orcid ID: 0000-0002-1697-8623), Bartın University, Faculty of Science, Bartın, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet BULUT, e-mail: abulut@bartin.edu.tr

This study was represented in '2nd International Pumice and Perlite Symposium' (PuPeS'23 Cappadocia) on 9 September 2023, at Nevşehir, Türkiye.

## INTRODUCTION

Due to environmental regulations and restrictions, there has been an increasing trend towards ecological composites in recent years. Polymeric bio-composites have advantages such as the practicality of production stages, reusability, lightweight, and low cost. Using natural minerals as an additive in polymeric bio-composites can reduce expenses economically and be environmentally sensitive (Liang, 2013; Çoban and Yılmaz, 2022).

Basic pumice is a dark-colored, brownish-blackish mineral. The most dominant element in the composition of pumice is silica ( $\text{SiO}_2$ ), which varies depending on the region where it is mined. The  $\text{SiO}_2$  ratio that pumice contains determines whether it is acidic or basic. While the silica ratio is high in acidic pumice, the content of metal oxides is high in basic pumice. Basaltic pumice is mined in Osmaniye-Adana, Bitlis, Aksaray, Van, Kayseri, Nevşehir, and Mardin in Türkiye (Yazıcıoğlu et al., 2003; Varol, 2016; Öz et al., 2017; Kiliçer, 2023). Pumice was utilized with building components such as concrete, mortar, fiberboard, phase-change, and catalysis-support materials. Weight loss is the primary strategy in these situations, considering the characteristic microporous structure of pumice powder (Yazıcıoğlu et al., 2003; Han et al., 2009; Memiş, 2018; Karaaslan et al., 2022; Koyuncu et al., 2023; Gündüz and Kalkan, 2023).

Numerous research studies have been conducted using pumice as a reinforcement for different polymers. In this approach, blended polyolefins, such as polyethylene (Tayfun and Kanbur, 2018) and polypropylene (Tayfun and Kanbur, 2018; Sever et al., 2019), with pumice, utilizing the melt-mixing technique. This research assessed the mechanical and physical characteristics of composites. Recently, the reinforcing efficiency of both acidic and basic pumice into acrylonitrile-styrene-butadiene 3D filaments was experimentally studied in the case of additive manufacturing applications (Tayfun et al., 2024). Gök et al. and Yılmaz et al. (Gök et al., 2006; Yılmaz et al., 2011) published polyaniline and pumice powder-containing studies. They observed that the inclusion of acidic pumice boosted polyaniline's thermal stability while maintaining conductivity at high temperatures. Integrating of pumice powder into nitrile rubber was evaluated as an alternative reinforcing material instead of silica particles (El-Nemr, 2022). Fleischer et al. and Koyuncu (Fleischer and Zupan, 2010; Koyuncu, 2018) investigated the influence of pumice incorporation on the mechanical and flame-retardant characteristics of solution-blended epoxy-based composites. Based on their results, pumice particles added rigidity and flame resistance to the epoxy matrix. Akkaya additionally reported on the polymer/pumice composite system, demonstrating the viability of uranium and thorium adsorption on pumice-included poly (hydroxy ethyl methacrylate) composites (Akkaya, 2013). Following his findings, pumice-containing composites might be utilized to recover uranium and thorium ions from aqueous solutions. Dike produced biodegradable poly (lactic acid) incorporating pumice material employing a melt-mixing technique (Dike, 2020). In his studies, pumice additions improved the mechanical characteristics of composites. Pumice inclusions enhanced the acoustic and thermal insulation properties of polyurethane-based composites, according to Soyaslan's research (Soyaslan, 2020). Yavuz et al. studied the ability of polyacrylonitrile/pumice composites to adsorb metal ions from aqueous solutions (Yavuz et al., 2008). They demonstrated that pumice-loaded composites may be used as a low-cost adsorbent for removing metal ions from aqueous solutions. Melt-blending techniques were used to combine pumice powder with thermoplastic polymers such as poly (vinyl alcohol) (Jayakrishnan and Ramesan, 2016; Ramesan et al., 2018), poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate) (Alvarado et al., 2011), poly (vinyl pyrrolidone) (Ramesan et al., 2016), hydroxyapatite (Koc, 2020) and poly (phenylene sulfide) (Sahin et al., 2014; Sahin et al., 2016), corresponding to the literature survey.

Polyurethane elastomer (Thermoplastic Polyurethane - TPU) is preferred in many application areas due to its high tensile and abrasion resistance, easy processing, and ultimately reusable properties. TPU is used in many application areas, such as footwear, packaging, protective clothing, medicine, cables, and wire and pipe production, especially in the automotive and construction industries.

In addition to phase change materials for use in food packaging, various polymer-based bio-composite materials can be produced in biomedical applications thanks to the porous structure of pumice. In this study, the reinforcing effect of basic pumice in TPU-based bio-composites was investigated. It was aimed to improve the properties of the composites formed after pumice additions, especially mechanical ones. Since basaltic pumice is used as a cheap additive with a lower cost than even TPU the produced composites will be a good option in terms of economic concerns.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

In this study, bio-based elastomeric polyurethane, which is produced from renewable resources, was used. TPU was purchased from BASF Türkiye, İstanbul via the commercial name of Elastollan® N85A12. Basic pumice was supplied in powder form from Bereketli Madencilik, Adana.

### Fabrication of composites

Before the composite preparation stage, TPU and BP were kept in an oven at 100 °C for 2 hours in order to remove the moisture in them. Composite samples were prepared using the melt mixing process. BP powder was mixed at 2.5, 5.0, 7.5, and 10 percent by weight into the TPU matrix using a laboratory scale micro-extruder (MC15HT, Xplore Instruments). After the process, composites were obtained in granule form. Composite samples were shaped by injection molding (Daca Instruments) to obtain dog bone-shaped specimens having dimensions of  $7.6 \times 2.0 \times 80 \text{ mm}^3$ .

**Table 1.** Fabrication parameters of composites

Parameter	Value/Unit
Extrusion temperature	200 °C
Mixing speed	100 rpm
Mixing time	5 min
Injection temperature	210 °C
Injection pressure	10 bar
Holding time	1 min

### Materials

The particle size of basic pumice powder was analyzed with the Malvern Mastersizer 3000 particle size measuring device. The tensile test is a test performed to measure the strength, flexibility and breaking point of materials. This test determines the strength and durability properties of various materials. In the tensile test, the material is subjected to tension at a certain speed, and the applied stress is measured. This test is performed to determine the stress-deformation behavior of the material. In this study, according to the ASTM D-638 (tensile properties of plastics) standard and with the Lloyd LR 30 K tensile test device, a tensile test was performed on dog bone-shaped composites with a 5 kN load chamber and a speed of 5 cm/min. TPU and its composites were determined using the Shore A measurement Tronic brand Shore hardness device according to the ISO 7619-1 standard. Scanning Electron Microscopy (SEM) is an analysis method used to examine the surface morphology of materials and to observe surface details with high-resolution images. SEM creates an image by sending an intense electron beam to the surface of the composite material and collecting the electrons scattered from the surface of the material. The fracture surfaces of the composite samples obtained from the tensile strength test were examined with a TESCAN brand MAIA3 analytical scanning electron microscope, and SEM



images were taken with x1000 magnification. EDX analyzes of pumice powders were also performed using the same device. Thermo-gravimetric Analysis (TGA) is an analysis method used to examine the thermal behavior of materials. This method is used for this research to measure the weight loss of the composite material, especially thermal events such as thermal decomposition, combustion, or separation of the material. During TGA analysis, the sample is heated or cooled along a specific temperature program, and the changes in the weight of the sample are measured. Thermo-gravimetric analysis of TPU and its composites was performed in the 25-600 °C range and at 10 °C/min speed using the Hitachi STA 7300 brand thermo-gravimetric analyzer. It is an analysis method used to examine the flow behavior of molten materials. This method is used to measure the rheological behavior of composite materials. The MFI values of the produced samples were determined using a Coesfeld MeltFliker device using a standard load of 2.16 kg. The samples cut every 10 seconds were weighed and multiplied by 60 to calculate the MFI values in grams/10 minutes.

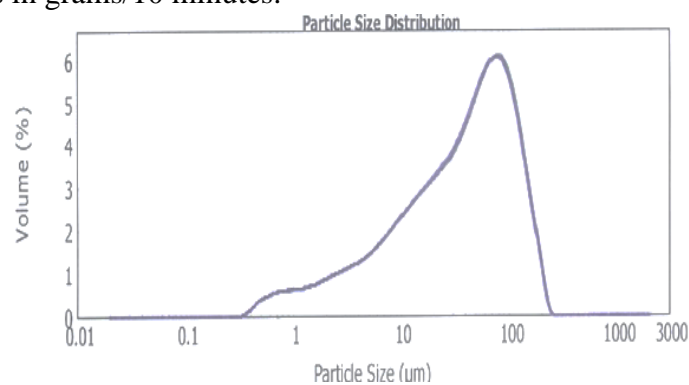


Figure 1. Particle size analysis of BP powder

## RESULTS AND DISCUSSION

### Characterization of BP powder

According to Malvern analysis displayed in Figure 1, it was observed that basic pumice powder has an average particle size of 60 microns. As a result of elemental analysis with the help of EDX mapping (Figure 2); it was found that basic pumice powder contains mainly SiO<sub>2</sub> with 44.6%. Other contamination of BP includes metal oxides, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, and TiO<sub>2</sub>, with percentages of 18.1, 9.9, 7.5, 5.7, and 2.1, respectively.

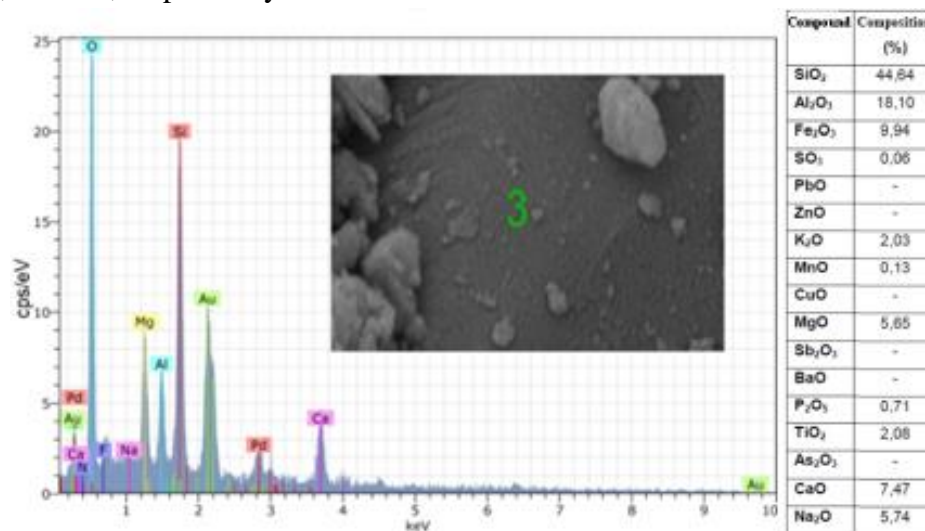


Figure 2. EDX elemental analysis of BP

### Tensile behavior of composites

Characteristic tensile stress vs. percentage strain curves of TPU and relevant composites are exhibited in Figure 3.

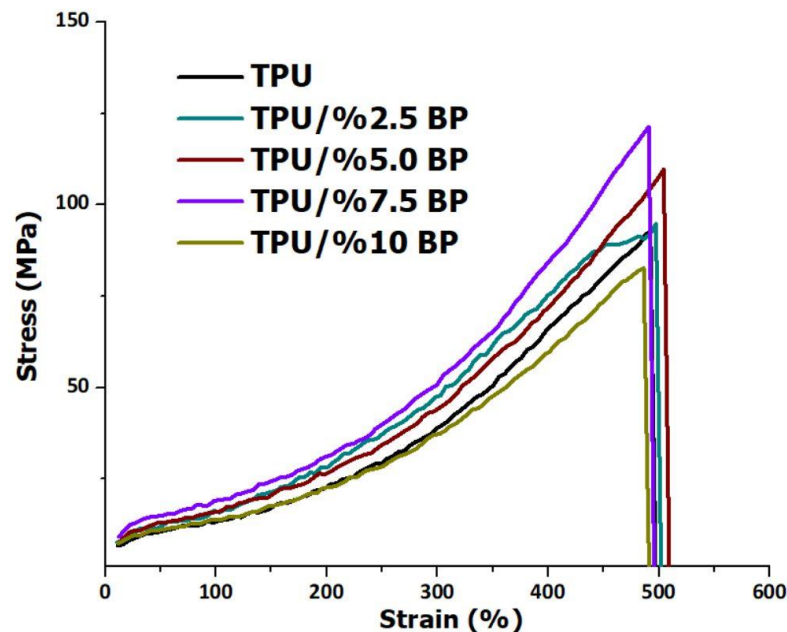


Figure 3. Stress vs. strain curves of TPU and composites

As the composites containing pumice were compared with the unadded TPU, an increase in the tensile stress parameter was observed, while no significant change was detected in the percentage elongation values. The composite sample containing 7.5% basic pumice reached the highest tensile strength value. This concentration was bookmarked as the optimum loading ratio. Further addition of BP caused a dramatic decline in tensile strength. The formation of agglomerated BP particles may be the reason for this sudden reduction. Similar results were achieved in which porous mineral additions led to an increase in the tensile strength of TPU matrix (Sever et al., 2019; Kucuk et al., 2020; Mastura and Noryani, 2022).

### Hardness measurements of composites

Shore hardness values of unfilled TPU and composites are listed in Table 2.

Table 2. Hardness data of TPU and its composites

Sample Name	Value (Shore A)
TPU	85.1 ± 0.1
TPU/ 2.5% BP	85.5 ± 0.1
TPU/ 5% BP	85.8 ± 0.1
TPU/ 7.5% BP	86.3 ± 0.1
TPU/ 10% BP	86.9 ± 0.1

\*TPU: Thermoplastic Polyurethane, \*BP: Basaltic Pumice

Shore hardness is a characteristic parameter for elastomers and composites. When the values in the table are examined, the addition of BP has an increasing effect on the Shore hardness of TPU. It was observed that the highest addition rate (10%) of BP causes an increase of approximately two units in the hardness of the polymer. These findings indicate that compounding pumice with polyurethane matrix cause no limitations for packaging application of TPU-based composites.

### Thermal properties of composites

The thermal resistance of TPU and its composites are examined with the help of TGA and DTG curves as visualized in Figure 4. TPU exhibited a two-step decomposition curve attributed to isocyanate and polyol segments (Barendregt and Van Den Berg, 1980; Petrović et al., 1994; Herrera et al., 2002; Chattopadhyay and Webster, 2009). According to the thermal analysis results of the composite samples, a slight decrease in the thermal stability of TPU was obtained after basaltic pumice additions. High pumice addition rates exhibited a better thermal stability trend compared to low concentrations in terms of thermal decomposition. At the end of the TGA test, an increase in the amount of remaining ash was observed.

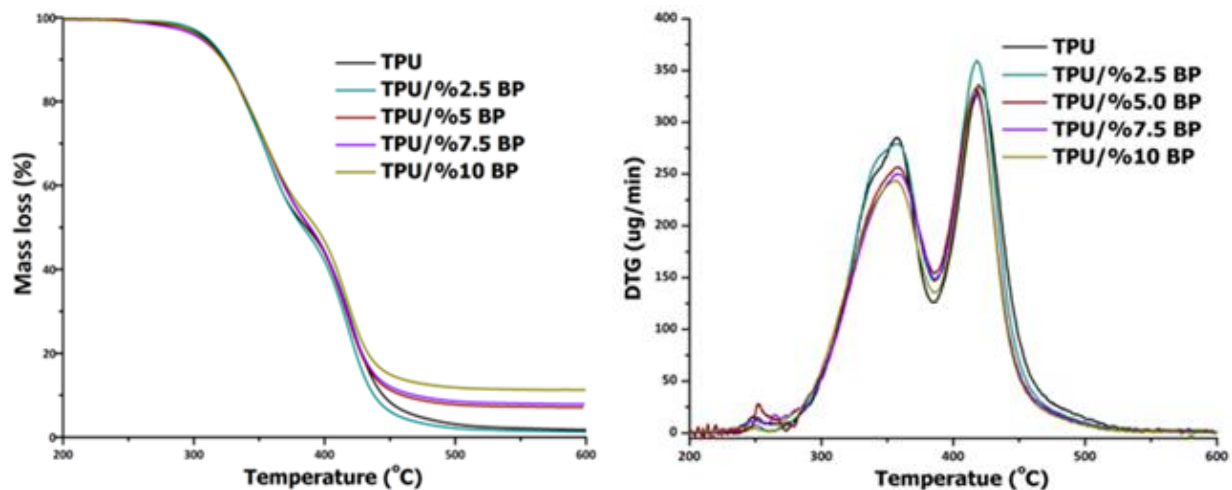


Figure 4. TGA (a) and DTG (b) curves of TPU and composites

### Melt-flow behavior of composites

MFI values of unfilled TPU and composites are displayed as bar graphs in Figure 5. The melt flow index (MFI) values of all prepared composites were higher than the MFI value of TPU due to the orientation of pumice particles in the flow direction during melt flow. Pumice loadings caused a significant increase in the melt flow value of TPU. Similar findings were reported, in which pumice inclusions resulted in higher MFI values due to higher specific gravity of BP than polymer (Maierová et al., 2023; da Silveira et al., 2024). MFI test results claim that pumice loadings yield no negative effect for additive manufacturing applications of TPU-based composites.

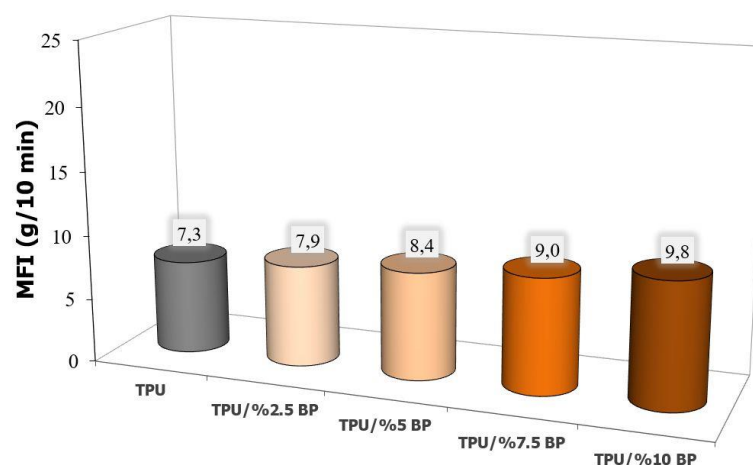


Figure 5. Melt-flow data of TPU and composites

### Torque measurement of composites

Torque values recorded during the melt-mixing process are indicative parameters of the production cost of composite materials in the case of their high-scale fabrication stages.

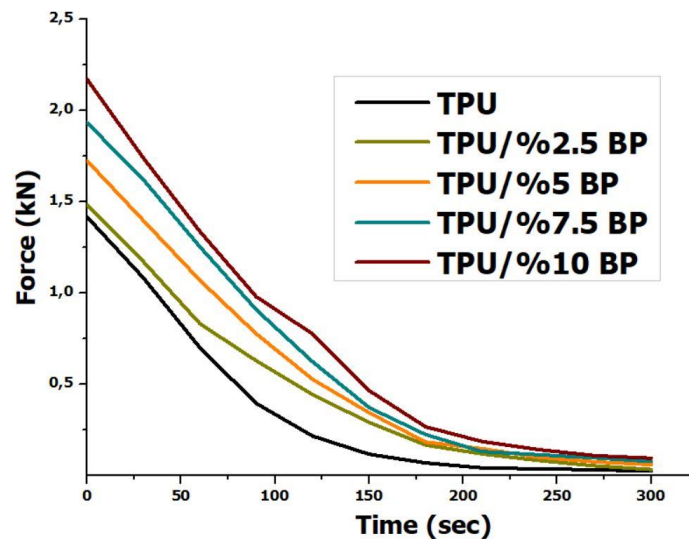


Figure 6. Torque curves of TPU and composites

As the curves of torque values measured in the melt blending process during the preparation of composites were examined against time (Figure 6), it was determined that the mixing force increased in direct proportion to the basic pumice concentration added. Force values revealed that BP inclusions caused the increase in the production cost of composites as the processing steps in large-scale fabrication is considered.

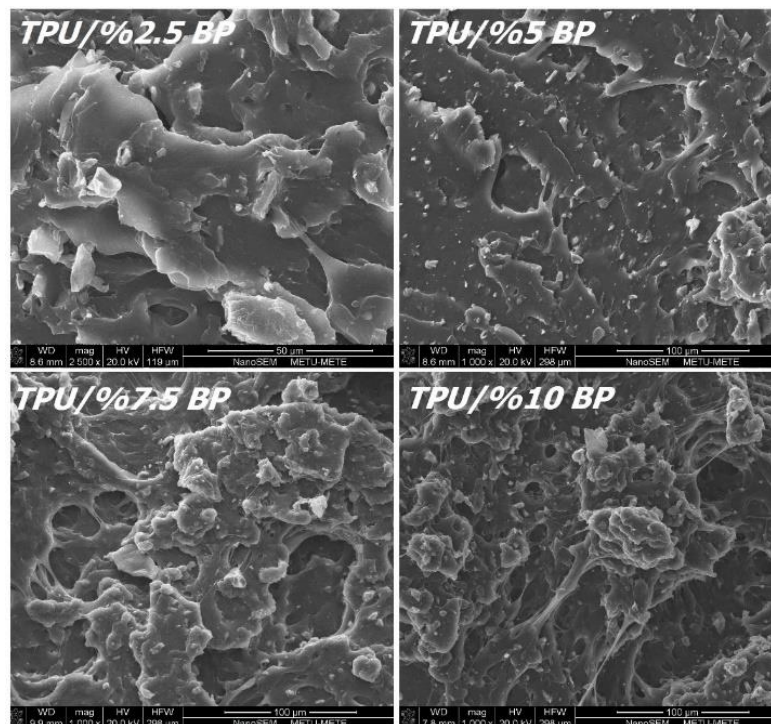


Figure 7. SEM micro-photographs of composites

### Morphological characterization of composites

According to SEM micrographs displayed in Figure 7, composite containing 10% BP, a decrease in the distribution homogeneity of the particles in the TPU phase was observed. In a low amount of pumice reinforcements, it was found to be the pumice powders are distributed homogeneously in the composite morphology. Particle-matrix interaction was favored in the case of low loading levels of BP in contrast to highly filled BP, in which agglomeration occurs stemming from the conversion of particle-particle interactions. These observations are consistent with previous results.

### CONCLUSION

In this study, four different ratios of basic pumice were blended into the TPU matrix and the effects of pumice addition to the TPU bio-composites on various properties were investigated. According to the results, when the composites containing pumice were compared with the unadded TPU, an increase in Shore hardness and tensile test parameters was observed. Based on the results of the thermal analysis of the samples, a slight decrease in the thermal stability of TPU was detected after basaltic pumice reinforcement. Pumice loadings caused an increase in the melt flow and extrusion torque values of TPU. The determination of the highest performance among the composites in the TPU sample containing 7.5% pumice, which is the lowest loading rate, and the observation of pumice particles exhibiting a homogeneous distribution within the TPU matrix in the scanning electron microscope images of this sample were presented as visual evidence. As a general conclusion, basaltic pumice can be used as a reinforcer in TPU-based bio-composites at low addition percentages. Pumice additions resulted in the expansion of production outcome according to force values recorded during the melt-extrusion process.

### Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

### REFERENCES

- Akkaya, R. (2013). Uranium and thorium adsorption from aqueous solution using a novel polyhydroxyethylmethacrylate-pumice composite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 120, 58-63.
- Alvarado, S., Morales, K., Srubar, W., & Billington, S. (2011). Effects of natural porous additives on the tensile mechanical performance and moisture absorption behavior of PHBV-based composites for construction. *Stanford Undergrad Res J*, 10, 30-35.
- Barendregt, R. B., & Van Den Berg, P. J. (1980). The degradation of polyurethane. *Thermochemica Acta*, 38(2), 181-195.
- Chattopadhyay, D. K., & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068-1133.
- Çoban, O., & Yilmaz, T. (2022). Volcanic particle materials in polymer composites: a review. *Journal of Materials Science*, 57(36), 16989-17020.
- da Silveira, M., da Conceição, M.D.N., de Pina, D.N., de Moraes Paes, P. A., Monteiro, S. N., Tapanes, N., ... & Bastos, D.C. (2024). Impact of Different Mineral Reinforcements on HDPE Composites: Effects of Melt Flow Index and Particle Size on Physical and Mechanical Properties. *Polymers*, 16(14), 2063.

- Dayan, O., Kilicer, A., Bulut, A., Ceylan, E., Tayfun, U., Uzun, O., & Yurderi, M. (2022). Pumice-supported ruthenium nanoparticles as highly effective and recyclable catalyst in the hydrolysis of methylamine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52 (C), 1-10.
- Dike, A. S. (2020). Türk pomza mineralinin modifikasyonu ve poli (laktik asit) bazlı biyo-kompozit malzemelerinde eklenti olarak kullanımı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1), 111-117.
- El-Nemr, K. F., Radi, H., & Helal, R. H. (2022). Partial replacement of silica by naturally occurring pumice powder for enhancing mechanical and thermal properties of nitrile rubber cured by electron beam irradiation. *Pigment & Resin Technology*, 53(4), 442-449.
- Fleischer, C. A., & Zupan, M. (2010). Mechanical performance of pumice-reinforced epoxy composites. *Journal of composite materials*, 44(23), 2679-2696.
- Gök, A., Göde, F., & Türkaslan, B. E. (2006). Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite. *Materials Science and Engineering: B*, 133(1-3), 20-25.
- Gündüz, L., & Kalkan, Ş. O. (2023). Use of pumice aggregate in cementitious rheoplastic lightweight concrete. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 8(1), 57-65.
- Han B., Sun Z., Chen Y., Tian F., Wang X., Lei Q. (2009). Space charge distribution in low-density polyethylene (LDPE)/pumice composite. Proceedings of 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China, 19-23.
- Herrera, M., Matuschek, G., & Kettrup, A. (2002). Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. *Polymer degradation and stability*, 78(2), 323-331.
- Jayakrishnan, P., & Ramesan, M. T. (2016). Synthesis, characterization and properties of poly (vinyl alcohol)/chemically modified and unmodified pumice composites. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences ISSN*, 974, 2115.
- Karaaslan, C., Yener, E., Bağatur, T., Polat, R., & Gül, R. (2022). Uçucu kül ve kalsiyum alüminat çimentosu katkılı pomza esaslı geopolimer harçların sülfürik asit direnci. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12, 2302-2312.
- Kiliçer, A. (2023). Thermal and surface area properties of micro and nano sized pumice. *Journal of Nano Research*, 79, 61-76.
- Koc, S. (2020). Pumice and perlite co-substituted hydroxyapatite: Fabrication and characterization. *MANAS Journal of Engineering*, 8(2), 132-137.
- Koyuncu, M., Ulay, G., & Şeker, U. (2023). Effect of pumice powder on mechanical, thermal, and water absorption properties of fiberboard composites. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*.
- Kucuk, F., Sismanoglu, S., Kanbur, Y., & Tayfun, U. (2020). Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. *Materials Chemistry and Physics*, 256, 123683.
- Liang, J. Z. (2013). Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. *Composites part B: engineering*, 51, 224-232.
- Maierová, P., Hasalová, P., Schulmann, K., Štípská, P., & Souček, O. (2023). Porous melt flow in continental crust—A numerical modeling study. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 128(8), e2023JB026523.
- Mastura, M. T., & Noryani, M. (2022). Mineral-filled composite: A review on characteristics, applications, and potential materials selection process. *Mineral-Filled Polymer Composites*, 25-43.
- Memis, S. (2018). Some properties of concrete produced with pumice powder. *International Journal of Scientific and Technological Research*, 4(5) 61-69.

- Öz, H. Ö., Yücel, H. E., & Güneş, M. (2017). Bazik pomzanin kendiliğinden yerleşen betonların işlenebilirlik özellikleri üzerine etkisi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 90-97.
- Petrović, Z. S., Zavargo, Z., Flynn, J. H., & Macknight, W. J. (1994). Thermal degradation of segmented polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(6), 1087-1095.
- Ramesan, M. T., George, A., Jayakrishnan, P., & Kalaprasad, G. (2016). Role of pumice particles in the thermal, electrical and mechanical properties of poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl pyrrolidone) composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126, 511-519.
- Ramesan, M. T., Jose, C., Jayakrishnan, P., & Anilkumar, T. (2018). Multifunctional ternary composites of poly (vinyl alcohol)/cashew tree gum/pumice particles. *Polymer Composites*, 39(1), 38-45.
- Sahin, A., Karsli, N. G., & Sinmazcelik, T. (2016). Comparison of the mechanical, thermomechanical, thermal, and morphological properties of pumice and calcium carbonate-filled poly (phenylene sulfide) composites. *Polymer Composites*, 37(11), 3160-3166.
- Sahin, A., Yildiran, Y., Avcu, E., Fidan, S., & Sinmazcelik, T. (2014). Mechanical and thermal properties of pumice powder filled PPS composites. *Acta Physica Polonica A*, 125(2), 518-520.
- Sever K, Atagür M, Tunçalp M, Altay L, Seki Y, Sarıkanat M. (2019). The effect of pumice powder on mechanical and thermal properties of polypropylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 32(8),1092-1106.
- Soyaslan, İ. İ. (2020). Thermal and sound insulation properties of pumice/polyurethane composite material. *Emerging Materials Research*, 9(3), 859-867.
- Tayfun, Ü., & Kanbur, Y. (2018). Mechanical, physical and morphological properties of acidic and basic pumice containing polypropylene composites. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 333-339.
- Tayfun, Ü., Tirkeş, S., Doğan, M., Tirkeş, S., & Zahmakıran, M. (2024). Comparative performance study of acidic pumice and basic pumice inclusions for acrylonitrile–butadiene–styrene-based composite filaments. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 11(1), 276-286.
- Varola, O. O. (2016). Bitlis ve Van illerinde pomza madenciliğine genel bir bakış. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 55(3), 27-34.
- Yavuz, M., Gode, F., Pehlivan, E., Ozmert, S., & Sharma, Y. C. (2008). An economic removal of Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 453-461.
- Yazıcıoğlu, S., Arıcı, E., & Gönen, T. (2003). Pomza taşının kullanım alanları ve ekonomiye etkisi. *FÜ Daum Dergisi*, 1, 118-123.
- Yılmaz, K., Akgoz, A., Cabuk, M., Karaagac, H., Karabulut, O. R. H. A. N., & Yavuz, M. (2011). Electrical transport, optical and thermal properties of polyaniline–pumice composites. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 956-961.

**To Cite:** Sütekin, S. D. (2024). Green Synthesis of Smart Hydrogels via Radiation Crosslinking of Sodium Alginate and Citric Acid for pH-Sensitive Doxycycline Hyclate Release. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1655-1671.

## Green Synthesis of Smart Hydrogels via Radiation Crosslinking of Sodium Alginate and Citric Acid for pH-Sensitive Doxycycline Hyclate Release

S. Duygu SÜTEKİN<sup>1\*</sup>

### Highlights:

- Green synthesis methodology
- pH-responsive behavior
- Extended in vitro drug release at chronic wound pH

### Keywords:

- Hydrogel
- Sodium alginate/citric acid
- pH sensitive drug release
- polysaccharide
- gamma radiation

### ABSTRACT:

Doxycycline hyclate (DH) is a second-generation tetracycline antibiotic with lower toxicity than its predecessors, used for bacterial infections and topically for mucosal and diabetic ulcers. Healthy skin's pH is mildly acidic (4.0-6.0), regulating bacterial flora and preventing infections. Wounds disrupt this pH, revealing the tissue's neutral pH of 7.4, necessitating pH-sensitive controlled drug release for effective chronic wound treatment. This study explores polysaccharide-based hydrogels synthesized by crosslinking sodium alginate/citric acid (NaAlg/CA) solutions using gamma radiation with varying citric acid concentrations for pH-sensitive DH release. The citric acid-modified polysaccharide hydrogels were created using a green method, free of additional chemicals. Citric acid significantly influenced swelling, critical for drug loading and release, with the highest swelling capacity (3500% mass) observed at a 5:1 NaAlg/CA ratio. Hydrogels were tested for pH-dependent swelling and DH drug release profiles at pH 5.5, 7.4, and 9.0. The results indicate that at pH 7.4, which replicates the pH of chronic wounds, the release of DH showed a prolonged profile up to 40 hours, distinct from the results at pH 5.5 and 9.0. These results highlight the capabilities of NaAlg/CA hydrogels created through gamma radiation, combining the biocompatibility and low toxicity of sodium alginate/citric acid, for efficient and sustainable drug delivery, especially valuable in acute wound care where pH-specific therapeutic effectiveness is essential.

<sup>1</sup>S. Duygu SÜTEKİN ([Orcid ID: 0000-0002-4605-1116](https://orcid.org/0000-0002-4605-1116)) Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, 06800, Ankara, Turkey

\*Corresponding Author: S. Duygu SÜTEKİN, e-mail: duygu@hacettepe.edu.tr

The article was presented orally at the "VIII. Polymer Science and Technology Congress with International Participation," held in Malatya from June 20-23, 2022.



## INTRODUCTION

Hydrogels are a unique class of materials characterized by their ability to retain a significant amount of water within their polymeric networks. These three-dimensional structures are formed through the physical or chemical crosslinking of hydrophilic polymers, which allows them to swell in water while maintaining their distinct form (Hoffman, 2002). Hydrogels are highly versatile and can mimic the natural extracellular matrix, making them extremely useful in a range of biomedical applications, from drug delivery systems and wound healing dressings to tissue engineering and regenerative medicine (Drury & Mooney, 2003; Klouda & Mikos, 2008). The remarkable properties of hydrogels stem from their hydrophilic nature and the porosity of their structure. This allows for the controlled release of small molecules and drugs, responsiveness to environmental stimuli (such as pH, temperature, and ionic strength), and the ability to promote cell adhesion and proliferation (Koetting et al., 2015; Sood et al., 2014). Moreover, their soft tissue-like consistency and low interfacial tension with biological fluids minimize irritation when in contact with tissue, which is critical for medical implants and injectable therapies (Möller et al., 2007; Tan et al., 2009). Scientific interest in hydrogels has grown due to their potential to be tailored for specific applications by manipulating their chemical composition and physical structure. Hydrogels are commonly synthesized using chemical crosslinking agents, which create a network of polymer chains through covalent bonds. These agents can include molecules such as formaldehyde, glutaraldehyde (GA), genipin, diglycidyl ether, and N,N'-methylenebisacrylamide, which facilitate the formation of stable, three-dimensional structures (Ali et al., 2022; Bashir et al., 2020). While effective, these chemical crosslinking methods often involve toxic reagents and by-products that may pose biocompatibility issues, particularly for medical and pharmaceutical applications. Additionally, the residual crosslinking agents might remain in the hydrogel, potentially leading to adverse reactions when applied to sensitive tissues or open wounds (Hennink & Van Nostrum, 2002; Maiti et al., 2024; Mashabela et al., 2022). Therefore, developing alternative crosslinking methods that avoid these drawbacks is crucial for advancing hydrogel technology.

In this context, radiation-induced crosslinking emerges as a promising green alternative. Gamma radiation, in particular, offers a clean and efficient method to induce crosslinking without the need for additional chemical agents. This technique relies on high-energy photons to create free radicals within the polymer matrix, leading to the formation of covalent bonds between polymer chains (Bray & Merrill, 1973; Rosiak & Ulański, 1999). The absence of toxic crosslinkers enhances the biocompatibility and safety profile of the resulting hydrogels, making them highly suitable for biomedical applications. Furthermore, radiation-induced crosslinking can be precisely controlled by adjusting the radiation dose, enabling the customization of hydrogel properties such as swelling capacity and mechanical strength (Lugao & Malmonge, 2001; Rosiak et al., 1995; Yang et al., 2022). This environmentally friendly approach not only simplifies the hydrogel synthesis process but also ensures that the final product is free from harmful contaminants, aligning with the principles of green chemistry and sustainable development (Ahmed et al., 2024). In biomedical applications, radiation-synthesized hydrogels are employed in wound healing (Demeter et al., 2023), tissue engineering scaffolds (Kim et al., 2017), and controlled drug delivery systems (Ghobashy et al., 2021) due to their biocompatibility and ability to mimic biological environments. They also find use in environmental applications for water purification and pollutant remediation, showcasing their versatility and broad utility across different disciplines (Haque et al., 2024).

pH-sensitive hydrogels play a crucial role in various biomedical and pharmaceutical applications due to their unique ability to respond to changes in pH. These hydrogels are designed to swell or shrink

in response to the pH of their environment, allowing for controlled release of drugs or other therapeutic agents (Singh et al., 2020a; Sood et al., 2014). This capability is particularly beneficial for targeted drug delivery, where the hydrogel releases its payload at specific sites in the body with different pH levels, such as the neutral or slightly alkaline environment of a wound. This targeted approach not only improves the efficacy of the treatment but also minimizes side effects on healthy tissues (Li et al., 2021a, Al-Arjan et al., 2022). Healthy skin maintains a mildly acidic pH ranging from 4.0 to 6.0, which is essential for regulating bacterial flora and preventing infections. However, when a wound occurs, this acidic environment is disrupted, revealing the underlying tissue's neutral pH. Particularly, for acute wounds, there is a fluctuation in pH ranging from 7.20 to 8.35 (Kruse et al., 2017; Schreml et al., 2010). This alkaline environment in chronic wounds can foster bacterial proliferation and trigger a cycle of inflammation that exacerbates the wound's severity, potentially resulting in tissue death or even amputation (Kuo et al., 2020). Therefore, it is crucial to control the drug delivery mechanisms to actively modulate the pH of the wound. In wound care, pH-sensitive hydrogels can respond to the altered pH of the wound environment, releasing antimicrobial agents or other therapeutics to promote healing and prevent infection. At the neutral pH of a wound, these hydrogels can provide a sustained, controlled release of medication, which is critical for maintaining therapeutic levels over an extended period and promoting efficient healing (Zong et al., 2023). Additionally, these hydrogels enable sustained drug release over extended periods, enhancing therapeutic outcomes and reducing the need for frequent dosing, which improves patient compliance (Al-Arjan et al., 2022). The environmentally friendly synthesis of pH-sensitive hydrogels, such as through radiation-induced crosslinking, further enhances their appeal by ensuring safety and sustainability.

Hydrogels can be synthesized from a diverse array of materials, including monomers, synthetic polymers, and naturally derived polysaccharides (Maiti et al., 2024). In this study, sodium alginate was used to create pH-sensitive hydrogels. Sodium alginate is a natural polysaccharide derived from brown seaweed and is widely recognized for its safety and biocompatibility. Its approval for use in food products by the Food and Drug Administration (FDA) underscores its non-toxic nature and suitability for consumption. This inherent safety profile makes sodium alginate an excellent candidate for medical and pharmaceutical applications, particularly for creating drug delivery systems and wound dressings (Augst et al., 2006; Bidarra et al., 2014; Rowley et al., 1999). In this study, hydrogels were synthesized by crosslinking sodium alginate with citric acid using gamma radiation. The pH sensitivity of these hydrogels is primarily due to the chemical structure of sodium alginate and its interaction with citric acid. Citric acid, bearing three carboxylic and one hydroxyl group, offers an ideal platform for pH-sensitive materials (Franklin & Guhanathan, 2015) and has also been found to possess antimicrobial properties (Pooresmaeil et al., 2021). On the other hand, sodium alginate contains carboxyl groups, which can ionize and form carboxylate ions in aqueous solutions. The degree of ionization and the overall charge of the hydrogel network depend on the pH of the surrounding environment. At different pH levels, the carboxyl groups within the sodium alginate matrix undergo ionization changes. At acidic pH (low pH), fewer carboxyl groups are ionized, resulting in less swelling of the hydrogel. Conversely, at neutral or slightly basic pH, more carboxyl groups ionize, leading to increased swelling of the hydrogel (Zhang et al., 2022). This behavior also promotes controlled drug release, offering particular benefits at the natural pH typical of wound environments, thereby ensuring sustained and targeted therapeutic effects. Here, the synthesized hydrogel with optimum parameters was used for the *in vitro* release study of Doxycycline hyclate (DH). This model drug was employed to investigate the pH-sensitive release mechanisms of gamma-synthesized hydrogels. DH, a second-generation broad-spectrum antibiotic in

the tetracycline class, was developed to provide improved effectiveness and lower toxicity compared to earlier tetracycline antibiotics. In addition to its oral use, doxycycline hyclate can also be applied topically for treating certain skin and mucosal infections, including those caused by ulcers and diabetic wounds. Its broad-spectrum activity, combined with its lower toxicity, makes it a versatile and widely used antibiotic in both human and veterinary medicine (Gabriele et al., 2019; Saliy et al., 2024). Various strategies have been proposed for the use of DH in biomedical applications, including the employment of in situ gel systems capable of transitioning from a sol state to a gel form under physiological conditions. For example, Atridox® (Atrix Laboratories), a commercially available in situ gel formulation containing DH, has been effective in treating periodontitis and other inflammatory conditions affecting dental support tissues and musculoskeletal wounds (Javali & Vandana, 2012). Other in situ gel formulations for DH delivery have also been explored using polymers such as ethyl cellulose, eudragit RS, shellac, bleached shellac, cholesterol, benzyl benzoate, and N-methyl-2-pyrrolidone (Saliy et al., 2024). Limited hydrogel studies synthesized by conventional methods on DH delivery were based on polyethylene glycol (PEG)-based hydrogels (Anumolu et al., 2011), collagen-based hydrogels crosslinked with glutaraldehyde (Sanapalli et al., 2021) and hydrogel films composed of chitosan and polyvinyl alcohol (Hedayatyanfard et al., 2020). Other formulations include alginate and pectin core-shell aerogel beads where DH is encapsulated into the pectin core and protected by an alginate shell (De Cicco et al., 2016), alginate microgels embedded in Pluronic F127 thermogels for intradermal sustained delivery (Giovagnoli et al., 2010), and electrospun nanofibers of polylactic acid-hydroxyapatite (Farkas et al., 2022). Clearly, sodium alginate holds promise for DH as a next-generation drug delivery system, yet studies specifically focusing on sodium alginate hydrogels (NaAlg) have been notably absent. On the other hand, radiation crosslinking has been explored in only two studies for DH formulations: hydrogels of O-carboxymethyl chitosan conjugated with caffeic acid and its composite with polyacrylamide synthesized using electron beam irradiation (Moghaddam et al., 2020), and gamma-irradiated poly (vinyl alcohol)/methylcellulose blend hydrogels (El-Naggar et al., 2016). This study pioneers the synthesis of sodium alginate hydrogels using gamma irradiation, integrating citric acid to control the swelling mechanism, not yet documented in the literature for the controlled and pH specific release of DH.

## MATERIALS AND METHODS

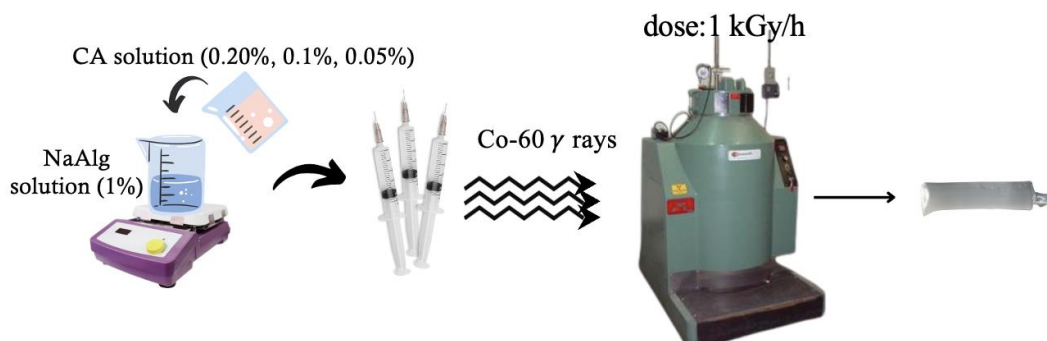
### Materials

Alginic acid sodium salt from brown algae (Sodium alginate, NaAlg, low viscosity, Sigma-Aldrich), citric acid monohydrate (CA,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), doxycycline hyclate (DH, Kunshan Chemical & Pharmaceutical Co., Ltd, China) were used as received. Hydrochloric acid (HCl, 37%, Merck), sodium hydroxide (NaOH, pellets ACS/Reag. Ph. Eur., Sigma-Aldrich) and phosphate-buffered saline (PBS, Sigma-Aldrich) were used to adjust the pH of the solutions. Deionized water (conductivity 0.01  $\mu\text{S}$ , filtered through 0.2  $\mu\text{m}$  pore-size Durapore filters (Millipore Corp.)) was used to prepare NaAlg/CA solutions.

### Synthesis of NaAlg/CA Hydrogels by Gamma Irradiation

Hydrogel synthesis was conducted by preparing 10 mL solutions of 1% sodium alginate (NaAlg) and 0.2%, 0.1%, and 0.05% citric acid (CA) in the following ratios: 5:1 NaAlg/CA (w/w), 10:1 NaAlg/CA (w/w), and 20:1 NaAlg/CA (w/w), respectively. These solutions were then transferred to 38 mm PP syringes and sealed, ensuring the removal of excess air. The samples were irradiated in air at ambient temperature using a Co-60 gamma source (Gammacell 220 Nordion, Canada) at a dose rate of

1 kGy/h for 10 h to achieve a total absorbed dose of 10 kGy. The irradiated samples conformed precisely to the shape of the mold (syringe), demonstrating complete and uniform gelation of the solutions, as illustrated in Figure 1. The samples were then sliced into hydrogel discs using a razor blade for subsequent studies. The synthesized hydrogels were purified over two days by immersing them in excess water and agitating at 150 rpm on an orbital shaker, with periodic replenishment of water. The purified hydrogels were dried overnight at 30°C in a vacuum oven for further studies.



**Figure 1.** The synthesis of NaAlg/CA hydrogels

### Characterization of NaAlg/CA Hydrogels

NaAlg, CA, and dried NaAlg/CA hydrogels were analyzed using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Spectra were acquired using a PerkinElmer Spectrum Two™ spectrometer in ATR mode with 4 scans and a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>, in the range of 500–4000 cm<sup>-1</sup> from solid or dried hydrogel samples.

The surface morphology of the dried hydrogel was examined by environmental scanning electron microscopy (FEI Quanta 200F ESEM) operating at 10 kV. Cross sections of freeze-dried hydrogel were prepared by using a sharp razor blade and the samples were gold-sputtered (5 nm) prior to imaging.

In order to determine the gel fraction of hydrogels, samples were placed in distilled water within a shaker incubator at room temperature for 24 hours to remove the soluble fraction. Subsequently, the gel was dried under vacuum until a constant weight and the insoluble fraction was determined gravimetrically. The gel fraction was calculated using the Equation 1:

$$\text{Gel Fraction (\%)} = w_e/w_o \times 100 \quad (1)$$

where  $w_e$  is the weight of dry gel after extraction and  $w_o$  is the initial weight of the dry gel after irradiation.

For the swelling measurements, dried hydrogel samples (0.02 g) were immersed in various solutions with different pH levels. After an equilibration period of 24 hours, the swollen hydrogels were removed, gently blotted to remove any excess surface solvent, and then weighed. The percent swelling (%S) of the hydrogel was calculated using Equation 2:

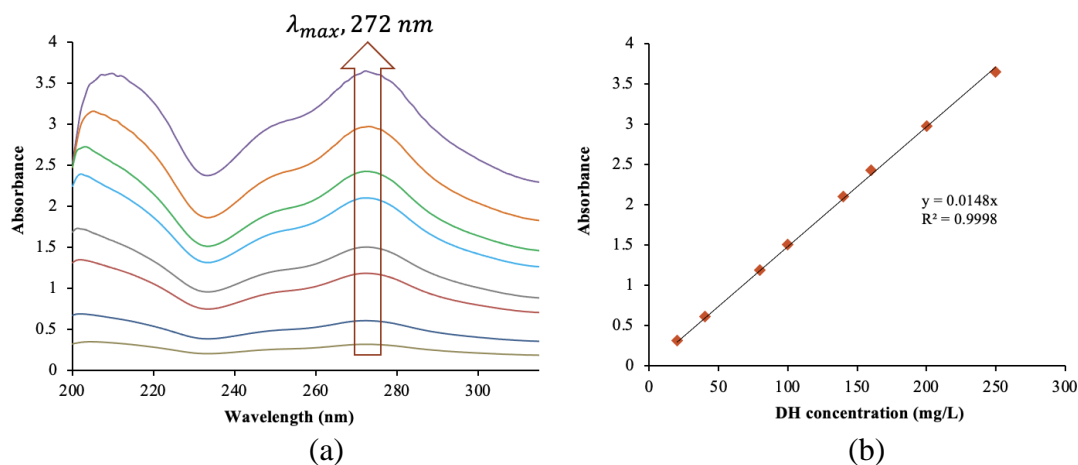
$$\%S = \frac{(w_s - w_i)}{w_i} \times 100 \quad (2)$$

where  $w_i$  is the initial dry weight and  $w_s$  is the final weight of the hydrogel at specific time intervals.

### Loading of DH to NaAlg/CA Hydrogels

To investigate the release profile of Doxycycline Hyclate (DH) from hydrogels at different pH levels, a specific experimental setup was designed. Initially, a DH solution was prepared at a

concentration of 5 mg/mL, with a total volume of 20 mL. Hydrogels with a dry mass of approximately 10 mg each were then immersed in three different buffer solutions, corresponding to pH values of 5.5, 7.4, and 9.0 and kept in a rotator for 24 hours for DH loading. The supernatant was collected to assess the amount of unloaded and hence loaded drug using a UV/vis spectrophotometer (Varian Cary100) operating at a wavelength range of 250–800 nm at room temperature. The absorbance of DH at 272 nm was measured to determine its concentration from the UV/Vis spectra of standard DH solutions given in Figure 2a. A calibration curve for calculating drug loading was created using the UV absorbance of standard DH concentrations (20–250 mg/L) as depicted in Figure 2b.



**Figure 2.** UV/Vis spectra of standard DH solutions (20–250 mg/L) (a) and linear calibration curve of standard DH solutions, derived from the maximum absorbance of DH at 272 nm (b)

The formulas used to calculate drug loading capacity (DLC) and drug loading efficiency (DLE) were presented in Equations 3 and 4:

$$\text{Drug loading capacity (DLC)} = \frac{\text{Weight of the drug in the hydrogel}}{\text{Total weight of the hydrogel}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Drug loading efficiency (DLE)} = \frac{\text{Weight of the drug in the hydrogel}}{\text{Initial weight of the drug used for loading}} \times 100 \quad (4)$$

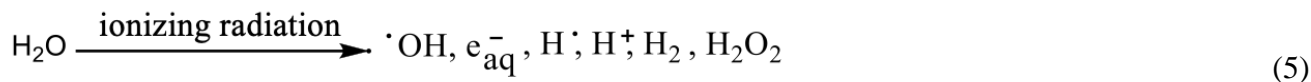
### The pH sensitive drug release of DH@NaAlg/CA Hydrogels

The DH release from hydrogels was performed in an orbital shaking water bath at 37°C at 150 rpm, lasting up to 40 hours. In detail, DH loaded NaAlg/CA hydrogels were transferred into 20 mL of release medium at pH values of 5.5, 7.4 and 9.0. Periodically, 1 mL of solution was extracted from the medium and immediately replenished with fresh pH solution to keep the volume constant. The retrieved samples were examined using UV/Vis spectroscopy, focus on DH's absorbance peak emission at 272 nm (Figure 2a) which was correlated with DH concentration using the linear calibration equation given in Figure 2b. All the release studies were studied in triplicates.

## RESULTS AND DISCUSSION

The use of gamma radiation for crosslinking vinyl polymers and polysaccharides in solution has been well-documented (Ghobashy et al., 2021; Makuuchi, 2010; Tranquilan-Aranilla et al., 1999; Rosiak et al., 1995). Exposure of polymer aqueous solutions to ionizing radiation leads to the formation of reactive intermediates on the macromolecules, as described in Equation 5, arising both from direct radiation effects on polymer chains where the radiation can directly break the chemical bonds within

polymer chains resulting in the formation of radicals on the polymers themselves and from the indirect reaction of water radiolysis generating highly reactive species such as hydroxyl radicals (OH•), hydrogen atoms (H•), and hydrated electrons ( $e_{aq}^-$ ) as the main products. These reactive intermediates subsequently interact with the polymer chains (Makuuchi, 2010; Rosiak et al., 1995).



These radicals would then transfer to sodium alginate, increasing the number of alginate radicals, consequently increasing the rate of crosslinking and gelation. This crosslinking results in the formation of a gel, improving the material's mechanical properties and stability up to a certain dose (Chang et al., 2022; Huq et al., 2012). Several studies demonstrate the fact that higher doses such as 20-40 kGy may result in radiolytic degradation which negatively affects the physicochemical properties of sodium alginate (Chang et al., 2022; Craciun et al., 2023, Şen, 2011). Therefore, a 10 kGy dose was selected for this study for the crosslinking of NaAlg/CA solutions to minimize this degradation behavior but also promote adequate crosslinking.

Citric acid, on the other hand, was also reported to promote the crosslinking of polymers. Thermoresponsive hydrogels based on xanthan and poly(N-isopropyl acrylamide) were crosslinked using citric acid (Chen et al., 2019) and pectin and sodium alginate were crosslinked through crosslinking with citric acid (CA) and tartaric acid (TA) and proposed as alternative green packaging materials (Singh et al., 2020b). The incorporation of citric acid for crosslinking various polymers with ionizing radiation has also been extensively explored for polymers such as poly(vinyl alcohol) (Bodugöz et al., 1999), poly(N-vinyl pyrrolidone) (Caykara et al., 2000), poly(acrylamide) (Karadag et al., 2001), and poly(N-isopropyl acrylamide) (El-Arnaouty et al., 2015). However, there appears to be a lack of research exploring the radiation synthesis of hydrogels specifically using the combination of sodium alginate and citric acid.

Briefly, NaAlg-CA hydrogels were prepared by dissolving 1% sodium alginate (NaAlg) and varying concentrations (0.2%, 0.1%, and 0.05%) of citric acid (CA) in ratios of 5:1, 10:1, and 20:1 NaAlg/CA (w/w) in water subsequently irradiated under atmospheric conditions using a Co-60 gamma source at a dose rate of 1 kGy/h. The resulting hydrogels conformed to the mold shape, indicating uniform gelation (Figure 1). The samples were then cut into discs for further studies.

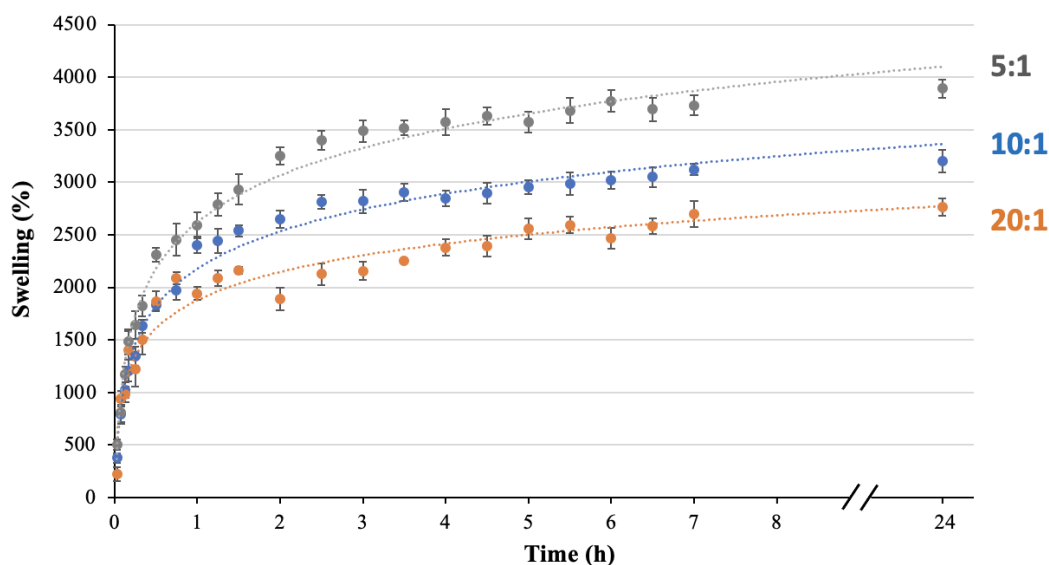
The gel fractions of hydrogels were calculated using Equation 1 and the results were given in Table 1. The results indicate that increasing the ratio of sodium alginate to citric acid generally leads to higher gel fractions, suggesting a higher degree of crosslinking and gel formation in the hydrogel samples. Even though the citric acid were expected to promote crosslinking, similar behavior was observed in the studies with poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized in the presence of citric acid where gelation was decreased with CA addition (Bodugöz et al., 1999). To better understand the structural behavior of hydrogels, it is important to examine the relationship between their crosslinking density and water absorption capabilities. Therefore swelling measurements were performed in DI water. Table 1 presents the equilibrium swelling ratios of samples determined after 24 hours, where swelling reaches a maximum and stabilizes. The results suggest an inverse relationship between gel fraction and equilibrium swelling: hydrogels with higher crosslinking densities (higher gel fraction) tend to exhibit lower equilibrium swelling capacities. This phenomenon is due to the tighter network structure formed by increased crosslinking, which restricts the hydrogel's ability to absorb water. The % swelling reached as high as 3880 % for NaAlg/CA with 5:1 NaAlg/CA ratio where it decreased to 2763 % for 20:1 NaAlg/CA ratio.

Therefore, these preliminary tests showed that ratio of 5:1 was would be optimum providing highest swelling capacity.

**Table 1.** The compositions, gel fraction (%) and equilibrium swelling (%) of NaAlg/CA hydrogels (Dose=10 kGy)

Entry	NaAlg (%)	CA (%)	NaAlg/CA ratio	Gel Fraction (%)	Equilibrium Swelling (%)
1	1	0.2	5:1	81.2 ± 1.6	3880 ± 33
2	1	0.1	10:1	83.4 ± 2.1	3201 ± 46
3	1	0.05	20:1	88.7 ± 1.9	2763 ± 71

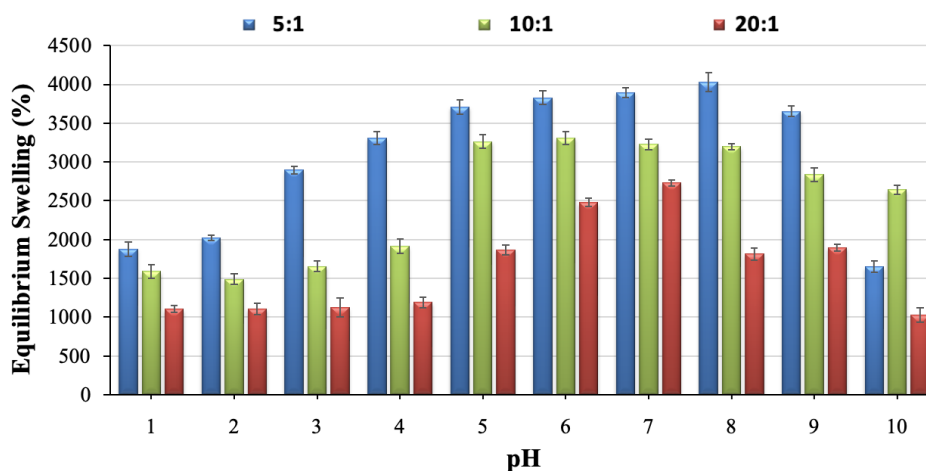
The swelling kinetics of the hydrogels in water are illustrated in Figure 3. The samples exhibited a typical swelling profile over time. Initially, the hydrogels absorbed water rapidly, reaching their maximum swelling capacity within the first few hours. Following this initial phase, the swelling rate stabilized, and the hydrogels maintained nearly constant volume, indicating that equilibrium was reached within 8 hours with minimal additional water uptake observed up to 24 hours. This behavior is typical of hydrogel materials, demonstrating their ability to swell rapidly and retain a substantial amount of water relative to their dry mass. Furthermore, the influence of different concentrations of citric acid (CA) on swelling kinetics aligns with earlier discussions.



**Figure 3.** Swelling kinetics of NaAlg/CA hydrogels with NaAlg/CA ratios 5:1, 10:1 and 20:1 in water (dose=10 kGy)

The swelling experiments were also conducted across various pH levels, spanning from pH 1 to pH 10, as depicted in Figure 4. The swelling behavior of hydrogel based on NaAlg is intricately linked to pH-induced changes in the ionization state of its carboxyl groups along its molecular chains. In acidic conditions, carboxyl groups ( $-\text{COO}^-$ ) protonate to form carboxylic acid groups ( $-\text{COOH}$ ), leading to strengthened hydrogen bonding and reduced hydrogel swelling. As pH becomes neutral to basic,  $-\text{COOH}$  groups ionize into  $-\text{COO}^-$  ions, weakening hydrogen bonds and allowing the hydrogel to expand due to increased hydrophilicity and water absorption. This pH-responsive property was also depicted in Figure 4. where all NaAlg/CA hydrogels show similar pH-responsive property. Specifically, the hydrogels with the highest citric acid ratio (5:1) displayed greater swelling across all pH levels as compared to hydrogels with lower citric acid amount except for pH 10. This could be attributed to the enhancement of the pH sensitivity of the hydrogel due to CA. At lower pH levels, CA facilitates stronger interactions between sodium alginate chains through hydrogen bonding and electrostatic attractions. As pH levels increase,

the ionization of citric acid and sodium alginate carboxyl groups decreases these interactions, allowing the hydrogel to swell further.



**Figure 4.** Equilibrium swelling (%) of NaAlg/CA hydrogels with NaAlg/CA ratios 5:1, 10:1 and 20:1 at different pHs (Dose=10 kGy)

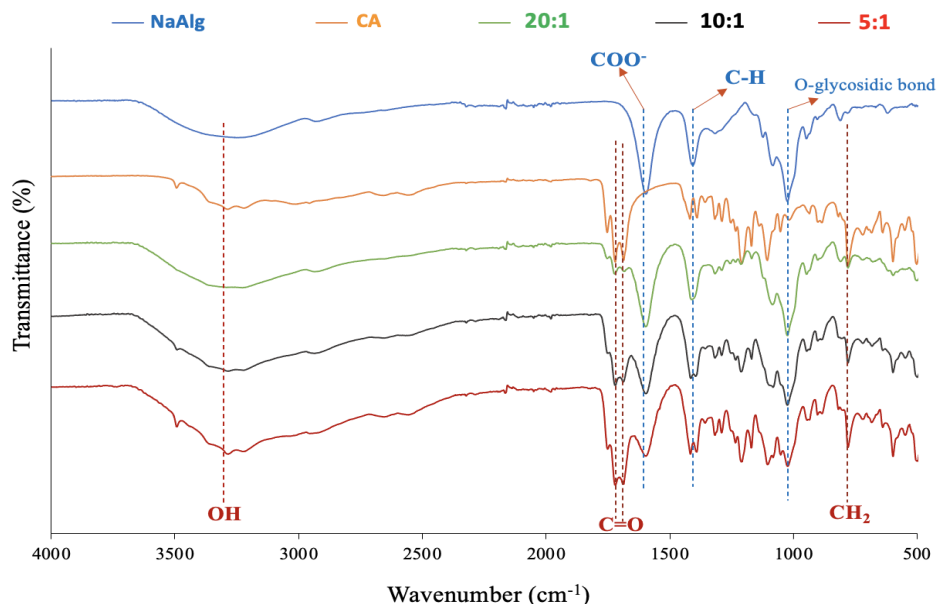
The structural characterizations of NaAlg/CA hydrogels were performed using FTIR spectroscopy. As shown in Figure 5, the FTIR spectrum of pure SA revealed a broad absorption band at  $3249\text{ cm}^{-1}$  attributed to  $-\text{OH}$  stretching vibrations, a peak at  $2910\text{ cm}^{-1}$  associated with  $\text{C}-\text{H}$  stretching, and a peak at  $1593\text{ cm}^{-1}$  assigned to asymmetric stretching vibrations of  $\text{COO}^-$  groups, the peak at  $1404\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the  $\text{C}-\text{H}$  deformation and  $1024\text{ cm}^{-1}$  was attributed to  $\text{C}-\text{O}$  symmetric stretching vibrations of the glycosidic bond typical for polysaccharides (Li et al., 2021b; Sezen et al., 2021). The characteristic peaks of citric acid were as follows: absorption bands in the region of  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  due to  $\text{O}-\text{H}$  stretching vibration, peaks at  $1662$  and  $1695\text{ cm}^{-1}$  are associated with the stretching vibration of the  $\text{C}=\text{O}$  bond of  $-\text{COOH}$ , and  $779\text{ cm}^{-1}$  due to  $\text{CH}_2$  rocking (Li et al., 2021b). NaAlg/CA hydrogels present all the characteristic peaks of NaAlg in addition to the specific peaks corresponding to citric acid (CA). As the concentration of CA increases, the intensity of peaks corresponding to the CA also increases clearly visible for peaks at  $1662$  and  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) and  $779\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), indicating greater incorporation of CA into the hydrogel matrix.

As the concentration of CA increases, the intensity of peaks corresponding to CA becomes more pronounced, particularly notable at peaks around  $1662$  and  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  stretching) and  $779\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  rocking). This phenomenon reflects the progressive interaction and integration of citric acid molecules within the sodium alginate network, influencing the structural and chemical properties of the hydrogels.

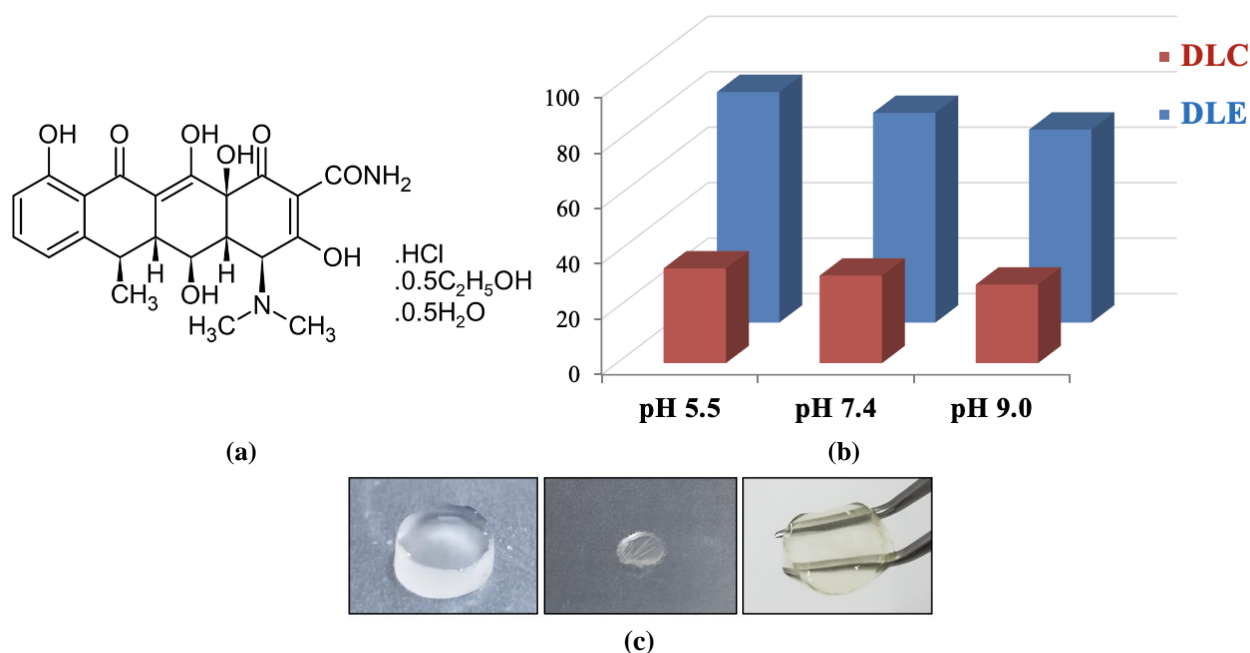
The optimal conditions for NaAlg/CA hydrogels were presented and ratio of 5:1 was selected for prior in vitro studies of DH. DH is a tricarboxylic acid and present multiple pKa values as 3.02, 7.97 and 9.15 (Kogawa & Salgado, 2012) as illustrated in Figure 6a. Therefore, drug loading experiments were performed in different pHs to assess the effect of pH on DLC and DLE of DH using Equations 2 and 3. Figure 6b illustrates the effect of dissolution medium pH on these parameters. The lowest drug loading was attributed to the pH 5.5 condition, where DH tends to be more protonated due to its lower pKa values. This protonation potentially reduced its interaction with sodium alginate, resulting in lower drug loading compared to neutral pH conditions. On the other hand, at pH 7.4, DH exists in a mixture of protonated and deprotonated forms. Sodium alginate, in its deprotonated form ( $-\text{COO}^-$ ), possibly interacted more effectively with DH due to electrostatic attractions resulting in highest drug loading. At



pH 9.0, DH becomes predominantly deprotonated, its interaction with the hydrogel matrix was expected to be enhanced. However, excessive alkalinity may have affected DH's stability or solubility, potentially influencing its loading efficiency despite increased electrostatic interactions.

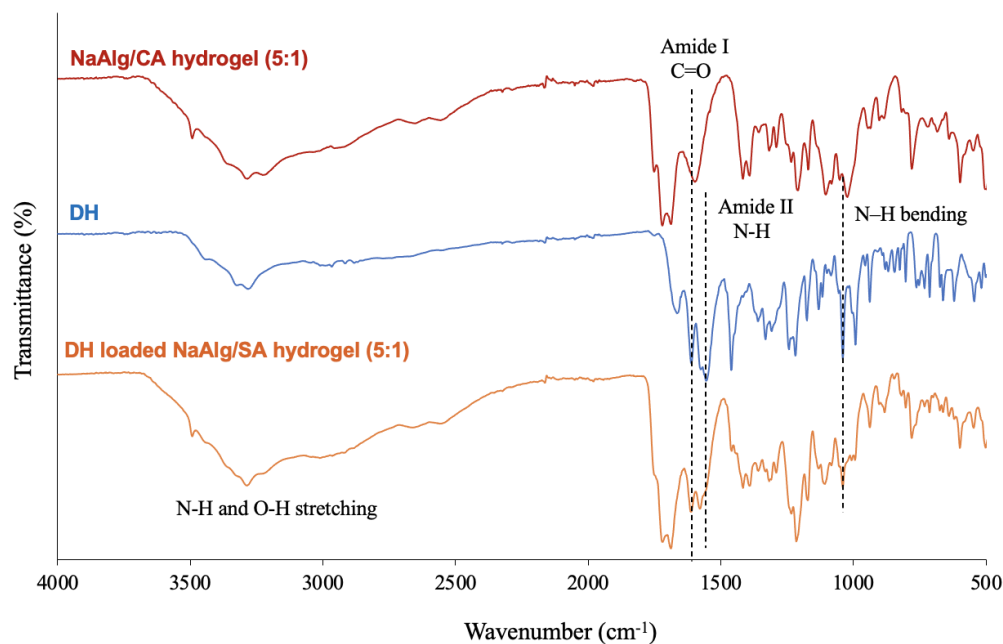


**Figure 5.** FTIR spectra of NaAlg, CA and NaAlg/CA hydrogels with different CA amount (NaAlg/CA=5:1, Dose=10 kGy)



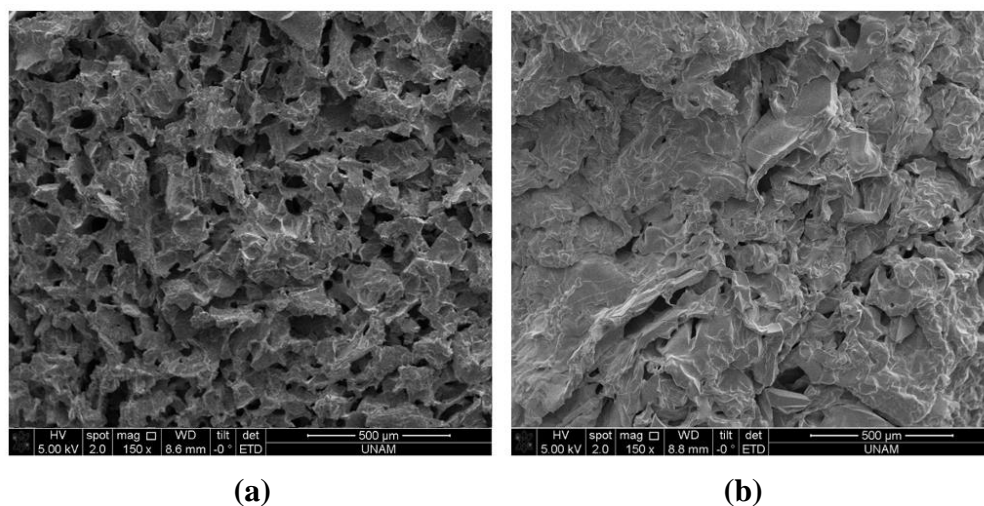
**Figure 6.** Chemical structure of doxycycline hyclate (DH) (a), DLC and DLE values for DH loading into NaAlg/CA hydrogels at different pHs (b), and photographs of swollen, dried and DH loaded NaAlg/CA hydrogels (from left to right) (c) (NaAlg/CA=5:1, Dose=10 kGy)

DH loading into hydrogels was characterized using FTIR spectroscopy, as illustrated in Figure 7. The results revealed the integration of DH into the hydrogel structure, evidenced by the presence of specific DH peaks as the C–N stretching band at  $1039\text{ cm}^{-1}$ , the amide I band attributed to C=O stretching at  $1610\text{ cm}^{-1}$ , and the amide II band due to N–H bending at  $1554\text{ cm}^{-1}$ , all of which were distinctly observed in the DH-loaded hydrogels (Yadav et al., 2017).



**Figure 7.** FTIR spectra of NaAlg/CA hydrogel, DH, and DH loaded NaAlg/CA hydrogel (NaAlg/CA=5:1, Dose=10 kGy)

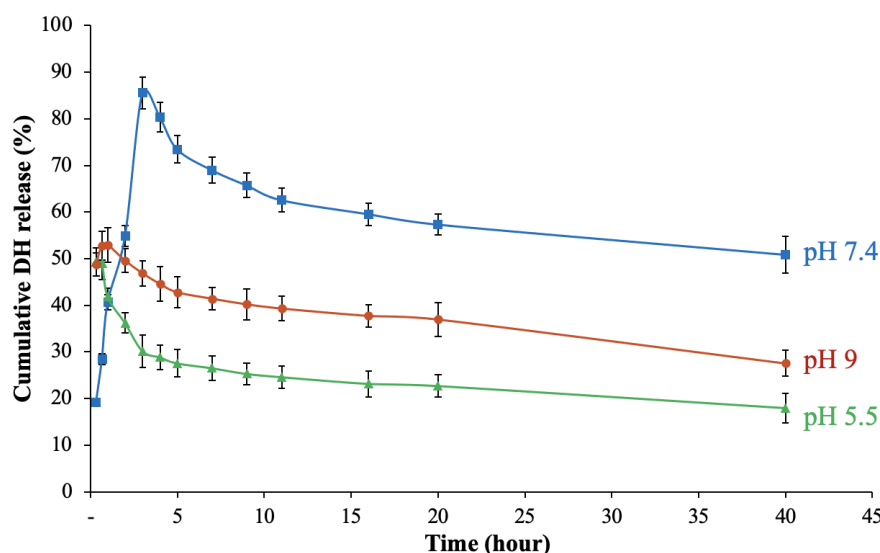
Figure 8 depicts the SEM images of freeze-dried bare and DH loaded NaAlg/CA hydrogel (NaAlg/CA=5:1, Dose=10 kGy) where unloaded hydrogel possessed porous 3D structure and loading with DH revealed a significant reduction in pore size, indicating effective incorporation and closure of pores due to the drug loading process.



**Figure 8.** SEM images of dried (a) and DH loaded NaAlg/CA hydrogel (b) (NaAlg/CA=5:1, Dose=10 kGy)

Acute wounds typically have a higher pH ranging from 7.20 to 8.35 compared to healthy skin, which remains mildly acidic (pH 4.0 to 6.0) (Kruse et al., 2017). Several pH sensitive materials were proposed in the literature for enhanced delivery in acidic or basic conditions but achieving sustained drug release specifically tailored to neutral to alkaline pH ranges is limited (Al-Arjan et al., 2022; Li et al., 2021a). Figure 9. illustrates the in vitro release profiles of DH from NaAlg/CA hydrogels in dissolution media at pH levels 5.5, 7.4, and 9.0. The results indicated that drug release from the hydrogels is pH-dependent. At pH 5.5 and pH 9, half of the drug was released within just 20 minutes, demonstrating a burst release, with a subsequent decrease in release rate at these pH levels as compared to pH 7.4. At acidic pH, the carboxylate group of NaAlg protonates, leading to strong hydrogen bonds with DH and a consequent

reduction in drug release. At high pH, NaAlg transforms into its sodium salt form, enhancing hydrophilicity and increasing drug release due to electrostatic repulsion. However, the most effective release occurred at pH 7.4, typical of chronic wound environments, where the highest release was observed reaching 85% at 3 hours. Unlike other conditions, at pH 7.4, a slower and biphasic release pattern was noted, lasting up to 40 hours, following a conventional profile.



**Figure 9.** In vitro release profiles of DH from NaAlg/CA hydrogels in dissolution media with pH values of 5.5, 7.4 and 9.0

Various studies have examined doxycycline hyclate (DH) release, including nanoparticles, in-situ gelling systems, and hydrogels. However, most of these systems do not exhibit any pH sensitivity and/or the studies do not consider the effect of pH. Kazmi et al. studied the pH-dependent release of DH from gold nanoparticles showing 60% release at pH 4.30 and only 5% at pH 7.34 (Kazmi et al., 2019). Another study focused on DH release from crosslinked and non-crosslinked chitosan sponges, observing that the non-crosslinked sponge exhibited a slower initial release due to gel formation, while both systems could prolong drug release, but without pH sensitivity (Phaechamud, Charoenteeraboon, 2008). Guglava et al. studied niosomes with various surfactants and cholesterol for ocular delivery of doxycycline hyclate, aiming for prolonged release. While the release duration was extended, the study did not address the effect of pH (Guglava et al., 2019). Ranch et al. designed an in situ gel-forming system using Poloxamer 407, chitosan, and polyethylene glycol 600, which achieved sustained drug release above the minimum inhibitory concentration (MIC) and high drug retention in the periodontal cavity. Although this system offered ease of administration and sustained release, pH sensitivity was not a focal point (Ranch et al., 2021). Patlolla et al. investigated hydrogels composed of Poloxamer 407 and Poloxamer 188, observing an increasing release profile up to 50 hours. However, similar to the previous studies, pH sensitivity was not considered (Patlolla et al., 2019). Phaechamud et al. explored doxycycline hyclate-loaded bleached shellac in situ forming gel achieving maximum release within 1–2 hours and rapid equilibrium, without addressing pH-dependent release (Phaechamud et al., 2019). Ardica et al. presented a hydrogel system based on crosslinks between carboxymethyl chitosan (CMC) and aldehyde hyaluronic acid (AHA). This study achieved up to 85% DH release and examined the release at pH 5.5 and 7.4, but found no significant differences in the release profiles between these pH levels (Ardica et al., 2023). Overall, pH-sensitive in-vitro drug release profiles of DH-based systems, especially at neutral pH, are uncommon. This highlights the unique advantage of the proposed NaAlg/CA hydrogels.

## CONCLUSION

This study showcased the environmentally friendly synthesis of sodium alginate/citric acid (NaAlg/CA) hydrogels using gamma radiation, offering a sustainable and safe approach devoid of toxic chemicals, thus minimizing environmental impact. The inclusion of citric acid significantly influenced the cross-linking and subsequent swelling behavior of the hydrogels in aqueous environments across varying pH conditions, crucial for developing robust and pH-responsive structures. The hydrogel with an optimal NaAlg/CA ratio of 5:1 was selected for in vitro studies, revealing that the release profile of doxycycline hyclate (DH) was strongly influenced by pH conditions. At pH 7.4, simulating the pH of chronic wounds, DH release exhibited an enhanced release profile lasting up to 40 hours, in contrast to the release behavior at pH 5.5 and 9 conditions. These findings underscore the potential of NaAlg/CA hydrogels synthesized via gamma radiation for sustainable and effective drug delivery, particularly in acute wound healing applications where pH-dependent therapeutic efficacy is crucial.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges Mistav Pharmaceuticals for kindly providing the doxycycline hyclate drug.

## Conflict of Interest

The article author declare that there is no conflict of interest.

## REFERENCES

- Ahmed, M. S., Islam, M., Hasan, M. K., & Nam, K. W. (2024). A Comprehensive Review of Radiation-Induced Hydrogels: Synthesis, Properties, and Multidimensional Applications. *Gels*, 10(6), 381.
- Al-Arjan, W. S., Khan, M. U. A., Almutairi, H. H., Alharbi, S. M., & Razak, S. I. A. (2022). pH-Responsive PVA/BC-f-GO Dressing Materials for Burn and Chronic Wound Healing with Curcumin Release Kinetics. *Polymers*, 14(10), 1949.
- Ali, F., Khan, I., Chen, J., Akhtar, K., Bakhsh, E. M., & Khan, S. B. (2022). Emerging Fabrication Strategies of Hydrogels and Its Applications. *Gels*, 8(4), 205.
- Ardika, K.A.R., Marzaman, A.N.F., Kaharuddin, K.M., Parenden, M.D.K., Karimah, A., Musfirah, C.A., Pakki, E. and Permana, A.D. (2023). Development of chitosan-hyaluronic acid based hydrogel for local delivery of doxycycline hyclate in an ex vivo skin infection model. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 34(16), 2274-2290.
- Anumolu, S. S., Menjoge, A. R., Deshmukh, M., Gerecke, D., Stein, S., Laskin, J., & Sinko, P. J. (2011). Doxycycline hydrogels with reversible disulfide crosslinks for dermal wound healing of mustard injuries. *Biomaterials*, 32(4), 1204–1217.
- Augst, A. D., Kong, H. J., & Mooney, D. J. (2006). Alginate Hydrogels as Biomaterials. *Macromolecular Bioscience*, 6(8), 623–633.
- Bashir, S., Hina, M., Iqbal, J., Rajpar, A. H., Mujtaba, M. A., Alghamdi, N. A., Wageh, S., Ramesh, K., & Ramesh, S. (2020). Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers*, 12(11), 2702.
- Bidarra, S. J., Barrias, C. C., & Granja, P. L. (2014). Injectable alginate hydrogels for cell delivery in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1646–1662.
- Bodugöz, H., Pekel, N., & Güven, O. (1999). Preparation of poly(vinyl alcohol) hydrogels with radiation grafted citric and succinic acid groups. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(5–6), 667–671.

- Bray, J. C., & Merrill, E. W. (1973). Poly(vinyl alcohol) hydrogels. Formation by electron beam irradiation of aqueous solutions and subsequent crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(12), 3779–3794.
- Caykara, T., Oren, S., Kantoglu, M., & Guven, O. (2000). The effect of gel composition on the uranyl ions adsorption capacity of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone-g-citric acid) hydrogels prepared by gamma rays. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(5), 1037–1043.
- Chang, K. A., Chew, L. Y., Law, K. P., Ng, J. F., Wong, C. S., Wong, C. L., & Hussein, S. (2022). Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of sodium alginate solution and internally crosslinked film made thereof. *Radiation Physics and Chemistry*, 193, 109963.
- Chen, X., Li, P., Kang, Y., Zeng, X., Xie, Y., Zhang, Y., Wang, Y., & Xie, T. (2019). Preparation of temperature-sensitive Xanthan/NIPA hydrogel using citric acid as crosslinking agent for bisphenol A adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 206, 94–101.
- Craciun, G., Calina, I. C., Demeter, M., Scarisoreanu, A., Dumitru, M., & Manaila, E. (2023). Poly(Acrylic Acid)-Sodium Alginate Superabsorbent Hydrogels Synthesized by Electron Beam Irradiation Part I: Impact of Initiator Concentration and Irradiation Dose on Structure, Network Parameters and Swelling Properties. *Materials*, 16(13), 4552.
- De Cicco, F., Russo, P., Reverchon, E., García-González, C. A., Aquino, R. P., & Del Gaudio, P. (2016). Prilling and supercritical drying: A successful duo to produce core-shell polysaccharide aerogel beads for wound healing. *Carbohydrate Polymers*, 147, 482–489.
- Demeter, M., Scărișoreanu, A., & Călina, I. (2023). State of the Art of Hydrogel Wound Dressings Developed by Ionizing Radiation. *Gels*, 9(1), 55.
- Drury, J. L., & Mooney, D. J. (2003). Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials*, 24(24), 4337–4351.
- El-Arnaouty, M. B., Eid, M., & Ghaffar, A. M. A. (2015). Radiation Synthesis of Stimuli Responsive Micro-porous Hydrogels for Controlled Drug Release of Aspirin. *Polymer-plastics Technology and Engineering*, 54(12), 1215–1222.
- El-Naggar, A. W., Senna, M., Mostafa, T., & Helal, R. (2016). Characterization and drug delivery properties of gamma irradiated poly (vinyl alcohol)/methylcellulose (PVA/MC) blends. *The International Conference on Chemical and Environmental Engineering*, 8(13), 2–22.
- Farkas, N. I., Marincea, L., Barabás, R., Bizo, L., Ilea, A., Turdean, G. L., Toşa, M., Cadar, O., & Barbu-Tudoran, L. (2022). Preparation and Characterization of Doxycycline-Loaded Electrospun PLA/HAP Nanofibers as a Drug Delivery System. *Materials*, 15(6), 2105.
- Franklin, D., & Guhanathan, S. (2015). Investigation of citric acid–glycerol based pH-sensitive biopolymeric hydrogels for dye removal applications: A green approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 80–86.
- Gabriele, S., Buchanan, B., Kundu, A., Dwyer, H. C., Gabriele, J. P., Mayer, P., & Baranowski, D. C. (2019). Stability, Activity, and Application of Topical Doxycycline Formulations in a Diabetic Wound Case Study. *PubMed*, 31(2), 49–54.
- Ghobashy, M. M., Elbarbary, A. M., & Hegazy, D. E. (2021). Gamma radiation synthesis of a novel amphiphilic terpolymer hydrogel pH-responsive based chitosan for colon cancer drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 263, 117975.
- Giovagnoli, S., Tsai, T., & DeLuca, P. P. (2010). Formulation and Release Behavior of Doxycycline–Alginate Hydrogel Microparticles Embedded into Pluronic F127 Thermogels as a Potential New Vehicle for Doxycycline Intradermal Sustained Delivery. *AAPS PharmSciTech*, 11(1), 212–220.

- Gugleva, V., Titeva, S., Rangelov, S., & Momekova, D. (2019). Design and in vitro evaluation of doxycycline hyclate niosomes as a potential ocular delivery system. *International journal of pharmaceutics*, 567, 118431.
- Haque, S. N., Bhuyan, M. M., & Jeong, J. H. (2024). Radiation-Induced Hydrogel for Water Treatment. *Gels*, 10(6), 375.
- Hedayatyanfard, K., Khoulenjani, S. B., Abdollahifar, M. A., Amani, D., Habibi, B., Zare, F., Asadirad, A., Pouriran, R., & Ziai, S. A. (2020). Chitosan/PVA/Doxycycline Film and Nanofiber Accelerate Diabetic Wound Healing in a Rat Model. *Iran. J. Pharmaceut. Res.*, 19(4), 225–239.
- Hennink, W., & Van Nostrum, C. (2002). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 13–36.
- Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 3–12.
- Huq, T., Khan, A., Dussault, D., Salmieri, S., Khan, R. A., & Lacroix, M. (2012). Effect of gamma radiation on the physico-chemical properties of alginate-based films and beads. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(8), 945–948.
- Javali, M. A., & Vandana, K. (2012). A comparative evaluation of atrigel delivery system (10% doxycycline hyclate) Atridox with scaling and root planing and combination therapy in treatment of periodontitis: A clinical study. *Journal of Indian Society of Periodontology*, 16(1), 43.
- Karadag, E., Saraydin, D., Sahiner, N., & Güven, O. (2001). Radiation induced acrylamide/citric acid hydrogels and their swelling behaviors. *Journal of Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry/Journal of Macromolecular Science. Part a. Pure & Applied Chemistry*, 38(11), 1105–1121.
- Kazmi, S. A. R., Qureshi, M. Z., Ali, S., & Masson, J. F. (2019). In vitro drug release and biocatalysis from pH-responsive gold nanoparticles synthesized using doxycycline. *Langmuir*, 35(49), 16266–16274.
- Kim, M. H., Kim, B. S., Lee, J., Cho, D., Kwon, O. H., & Park, W. H. (2017). Silk fibroin/hydroxyapatite composite hydrogel induced by gamma-ray irradiation for bone tissue engineering. *Biomaterials Research/Biomaterials Research*, 21(1).
- Klouda, L., & Mikos, A. G. (2008). Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68(1), 34–45.
- Koetting, M. C., Peters, J. T., Steichen, S. D., & Peppas, N. A. (2015). Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications. *Materials Science & Engineering. R, Reports*, 93, 1–49.
- Kogawa, A. C., & Salgado, H. R. N. (2012). Quantification of Doxycycline Hyclate in Tablets by HPLC–UV Method. *Journal of Chromatographic Science*, 51(10), 919–925.
- Kruse, C. R., Singh, M., Targosinski, S., Sinha, I., Sørensen, J. A., Eriksson, E., & Nuutila, K. (2017). The effect of pH on cell viability, cell migration, cell proliferation, wound closure, and wound reepithelialization: In vitro and in vivo study. *Wound Repair and Regeneration*, 25(2), 260–269.
- Kuo, S. H., Shen, C. J., Shen, C. F., & Cheng, C. M. (2020). Role of pH Value in Clinically Relevant Diagnosis. *Diagnostics*, 10(2), 107.
- Li, L., He, Y., Zheng, X., Yi, L., & Nian, W. (2021a). Progress on Preparation of pH/Temperature-Sensitive Intelligent Hydrogels and Applications in Target Transport and Controlled Release of Drugs. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 1–14.

- Li, Y., Wang, Z., Wang, X., Yan, B., Peng, Y., & Ran, R. (2021b). Fe<sup>3+</sup>-citric acid/sodium alginate hydrogel: A photo-responsive platform for rapid water purification. *Carbohydrate Polymers*, 269, 118269.
- Lugao, A. B., & Malmonge, S. M. (2001). Use of radiation in the production of hydrogels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions With Materials and Atoms/Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions With Materials and Atoms*, 185(1–4), 37–42.
- Maiti, S., Maji, B., & Yadav, H. (2024). Progress on green crosslinking of polysaccharide hydrogels for drug delivery and tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymers*, 326, 121584.
- Makuuchi, K. (2010). Critical review of radiation processing of hydrogel and polysaccharide. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(3), 267–271.
- Mashabela, L. T., Maboja, M. M., Miya, N. F., Ajayi, T. O., Chasara, R. S., Milne, M., Mokhele, S., Demana, P. H., Witika, B. A., Siwe-Noundou, X., & Poka, M. S. (2022). A Comprehensive Review of Cross-Linked Gels as Vehicles for Drug Delivery to Treat Central Nervous System Disorders. *Gels*, 8(9), 563.
- Moghaddam, R. H., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Amraei, R., & Moghaddam, Z. H. (2020). Doxycycline drug delivery using hydrogels of O-carboxymethyl chitosan conjugated with caffeic acid and its composite with polyacrylamide synthesized by electron beam irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 962–973.
- Möller, S., Weisser, J., Bischoff, S., & Schnabelrauch, M. (2007). Dextran and hyaluronan methacrylate based hydrogels as matrices for soft tissue reconstruction. *Biomolecular Engineering*, 24(5), 496–504.
- Patlolla, V. G. R., Peter Holbrook, W., Gizurarson, S., & Kristmundsdottir, T. (2019). Doxycycline and monocaprin in situ hydrogel: Effect on stability, mucoadhesion and texture analysis and in vitro release. *Gels*, 5(4), 47.
- Phaechamud, T., & Charoenteeraboon, J. (2008). Antibacterial activity and drug release of chitosan sponge containing doxycycline hyclate. *Aaps PharmSciTech*, 9, 829-835.
- Phaechamud, T., Senarat, S., Puyathorn, N., & Praphanwittaya, P. (2019). Solvent exchange and drug release characteristics of doxycycline hyclate-loaded bleached shellac in situ-forming gel and-microparticle. *International journal of biological macromolecules*, 135, 1261-1272.
- Pooresmaeil, M., Javanbakht, S., Namazi, H., & Shaabani, A. (2021). Application or function of citric acid in drug delivery platforms. *Medicinal Research Reviews*, 42(2), 800–849.
- Ranch, K. M., Maulvi, F. A., Koli, A. R., Desai, D. T., Parikh, R. K., & Shah, D. O. (2021). Tailored doxycycline hyclate loaded in situ gel for the treatment of periodontitis: Optimization, in vitro characterization, and antimicrobial studies. *AAPS PharmSciTech*, 22, 1-11.
- Rosiak, J., & Ulański, P. (1999). Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(2), 139–151.
- Rosiak, J., Ulański, P., Pajewski, L., Yoshii, F., & Makuuchi, K. (1995). Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. Some remarks and comments. *Radiation Physics and Chemistry*, 46(2), 161–168.
- Rowley, J. A., Madlambayan, G., & Mooney, D. J. (1999). Alginate hydrogels as synthetic extracellular matrix materials. *Biomaterials*, 20(1), 45–53.

- Saliy, O., Popova, M., Tarasenko, H., & Getalo, O. (2024). Development strategy of novel drug formulations for the delivery of doxycycline in the treatment of wounds of various etiologies. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 195, 106636.
- Sanapalli, B. K. R., Gounder, K. C., Ambhore, N. S., Kuppuswamy, G., Krishnamurthy, P. T., & Karri, V. V. S. R. (2021). Doxycycline Loaded Collagen-Chitosan Composite Scaffold for the Accelerated Healing of Diabetic Wounds. *Journal of Visualized Experiments*, 174.
- Schreml, S., Szeimies, R., Karrer, S., Heinlin, J., Landthaler, M., & Babilas, P. (2010). The impact of the pH value on skin integrity and cutaneous wound healing. *JEADV. Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology/Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 24(4), 373–378.
- Şen, M. (2011). Effects of molecular weight and ratio of guluronic acid to mannuronic acid on the antioxidant properties of sodium alginate fractions prepared by radiation-induced degradation. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(1), 126–129.
- Sezen, S., Thakur, V. K., & Ozmen, M. M. (2021). Highly Effective Covalently Crosslinked Composite Alginate Cryogels for Cationic Dye Removal. *Gels*, 7(4), 178.
- Singh, R., Pal, D., & Chattopadhyay, S. (2020a). Target-Specific Superparamagnetic Hydrogel with Excellent pH Sensitivity and Reversibility: A Promising Platform for Biomedical Applications. *ACS Omega*, 5(34), 21768–21780.
- Singh, P., Baisthakur, P., & Yemul, O. S. (2020b). Synthesis, characterization and application of crosslinked alginate as green packaging material. *Heliyon*, 6(1), e03026.
- Sood, N., Bhardwaj, A., Mehta, S., & Mehta, A. (2014). Stimuli-responsive hydrogels in drug delivery and tissue engineering. *Drug Delivery*, 23(3), 748–770.
- Tan, H., Chu, C. R., Payne, K. A., & Marra, K. G. (2009). Injectable in situ forming biodegradable chitosan–hyaluronic acid based hydrogels for cartilage tissue engineering. *Biomaterials*, 30(13), 2499–2506.
- Tranquilan-Aranilla, C., Yoshii, F., Rosa, A. D., & Makuuchi, K. (1999). Kappa-carrageenan–polyethylene oxide hydrogel blends prepared by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(2), 127–131.
- Yang, J., Rao, L., Wang, Y., Zhao, Y., Liu, D., Wang, Z., Fu, L., Wang, Y., Yang, X., Li, Y., & Liu, Y. (2022). Recent Advances in Smart Hydrogels Prepared by Ionizing Radiation Technology for Biomedical Applications. *Polymers*, 14(20), 4377.
- Zhang, J., Hurren, C., Lu, Z., & Wang, D. (2022). pH-sensitive alginate hydrogel for synergistic anti-infection. *International Journal of Biological Macromolecules*, 222, 1723–1733.
- Zong, Y., Zong, B., Zha, R., Zhang, Y., Li, X., Wang, Y., Fang, H., Wong, W., & Li, C. (2023). An Antibacterial and Anti-Oxidative Hydrogel Dressing for Promoting Diabetic Wound Healing and Real-Time Monitoring Wound pH Conditions with a NIR Fluorescent Imaging System. *Advanced Healthcare Materials/Advanced Healthcare Materials*, 12(24).



**To Cite:** Hüssein, Z. T. A. & Güler, M. (2024). Development of Non-Enzymatic Electrochemical p-Nitrophenol Sensor Based on Carboxylated Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1672-1683.

## Development of Non-Enzymatic Electrochemical P-Nitrophenol Sensor Based on Carboxylated Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode

Zhivan Tayeb Ali HUSSEIN<sup>1</sup>, Muhammet GÜLER<sup>1\*</sup>

### Highlights:

- A novel p-nitrophenol sensor was fabricated
- Glassy carbon electrode was modified using carboxylated graphene oxide
- The sensor was used for detection of p-nitrophenol in water samples

### Keywords:

- Electrochemical sensor
- Carboxylated graphene oxide
- p-Nitrophenol

### ABSTRACT:

The current work reports a new electrochemical p-nitrophenol (p-NP) sensor which depends upon the carboxyl functionalized graphene oxide (GO-COOH) modified of glassy carbon electrode (GCE). Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were performed to examine the morphology of GO-COOH. The GO-COOH/GCE sensor was electrochemically characterized by means of chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and linear sweep voltammetry (LSV). A distinct cathodic peak of p-NP was seen on the GO-COOH/GCE in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 6.5). The sensor displayed three dynamic linear ranges for p-NP under optimum condictions. The linear detection ranges were  $2.0 \times 10^{-7}$  -  $2.95 \times 10^{-6}$  M,  $2.95 \times 10^{-6}$  -  $2.74 \times 10^{-4}$  M, and  $2.74 \times 10^{-4}$  -  $7.25 \times 10^{-4}$  M with the sensitivities of 39622.1 A/Mm<sup>2</sup>, 9959.3 A/Mm<sup>2</sup>, and 6395 A/Mm<sup>2</sup>, respectively. It was found that detection limit (LOD) was  $5.3 \times 10^{-8}$  M at a signal to noise ratio of 3. The GO-COOH/GCE demonstrated satisfactory performance factors such as selectivity and repeatability. Additionally, the GO-COOH/GCE sensor was demonstrated to be utilized to electrochemically determine p-NP in a variety of water samples.

<sup>1</sup>Zhivan Tayeb Ali HUSSEIN ([Orcid ID: 0009-0002-0608-6047](https://orcid.org/0009-0002-0608-6047)), Muhammet GÜLER ([Orcid ID: 0000-0002-1040-8988](https://orcid.org/0000-0002-1040-8988)). Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Van, Turkey

\*Corresponding Author: Muhammet Güler, e-mail: mguler@yyu.edu.tr

This study was produced from Zhivan Tayeb Ali Hussein's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Phenols have been widely utilized in numerous industries for the manufacturing of chemicals, either as intermediates or basic materials. This implied that certain phenols got into the soil and water and contaminated them. Nitrophenols are organic compounds have poisonous and inhibitory properties, and frequently utilized in the production of commercially important products such as drugs and pesticides (Schummer et al., 2009). Owing to the great toxicity of p-nitrophenol (p-NP), it can severely damage the environment and living organisms. In addition, p-NP is not readily broken down by microbes and can endure in the natural world. Owing to the toxicity, the usage of p-NP by people can result in a number of diseases such as headaches, sickness, cyanosis, and drowsiness (Xu et al., 2011). Thus, getting rid of p-NP from soil and water is an important matter. As a result, environmental p-NP monitoring is crucial for both human health and water safety.

Currently, p-NP in environmental samples can be determined using a variety of methods, including capillary electrophoresis (Zhang et al., 2012), enzyme based on immunosorbent assay (Tingry et al., 2006), fluorescence (Yang et al., 2019), HPLC (Almási et al., 2006), and flow injection analysis (Leon-Gonzalez et al., 1992). Unfortunately, these methods are not appropriate for on-site analysis since they require costly devices and taking a lot of time sample processing. Thus, it is vital to construct a novel p-NP detection method that is more affordable and time-efficient.

Due to its benefits—small instruments, easy operation, high sensitivity, and quick response—electrochemical sensing has drawn a lot of interest in p-NP detection. To date, electrochemical sensors have been utilized in many fields. For examples, they have been used for determination of biologically active compounds such as glucose, dopamine, ascorbic acid, riboflavin and electrochemically active drugs such as paracetamol and metronidazole. However, there are significant interference problems and a large overpotential needed for p-NP measurement on bare working electrodes (Yang et al., 2011). As a result, electrodes with modifications were suggested for p-NP measurement. In the sensor and biosensor technologies, various working electrodes have been performed to detect p-NP, including conducting polymers (Saadati et al., 2018), carbon-depending composites (graphene, nanotubes) (Li et al., 2012), noble metal nanoparticles (Hira et al., 2019), and metal oxides nanoparticles (Anbumannan et al., 2019). To detect p-NP, it is still preferable to create novel nanomaterials with straightforward production techniques and superior electrocatalytic performance.

Carbon depending materials such as graphene is among the most preferred materials for detection of electrochemically active compounds because of its remarkable properties and inexpensive of graphite powder. These characteristics include low fouling, high specific surface area, quick electron transfer rate, and excellent electroconductivity at a reasonable price. GO is widely utilized for the modification electrode materials (Chen et al., 2010). For this, graphite powder is used as the starting material to synthesize GO by means of the modified Hummer's method. GO includes functional groups such as carboxyl and hydroxy, which allows it to disperse in solvent and presents many electroactive sites for target analyte(s) (Tavakoli et al., 2023). Since GO has limited electrical conductivity, using only GO to modify the working electrode surface gives a low electroactive surface area and sensitivity. Therefore, in many works performed to date, either graphene oxide was reduced (Shamkhalichenar and Choi, 2020) or metal/metal oxide nanoparticles were deposited on the graphene (Fadillah et al., 2020; Jahromi et al., 2020).

In one article performed by Li and his co-workers, a p-NP sensor was obtained by using GO to modify glassy carbon working electrode. The electrocatalytic characteristics of the electrode were searched by means of EIS, CV, and LSV. The GO/GCE exhibited a linear determination range for p-NP

between  $1.0 \times 10^{-7}$  and  $1.2 \times 10^{-4}$  M with detection limit of  $2.0 \times 10^{-8}$  M (Li et al., 2012). In another study, MWCNTs were utilized for modification of working electrode. The linear range was estimated to be between  $2.0 \times 10^{-6}$  M and  $4.0 \times 10^{-3}$  M with the detection limit of  $4.0 \times 10^{-7}$  M. Also, artificial samples were used for the practicability of the sensor (Luo et al., 2008).

In the present study, p-NP was detected by means of a GCE modified with GO-COOH. The GO-COOH material increased the electroactive area of the bare working electrode. In addition, GO-COOH/GCE electrochemical sensor showed a wide linear determination range for p-NP when compared to previously performed sensors (Table 1).

## MATERIALS AND METHODS

Graphite powder (Gr), potassium chloride (KCl),  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , N, N-dimethyl formamide (DMF),  $K_2CO_3$ ,  $CaCl_2$ , bisphenol A (BPA), fructose (Fruc), hydroquinone (HQ), phenol, ascorbic acid (AA), pyrocatechol (PC),  $K_3[Fe(CN)_6]$ , glucose (Glu), and histidine (His) were acquired from Sigma Comp. 4-nitrophenol (p-nitrophenol; p-NP) was bought from Thermo Scientific Chemicals. All additional compounds used in the study, including nitric acid ( $HNO_3$ ) and chloroacetic acid ( $ClCH_2COOH$ ), were purchased from Merck®.

For electrochemical experiments, an Autolab PGSTAT128N with the FRA 32M was used. The platinum (Pt) wire counter electrode, GCE, and Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode were obtained from BASi Corporation. The morphology of GO and GO-COOH were evaluated by means of SEM (Zeiss sigma 300) and FTIR. To attain uniform dispersion, an ultrasonic bath (VWR USC300TH) was employed.

### Synthesis of Graphene Oxide

Graphene oxide (GO) was obtained by means of the improved Hummer's method (Marcano et al., 2010). 270 mL of  $H_2SO_4/H_3PO_4$  mixture in the ratio of (9:1) and 3 g of graphite powder (Gr) were supplemented to a beaker for this purpose. Next, the mixture was slowly supplemented with 18 g of  $KMnO_4$ . In an oil bath, the mixture was warmed up to  $50^\circ C$  and stirred continuously for 24 h. Following cooling of the mixture to the laboratory temperature, 400 mL of distilled water were gradually supplemented to it. Subsequently, the reaction was terminated by adding 5 mL of 35% hydrogen peroxide to the reaction medium. The mixture was centrifugated for 20 minutes at 8000 rpm. 500 mL of 10% hydrogen chloride was put into the solid substance, and it was stirred for some time. The mixture was centrifuged several times for 20 minutes at 8000 rpm until its pH value was about neutral. The solid was then dried at  $60^\circ C$  in the oven.

### Synthesis of Carboxylated Graphene Oxide

1.5 g of GO was supplemented to 50 mL of ultrapure water and stirred and sonicated for 2 hours, respectively. Afterwards, to the mixture, 3 g of  $ClCH_2COOH$  and 8 g of KOH were supplemented and stirred for some time. After filtering, the mixture was cleaned with ethanol and water, respectively. Finally, carboxylated graphene oxide (GO-COOH), the black solid, was dried at  $60^\circ C$  in the oven (Xu et al., 2016; Saleem and Guler, 2019).

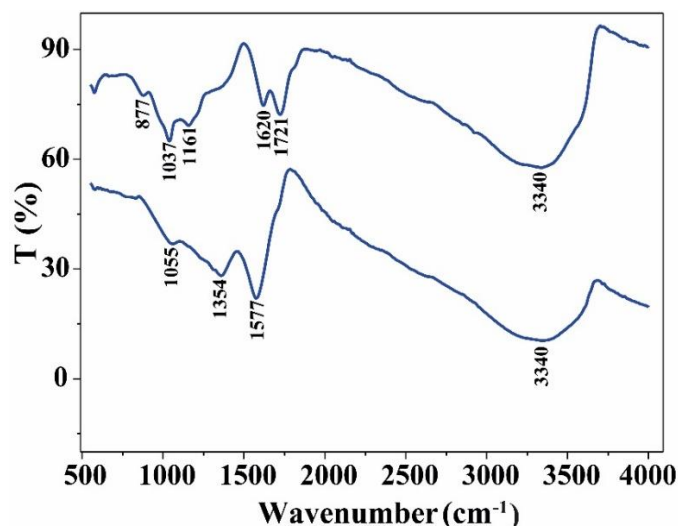
### Modification of Bare Electrode

Before modification, the GCE was polished with  $Al_2O_3$ , washed and cleaned using an ultrasonic bath in  $HNO_3/H_2O$  (1:1), and then in ethanol for five minutes. This process was repeated until the surface of GCE was mirror-like. To 1 ml of DMF, 1.0 mg of GO-COOH was supplemented and sonicated till a uniform dispersion was achieved. Following that, 4  $\mu L$  of the mixture was drop-casted on the bare

electrode, and it was dried at 50 °C in the vacuum oven. The GO modified GCE was prepared using the same procedure as mentioned above.

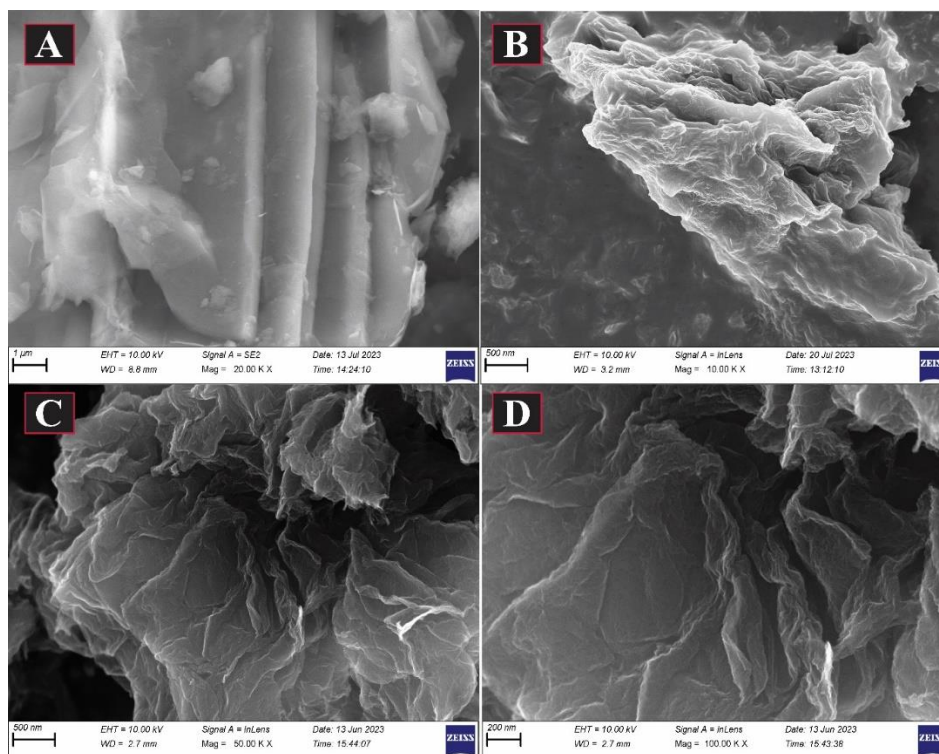
## RESULTS AND DISCUSSION

FTIR and SEM were utilized to characterize GO and GO-COOH. GO exhibits three intense peaks at around 1037, 1620, and 1721  $1/\text{cm}$ , as can be displayed in Figure 1a. The stretching vibration of the C=O group is appeared at 1721  $1/\text{cm}$ . The vibration modes of C=C and C-O groups is seen at 1620  $1/\text{cm}$  and 1037  $1/\text{cm}$ , respectively. The stretching modes of the OH and C-OH groups are appeared at 1161 and 3340  $1/\text{cm}$ , respectively (Marcano et al., 2010). Figure 1b exhibits the FTIR spectra of GO-COOH. In comparison to the GO spectra, the distinctive vibration peak of C-O at 1055  $1/\text{cm}$  diminished and shifted to a more positive value. The in-plane bending mode of the OH group is shown at 1354  $1/\text{cm}$ . A prominent peak at 1577  $1/\text{cm}$  is seen in the synthesized GO-COOH, indicating that additional carboxylic groups were forming on the GO (Xu et al., 2016; Saleem and Guler, 2019).



**Figure 1.** FTIR graph of (a) graphene oxide and (b) carboxyl functionalized graphene oxide

The SEM pictures of Gr, GO, and GO-COOH are displayed in Figure 2. A typical SEM pictures of Gr is shown in Figure 2a. The Gr has a smooth and flat surface. By van der Waals interactions, each layer is closely linked. GO has a multilayer microstructure with creases and surface defects, as seen in Figure 2b. This could be as a result of epoxy, hydroxyl, and carboxyl groups. Because of the availability of these groups, the interlayer distance of the Gr increases and its ground-in layer microstructure was destroyed, which results in the wrinkle structure of GO (Gong et al., 2015). As shown in Figures 2c and 2d, the surface morphology of GO changed after carboxylation. The presence of several irregular creases and a rough surface on GO-COOH may be ascribed to the various carboxyl groups that were introduced throughout the chemical reaction process. Furthermore, it can be claimed that GO was exfoliated during the carboxylation process.



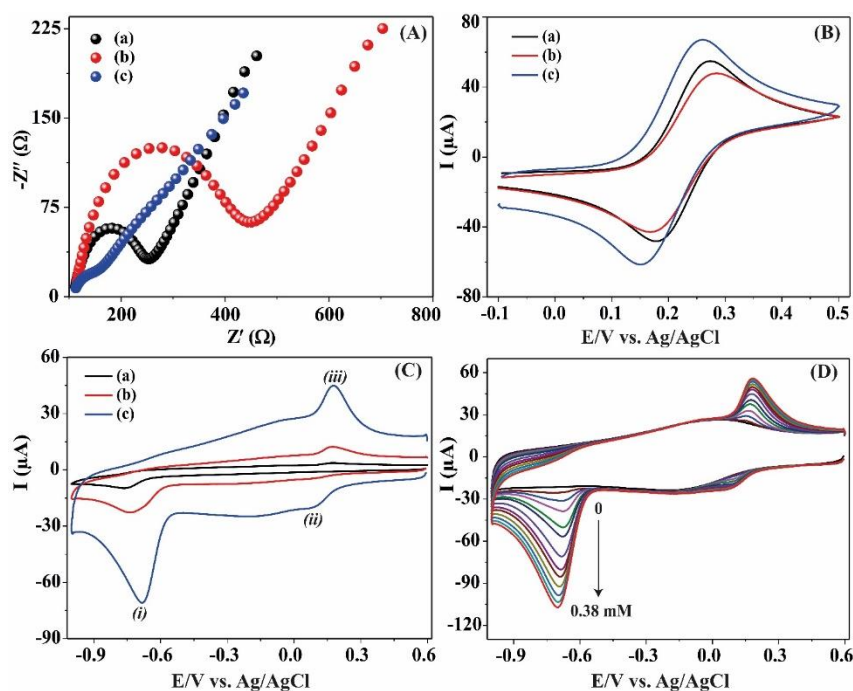
**Figure 2.** SEM images of (A) Gr, (B) GO, and (C, D) GO-COOH

In the study, the electrocatalytic activity of the working electrodes were investigated by means of both EIS and CV techniques. The Nyquist plot produced by the EIS provides significant information for sensor. The graph contains a real part ( $Z'$ ) on the x-axis and an imaginary part ( $-Z''$ ) on the y-axis. Typically, at low frequencies, the graph is linear, whereas at high frequencies, it is semicircular. The process limited to electron transfer is accounted for by the semicircle component. The diameter value of semicircle corresponds to charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of the sensor (Gandouzi et al., 2018). The diffusion process is supported by the linear portion. The Nyquist graph of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  redox probe obtained on the working electrodes is displayed in Figure 3A. The estimated  $R_{ct}$  values on GCE (Figure 3Aa), GO/GCE (Figure 3Ab), and GO-COOH/GCE (Figure 3Ac), were  $150 \Omega$ ,  $338 \Omega$ , and  $83.6 \Omega$ , respectively. The fact that the GO-COOH/GCE working electrode showed the lowest  $R_{ct}$  value indicates that GO-COOH accelerated the rate of electron transport.

For years now, cyclic voltammetry has been the mainstay of electrochemists in labs all around the world. It is utilized to evaluate the thermodynamic and kinetic properties of any type of material which is electrochemically active or has active group(s) on it that can be oxidized/reduced or both. It is used to determine operating parameters for electrochemical investigations, to find electrocatalysts for a variety of applications. Also, it is performed to estimate the reaction mechanisms. Due to a wide using areas, CV has attracted the attention and interest of many scientists. In this study, CV was used to determine possible reduction and oxidation reactions of the target analyte (Compton and Banks, 2018). The cyclic voltammograms of the redox pair, achieved on the working electrodes, are shown in Figure 3B. As shown in Figures 3Ba, 3Bb, and 3Bc, the oxidation peak current values of the redox probe were  $4.81 \times 10^{-5} \text{ A}$  on GCE,  $4.17 \times 10^{-5} \text{ A}$  on GO/GCE, and  $5.71 \times 10^{-5} \text{ A}$  on GO-COOH/GCE. As displayed in Figure 3A and Figure 3B, it is concluded that the  $R_{ct}$  decreases as the anodic peak current of the probe increases, which demonstrates that the relationship between  $R_{ct}$  and the electron transfer rate is inverse.

In order to search the electrocatalytic responses of bare and modified working electrodes to the analyte, CVs were obtained in the buffer solution (Figure 3C). As shown in Figures 3Ca, 3Cb, and 3Cc,

the cathodic peak value value of p-NP to 4-hydroxylaminophenol was  $4.39 \times 10^{-6}$  A on GCE,  $1.15 \times 10^{-5}$  A on GO/GCE, and  $4.43 \times 10^{-5}$  A on GO-COOH/GCE. The voltammograms indicated that the GO-COOH/GCE sensor exhibited the maximum peak current response to the analyte.



**Figure 3.** (A) Nyquist graph of (a) GCE, (b) GO/GCE, and (c) GO-COOH/GCE and (B) CVs of (a) GCE, (b) GO/GCE, and (c) GO-COOH/GCE obtained in  $5.0 \times 10^{-3}$  M redox probe containing 0.1 M KCl. (C) CVs obtained on (a) GCE, (b) GO/GCE, and (c) GO-COOH/GCE in 0.1 M phosphate buffer (PBS, pH 6.5) including  $2.0 \times 10^{-4}$  M p-NP at the sweep rate of 0.05 V/s. (D) CV responses of GO-COOH/GCE to different concentrations of p-NP

So as to assess the reaction mechanism of p-NP on the electrode prepared by GO-COOH, cyclic voltammograms were recorded in 0.1 M PBS (pH 6.5) containing p-NP. In the scanning step from 0.6 to -1.0 V at the sweep rate of 0.05 V/s, two reduction peaks were observed at -0.684 V (i) and 0.0921 V (ii), and one oxidation peak at 0.1776 V (iii), as shown in Figure 3C. The peak (iii) at 0.1776 V and the peak (ii) at 0.0921 V form a redox couple during the reverse scan. Taking these findings into account, the following reactions provide a possible reaction mechanism (Dighole et al., 2020).

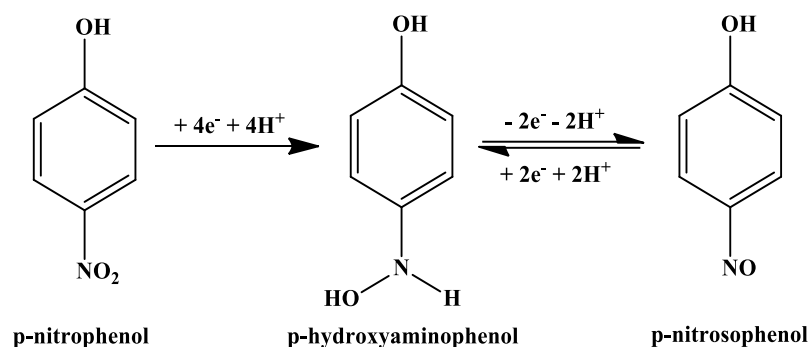
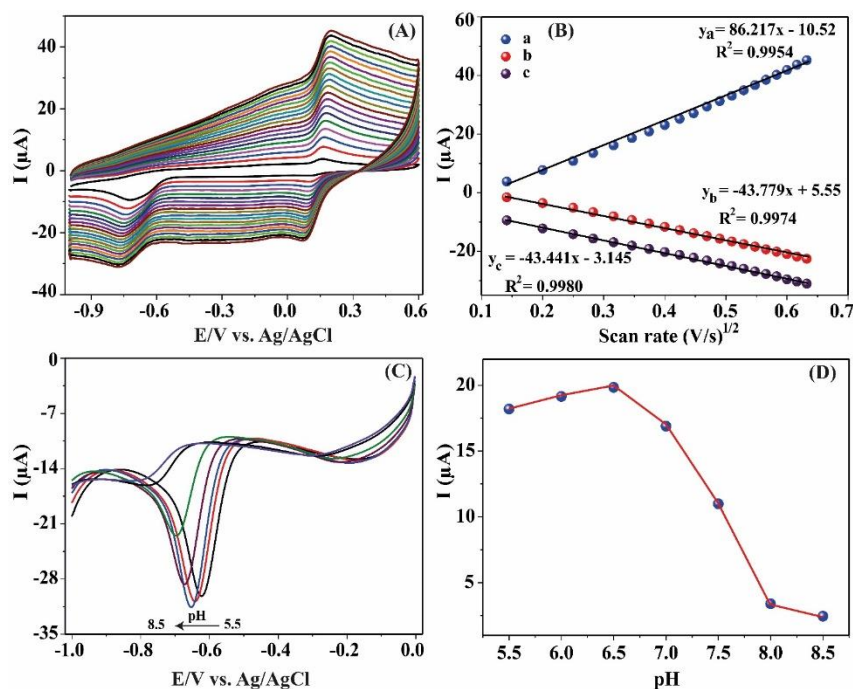


Figure 3D displays the cyclic voltammograms that were achieved on GO-COOH/GCE in the buffer solution including p-NP (ranging from 0 to  $3.8 \times 10^{-4}$  M).



**Figure 4.** (A) CV responses of GO-COOH/GCE obtained at various sweep rates (0.02 – 0.4 V/s). (B) Current *versus* sweep rate  $(V/s)^{1/2}$  graph. (C) Linear sweep voltammograms of p-NP achieved in 0.1 phosphate buffer solution with various pH values (5.5-8.5). (D) Current *versus* pH graph

Cyclic voltammograms were recorded by using various sweep rates (0.02 - 0.4 V/s) in 0.1 M phosphate buffer solution (pH 6.5) including p-NP so as to examine the kinetics of the p-NP electrode reaction on the GO-COOH/GCE sensor. The anodic peak current value of 4-hydroxyaminophenol and the cathodic peak values of p-NP and 4-nitrosophenol both enhanced when the sweep rate enhanced, as depicted in Figure 4A. The square root of the sweep rate and the values of the oxidation/reduction peak currents are linearly related, as seen in Figure 4B, which suggests that the diffusion-controlled electrode reaction takes place on GO-COOH/GCE (Dighole et al., 2020).

It is important to know the pH value of the used buffer solution in which the reactions occur. In particular, the sensitivity of the sensor is influenced by the pH of the solution. Consequently, 0.1 M PBS (phosphate buffer solution) with varying pH values (5.5-8.5) was prepared in our study. Linear sweep voltammetry was performed to assess the influence of pH value on the electrochemical reduction of p-NP at the GO-COOH/GCE working electrode (Figure 4C). As demonstrated in Figure 4D, the cathodic peak current of p-NP enhanced with the increase of pH from 5.5 to 6.5. The maximum cathodic peak value was recorded at pH 6.5. With a further enhance in the pH (from 7.0 to 8.5), the current value decreased. Thus, pH 6.5 was selected for further studies.

By using the amperometric method (Figure 5A), the fabricated GO-COOH/GCE sensor was performed to determine p-NP. The electrochemical responses were recorded following a step-by-step addition of p-NP to the  $N_2$ -saturated 0.1 M phosphate buffer solution (pH 6.5). The working electrode rotated at 1500 rpm. According to Figure 5B, the sensor displayed three linear determination ranges for p-NP. The first linear graph was between  $2.0 \times 10^{-7}$  M and  $2.95 \times 10^{-6}$  M and the sensitivity was computed to be  $39622.1 \text{ A/Mm}^2$ . The graph's linear equation was found as follows (Figure 5C).

$$I(\mu\text{A}) = 6.815 \times 10^{-5}C(M) + 0.0681 \quad (R^2 = 0.9979) \quad (1)$$

The second linear detection range was between  $2.95 \times 10^{-6}$  M and  $2.74 \times 10^{-4}$  M. The sensitivity was  $9959.3 \text{ A/Mm}^2$ . The linear equation of the graph was as follows (Figure 5D):

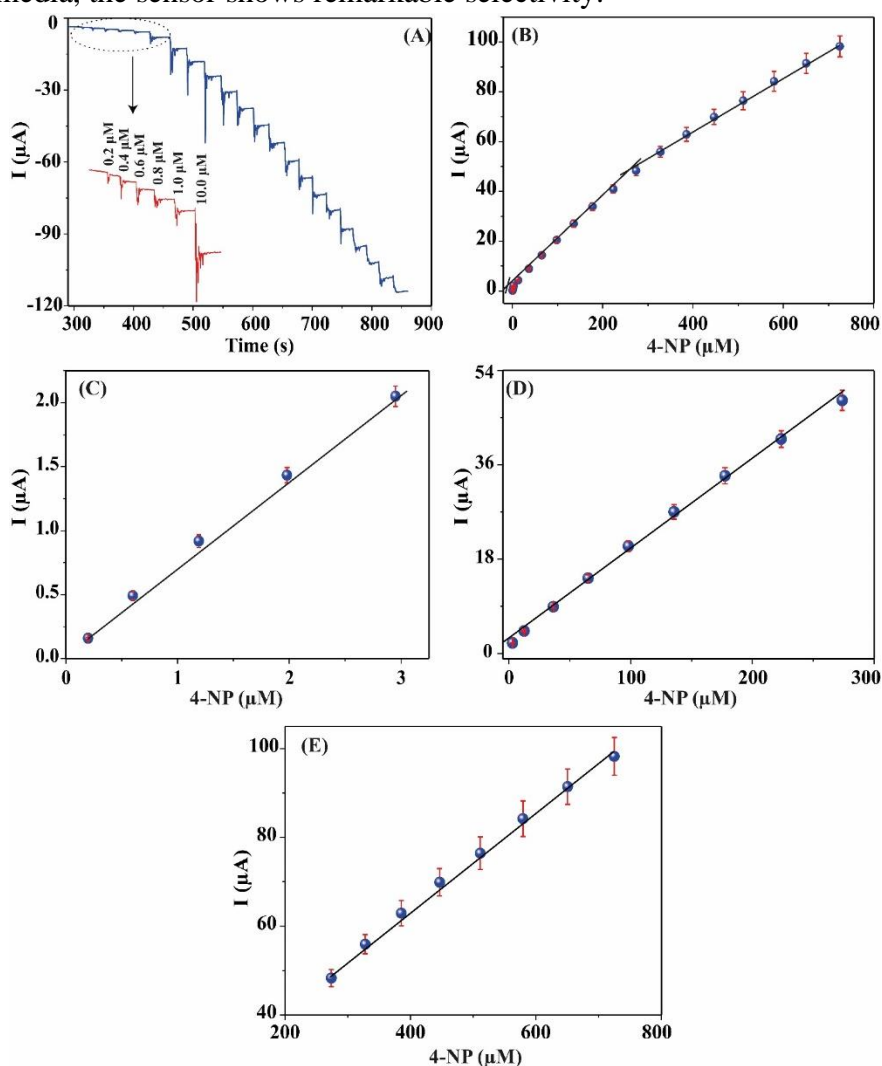
$$I(\mu\text{A}) = 1.713 \times 10^{-5}C(M) + 2.7441 \quad (R^2 = 0.9970) \quad (2)$$

The third linear detection range was between  $2.74 \times 10^{-4}$  M and  $7.25 \times 10^{-4}$  M. The sensitivity was estimated to be  $6395 \text{ A/Mm}^2$ . All sensitivities were calculated depending on the active surface area of the working electrode. The linear equation of the graph was as follows (Figure 5E):

$$I(\mu\text{A}) = 1.1 \times 10^{-5}C(\text{M}) + 19.803 \quad (R^2 = 0.9970) \quad (3)$$

With the (S/N) ratio of 3, the detection limit (LOD) was computed to be  $5.3 \times 10^{-8}$  M. These findings show that, in comparison to earlier electrochemical studies, the GO-COOH/GCE sensor exhibited satisfactory electrochemical response to p-NP (Table 1).

The selectivity of a sensor is one of the extremely important parameters for the accurate determination of the target analyte because the analyte to be examined can be detected in real samples along with highly electroactive compounds such as glucose, folic acid, and ascorbic acid. Because of this, it is important to assess the selectivity of the sensor before examining the target analyte in the real samples. We have investigated the interfering effects of  $4.0 \times 10^{-5}$   $\mu\text{M}$  phenol, hydroquinone (HQ), and bisphenol A (BPA), as well as  $1.0 \times 10^{-4}$   $\mu\text{M}$  glycine (Gly),  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , Glu,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , pyrocatechol (PC), and ascorbic acid (AA) on the GO-COOH/GCE response. As depicted in Figure 6, the sensor responses to these chemicals and ions were not very noteworthy. Thus, it can be concluded that in this kind of solution media, the sensor shows remarkable selectivity.

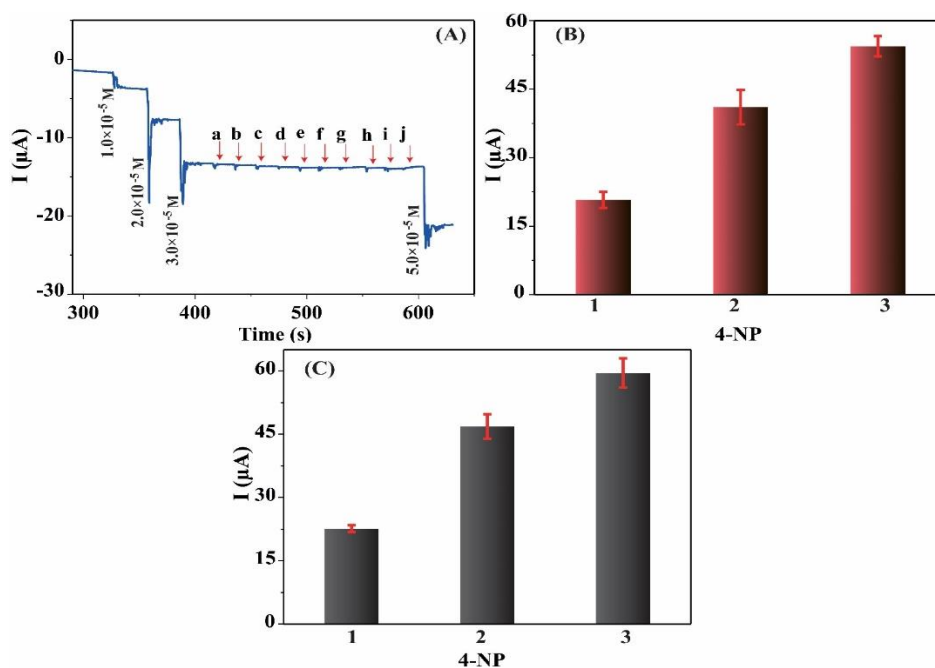


**Figure 5.** (A) Amperometric response of GO-COOH/GCE to p-NP. (B) Current versus concentration of p-NP graphs ( $2.0 \times 10^{-7}$  M –  $7.25 \times 10^{-4}$  M), (C) from  $2.0 \times 10^{-7}$  to  $2.95 \times 10^{-6}$  M, (D) from  $2.95 \times 10^{-6}$  M to  $2.74 \times 10^{-4}$  M, and (E) from  $2.74 \times 10^{-4}$  M to  $7.25 \times 10^{-4}$  M



**Table 1.** The comparing of electrochemical responses of several electrochemical sensors previously reported

Working electrode	Linear detection range (M)	LOD (M)	Ref.
CD-SBA/CPA	$2.0 \times 10^{-7}$ - $1.6 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-8}$	(Xu et al., 2011)
MWCNT-PDPA/GCE	$8.9 \times 10^{-6}$ - $1.5 \times 10^{-3}$	-	(Yang et al., 2011)
MIP-PANI/GO	$6.0 \times 10^{-5}$ - $1.4 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-5}$	(Saadati et al., 2018)
GO/GCE	$1.0 \times 10^{-7}$ - $1.2 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-8}$	(Li et al., 2012)
AgPd@UiO-66-NH <sub>2</sub> /GCE	$1.0 \times 10^{-4}$ - $3.7 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	(Hira et al., 2019)
MWCNTs/MnO <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-5}$ - $4.75 \times 10^{-4}$	$6.44 \times 10^{-7}$	(Anbumannan et al., 2019)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @MWCNTs	$1.0 \times 10^{-3}$ - $1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-7}$	(Dighole et al., 2020)
SWNT/GCE	$1.0 \times 10^{-8}$ - $5.0 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-9}$	(Yang, 2004)
Ni-NCs-PEI/GCE	$6.0 \times 10^{-8}$ - $1.0 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-9}$	(He et al., 2022)
GO-COOH/GCE	$2.0 \times 10^{-7}$ - $2.95 \times 10^{-6}$ $2.95 \times 10^{-6}$ - $2.74 \times 10^{-4}$ $2.74 \times 10^{-4}$ - $7.25 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-8}$	<b>This study</b>



**Figure 6.** (A) Amperometric response of GO-COOH/GCE to p-NP ( $1.0 \times 10^{-5}$ ,  $2.0 \times 10^{-5}$ ,  $3.0 \times 10^{-5}$ , and  $5.0 \times 10^{-5}$  M),  $1.0 \times 10^{-4}$  M Gly (a), Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> (b), Glu (c), K<sup>+</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (d), Ca<sup>2+</sup> (e), PC (f), AA (g), and  $4.0 \times 10^{-5}$  M phenol (h), HQ (i), and BPA (j) in 0.1 M PBS with pH 6.5 at -0.66 V, (B) Repeatability of GO-COOH/GCE using different concentrations of p-NP, (C) Reproducibility of GO-COOH/GCE using different concentrations of p-NP

To investigate the repeatability of GO-COOH/GCE working electrode, five measurements were recorded by using the same electrode in the N<sub>2</sub>-saturated 0.1 M phosphate buffer solution (pH 6.5) including different concentrations of p-NP (Figure 6B). The computed RSD values for the p-NP reduction current value were between 1.83 and 6.89%, suggesting that the sensor exhibits a satisfactory repeatability. Additionally, the reproducibility of the sensor was examined. For this, five distinct electrodes that were prepared under the same conditions were used to obtain the electrochemical reduction peak current of the analyte (Figure 6C). The RSD values of the current value were calculated to be between 2.92 and 4.95%, demonstrating that the sensor has good reproducibility. After 32 days, the fabricate sensor response to the analyte was determined to be 97.18%, indicating that the sensor exhibited good storage stability.

So as to examine the practical applicability of GO-COOH/GCE electrochemical sensor, groundwater and drinking water were used as real samples. Prior to tests, the water samples were filtrated to remove any contaminants. Subsequently, the water samples were mixed with a known quantity of p-

NP to prepare the spiked samples. Following that, amperometric measurements were obtained. To find the concentrations of p-NP in the prepared samples, the conventional standard addition method was applied. Table 2 displays the computed values. The recoveries in the drinking water were found to be between 98.57 and 104%. The recovery was calculated to be 104% for 3  $\mu\text{M}$  p-NP, which is probably due to the deviation of the sensor in the low concentration of the analyte. In the groundwater, the recoveries were between 93.0 and 95.0%, respectively. These findings show that the GO-COOH/GCE can be performed to estimate p-NP in water samples.

**Table 2.** Detection of p-NP in different water samples (n = 5)

p-NP in groundwater	Added ( $\mu\text{M}$ )	Found ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	Recovery (%)
i	0	Not detected	-	-
ii	3	2.84 $\pm$ 0.12	3.25	94.67
iii	7	6.65 $\pm$ 0.23	2.79	95
iv	13	12.15 $\pm$ 0.54	3.53	93.46
v	20	18.6 $\pm$ 0.91	3.94	93
p-NP in drinking water	Added ( $\mu\text{M}$ )	Found ( $\mu\text{M}$ )	RSD (%)	Recovery (%)
i	0	Not detected	-	-
ii	3	3.12 $\pm$ 0.29	7.46	104
iii	7	6.90 $\pm$ 0.40	4.67	98.57
iv	13	12.98 $\pm$ 0.25	1.55	99.85
v	20	19.81 $\pm$ 0.60	2.44	99.05

## CONCLUSION

This study presents an electrochemical p-NP sensor depending on carboxylated graphene oxide modified of GCE. FTIR and SEM were used to characterize GO and GO-COOH. Amperometry, EIS, CV, and LSV were utilized in the electrochemical experiments. Three linear determination ranges for p-NP were displayed by the sensor:  $2.0 \times 10^{-7}$  to  $2.95 \times 10^{-6}$  M,  $2.95 \times 10^{-6}$  to  $2.74 \times 10^{-4}$  M, and  $2.74 \times 10^{-4}$  to  $7.25 \times 10^{-4}$  M. The LOD was computed to be  $5.3 \times 10^{-8}$  M. The sensor exhibited high sensitivity. The sensor showed strong repeatability with the RSD values between 1.83 and 6.89%, good reproducibility with the RSD values between 2.92 and 4.95%, and satisfactory selectivity. Additionally, the GO-COOH/GCE was utilized to estimate p-NP in drinking water and groundwater samples. The recoveries were estimated to be between 93% and 104%. Thus, the GO-COOH/GCE electrochemical sensor could be performed to detect p-NP in real water samples. In general, a novel p-NP electrochemical sensor was developed in the present work. It was observed that the carboxylated graphene oxide used for the modification of the working electrode enhanced the electroactive area of the bare electrode. Also, the carboxylated graphene oxide increased the sensitivity of the sensor to the target analyte. These results suggest that it might make an appropriate surface for the preparation of metal/metal oxide nanoparticles for further electrochemical sensor studies.

## Conflict of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

## Author's Contributions

Muhammet Guler: Writing – original draft, Methodology, Supervision, Software, Data curation. Zhivan Tayeb Ali Hussein: Investigation, Data curation.

## REFERENCES

- Almási, A., Fischer, E., & Perjesi, P. (2006). A simple and rapid ion-pair HPLC method for simultaneous quantitation of 4-nitrophenol and its glucuronide and sulfate conjugates. *Journal of biochemical and biophysical methods*, 69 (1-2), 43-50.
- Anbumannan, V., Dinesh, M., Kumar, R. R., & Suresh, K. (2019). Hierarchical  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> wrapped MWCNTs sensor for low level detection of p-nitrophenol in water. *Ceramics International*, 45 (17), 23097-23103.
- Chen, D., Tang, L., Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39 (8), 3157-3180.
- Compton, R. G., & Banks, C. E. (2018). *Understanding voltammetry*. World Scientific.
- Dighole, R. P., Munde, A. V., Mulik, B. B., & Sathe, B. R. (2020). Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles decorated carbon nanotube: an effective nanoelectrode for enhanced electrocatalytic 4-nitrophenol reduction. *Frontiers in Chemistry*, 8, 325.
- Fadillah, G., Wicaksono, W. P., Fatimah, I., & Saleh, T. A. (2020). A sensitive electrochemical sensor based on functionalized graphene oxide/SnO<sub>2</sub> for the determination of eugenol. *Microchemical Journal*, 159, 105353.
- Gandouzi, I., Tertis, M., Cernat, A., Bakhrouf, A., Coros, M., Pruneanu, S., Cristea, C. (2018). Sensitive detection of pyoverdine with an electrochemical sensor based on electrochemically generated graphene functionalized with gold nanoparticles. *Bioelectrochemistry*, 120, 94-103.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25 (5), 379-385.
- Zhang, H., Wang, M., Zhao, J., & Shi, Z. (2012). Sandwich-type spontaneous injection of nitrophenols for capillary electrophoresis analysis. *Analytical Methods*, 4 (7), 2177-2182.
- He, Q., Wang, B., Liu, J., Li, G., Long, Y., Zhang, G., & Liu, H. (2022). Nickel/nitrogen-doped carbon nanocomposites: Synthesis and electrochemical sensor for determination of p-nitrophenol in local environment. *Environmental Research*, 214, 114007.
- Hira, S. A., Nallal, M., & Park, K. H. (2019). Fabrication of PdAg nanoparticle infused metal-organic framework for electrochemical and solution-chemical reduction and detection of toxic 4-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 298, 126861.
- Jahromi, M. N., Tayadon, F., & Bagheri, H. (2020). A new electrochemical sensor based on an Au-Pd/reduced graphene oxide nanocomposite for determination of Parathion. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100 (10), 1101-1117.
- Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z., & Liu, M. (2012). A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. *Journal of hazardous materials*, 201, 250-259.
- Leon-Gonzalez, M. E., Pérez-Arribas, L. V., Santos-Delgado, M. J., & Polo-Díez, L. M. (1992). Simultaneous flow-injection determination of o- and p-nitrophenol using a photodiode-array detector. *Analytica chimica acta*, 258 (2), 269-273.
- Luo, L. Q., Zou, X. L., Ding, Y. P., & Wu, Q. S. (2008). Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (1), 61-65.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4 (8), 4806-4814.

- Saadati, F., Ghahramani, F., Shayani-jam, H., Piri, F., & Yaftian, M. R. (2018). Synthesis and characterization of nanostructure molecularly imprinted polyaniline/graphene oxide composite as highly selective electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 213-221.
- Saleem, S. J., & Guler, M. (2019). Electroanalytical determination of paracetamol using Pd nanoparticles deposited on carboxylated graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 31 (11), 2187-2198.
- Schummer, C., Groff, C., Al Chami, J., Jaber, F., & Millet, M. (2009). Analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of France. *Science of the total environment*, 407 (21), 5637-5643.
- Shamkhalichenar, H., Choi, J. W. (2020). Non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensors based on reduced graphene oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 167 (3), 037531.
- Tavakoli, M., Emadi, R., Salehi, H., Labbaf, S., Varshosaz, J. (2023). Incorporation of graphene oxide as a coupling agent in a 3D printed polylactic acid/hardystonite nanocomposite scaffold for bone tissue regeneration applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 126510.
- Tingry, S., Innocent, C., Touil, S., Deratani, A., & Seta, P. (2006). Carbon paste biosensor for phenol detection of impregnated tissue: modification of selectivity by using  $\beta$ -cyclodextrin-containing PVA membrane. *Materials Science and Engineering: C*, 26 (2-3), 222-226.
- Xu, Q., Zeng, M., Feng, Z., Yin, D., Huang, Y., Chen, Y., Yan, C., Li, R., Gu, Y. (2016). Understanding the effects of carboxylated groups of functionalized graphene oxide on the curing behavior and intermolecular interactions of benzoxazine nanocomposites. *RSC advances*, 6 (37), 31484-31496.
- Xu, X., Liu, Z., Zhang, X., Duan, S., Xu, S., & Zhou, C. (2011).  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochimica Acta*, 58, 142-149.
- Yang, C. (2004). Electrochemical determination of 4-nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode. *Microchimica Acta*, 148, 87-92.
- Yang, J. M., Hu, X. W., Liu, Y. X., & Zhang, W. (2019). Fabrication of a carbon quantum dots-immobilized zirconium-based metal-organic framework composite fluorescence sensor for highly sensitive detection of 4-nitrophenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 149-154.
- Yang, Y. L., Unnikrishnan, B., & Chen, S. M. (2011). Amperometric determination of 4-nitrophenol at multi-walled carbon nanotube-poly (diphenylamine) composite modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (9), 3902-3912.

**Atıf İçin:** Atasoy, N. (2024). Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1684-1704.

**To Cite:** Atasoy, S. (2024). Heavy Metal Removal from Wastewater. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1684-1704.

### Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi

Nurhayat ATASOY<sup>1\*</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Ağır metaller ve yol açtığı tehlikeleri vurgulamak
- Temiz bir çevre ve insan sağlığı için ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasının önemi
- Ağır metallerin uzaklaştırılması için çevre dostu, uygun maliyetli ve sürdürülebilir malzeme ve yöntemlere odaklanmak

#### Anahtar Kelimeler:

- Ağır metaller
- Adsorpsiyon teknikleri
- Kimyasal ve membran yöntemleri
- Nanomateriyaller

#### ÖZET:

Ağır metaller, toksisiteleri, atmosferde uzun ömürleri ve biyokonsantrasyon yoluyla insan vücudunda birikebilmeleri nedeniyle iyi bilinen çevre kirleticilerdir. Ağır metallerin çoğu doğal olarak oluşur, ancak bazıları antropojenik kaynaklardan elde edilir. Ağır metaller büyük atom ağırlıklarına sahiptir ve canlı organizmalar için oldukça toksiktir. Birçok ağır metal çevre ve hava kirliliğine neden olabilir ve insanlar için ölümcül olabilir. Ağır metaller su, toprak ve hava gibi çeşitli çevresel unsurlarla karıştığında oldukça zehirlidir ve insanlar ve diğer organizmalar besin zinciri yoluyla ağır metallerle maruz kalabilir. Birikim sonucu, canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu metaller, tiroit, nörolojik, otizm ve kısırlık gibi hastalıklara neden olabilirler. Temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Sanayileşme, iklim değişikliği ve kentleşme nedeniyle su ortamındaki ağır metal kirliliği artıyor. Kirlilik kaynakları arasında madencilik atıkları, çöp sızıntıları, belediye ve endüstriyel atık sular, kentsel akıntılar ve volkanik patlamalar, hava koşulları ve kaya aşınması gibi doğal olaylar yer alır. Ağır metal iyonları toksiktir, potansiyel olarak kanserojendir ve biyolojik sistemlerde biyolojik olarak birikebilir. Çeşitli atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için farklı yöntemler vardır. Bu yöntemler adsorpsiyon, kimyasal, elektrokimyasal ayırma işlemleri, iyon değişimi, çöktürme, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz vb. işlemler olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak son yıllardaki çalışmaların çoğunun adsorpsiyon teknikleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Kimyasal ve membran yöntemleri pratik olmasına rağmen, büyük hacimli çamur oluşumu ve arıtma sonrası gereksinimler, kimyasal teknikler için çözümlenmesi gereken hayati konulardır. Gelecekteki araştırma çalışmalarını çevre dostu olmalı, uygun maliyetli ve sürdürülebilir malzeme ve yöntemlere odaklanmalıdır. Bu derleme, ağır metallerin uzaklaştırılması için su arıtımına ilişkin multidisipliner araştırmalar dikkate alınarak, ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan ana teknolojiler ve malzemeler hakkında, ağır metallerin atık sulardan nasıl giderildiğini incelemeyi amaçlamıştır.

### Heavy Metal Removal from Wastewater

#### Highlights:

- Highlighting heavy metals and the dangers they cause
- The importance of removing heavy metal ions from wastewater for a clean environment and human health
- Focus on environmentally friendly, cost-effective and sustainable materials and methods for the removal of heavy metals

#### Keywords:

- Heavy metals
- Adsorption techniques
- Chemical and membrane methods
- Nanomaterials

#### ABSTRACT:

Heavy metals are well-known environmental pollutants due to their toxicity, long lifetime in the atmosphere, and ability to accumulate in the human body through bioconcentration. Most heavy metals occur naturally, but some are obtained from anthropogenic sources. Heavy metals have large atomic weights and are highly toxic to living organisms. Heavy metal ions are potentially carcinogenic and can bioaccumulate in biological systems. Many heavy metals can cause environmental and air pollution and harm humans. Heavy metals are highly toxic when mixed with various ecological elements such as water, soil and air, and humans and other organisms can be exposed to heavy metals through the food chain. As a result of accumulation, these metals concentrate on living things and can cause diseases such as thyroid, neurological, autism and infertility. Removing heavy metal ions from wastewater is of great importance for a clean environment and human health. Heavy metal pollution in the aquatic environment is increasing due to industrialization, climate change and urbanization. Sources of pollution include mining waste, garbage spills, municipal and industrial wastewater, urban runoff, and natural phenomena such as volcanic eruptions, weathering, and rock weathering. There are different methods for removing heavy metal ions from various wastewater sources. These methods are adsorption, chemical and electrochemical separation processes, ion exchange, precipitation, nanofiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, etc. can be classified as transactions. In general, it seems that most of the studies in recent years have focused on adsorption techniques. Although chemical and membrane methods are practical, large-volume sludge generation and post-treatment requirements are vital issues to be solved for chemical techniques. Future research efforts should be environmentally friendly, focusing on cost-effective and sustainable materials and methods. This review aims to examine how heavy metals are removed from wastewater, about the main technologies and materials used for the removal of heavy metals, taking into account multidisciplinary research on water treatment for the removal of heavy metals.

<sup>1</sup> Nurhayat ATASOY (Orcid ID: 0000-0002-0296-4810), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nurhayat ATASOY, e-mail: nurhayatatasoy@ymail.com

## GİRİŞ

Su, yeryüzündeki yaşamın devamı için en önemli unsurlardan biridir. Ancak insan faaliyetleri nedeniyle tatlı su endişe verici bir oranda kirleniyor. Endüstriyel faaliyetler sonucu atmosfere salınan metaller toprağa, havaya ve su kaynaklarına karışmaktadır (Mercan Yücel ve Atasoy, 2019). Bu elementler, bu tür alanların yakınında yaşayan organizmalara farklı yollardan girebilir; ciltte, saçta ve dokularda birikebilirler. Endüstriyel atıklardaki farklı kirletici maddelerin arıtımını incelemek için dünyanın her yerinde sıkı çalışmalar yürütülmektedir. Ağır metaller toksiktir ve biyolojik olarak parçalanamazlar ve canlı hücrelerde biyolojik olarak birikebilirler. Kadmiyum, bakır, krom, kurşun, demir, çinko, civa, arsenik ve nikel gibi ağır metaller çevre kirliliğine ve insan sağlığına neden olan kirleticilerdir (Ghorai ve ark., 2014; Mercan Yücel ve Atasoy, 2019). Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamamaları, kanserojen olmaları, toksisite ve çevresel kararlılıkları nedeniyle gıda zinciri ve çevre kirliliği için büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016). Ağır metaller zararsız yan ürünlere parçalanamaz, ancak biyolojik, kimyasal ve fizyolojik yollarla daha az toksik formlara dönüştürülebilir. Besin zinciri yoluyla vücuda giren ağır metaller uygun şekilde metabolize edilmez ve vücutta birikerek sitotoksikite ve mutajeniteye neden olur (Tayang ve Songachan, 2021). Tüm bu zararların giderilmesi veya en az seviyeye indirilebilmesi için gıdalarda ve sularda (Atasoy ve ark., 2011) ve diğer materyallerde ağır metal analizleri yapılmaktadır (Al-Jobory and Yücel, 2019; Mercan Yücel, 2022). Ağır metallere aşırı maruz kalmak, akut zehirlenmelere, kalp-damar hastalıklarına, nörolojik bozukluklara, kanser gibi kronik hastalıklara neden olabileceğinden genel sağlık açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Lim ve ark., 2019; Raj ve ve ark., 2021).

**Çizelge 1.** Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO, 2017) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA, 2018) Göre Atık Su Arıtma Atıklarındaki Çeşitli Ağır Metaller İçin İzin Verilen Sınırlar

Ağır metal	İzin Verilen Sınırlar (WHO) µg/L	İzin Verilen Sınırlar (USEPA) µg/L	Sağlık tehlikeleri
Arsenik	500	*	Kanserojen, karaciğer tümörleri üreten, cilt ve mide-bağırsak etkileri
Civa	1	0,03	Ciltte, gözlerde ve kas zarında aşındırıcı, dermatit, anoreksi, böbrek hasarı ve şiddetli kas ağrısı
Kadmiyum	3	10	Kanserojendir, akciğer fibrozisine, nefes darlığına ve kilo kaybına neden olur
Kurşun	10	6	Kanserojen olduğundan şüpheleniliyor, iştah kaybı, anemi, kas ve eklem ağrıları, IQ kaybı, kısırlığa, böbrek sorununa ve yüksek tansiyona neden oluyor
Krom	50	50	Akciğer tümörleri üreten, alerjik dermatite neden olan insan kanserojeni olduğundan şüpheleniliyor
Nikel	20	200	Kronik bronşite, akciğer fonksiyonlarında azalmaya, akciğer ve nazal sinüs kanserine neden olur
Çinko	5000	*	“Metal dumanı ateşi” adı verilen kısa süreli hastalığa ve huzursuzluğa neden olur
Bakır	3000	*	Uzun süreli maruz kalma burun, ağız, gözlerde tahrişe, baş ağrısına, karın ağrısına, baş dönmesine, ishale neden olur.

\* Veri mevcut değil.

Ağır metallere kaynaklanan su kirliliği, bozunmayan özelliklerinden dolayı dünya çapında en zararlı kirliliklerden biridir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2018)) tarafından şart koşulan ulusal ve uluslararası standartlara rağmen, içme suyunun maksimum konsantrasyonunun birkaç ila birkaç on µg/L'yi aşmaması gerektiğini

vurgulamıştır (USEPA, 2018). Tablo1'e göre Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO, 2017) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'na (USEPA, 2018) göre çeşitli ağır metallerin kabul edilebilir sınırlamalarını özetlemektedir. Bu nedenle kanalizasyon sulama, egzoz emisyonları ve madencilik de dahil olmak üzere ağır metalleri atık sulardan tamamen uzaklaştırmak için etkili, hızlı, güvenilir ve doğru yöntemlere duyulan ihtiyaç, güvenli bir içme suyu için giderek daha önemli hale gelmiştir. Ağır metaller, organik kirleticilerin aksine biyolojik olarak parçalanamaz ve çevreye salındıklarında canlı organizmalarda birikme eğilimi gösterirler; bu da insanlar, hayvanlar ve bitkiler de dahil olmak üzere tüm yaşam formlarının sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Abdullah ve ark., 2020; Jiao ve ark., 2022). Bu nedenle, çevreye olan zararlı etkilerini azaltmak için sudaki ağır metallerin uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Civa, kurşun, krom, kadmiyum ve arsenik insan zehirlenmelerine neden olan en yaygın ağır metallerdir. Su, hava ve gıda yoluyla maruziyet sonrasında akut veya kronik zehirlenmeler meydana gelebilir (Balali-Mood ve ark., 2021; Atasoy ve ark., 2011; Vidu, 2020).

### Adsorpsiyon

Yüzey konsantrasyonu artan nesneye adsorplanan madde (adsorbat), adsorbe edilen maddeye de adsorban adı verilir. Katı bir adsorbanın sınır yüzeyindeki aktif merkezlere iyon veya moleküllerin bağlanmasına adsorpsiyon, yüzeye tutunan adsorplanan maddelerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Demir ve Yalçın, 2014; Çınar ve Acar, 2022). Adsorpsiyon prosesi; düşük maliyet, yüksek kullanılabilirlik, yüksek verim ve iyi etki gibi önemli avantajlara sahip olması nedeniyle atıksulardan inorganik ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilen etkili bir yöntemdir. Teknoloji, düşük konsantrasyonlarda bile kirletici maddelerin giderilmesinde eşit derecede etkilidir. Adsorpsiyon prosesi adsorban ve adsorplanan maddelerin cinsine ve derişimine, adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşullarına (sıcaklık, pH vb.) ve adsorbanın yüzey özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeydeki aktif gruplar vb.) göre belirlenmektedir (Uddin, 2017; Vo ve ark., 2020; Qasem ve ark., 2021; Çınar ve Acar, 2022).

Adsorpsiyon prosesi, atık sudaki toksik metallerin arıtılmasında en etkili ve tercih prodestir. Bu süreçte toksik madde fiziksel veya kimyasal yollarla adsorbanın mevcut yüzeyine kaydırılır (Han ve ark., 2016). Adsorpsiyon işlemi ucuz bir yöntemdir ve işletme maliyeti çok düşüktür ve geleneksel yöntemlere göre toksik metalin ekstraksiyonu işlemi sırasında daha az kirlenmeye neden olur. Adsorpsiyon yöntemlerinde, sorbentler etkili bir şekilde uzaklaştırılması için birkaç kez yeniden üretilebildiği gibi yeniden de kullanılabilir ve dolayısıyla çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilir (Raval ve ark., 2016). Adsorbanların seçimi için gereken ana özellikler, fiyat etkinliği, geniş yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, fonksiyonel kısmın varlığı ve adsorpsiyon yöntemlerinin etkinliğini belirleyen sorbentin polar özellikleridir (Koedrith ve ark., 2013). Bu nedenle adsorpsiyon sürecini anlamak önemlidir. Adsorpsiyon, çözeltide bulunan ve genellikle katı bir madde olan adsorbanın yüzeyinde biriken çözünen maddenin kütle taşıma yöntemidir (Karnitz ve ark., 2007). Adsorban ve adsorbant arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimler olmak üzere iki tür kuvvet vardır. Fiziksel kuvvetler zayıftır ve adsorbe edilen moleküller adsorbanlara herhangi bir yerde bağlanabilir, bu da fiziksel kuvvetlerin doğası gereği spesifik olmadığı anlamına gelir. Kimyasal adsorpsiyon doğası gereği spesifiktir ve adsorbat, adsorbanlara kovalent veya elektrostatik bağlar yoluyla bağlanır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda kuvvetler Van der Waals, dispersiyon etkileşimleri ve hidrojen bağlarıdır (Gupta ve ark., 2021). Ağır metal adsorpsiyon sürecini belirli bir sıcaklıkta ve farklı biyoadsorban malzemeler üzerinde tanımlamak için en sık kullanılan iki ampirik model, Freundlich ve Langmuir izotermidir (Abdelfattah ve ark., 2016; Chen ve ark., 2021). Ek olarak Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan ve Toth izotermi toksik kirleticilerin adsorban

materyallerle nasıl etkileşime girdiğini tanımlamak için kullanılır (Zhai ve ark., 2023; Maity ve ark., 2022; Khan ve ark., 2023). Adsorpsiyon izotermi, metal iyonlarının farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyon mekanizmasının yorumlanmasında hayati bir rol oynar (Yang ve ark., 2014). Bu modeller adsorbanların yüzey özelliklerine ve adsorbe edilmiş moleküller ile adsorban matrisi arasındaki moleküller arası etkileşimlere ışık tutar (Wibowo ve ark., 2022). İzoterm ve kinetik modeller, adsorbanın yapısı ve çözünen maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri dahil olmak üzere çeşitli faktörlere dayanarak adsorpsiyon sürecinin anlaşılmasına katkıda bulunur (Yang ve ark., 2014). Langmuir modeli katı-sıvı sistemlerde uygulama alanı bulmaktadır ve adsorban yüzeyindeki tüm bölgelerin ağır metaller tarafından işgal edilme konusunda eşit fırsatlara sahip olduğunu açıklamaktadır. Aksine, Freundlich modeli, heterojen yüzeylerde meydana gelen ve sıklıkla çok katmanlı oluşumu içeren ideal olmayan bir süreci karakterize eder (Mustapha ve ark., 2019).

Adsorpsiyon son yıllarda önemli bir ilgi alanı olmuştur ve en son araştırmaların çoğu düşük maliyetli adsorbanların belirlenmesine odaklanmıştır (Barakat, 2011). Multi walet karbon nanotüpler en az iki tek duvarlı karbon nanotüpün iç içe geçmesiyle oluşan ve tek duvarlı karbon nanotüpe göre termal, iletkenlik, sertlik, çekme kuvveti, konformasyon gibi yönlerden çok farklı özellikler gösterir. MWCNT'lerin iç çapları 0.4 nm boyutunda görülmesiyle birlikte 5 nm'ye kadar çıktığı görülmüştür. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm düzeyindedir. Teorik olarak MWCNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olduğu hesaplanmıştır (Yuca, 2010). Karbon nanotüpleri (CNT'ler), birçok kirletici türün giderilmesinde büyük potansiyele sahip olduğu gösterilen nispeten yeni bir adsorbandır. Birkaç çalışma, CNT'lerin su arıtımı ve bakır, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metallerin adsorpsiyonu açısından olağanüstü olduğunu ortaya koymuştur. CNT'ler ayrıca polar ve polar olmayan doğal parçacıklar ile organik ve biyolojik kirleticilerde yüksek verimlilik göstermiştir (Das ve ark., 2014; Rao ve ark., 2007; Ali ve ark., 2013). Karbon nanotüpler (CNT'ler), kimyasal, termal ve yapısal özellikleri nedeniyle çeşitli alanlarda bilimsel ilgi görmüştür (Ravelli ve ark., 2013). Fonksiyonelleştirilmiş CNT'ler tıpta (Wujcik ve ark., 2013), mühendislikte (Goel ve ark., 2012) ve endüstriyel uygulamalarda (Barick ve Tripathy) önemli bir rol oynar. Atık sulardan kurşun (Kabbashi ve ark., 2009), kadmiyum (Kuo ve Lin, 2009), krom (Pillay ve ark., 2009), bakır (Li ve ark., 2010) ve nikel (Kandah ve Meunier, 2007) gibi ağır metal iyonlarının giderilmesinde karbon nanotüplü adsorbanların büyük bir potansiyele sahip oldukları kanıtlanmıştır. Nanokompozit maddeler (AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ali, 2012); Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitleri (Naushad ve ark., 2016), MOF (metal organik çerçeve) bazlı kompozitler (Naushad ve ark., 2016; Alqadami ve ark., 2017), nitrojen katkılı mezogözenekli karbon içeren nikel ferrit (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NC), toksik ağır metallerin giderilmesi için nanokompozit katyon değiştirici sodyum dodesil sülfat akrilamid Zr(IV), selenittir (SDS-AZS) (Alqadami ve ark., 2018). Bu tür adsorbanlar, onlara yüksek adsorpsiyon kapasitesi, rejenerasyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mekanik ve termal stabilite gibi olumlu özellikler verecek şekilde özel olarak tasarlanmıştır (Naushad ve ark., 2017; Naushad, 2014). Düşük maliyeti ve yüksek performansı nedeniyle atıksu arıtma proseslerinde ticari aktif karbonun yerini tarımsal biyolojik atıklardan hazırlanan aktif karbonun alma potansiyeli yüksektir (Jaya Rajan ve Indira Anish, 2024). Bu nedenle yenilenebilir kaynaklardan ucuz biyo-türevli malzemeler uygun alternatifler olmuştur (Horsfall ve Spiff, 2006; Wang ve Tao, 2009). Adsorban olarak kullanılan yaygın biyo-adsorbanlar, biyo-türevli ve endüstriyel atık ürünlerden bazıları bakteri (Zouboulis ve ark., 2004), mantarlar (Jianlong, 2002), algler (Chojnacka ve ark., 2004), çay atığı (Chojnacka ve ark., 2004), pirinç kepeği (Singh ve ark., 2005), yumurta kabuğu (Arunlertaree ve ark., 2007), uçucu kül (Sočo ve Kalembkiewicz, 2013) ve benzerleridir. Günümüzde atık sularda ağır metallerin giderilmesi için fiziksel ve kimyasal olarak kararlı adsorban malzemeler ve/veya heterojen fotokatalizörlere dayalı yeni teknolojiler geliştirilmektedir (Tariq ve ark., 2022).



Adsorpsiyona dayalı teknolojiler, örneğin atık suyun, insan ve hayvan tüketimi için suyun ve diğer sulu atıkların saflaştırılmasında, sanayi kirliliğini azaltacak şekilde çevresel iyileştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Sosa Lissarrague ve ark., 2023). Genel olarak, ağır metal atomlarından veya iyonlarından oluşan bu yüzey olgusu, adsorbanın yüzeyi ile kimyasal veya fiziksel etkileşimler kurabilir; buradaki atomlar, komşu atomlar tarafından tamamen çevrelenmediklerinden dolayı kütlede bulunan atomlardan daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu gerçek, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu mümkün kılar ve adsorpsiyon yüzey aktif bölgeleri arttıkça bu olay daha yoğun hale gelir (Soliman ve Moustafa, 2020). Bu şekilde adsorbanın aktif yüzeyi üzerinde adsorplanan malzemeden (adsorbat) ince bir tabaka oluşturulur (Sosa Lissarrague ve ark., 2023). Bu uygulama için uygun adsorban örnekleri zeolitler, metal oksitler, kil mineralleri, şelatlayıcı malzemeler, aktif karbon vb.'dir (Zamboulis ve ark., 2011). Bu tekniğin ana avantajları, operasyonel basitlik, çok yönlülük, düşük zaman tüketimi ve düşük maliyet (seçilen adsorbana bağlı olarak), belirli sayıda döngüden sonra adsorban malzemenin yeniden kullanılması için geri kazanılma olasılığı yüksek kapasitedir. Ayrıca adsorban malzemeleri geri kazanma yeteneğine rağmen rejenerasyon sonrasında toksik kalıntılar oluşabilmektedir (Soliman ve Moustafa, 2021). Ağır metal adsorpsiyonunun etkinliğini çeşitli faktörler etkiler. Adsorbantın başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon prosesinin başlangıç aşamasında genel olarak hızın yüksek olmasını ve kararlı duruma ulaşıncaya kadar azalmasını etkiler (Senberber ve ark., 2017). Sreedhar ve Reddy (2019), farklı bileşimlerdeki kalsiyum bentonit, uçucu kül ve buğday kepeği gibi biyo-sorbent karışımları kullanarak, bir elektrokimya endüstrisinden gelen atık sudan, ağır metal iyonlarını (Fe, Ni, Cu, As, Zn, Cd) gidermişlerdir. Arsenik, çinko ve kadmiyumu tamamen uzaklaştırmayı başarmışlardır. Kısa bir dengede optimum koşullarda (Fe, Ni, Cu) metal iyonlarının giderilme yüzdesi Fe (II) (%96.73) > Ni(II)(%74.03) > Cu(II)(%70.70) sırasına göre olmuştur. Kirlenici maddenin giderilmesi için en uygun yöntemin seçimi büyük ölçüde kimyasalların, adsorbanların dahil edilmesi, başlangıç konsantrasyonu, pH değeri, sıcaklık, termodinamik parametreler ve diğer operasyonel parametreler dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (Qasem ve ark., 2021). Ağır metal iyonlarının ekstraksiyonu için çok sayıda doğal adsorban sentezlenmiştir. Doğal adsorbanların adsorpsiyon verimleri aşağıda belirtilmiştir (Çizelge 2) (Gupta ve ark., 2021).

**Çizelge 2.** Toksik Metal İyonlarının Uzaklaştırılması İçin Doğal Adsorbanların Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

S. No	Adsorban	Metal İyonu/Adsorbsiyon Kapasitesi
1	Lignin	Pd <sup>+2</sup> = 1865 mg/g Zn <sup>+2</sup> = 95
2	Kitosan (toz)	Cd <sup>+2</sup> = 420
3	Kitosan (boncuk)	Cd <sup>+2</sup> = 518
4	Deniz yosunu kahverengi algler	Cd <sup>+2</sup> = 67
5	A. nodosum deniz yosunu	Cd <sup>+2</sup> = 215
6	Nişasta ksantat	Cd <sup>+2</sup> = 19.9 Cr <sup>+2</sup> = 19.7 Hg <sup>+2</sup> = 0.64
7	Selüloz ksantat	Cd <sup>+2</sup> = 33.3 Cr <sup>+2</sup> = 17.6 Hg <sup>+2</sup> = 1.15
8	Ksantatlı talaş	Cd <sup>+2</sup> = 21.4 Hg <sup>+2</sup> = 30.1±40.1
9	Zeolitler	Pb <sup>+2</sup> = 155.4 Cd <sup>+2</sup> = 84.3 Cr <sup>+3</sup> = 26.0 Hg <sup>+2</sup> = 150.4

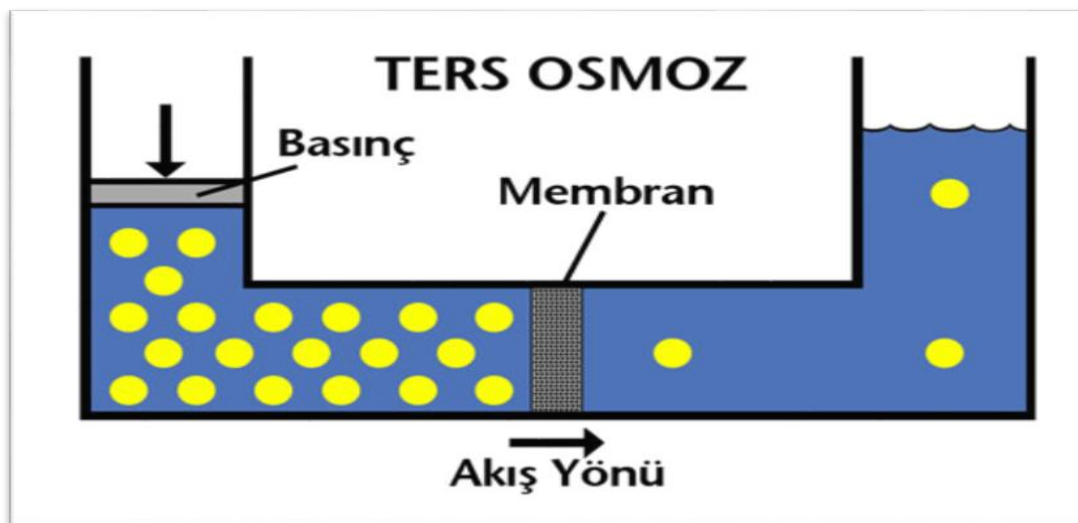
### Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, hidroksitler, karbonatlar, sülfürler, sülfatlar, fosfatlar, klorürler ve sodyum borohidrit gibi çeşitli çöktürücü maddeler kullanılarak çözünür metal iyonlarını çözünmeyen metal bileşiklerine dönüştürme işlemidir ve bunu genellikle bir ayırma adımı (sedimentasyon, çöktürme, çöktürme) filtreleme, çöktürme ve santrifüjleme) (Serrano ve ark., 2021; Howe ve ark., 2012) takip eder.

Atıksudaki iyonik bileşenlerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılır. Bu yöntem; çöktürücü eklenmesi, çözünür bileşikleri çözünmeyen formlara dönüştüren kimyasal bir reaksiyona neden olur. Çoğu metal, uygun çöktürme pH'ında hidroksitler halinde çöker, ancak kükürt ve karbonat çöktürme gibi diğer yöntemler de yaygın olarak kullanılır (Tseng ve ark., 2018; Brbootl ve ark., 2011). Brbootl ve ark., (2011) Fe(III), Cr(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Cd(II)'nin giderilmesi için kireç (CaO) ve kostik soda (NaOH) yerine magnezyum oksit (MgO) kullanımının etkinliğini araştırmışlardır. Çöktürücü ajan olarak MgO kullandıklarında; çamurun taneli, yoğun, kolayca çökebilir ve suyu alınmış durumda olduğunu, CaO kullandıkları durumda ise düşük çökelme hızı ve susuzlaştırma zorluğu gözlemlendiğini bildirmişlerdir (Brbootl ve ark., 2011; Acar ve Acar, 2022). Başka bir çalışmada, ağır metallerin asidik toprak/tuzlu sızıntı sularından uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Ca(OH)<sub>2</sub> ile kimyasal çöktürmenin Ni, Cu, Cr ve Zn'nun indirgenmesinde etkili olduğu, ancak Cd ve Pb'nin indirgenmesinde etkili olmadığı bulunmuştur (Meunier ve ark., 2016). Kimyasal çöktürme tekniği, basit ve kolay çalıştırılabilir ekipman gerektiren en ucuz teknolojilerden biridir. Fakat yöntemin büyük miktarda toksik çamur üretmesi olumsuz sorunlar teşkil etmektedir. Ayrıca düşük konsantrasyonlu metallerin uzaklaştırılması için de yetersiz kalmaktadır (Shrestha ve ark., 2021; Acar ve Acar, 2022). Atık sudaki iyonik bileşenlerin uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme kullanılarak gerçekleştirilir. Bu dönüşüm, çöktürücü maddelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bir reaksiyon meydana geldiğinde, genellikle sonuçta ortaya çıkan bir etkiye yol açar. Belirli bir çökelme pH değerinde metallerin çoğunluğu hidroksit olarak çökecektir. Ancak hem kükürt hem de yaygın olarak kullanılan karbonat çöktürmesinin yanı sıra kullanılan çeşitli yöntemler de vardır (Tseng ve ark., 2018).

### Ters osmoz

Ters osmoz oldukça hassas bir membran filtrasyon yöntemidir.



Şekil 1. Ters Osmoz (mmo.org.tr., 2024)

Suda çözülmüş organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılması veya geri dönüştürülmesi için endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak kullanılır. Bunlar baskı sistemleridir. Filtrasyon için selüloz, polieter ve poliamid dahil olmak üzere çeşitli membranlar kullanılır. Serbest enerji, basınç, pH değeri, çalışma süresi gibi birçok parametre bunu etkilemektedir (İnce ve Kaplan-İnce, 2019). Bu sistemde su, yüksek basınç altında membranın gözeneklerine zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganik moleküller gözeneklerden geçebilse de, sudaki birçok madde gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak dışarı atılır. Bu işlem sayesinde kaliteli ve gerekli miktarda su elde edilir (Gupta vd., 2012; Acar, 2022).

### İyon değişimi

İyon değişim reçineleri, değişim için pozitif yüklü hareketli iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve değiştirilebilir iyonları negatif yüklü anyon değiştiriciler olarak sınıflandırılır (Al-Asheh ve Aidan, 2021).



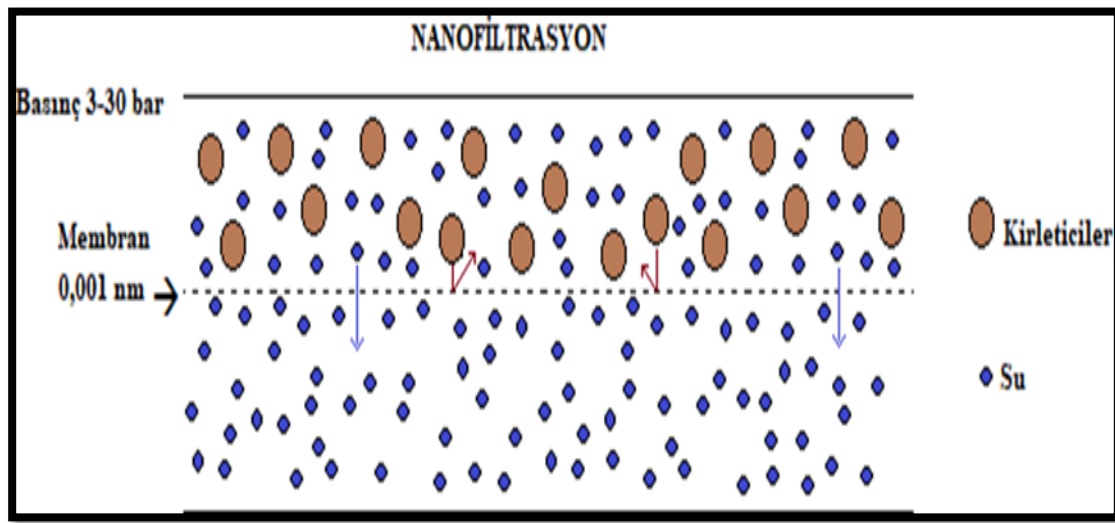
Şekil 2. İyon Değişim Kromatografisi Prensipleri (<https://labakademi.com/iyon-degisim-kromatografisi-genel-bakis-ion-exchange-chromatography/27.6.2024>)

İyon değiştirici reçine, yüksek moleküler ağırlığa sahip gözenekli bir polimerdir (Ali ve ark., 2023). İyon değişimi, düşük miktarda enerji gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlarda (250 mg/L'ye kadar) organik ve inorganik maddelerin gideriminde etkin olarak kullanılır. İyon değiştirme işlemleri genellikle içme suyunu ve endüstriyel atık suyu arıtmak ve suyu yumuşatmak ve deiyonize etmek için kullanılır. Çevreye ve sağlığa zararlı olan ancak yağlar, gresler, silika, iyon değiştirici reçineler ve mikroorganizmaların içindeki organik madde birikiminden kaynaklanan kirlenme nedeniyle istenmeyen endüstriyel atık sulardan kromun uzaklaştırılması için kullanılan bir yöntemdir (Gupta ve ark., 2012). Bu yöntemin dezavantajları şunlardır: Değişim matrisi, atıktaki organik maddeler ve diğer katılar tarafından kolayca kirlenir ve bu nedenle konsantre metal çözeltileri kullanıldığında etkisizdir (Baysal ve ark., 2013). İyon değiştirme işlemlerinde kullanılan iyon değiştiricilerin kimyasal, fiziksel ve termal stabilitesi, kontrollü ve etkili değişim kapasitesi, homojenliği, hidrofilik yapısı ve hızlı iyon değiştirme özelliklerine sahip olması, ucuz olması ve konsantrasyonunun uygun olması çok önemlidir. En yaygın kullanılan iyon değiştiriciler arasında sodyum silikat, zeolitler, polistiren sülfonik asit, akrilik ve metakrilik reçineler yer almaktadır (Gupta ve ark., 2012; Soylu ve Gökkuş, 2017). Mohammed ve Mahmood, (2023), atık sulardan ağır metal iyonlarını ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$ ) uzaklaştırmak için iyon değiştirici reçinelerin (zeolit ve purolit C105) kullanımını araştırmışlardır. Zeolit üzerindeki  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  için en yüksek giderim verimliliği

sırasıyla %97–98, %92–93 ve %87–88; purolite C105 üzerinde maksimum giderme verimliliği %93–94, %96–97 ve %87–88 olarak bulmuşlardır. Swelam, Salem ve Ayman (2015), bakırın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını test etmek için üç katyon değiştirme reçinesi (Amberjet 1500H, Amberjet 1300H ve Amberlite IRC86) kullanmıştır. Reçineler arasında Amberjet 1500H en yüksek bakır emme kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır.

### Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon (NF), molekül ağırlığı >1000 Da olan bileşenleri konsantre etmek ve boyutu 0.0005–0.007 µm olan ve molekül ağırlığı >200 Da60 olan çözünen maddeleri uzaklaştırmak için kullanılır. Bu nedenle, NF'nin çalışma aralığı UF ile ters ozmoz (RO) işlemleri (Fu ve Wang, 2011) arasındadır. NF membranları, negatif yüklü kimyasal grupların çok katmanlı ince filmlerinden oluşan polimer kompozitlerden oluşur.



Şekil 3. Nanofiltrasyon (Koyuncu ve ark., 2001)

Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanları, geliştirilmiş aktif bölgeleri ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar nedeniyle ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılmasında etkili adsorbanlardır (Gopalakrishnan ve ark., 2015). Grafen, iki boyutlu yapıya, yüksek spesifik yüzey alanına ve iyi kimyasal stabiliteye sahip, karbon bazlı bir nanomateryaldir. Saf grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi çeşitli formlarda mevcuttur. Grafen, ağır metallerin uzaklaştırılması için hidrofilik gruplar eklemek üzere oksitlenebilir (Thangavel ve Venugopal, 2014).

Nanomatyaller aynı zamanda yüksek reaktivite, güçlü mekanik özellik, nano boyut, gözeneklilik karakterleri, geniş yüzey alanı, hidrofobiklik, dağılılırılık ve güçlü çözelti hareketliliği gibi ağır metallerin adsorpsiyon işlemleriyle sudan uzaklaştırılması için birçok olağanüstü özelliğe sahiptir (Vidu ve ark., 2020; Yaqoob ve ark., 2020). Ancak nanopartiküllü malzemelerin yeniden kullanımı veya bu mümkün olmadığında nihai imhası hakkında çok az bilgi mevcuttur. Nanofiltrasyon membranlarını diğerlerinden ayıran özellikleri iyon seçici olmalarıdır (Yaqoob ve ark., 2020) Bir değerlikli iyonlar membrandan yüksek oranda geçerken, sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar büyük oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilmesi önemli oranda anyonun değerliğine bağlıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır.

Katyonlar:  $H^+$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$

Anyonlar:  $NO^3-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(CO_3)^{2-}$  (Barlas, 2002).

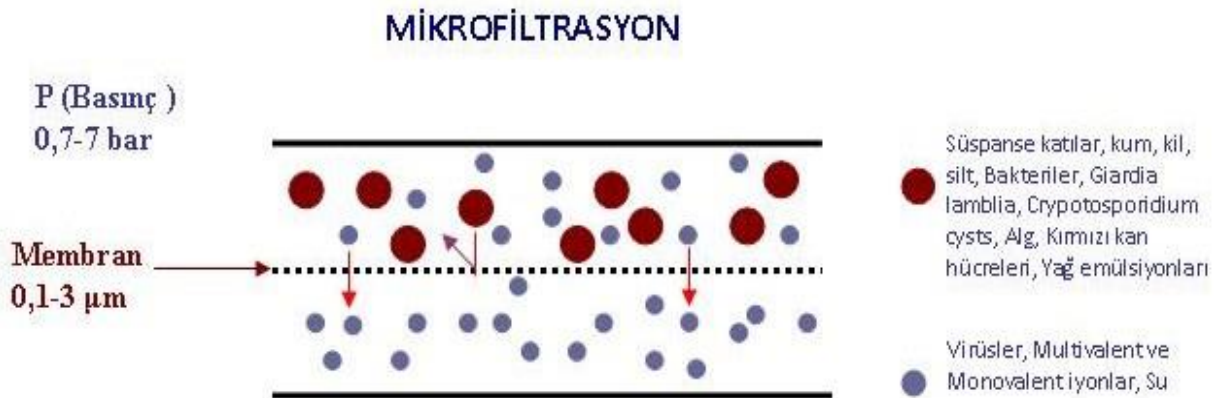
NF, atık sulardan nikel (Murthy ve Chaudhari, 2008), krom (Muthukrishnan ve Guha, 2008), bakır (Cséfalvai ve ark., 2009; Ahmad ve Ooi, 2010) ve arsenik (Nguyen ve ark., 2009; Figoli ve ark., 2010) gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için umut verici bir teknolojidir (Fu ve Wang, 2011). Koyuncu ve ark., (2001)'de pilot ölçekli NF ile yünlü tekstil endüstrisi boyahane atıksularının arıtımı konusunda çalışmışlardır. Deneylerde dengeleme havuzundan alınan atıksular ile çalışılmıştır. Deney süresince membranda herhangi bir tıkanma gözlemlenmemiştir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı, renk ve iletkenlik giderim verimleri %97 oranında olmuştur. Bu suyun tesiste tekrar kullanılabilceğini belirtmişlerdir.

### Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon (UF), düşük transmembran çalışma basıncında kullanılır. UF membran gözenekleri ağır metal iyonlarından daha büyük olabileceğinden, metal iyonlarının boyutunu büyütme için metal iyonlarına katkı maddeleri bağlanabilir. Bu nedenle, misel ile güçlendirilmiş ultrafiltrasyon ve polimerle güçlendirilmiş ultrafiltrasyon önerilmektedir. MEUF, UF ve yüzey aktif maddenin bağlanmasıyla oluşur. MEUF'un yüksek akım ve yüksek seçiciliği vardır, bu da düşük enerji tüketimine, yüksek temizleme verimliliğine ve daha az alan talebine yol açar. MEUF, ağır metallerin düşük konsantrasyonlarda olduğu atık sular için en uygun olanıdır (Rahmati ve ark., 2017; Huang ve ark., 2017).

### Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF), mikron boyutundaki parçacıkları, bakterileri, virüsleri, protozoaları, kirletici maddeleri vb. bir solvent/sıvı/çözültiden çıkarmak için mikro gözenekli bir membran kullanır. MF işlemi aynı zamanda membran gözenekleri 0.1-10 µm aralığında olan, düşük basınçla çalışan bir membran işlemidir (Wang ve ark., 2011). Mikrofiltrasyon membranlarının üretiminde kullanılan materyaller selüloz nitrat veya asetat, poliviniliden florit (PVDF), poliamitler, polisülfon, polikarbonat, polipropilen vs. gibi naturel ve sentetik polimerlerdir (Qasem ve ark., 2021).



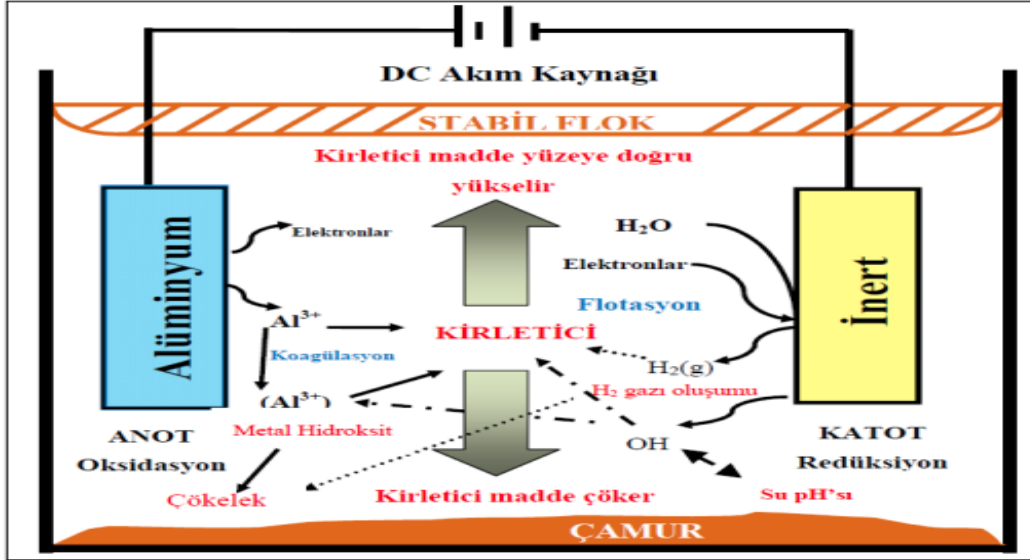
**Şekil 4.** Mikrofiltrasyon (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Mikrofiltrasyon/26.07.2024>)

MF membranlarının bazıları silika, seramik, zirkonya, alümina, PVC, polisülfon, PTFE, polipropilen, PVDF, poliamitler, polikarbonat, selüloz asetat, selüloz esterler veya kompozit malzemelerden yapılmıştır. MF'nin ticari uygulaması farmasötik ve biyolojik endüstrilerde yaygın olarak uygulanır. Bununla birlikte, MF sisteminin uygulaması, yarı iletken endüstrisinde durulama suyundaki partiküllerin uzaklaştırılmasında, diğer meyve suları ve atık su arıtımında bulunabilir. MF'nin ağır metal gideriminde uygulanması, gideriminin düşük olması nedeniyle yeterince ilgi

görmemiştir. Bununla birlikte, besleme çözeltisinin membranını değiştirerek veya kimyasal ön işleme tabi tutarak da kullanılmıştır (Wang ve ark., 2011; Qasem ve ark., 2021).

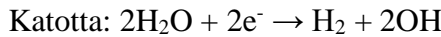
### Elektrokimyasal ayırma işlemleri

Su ortamlarına uygun elektrotlara elektrik akımı uygulanan bir arıtma yöntemidir.



Şekil 5. Elektroflotasyon Prosesinin Mekanizması ve Şematik Görünüşü (<https://www.zema.com.tr/elektrokoagulasyon/26.06.2024>)

Bir elektrokimyasal arıtım prosesinde en önemli etkenlerden biri kullanılan elektrotun cinsidir. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle alüminyum ( $Al^{+3}$ ) ve demir ( $Fe^{+3}$  veya  $Fe^{+2}$ ) elektrotlar kullanılmaktadır. Proses işletim sırasında bu elektrotlar atıksuda reakte olarak  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  ve  $Fe(OH)_2$  gibi metal hidroksit bileşiklerini meydana getirmektedir. Bu metal hidroksitler atıksu ortamındaki farklı kirlilik parametrelerini adsorbe ederek çökmesini sağlar. Kirleniciler bu sayede atıksudan uzaklaştırılmış olur. Elektrokimyasal çöktürmede anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür. Örneğin anodun demir olması durumunda,  $Fe^{+2}$  iyonları oluşacaktır. Suyun elektrolizi ile katotta hidrojen gazı yanında  $OH^-$  iyonları da oluşacaktır (Filibeli ve Büyükkamacı, 2002).



Anotta:  $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$  Anotta üretilen demir iyonları ile katotta üretilen hidroksil iyonlarının tepkimesi sonucu  $Fe(OH)_2$  oluşur.  $Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

Sudaki  $OH^-$  iyonları ile;  $Fe(OH)_2 + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$  Bu aşamada sudaki kirleniciler, oluşan  $Fe(OH)_3$  yumağına tutunarak çöker.

Elektrokimyasal arıtmanın etkinliği, suyun iletkenliği, akımın yoğunluğu, kullanılan elektrotların türü ve söz konusu elektrotların yüzey alanı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Safılaştırma işlemlerinde en sık kullanılan elektrotlar, elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde kullanılan elektrotlardır. Bu yöntemler özellikle ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkilidir (Özyonar ve Karagözoğlu, 2012; Acar ve Acar, 2022).

Elektrokimyasal arıtma işlemleri ilk olarak mineraloji endüstrisinde cevherlerin elektrorafınasyonu için kullanılmıştır. Araştırmacılar, enerji tüketimi ihtiyacı ve özel ekipmana ilk yatırım yapılması nedeniyle işlem maliyetlerinin artması nedeniyle bunları kullanmak konusunda endişelenmektedir. Verimliliğini ve ekipmanın az bakım gerektirdiğini ortaya koyan çalışmalardan sonra, bu yöntemlerin metal iyonları içeren su arıtma proseslerinde kullanımı daha etkili olmuştur. Suyun metal iyonları içeriğiyle arıtılmasına yönelik elektrokimyasal işlemler, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrodepozisyon olarak sınıflandırılmaktadır (Choumane ve Peulon, 2022).

Elektrokoagülasyon işlemi, aynı veya farklı malzemelerden olabilen seçici elektrotları içeren basit bir elektroliz hücresinde gerçekleşir. Çoğu durumda elektrotlar  $Fe_3^+$  veya  $Al_3^{3+}$  dan oluşur. Elektrokoagülasyon işlemi, anotun çözünmesi, katotta  $H_2$  ve  $HO^-$  oluşumu, pıhtılaştırıcı ( $Al(OH)_3$ ) oluşumu, elektrik akımı verilerek metal iyonlarının kararsızlaştırılması ve nötrleştirilmesi, kararsızlaştırılmış metal iyonlarının ve kümelerin toplanmasından oluşur (Jagwani ve Dohare, 2018; Mao ve ark., 2021). Bu prosesin ana avantajı ise ilave reaktiflere ihtiyaç duyulmaması ve pıhtılaştırıcının oluşmasıdır.

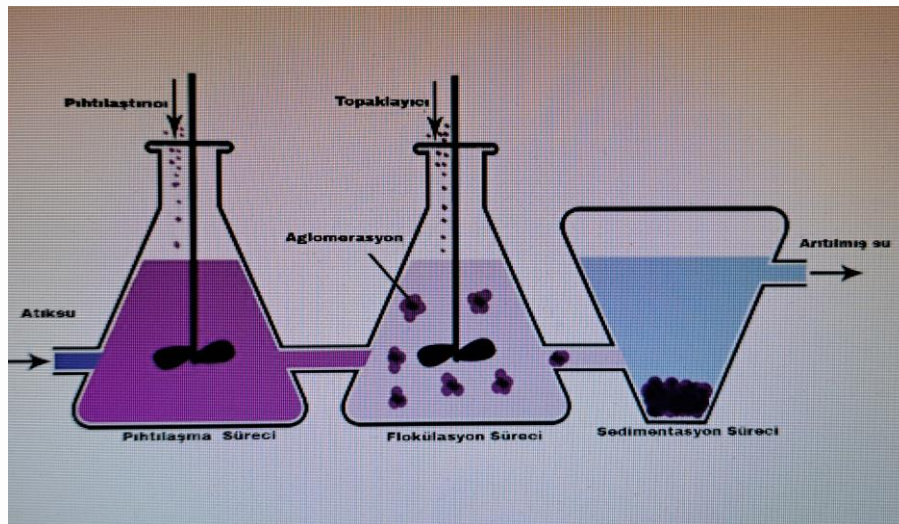
Elektroflotasyon durumunda, kararsız hale gelen ağır metaller, elektrotlardan gelen reaksiyonlarla açığa çıkan oksijen ve hidrojen moleküllerine yapışarak sıvının yüzeyine doğru yüzerek uzaklaştırılırlar. Oluşan çamur bu durumda daha iyi stabilite sunar ve işlem daha kısa sürer. Çoğu zaman elektrokoagülasyon ve elektroflotasyonun bir kombinasyonu kullanılır (Belkacem ve ark., 2008).

Elektrodepozisyon, çözülmüş metallerin geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması amacıyla seçici olarak geri kazanılmasında etkili bir yöntemdir. İlave reaktif gerektirmemesi ve çamur oluşmaması nedeniyle avantajlıdır. Atık sudan çözülmüş metaller reaksiyona göre katotta biriktirilir. Bu durumda geri kazanılan metallerin kirlenmemesi için anodun çözünmez olması tercih edilir (Howe ve ark., 2012). Proses, reaksiyon sırasında hidrojen gazı oluşumu gibi yan reaksiyonlar meydana gelebilir (Zhang ve Duan, 2020). Bu yöntem seçicidir ancak arıtılacak suyun bileşimine duyarlıdır ve verim, hidrojen oluşumunun yan reaksiyonundan olumsuz etkilenir (Howe, 2012).

### Pıhtılaşma – flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon prosesi sulardan (Küçükçongar ve Sevimli, 2013), evsel ve endüstriyel atıksulardan ağır metaller (Berradi ve ark., 2014; Xu ve ark., 2019) ve organik maddeler (Aliplik Akın, 2010) gibi farklı kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır.

Pıhtılaşma – flokülasyon, metal iyonlarının su ve atık sudan uzaklaştırılmasının üç adımdan oluşan fiziksel-kimyasal bir işlemidir. İlk adımda, koloidal maddenin stabilitesini bozma rolüne sahip olan bir pıhtılaşma maddesi kuvvetli bir şekilde karıştırılarak eklenir.



Şekil 6. Pıhtılaşma-Topaklanma Arıtma Prosesinin Açıklayıcı şeması (Qasem ve ark., 2021)

Kuvvetli karıştırma, metal iyonları ile pıhtılaştırıcı arasındaki teması kolaylaştırır. İkinci aşamada, hafifçe karıştırılarak, kolayca ayrılabilen büyük topakların oluşturulması amacıyla dengesizleştirilmiş parçacıkların birleşmesini sağlama rolüne sahip bir topaklaştırıcı eklenir.

Parçacıklar arasındaki çarpışma ve topakların büyümesi, reaksiyon kütlelerinin hafifçe karıştırılmasıyla kolaylaştırılır. Üçüncü aşamada ortaya çıkan çamur ve arıtılmış atık sular ayrıştırılır. Ayırma çökeltme, yüzdürme veya filtreleme yoluyla yapılabilir (Mishra ve Singh, 2021; Qasem ve ark., 2021).

Koagülasyon ve flokülasyon adımları, suda bulunan askıda kalmış parçacıkların etkili bir şekilde ayrılmasını sağladığı için içme ve atık su arıtımı bağlamında önemli yönlerdir. Koagülasyon kimyasal bir işlemdir ve flokülasyon fiziksel bir işlemdir. Koagülasyonda, işlem çökeltmeyen yüklü parçacıkları dengesizleştirme yeteneğine sahip bir koagülantın kullanımını içerirken, flokülasyon fiziksel karıştırma ve organik polimerler ekleyerek elde edilen benzer bir dengesizleştirme işlemini içerir. Koagülasyon ve flokülasyon arasındaki fark budur (Qasem ve ark., 2021).

Su Arıtmada Pıhtılaşma ve Flokülasyon	
Pıhtılaşma, su arıtımında önemli bir adımdır ve suda asılı parçacıkların pıhtılaşmasını arttırmak için bir pıhtılaştırıcının eklenmesini içerir.	Flokülasyon, su arıtımında bir diğer önemli adımdır ve mekanik veya fiziksel karıştırma yoluyla görünür flokların oluşumunu içerir.
İşlem Türü	
Pıhtılaşma kimyasal bir işlemdir.	Flokülasyon fiziksel bir süreçtir.
Eklenen Bileşikler	
Koagülasyon sırasında, askıdaki parçacıkları nötralize eden alüminyum veya demirin inorganik tuzları gibi pıhtılaştırıcılar eklenir.	Flokların köprülenmesi ve güçlendirilmesinde rol oynayan organik bir polimer gibi flokülant eklenir. Ayrıca flokların ağırlığını artırır ve çökme hızını artırır.
Fiziksel Karıştırma	
Pıhtılaşma fiziksel karıştırma işlemini içermez.	Flokülasyon fiziksel karıştırmayı içerir.

**Şekil 7.** Su Arıtmada Koagülasyon ve Flokülasyon Arasındaki Fark  
(<https://www.chemtreat.com/coagulants-flocculants/26.06.2024>).

En yaygın kullanılan koagülan maddeler kireç ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), alüminyum tuzları ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ve  $\text{AlCl}_3$ ) ve demir tuzlarıdır ( $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), (Berradi ve ark., 2014). Koagülasyon-flokülasyon prosesinin verimini koagülan madde türü, pH, koagülan madde dozu ve kirleticilerin konsantrasyonları gibi faktörler etkilemektedir (Pang ve ark., 2011).

## TARTIŞMA

Ağır metaller türe, diyet, sağlık durumuna, genetik yapıya, metal iyonlarının yapısına, kimyasına, maruz kalma yöntemine ve organizmadaki konsantrasyonuna bağlı olarak toksik etkilere sahiptir. (Hughes, 2006). Ağır metaller yalnızca insan sağlığına zarar vermekle kalmaz, aynı zamanda çevreyi ve deniz ekosistemlerini de etkiler ve sudaki yaşam için önemli bir sağlık tehdidi oluşturur (Sousa ve ark., 2010; Tunali ve ark., 2006).

Tüm kirleticiler arasında ağır metaller suda bulunan en yaygın kirletici maddedir. Ağır metaller, özel yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ün üzerinde olan elementler olarak tanımlanır (Jaishankar ve ark., 2014). Bu sınıflandırma eser konsantrasyonlar için kritik elementleri kapsar (örneğin demir, vanadyum, kobalt ve bakır, manganez, çinko, stronsiyum ve molibden). Ancak eşik miktarın aşılması durumunda canlı sistemlerde birden fazla rahatsızlıklara neden olurlar (Luo ve ark., 2011). Ağır metaller atmosferde hem doğal (örneğin toprak erozyonu, yer kabuğunun aşınması, volkanik patlamalar) hem de antropojenik kaynaklardan (örneğin madencilik ve mineral (Morais ve ark., 2012), kömürün yakılması, kanalizasyon atık suları, otomobillerin eksoz gazları, akü imalat sanayileri, madencilik, deri sanayileri, alayım sanayileri ve yenilenemeyen enerji tüketimi gibi çeşitli yollarla doğaya sızmaktadır. (Bratjer ve Dabek-Zlotorzynska 1990). Ağır metaller atmosferde bozunmadığından, çevresel bölümlerde (hava, toprak ve su gibi) birikimleri sonucu bunlar, insan tüketimine yönelik gıda ve suya geçebilir (Escudero



ve ark., 2018). Bu önemli bir çevre sorunudur ve bilim adamlarını, ağır metallerin uzaklaştırılmasını sağlayacak yeni teknolojilere teşvik etmelidir. Ağır metaller metabolik aktivitelere ve enzim inhibitörlerine karşıda toksiktir (Jan ve ark., 2015).

Birçok endüstriden deşarj edilen atık sulardaki ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için filtrasyon, kimyasal yöntemlerle çöktürme, nötrleştirme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Beauvais ve Alexandratos, 1998; Kantipuly ve ark., 1990; Reed ve ark., 1997; Mishra ve ark., 2021). Son yirmi yılda, ağır metallerin tarımsal, endüstriyel veya kentsel atıklar gibi çevre dostu ve ekonomik malzemelerle adsorpsiyonu, ağır metallerin sulu deşarjdan uzaklaştırılmasında önem kazanmıştır (Kumar ve ark., 2016).

Günümüzde araştırmacılar, ağır metaller, sentetik renkler, çökeltiler, kimyasallar, radyoaktifler, farmasötikler ve diğer atık maddeler gibi çeşitli kirleticilerin doğal döngülerden etkili bir şekilde uzaklaştırılması üzerinde çalışıyorlar (Reddy ve Lee, 2013). Literatür taramasına bakıldığında metal iyonlarını sudan uzaklaştırmaya yönelik her yöntemin avantaj ve dezavantajları vardır. Birinin veya diğerinin seçimi, teknikteki bilgi, özel işleme ilgili deneyim, giriş maddesinin bileşimi, arzu edilen uzaklaştırma verimliliği ve çalışma koşulları gibi çeşitli koşullara dayalı olarak yapılır. Bazen istenen sonucu elde etmek için iki veya daha fazla yöntem birleştirilir. Kimyasal çöktürme genellikle yüksek düzeyde ağır metal içeren suları arıtmak için kullanılır. Düşük sermaye maliyeti, basit çalışma koşulları, yüksek işleme verimliliği vardır ve otomatikleştirilmesi kolaydır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, daha yüksek bir uzaklaştırma derecesi elde edilse bile, kalan konsantrasyon yine de izin verilen maksimum konsantrasyonun altına ulaşmaz, bu nedenle limit seviyelerini minimuma ulaştırma ihtiyaç vardır. Koagülasyon-flokülasyon işlemlerinin kullanılması durumunda da aynı dezavantajlarla karşılaşmaktadır. Kimyasal çöktürme veya pıhtılaşıma-topaklama işlemlerinin verimliliği aynı zamanda ortaya çıkan çamurun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemin etkinliğine de bağlıdır. İyon değiştirme işlemleri ve adsorpsiyon işlemleri, düşük miktarda metal iyonu içeren büyük hacimli atık suyun arıtılması için kullanılır. Adsorpsiyon prosesleri, düşük maliyetleri, kolay çalışması ve mevcut adsorban materyallerin, özellikle de düşük maliyetli adsorbanların çokluğu nedeniyle sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında en umut verici arıtma prosesidir.

## SONUÇ

Elektrokimyasal prosesler, metal iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılması ve kimyasal reaktiflerin ilave tüketimine gerek kalmadan bunların geri kazanılması ve yeniden kullanılması olasılığına sahip olma avantajına sahiptir. Aynı zamanda yüksek enerji tüketimi dezavantajını da beraberinde getiriyor. Nanomateryaller de aynı zamanda yüksek reaktivite, güçlü mekanik özellik, nano boyut, gözeneklilik karakterleri, geniş yüzey alanı, hidrofobiklik, dağılılabirlik ve güçlü çözelti hareketliliği gibi ağır metallerin adsorpsiyon işlemleriyle sudan uzaklaştırılması için birçok olağanüstü özelliğe sahiptir. Belirtildięi gibi, sulu atıkların arıtılması için nanopartikülat yarı iletken oksitlerin uygulanması birçok avantaja sahiptir ve çeşitli geçiş veya soy metallerin ve diğer kirleticilerin arıtılması ile sonuçlanır. Yarı iletken oksit bazlı fotokatalizörler, toksik olmama, mükemmel fotokimyasal stabilite, mükemmel oksitleme gücü, kimyasal inertlik, yüksek bolluk, düşük maliyet ve çevre dostu doğa nedeniyle çevresel konulardaki çeşitli potansiyel uygulamalarıyla büyük ilgi görmektedir. Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması temiz bir çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Günümüzde tatlı su kaynakları sıkıntısıyla karşı karşıyayız. Ayrıca, ağır metaller eser konsantrasyonlarda bile toksiktir, dolayısıyla bunların uzaklaştırılmasında çevre açısından güvenli bir yöntem, düşük maliyetli adsorbanlara ihtiyaç vardır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için uygun maliyetli malzeme ve yöntemlerin tanıtılmasına yönelik daha

fazla araştırma yapılmalı ve araştırmalar desteklenerek bu konuda arge laboratuvarlarının gerekliliği ve ekolojiye katkısı önemle vurgulanmalıdır. Ağır metaller çevreye deşarj edilmeden önce üretilen atık sudaki konsantrasyonları kontrol edilmeli ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve USEPA tarafından içme suyu ve çevre standartları için belirlenen kabul edilebilir konsantrasyon limitleri için tanımlanmış kılavuzla uyumlu olmalıdır (Mezine ve ark., 2018).

### Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının olmadığını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Abdulla, S. Jamil, D. Aziz, K. (2020). IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*, 612, 012023.
- Abdelfattah, I., Ismail, A.A., Al Sayed, F., Almedolab, A., Aboelghait, K. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag*, 6, 176-183.
- Acar B. Ç., Acar M. B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1-13.
- Ahmad, A.L., Ooi, B.S. (2010). A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chem Eng J*, 56:257-263.
- Al-Asheh, S., Aidan, A. (2021). A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and Its Optimization for Water Treatment. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.93429
- AL-Othman, Z.A., Ali, R., Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chem Eng J*, 184, 238-247.
- Ali, A., Sadia, M., Azeem, M., Ahmad, M. Z., Umar, M., Ul Abbas, Z. (2023). Ion Exchange Resins and their Applications in Water Treatment and Pollutants Removal from Environment: A Review : Ion Exchange Resins and their Applications. *Futuristic Biotechnology*, 3(03), 12-19.
- Ali, E., Das, R., Maamor, A., Hamid, S.B.A. (2013). Multifunctional Carbon Nanotubes (CNTs): A New Dimension in Environmental Remediation. *Adv. Mater. Res*, 832, 328-332.
- Aliplik Akın, B. (2010) Şeker endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi ve optimum işletim koşullarının belirlenmesi/Investigation of treatment of the sugar industrial wastewaters by chemical coagulation method and determination of optimum operating conditions, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.
- Al-Jobory, A.A.S., Yücel, U.M. (2019). Analysis of some heavy metals accumulation in water, sediment and tissues of different fish species from the razzaza lake, Iraq. *Fresenius Environ Bullet*, 28(7), 5041-5051
- Alqadami, A.A., Naushad. M., Abdalla, M.A., Ahamad, T., ALOthman, Z.A., Alshehri, S.M., Ghfar, A.A. (2017) Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: a study of adsorption parameters and interaction mechanism. *J Clean Prod*, 156, 426-436.
- Anonim, <https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/015son.pdf>/26.06.2024
- Anonim, <https://www.chemtreat.com/coagulants-flocculants/>26.06.2024
- Anonim, <https://www.zema.com.tr/elektro-koagulasyon/>26.06.2024

- Arunlertaree, C., Kaewsomboon, W., Kumsopa, A., Pokethitiyook, P., Panyawathanakit, P. (2007). Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarın J Sci Technol*, 29, 857-868.
- Atasoy, N., Mercan, U., Alacabey, I., Kul, A.R. (2011). Levels of heavy metals and certain macro elements in potable and tap water at Van City Center. *Hacettepe J Biol Chem*, 39, 391-96.
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M.R., Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front. Pharmacol.* 12, 643972.
- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem*, 4, 361-377.
- Barick, A., Tripathy, D.K. (2011). Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. B*, 176, 1435-1447.
- Baysal, A., Ozbek, N., Akman, S. (2013). Determination of trace metals in waste water and their removal processes. *Waste Water-Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, 1, 145-171.
- Beauvais, R.A., Alexandratos, S. D. (1998). Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: An overview. *React Funct Polym*, 36, 113-123.
- Belkacem, M., Khodir, M., Abdelkrim, S. (2008). Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalinatio*, 228, 245-254.
- Berradi, M., Chabab, Z., Arroub, H., Nounah, H., Harfi, A.E. (2014). Optimization of the coagulation/flocculation process for the treatment of industrial wastewater from the hot dip galvanizing of steel. *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2), 360-365.
- Bratjer, K., Dabek-Zlotorzynska, E. (1990). Separation of Metal Ions on a Modified Aluminum Oxide. *Talanta*, 37-613.
- BrbootI, M.M., Abid, B.A., Al-ShuwaikI, N. M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng Technol J*, 29, 595-612.
- Chen, L., Li, Z., Li, W., Chen, Z., Chen, G., Yang, W., Zhang, X., Liu, X. (2021). Investigation of adsorption kinetics and the isotherm mechanism of manganese by modified Diatomite. *ACS Omega*, 6, 16402-16409
- Choumane, R., & Peulon, S. (2022). Innovative electrochemical process for a total removal and/or separation of soluble heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108607
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. (2004). Trace element removal by Spirulina sp. from copper smelter and refinery effluents. *Hydrometallurgy*, 73, 147-153.
- Cséfalvay E, Pauer V, Mizsey P (2009) Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240:132-142.
- Çınar Acar, B., & Acar, M. B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1-13.
- Das, R., Ali, E., Hamid, S.B.A., Ramakrishna, S., Chowdhury, Z.Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination*, 336, 97-109.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.

- Escudero, L.B., Quintas, P.Y., Wuilloud, R.G., Dotto, G.L. (2018). Green Adsorbents for Pollutant Removal. Springer; Cham, Switzerland. *Biosorption of metals and metalloids*, 35-86.
- Figoli A, Cassano A, Criscuoli A, Mozumder MSI, Uddin MT, Islam MA, Drioli E (2010) Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Res*, 44:97-104.
- Filibeli, A. ve Büyükkamacı, M.. (2002), Karasuyun Anaerobik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin Değerlendirilmesi, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 67-77, Balıkesir.
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Goel, N., Sharma, V. (2012). Carbon Nanotubes: A New Era in Mechanical Engineering—A Review. *Int. J. Appl. Eng. Res*, 7, 1623-1626.
- Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S. J. (2015). Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 14-19.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saleh, T.A., Nayaka, A., Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for wastewater recycling-an overview. *The Royal Society of Chemistry*, 2, 6380-6388.
- Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moullick, A., Ekielski, A., & Mishra, P. K. (2021). A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. *Materials*, 14(16).
- Ghorai, S., Sarkar, A.K., Pal, S. (2014). Rapid adsorptive removal of toxic Pb<sup>2+</sup> ion from aqueous solution using recyclable, biodegradable nanocomposite derived from templated partially hydrolyzed xanthan gum and nanosilica. *Bioresour Technol*, 170, 578-582.
- Han, W., Fu F., Cheng Z., Tang B., Wu S. (2016). Studies on the optimum conditions using acid-washed zero-valent iron/aluminum mixtures in permeable reactive barriers for the removal of different heavy metal ions from wastewater. *J Hazard Mater*, 302, 437-446.
- Horsfall, M., Abia, A.A., Spiff, AI. (2006). Kinetic studies on the adsorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresour Technol*, 97, 283-291.
- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C, Trussell, R.R. (2012). Water purification principles. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Huang, J., Qi, F., Zeng, G., Shi, L., Li, X., Gu, Y., & Shi, Y. (2017). Repeating recovery and reuse of SDS micelles from MEUF retentate containing Cd<sup>2+</sup> by acidification UF. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 361-368.
- Hughes, M.F. (2006). Biomarkers of exposure: a case study with inorganic arsenic. *Environ Health Perspect*, 114, 1790-1796.
- İnce, M., Kaplan-İnce, O. (2019). Heavy Metal Removal Techniques Using Response Surface Methodology: Water/Wastewater Treatment. *Toxicity of Nanomaterials*, 1, 1-15
- Jan, A., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., Haq, Q. (2015). Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *Int J Mol Sci*, 16, 29592-29630.
- Jaishankar, M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. (2014) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol*, 7,60.
- Jagwani, M., Dohare, E.D. (2018). Electro Coagulation Applications in Water and Wastewater Treatment: A Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 9, 1430-1436.

- Jaya Rajan, M., Indira Anish, C. (2024). Role of Activated Carbon in Water Treatment. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.108349
- Jianlong, W. (2002). Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochem*, 37, 847-850.
- Jiao GJ, Ma J, Li Y, Jin D, Zhou J, Sun R. (2022). Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels. *J Hazard Mater*. 5,421-126722.
- Kabbashi, N.A., Atieh, M.A., Al-Mamun, A., Mirghami, M.E.S., Alam, M.D.Z., Yahya, N. (2009). Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution, *J. Environ. Sci.*, 21, 539-544.
- Kantipuly, C., Katragadda S., Chow A., Gesser H.D. (1990). Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. *Talanta*, 37, 491-517.
- Kandah, M.I., Meunier, J.L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater*, 146, 283-288.
- Karnitz, O., Jr., Gurgel, L.V.A., De Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., de Freitas Gil, R.P., Gil, L.F. (2007). Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol*, 98, 1291-1297.
- Koedrith, P., Kim, H., Weon, J.-I., Seo, Y.R. (2013). Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *Int J Hyg Environ Health*, 216, 587-598.
- Koyuncu, T., Kural, E. ve Topacık D., 2001, Pilot scale nanofiltration membrane separation for waste management in textile industry, *Water Science and Technology*, 43 (10), 223-240 p.
- Kuo, C.Y., Lin, H.Y. (2009). Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multiwalled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination*, 249, 792-796.
- Kumar, B., Smita, K., Sánchez, E., Stael, C., Cumbal, L. (2016). Andean Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) shell biomass as new biosorbents for Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. *Ecol Eng*, 93, 152-158.
- Küçükçongar, S., Sevimli, M.F. (2013). Natural Organic Matter (NOM) Removal by Coagulation and Adsorption. *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science*, 2, 268-277.
- Khan, A.A., Naqvi, S.R., Ali, I., Arshad, M., AlMohamadi, H., Sikandar, U. (2023). Algal-derived biochar as an efficient adsorbent for removal of Cr (VI) in textile industry wastewater: Non-linear isotherm, kinetics and ANN studies. *Chemosphere*, 316, 137826.
- Li, Y.H., Liu, F.Q., Xia, B., Du, Q.J., Zhang, P., Wang, D.C., Wang, Z.H., Xia, Y.Z. (2010). Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites, *J. Hazard. Mater*, 177, 876-880.
- Lim, J.T., Tan, Y.Q., Valeri, L., Lee, J., Geok, P.P., Chia S.E., Ong, C.N., Seow, W.J. (2019). Association between serum heavy metals and prostate cancer risk – A multiple metal analysis. *Environment International*, 132, 105-109.
- Luo, C., Liu, C., Wang, Y., Liu, X., Li, F., Zhang, G., Li, X. (2011). Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China. *J Hazard Mater*, 186, 481-490.
- Mao, M., Yan, T., Shen, J., Zhang, J., Zhang, D. (2021). Capacitive Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater via an Electro-Adsorption and Electro-Reaction Coupling Process. *Environmental Science & Technology*, 55, 3333-3334.

- Maity, S., Patil, P.B., SenSharma, S., Sarkar, A. (2022). Bioremediation of heavy metals from the aqueous environment using *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) seed as a novel biosorbent. *Chemosphere*, 307, 136115.
- Mishra, J., Saini, R., Singh, D. (2021). Review paper on removal of heavy metal ions from industrial wastewater effluents, IOP Conf. Sherry. *Material science and engineering*, 1168, 012027.
- Meunier, N., Drogui, P., Montan' e, C., Hausler, R., Blais, J.F., Mercier, G. (2006). Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation, *J Environ Eng*, 132, 545-554.
- Mercan Yücel, U. (2022). Determination of Aflatoxin and Heavy Metal Levels in Some Spices Sold as Unpackaged in Van Province and Health Risks Assessment of Heavy Metals. *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi*, 11(Supplement 1), 7-14.
- Mercan U. Yücel, Atasoy N. (2019). Comparison of sample preparation methods for determination of heavy metals in cattle hair by ICP-OES. *Fresenius Environ Bull*, 28, 9620-9626.
- Mezine, Z., Kadri, A., Hamadou, L., Benbrahim, N., & Chaouchi, A. (2018). Electrodeposition of copper oxides (Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) from acetate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 817, 36-47.
- Morais, S., Costa, F.G., Pereira, M.D.L. (2012). Heavy metals and human health. *Environ Health Emerg Issues Pract*, 10, 227-245.
- Mohammed A. A., Mahmood, H. S. (2013). Removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, And Ni<sup>2+</sup> Ions From Simulated Waste Water By Ion Exchange Method On Zeolite And Purolite C105 Resin ” *Journal of Engineering*, 19(10), 1327-1340.
- Mustapha, S., Shuaib, D., Ndamitso, M., Etsuyankpa, M., Sumaila, A., Mohammed, U., Nasirudeen, M. (2019). Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb (II), Cd (II), Zn (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions using *Albizia lebeck* pods. *Appl. Water Sci*, 9, 142.
- Naushad, M., Vasudevan, S., Sharma, G., Kumar, A., Alothman, Z.A. (2016). Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for Hg<sup>2+</sup> adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded amberlite IRA-400 resin. *Desalin Water Treat*, 57, 18551-18559.
- Naushad, M., Ahamad, T., Al-Maswari, .BM., Alqadami, A.A., Alshehri, S.M. (2017). Nickel ferrite bearing nitrogen-doped mesoporous carbon as efficient adsorbent for the removal of highly toxic metal ion from aqueous medium. *Chem Eng J*, 330, 1351-1360.
- Nguyen, C.M., Bang, S., Cho, J., Kim, K.W. (2009). Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination*, 245:82-94.
- Özbolat, G., Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Özyonar, F., Karagözoğlu, B. (2012). “Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil sanayi atıksuyunun arıtımı,” *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28, 29-37.
- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, (4), 36-41.
- Pang, F.M., Kumar, P., Teng, T.T., Omar A.K.M., Wasewar, K.L. (2011). Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 809-815.
- Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J. (2009). Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution, *J. Hazard. Mater*, 166, 1067-1075.

- Rao, G.P., Lu, C., Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Sep. Purif. Technol*, 58, 224-231.
- Rahmati, N. O., Pourafshari Chenar, M. Azizi Namaghi, H. (2017). Removal of free active chlorine from synthetic wastewater by MEUF process using polyethersulfone/titania nanocomposite membrane. *Sep Purif Technol*, 181, 213-222.
- Raj, A., Yadav, A., Rawat, A.P., Singh, A.K., Kumar, S., Pandey, A.K., Sirohi, R., Pandey, A. (2021). Kinetic and thermodynamic investigations of sewage sludge biochar in removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solution and evaluation of residual dyes cytotoxicity. *Environmental Technology&Innovation*, 23, 101556.
- Ravelli, D., Merli, D., Quartarone, E., Profumo, A., Mustarelli, P., Fagnoni, M. (2013). PEGylated carbon nanotubes: Preparation, properties and applications. *RSC Adv*, 3, 13569-13582.
- Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *J Environ Manag*, 179, 1-20
- Reed, B.E., Lin, W., Matsumoto, M.R., Jensen, J.N. (1997). Physicochemical processes. *Water Environ Res*, 69, 444-462.
- Reddy, D.H.K., Lee, S.M. (2013). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci*, 201, 68-93.
- Senberber, F. T., Yildirim, M., Mermer, N. K., and Derun, E. M. (2017). "Adsorption of Cr (III) from aqueous solution using borax sludge," *Acta Chimica Slovenica*, 64, (3), 654-660.
- Serrano, L.Z., Lara, N.O., Vera, R.R., Cholico-González, D. (2021). Removal of Fe(III), Cd(II) and Zn(II) as Hydroxide by Precipitation-Flotation System. *Sustainability*, 13, 11913.
- Singh, A.N., Zeng, D.H., Chen, F.S. (2005). Heavy metal concentrations in redeveloping soil of mine spoil under plantations of certain native woody species in dry tropical environment, India. *J Environ Sci (China)*, 17(1), 168-74.
- Sousa, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D., Nascimento, R. F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *J Environ Manag*, 91, 1634-1640.
- Sočo, E., Kalemekiewicz, J. (2013). Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *J Environ Chem Eng*, 1, 581-588.
- Soliman, N. and Moustafa, A. (2020). "Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review," *Journal of Materials Research and Technology*, 9, (5), 10235-10253.
- Sosa Lissarrague, M. H., Alshehri, S., Alsalhi, A., Lassalle, V. L., & López Corral, I. (2023). Heavy Metal Removal from Aqueous Effluents by TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanomaterials. *Adsorption Science & Technology*, (3), 1-15.
- Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları. *Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11-20.
- Sharma, M., Singh, J., Hazra, S., and Basu, S. (2019). "Adsorption of heavy metal ions by mesoporous ZnO and TiO<sub>2</sub>@ZnO monoliths: adsorption and kinetic studies". *Microchemical Journal*, 145, 105-112.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y., Joshi, M.K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688-105697.
- Sreedhar, I., Reddy, N.S. (2019). Heavy metal removal from industrial effluent using bio-sorbent blends. *SN Appl Sci*, 1, 1021.

- Swelam, A. A., Salem, A. M. A., Ayman, A. A. (2015). Copper (II) removal using three cation exchange Resins: ion exchange equilibrium and kinetics. *Middle East J. Appl. Sci*, 5, 1017-1027.
- Tariq, W., Nasir, A., Arslan, C., Rashid, H., Sarmad, M., Gillani, S. H. (2022). Photocatalytic reduction of highly toxic lead and cadmium from aqueous solution. *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals From Wastewater*, 399-427.
- Tayang, A., Songachan, L.S. (2021). Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science*, 120(6), 1013- 1025.
- Tunali, S., Çabuk, A., Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chem Eng J*, 115, 203-211.
- Thangavel, S. Venugopal, G. (2014). Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. *Powder Technology*, 257, 141-148.
- Tseng, C.H., Lei, C., Ying-Chu Chen, Y.C. (2018). Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan. *Journal of Cleaner Production*, 172, 819-826.
- Uddin, M.K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462
- USEPA. (2018). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency (usepa); Washington, DC, USA: 2018. Epa 822-f-18-001.
- Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T. & Shammass, N. K. (2011). Membrane and Desalination Technologies. *Membrane and Desalination Technologies*, 13, Springer.
- Wang, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R. (2009). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. *J Environ Manag*, 90, 721-729.
- Wibowo, Y.G., Safitri, H., Ramadan, B.S. (2022). Adsorption test using ultra-fine materials on heavy metals removal. *Bioresour. Technol. Rep*, 19, 101149.
- Wujcik, E.K., Monty, C.N. (2013). Nanotechnology for implantable sensors: Carbon nanotubes and graphene in medicine. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol*, 5, 233-249.
- WHO. (2017). Guidelines for Drinking Water Quality. 4th ed. World Health Organization; Geneva, Switzerland.
- Vidu, R., Matei, E., Predescu, A. M., Alhalaili, B., Pantilimon, C., Tarcea, C., Predescu, C. (2020). Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications. *Toxics*, 8(4).
- Vo, T.S., Hossain, M.M., Jeong, H.M., Kim, K. (2020). Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Convergence*, 7, 36-41.
- Xu, D., Zhou, B., & Yuan, R. (2019). Optimization of coagulation-flocculation treatment of wastewater containing Zn (II) and Cr (VI). In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 227, 5, 052049.
- Yang, S., Li, L., Pei, Z., Li, C., Lv, J., Xie, J., Wen, B., Zhang, S. (2014). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr (III) on graphene oxide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 457, 100-106.
- Yaqoob, A. A., Parveen T., Umar K., Mohamad Ibrahim M. N. (2020). Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: a review. *Water*, 12, 2-495.
- Yuca, N. (2010). Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması (Yüksek Lisan Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No.256495).



- Zamboulis, D., Peleka, E. N., Lazaridis, N. K., and Matis, K. A. (2011). "Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, (3), 335-344.
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A. (2004). Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochem*, 39, 909-916.
- Zhang, Y., Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetic magnesium hydroxy carbonate. *Water Science and Technology*, 81, 1130-1136.
- Zhai, M., Fu, B., Zhai, Y., Wang, W., Maroney, A., Keller, A.A., Wang, H., Chovelon, J.-M. (2023). Simultaneous removal of pharmaceuticals and heavy metals from aqueous phase via adsorptive strategy: A critical review. *Water Res*, 236, 119924.

## Global Existence in a Predator-Prey Model with Nonlinear Indirect Chemotaxis Mechanism

Ebubekir AKKOYUNLU<sup>1\*</sup>

### Highlights:

- Nonlinear parabolic equations
- PDEs in connection with biology
- Cell movement (chemotaxis, etc.)
- Alikakos-Moser iteration

### Keywords:

- Predator-prey model
- Indirect chemotaxis mechanism
- Global boundedness

### ABSTRACT:

One of the fundamental processes in ecology is the interaction between predator and prey. Predator-prey interactions refer to the relative changes in population density of two species as they share the same environment and one species preys on the other. There are many studies global existence or blow-up of solutions on the predator-prey model. Our this paper related to the predator-prey model with nonlinear indirect chemotaxis mechanism under homogeneous Neumann boundary conditions. We establish the global existence and boundedness of classical solutions of our problem by using parabolic regularity theory. Namely, firstly we show that  $u$  and  $v$  boundedness in  $L^p$  for some  $p > 1$ , then we obtain the  $L^\infty$ -bound of  $u$  and  $v$  by using Alikakos-Moser iteration. Thus, it is proved that the model has a unique global classical solution under suitable conditions on the parameters in a smooth bounded domain.

<sup>1</sup> Ebubekir AKKOYUNLU ([Orcid ID: 0000-0003-2989-4151](https://orcid.org/0000-0003-2989-4151)), Bayburt University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science Education, Bayburt, Türkiye

\*Corresponding Author: Ebubekir AKKOYUNLU, e-mail: eakkoyunlu@bayburt.edu.tr

## INTRODUCTION

In our this paper, we deal with the following predator-prey chemotaxis model with nonlinear indirect chemotaxis mechanism

$$\begin{cases} u_t = \Delta u + \xi \nabla \cdot (u \nabla \omega) + au(1 - u^{r-1} - bv), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ v_t = \Delta v - \chi \nabla \cdot (v \nabla \omega) + cv(1 - v^{k-1} + du), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ 0 = \Delta \omega - \omega + z^\gamma, & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ 0 = \Delta z - z + u^\alpha, & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ u_\nu = v_\nu = \omega_\nu = z_\nu = 0, & (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T), \\ u(x, 0) = u_0(x), \quad v(x, 0) = v_0(x), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \end{cases} \quad (1)$$

where  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  ( $N \geq 3$ ) is a bounded domain with smooth boundary  $\partial\Omega$ ,  $\nu$  is the unit outward normal to  $\partial\Omega$ ,  $u(x, t)$  and  $v(x, t)$  denote the respectively densities of prey and predator populations.  $\omega(x, t)$  and  $z(x, t)$  represent the concentration of chemical attractants,  $z(x, t)$  is produced by  $u(x, t)$  and  $v(x, t)$ , and  $\omega(x, t)$  is secreted by  $z(x, t)$ . The initial data  $u_0, v_0$  are nonnegative functions and the constants  $a, b, c, d, \chi, \xi, r, k, \gamma, \alpha > 0$ . The terms  $\xi \nabla \cdot (u \nabla \omega)$  and  $-\chi \nabla \cdot (v \nabla \omega)$  describe that the prey moves away from the higher concentration of the chemical secreted by the predator (chemorepulsion), and the predator moves toward the higher concentration of the chemical secreted by the prey (chemoattraction) with chemotaxis sensitivity coefficients  $\xi$  and  $\chi$ . The kinetic terms describe mutual effect between predator and prey, where the population of the predator has a negative effect on the density of the prey, the population of the prey has an effect positively on the density of the predator,  $a$  and  $c$  denote the growth rates of two species,  $b$  and  $d$  measure interaction between two species.

System (1) is an extended version of the Keller-Segel system which is one of the most widely used models of chemotaxis introduced by Keller and Segel (1971). Chemotaxis is the movement of an organism in response to a chemical stimulus. One of the best-known examples of chemotaxis is the movement of the bacterium *Escherichia Coli* (*E. Coli*). With the development of modern cell biology and biochemistry in the 1960s and 1970s, many new techniques were developed and the decision-making mechanism of bacteria was explained by Adler. Adler observed crawling band movement of bacteria by placing *E. Coli* on one side of the tube and food and oxygen on the other side (Adler, 1966). The mathematical model of chemotaxis was expressed by Keller and Segel (1971), which successfully fitted the experimental studies by Adler. In past decades, the classical Keller-Segel and some modified Keller-Segel models have been extensively studied by different researchers (see: Horstmann, 2004 for detailed information). For example, some researchers examined the global existence or blow-up of solutions for the following Keller-Segel model with a logistic source

$$\begin{cases} u_t = d_1 \Delta u - \chi \nabla \cdot (u \nabla v) + \mu u(1 - u), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ \tau v_t = d_2 \Delta v + \alpha u - \gamma v, & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ u_\nu = v_\nu = 0, & (x, t) \in \partial\Omega \times (0, T), \\ u(x, 0) = u_0(x), \quad v(x, 0) = v_0(x), & x \in \Omega, \end{cases} \quad (2)$$

where  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  is a smooth bounded domain and  $\nu$  is the unit outward normal to  $\partial\Omega$ . The solutions of the problem (2) by describing in terms of spatial dimensions have been proven that if  $\mu = 0$ , then the solutions are always globally bounded for  $n = 1$  (Osaki & Yagi, 2001), and may blow-up in finite or infinite time for  $n \geq 2$  (Horstmann & Wang, 2001; Nagai, 2001; Winkler, 2013). Some authors proved that if  $\mu > 0$ , then the blow-up phenomena may be prevented. For instance, when  $\tau = 0$ , Tello and Winkler (2007) proved the existence of global bounded classical solutions under the assumption that either the space dimension does not exceed two, or that the logistic damping effect is strong enough. For the fully parabolic case when  $\tau = 1$ , Osaki et al. (2002) showed that any blow-up phenomenon can

be completely suppressed for arbitrarily small  $\mu > 0$  for  $n = 2$ . Winkler (2010) extended this result obtained by Osaki et al. (2002) for higher dimensional bounded convex domain, and showed that if  $\mu$  is sufficiently large, then the problem (2) possesses a bounded unique global classical solution in  $\Omega \times (0, \infty)$ . Also, many studies have considered the boundedness of the global solutions (Cao & Zheng, 2014; Yang et al., 2015; Li & Xiang, 2016; Xu & Zheng, 2018; Ayazoglu, 2022; Ayazoglu & Akkoyunlu 2022; Liu & Dai, 2022; Tian et al., 2022; Ayazoglu & Salmanova, 2024; Ayazoglu et al., 2024).

The interaction between predator and prey is one of the most fundamental processes in ecology and this interaction is critical in community dynamics for the management of renewable resources. For this reason, many mathematicians, ecologists, and biologists have researched this topic and examined the dynamic behavior that defines the interaction between predator and prey. In predator-prey models, the interaction between prey and predator populations is reviewed over time. For example, assuming that the predator population's only food source is prey, a high predator population will lead to a decrease in the prey population. A decrease in the prey population will lead to a reduction of the predator population, whose main food source is prey. The prey population will increase because the prey population will find a suitable environment for reproduction in the face of a decreasing predator population. Therefore, the increasing prey population creates a suitable feeding area for the predator population and contributes to the increase in the predator population. Thus, the interaction between the prey and predator populations cyclically continues in this way. Most previous theoretical analyses of predator-prey systems have taken as their starting point Volterra's equations (Volterra, 1926). If the prey and the predator target the same living creature as a food source, they become rivals. In contrast, if the predator chooses the prey as a food source, a hostile relationship begins between them. The competition and hostility relationship between the prey and predator populations is deal with in the Volterra's equations. Recently, studies on mathematical modeling of predator-prey systems have increased.

Tello and Winkler (2012) studied the following two-competing-species and one-stimuli chemotaxis model

$$\begin{cases} u_{1t} = d_1 \Delta u_1 - \chi_1 \nabla \cdot (u_1 \nabla v) + \mu_1 u_1 (1 - u_1 - e_1 u_2), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ u_{2t} = d_2 \Delta u_2 - \chi_2 \nabla \cdot (u_2 \nabla v) + \mu_2 u_2 (1 - e_2 u_1 - u_2), & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ \tau v_t = d_3 \Delta v + \alpha u_1 + \beta u_2 - \gamma v, & (x, t) \in \Omega \times (0, T), \\ \frac{\partial u_1}{\partial v} = \frac{\partial u_2}{\partial v} = \frac{\partial v}{\partial v} = 0, & (x, t) \in \partial \Omega \times (0, T), \\ u_1(x, 0) = u_{1,0}(x), u_2(x, 0) = u_{2,0}(x) \quad v(x, 0) = v_0(x), & x \in \Omega, \end{cases} \quad (3)$$

when  $\tau = 0$ . The authors proved that the system (3) has a unique stationary solution that is globally asymptotically stable under suitable assumptions on the parameters. For  $\mu_1 = \mu_2 = \tau = 0$  and  $\gamma v$  being replaced by a positive constant ( $\gamma v = 1$ ), Espejo et al. (2009) investigated simultaneous finite-time blow-up of (3) when  $\Omega$  is a circle in  $\mathbb{R}^2$ . For  $\mu_1 = \mu_2 = \tau = 0$ , Biler et al. (2013) obtained the blow-up properties of (3) with  $\Omega = \mathbb{R}^n$  ( $n \geq 2$ ). Similar blow-up mechanisms, in particular related to the initial data size, have been studied by Conca et al. (2011) and Espejo et al. (2013) for  $\Omega = \mathbb{R}^2$ .

In case  $\tau = 1$ , for the fully parabolic chemotaxis system (3), many authors extensively studied the global existence and large time behavior of solutions (Lin et al., 2015; Bai & Winkler, 2016; Lin & Mu, 2017; Mizukami, 2017; Wang et al., 2017; Zhang & Li, 2018; Li & Wang, 2019).

Wang and Ke (2024) considered the following predator-prey system involving nonlinear indirect signal production

$$\begin{cases} u_t = \Delta u + \xi \nabla \cdot (u \nabla \omega) + a_1 u(1 - u^{r_1-1} - b_1 v), & x \in \Omega, t > 0, \\ v_t = \Delta v - \chi \nabla \cdot (v \nabla \omega) + a_2 v(1 - v^{r_2-1} + b_2 u), & x \in \Omega, t > 0, \\ \omega_t = \Delta \omega - \omega + z^\gamma, & x \in \Omega, t > 0, \\ 0 = \Delta z - z + u^\alpha + v^\beta, & x \in \Omega, t > 0, \\ u_v = v_v = \omega_v = z_v = 0, & x \in \partial\Omega, t > 0, \\ u(x, 0) = u_0(x), v(x, 0) = v_0(x), \omega(x, 0) = \omega_0(x), & x \in \Omega, t > 0, \end{cases} \quad (4)$$

under homogeneous Neumann boundary conditions in a bounded and smooth domain  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  ( $n \geq 1$ ), where the parameters  $\xi, \chi, a_1, a_2, b_1, b_2, \alpha, \beta, \gamma > 0$ . It has been shown that if  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 2$  and  $\gamma(\alpha + \beta) < \frac{2}{n}$ , then there exist some suitable initial data such that the system (4) has a global classical solution  $(u, v, \omega, z)$ , which is bounded in  $\Omega \times (0, \infty)$ . Wang and Ke (2024) determined the boundedness criteria only by the power exponents  $r_1, r_2, \alpha, \beta, \gamma$  and spatial dimension  $n$  instead of the coefficients of the system and the sizes of initial data.

In this study, we deal with the global boundedness of the solution of problem (1), such that the exponents are  $r, k, \alpha, \gamma > 0$ . Also, compared to the above studies, we remove the restrictions on the coefficients of the system, and our conclusions depend only on the power exponents  $r, k, \gamma, \alpha$ . The model considered in this study is more general than the models discussed so far and the conditions are optimal in some sense.

The main result of this paper can be stated as follows.

**Theorem 1.** Let  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  ( $N \geq 3$ ) be a bounded domain with smooth boundary and the parameters satisfy  $\xi, \chi, a, b, c, d, \gamma > 0$ . If  $\alpha > \frac{N-2}{N}$ ,  $r > 1 + \gamma\alpha$ , and  $k > \max\{1 + \gamma\alpha, 2\}$  for any nonnegative initial data  $u_0, v_0 \in C^\delta(\bar{\Omega})$ , with  $\delta \in (0, 1)$  and  $\omega_0 \in W^{1, \infty}(\Omega)$  are nonnegative, then the system (1) has a nonnegative global classical solution

$$(u, v, \omega, z) \in (C^0(\bar{\Omega} \times [0, \infty)) \cap C^{2,1}(\bar{\Omega} \times [0, \infty)))^3 \times C^{2,0}(\bar{\Omega} \times [0, \infty)),$$

which is bounded in  $\Omega \times (0, \infty)$ , namely, there exists a constant  $C > 0$  such that

$$\|u(\cdot, t)\|_\infty + \|v(\cdot, t)\|_\infty + \|\omega(\cdot, t)\|_{1, \infty} + \|z(\cdot, t)\|_{1, \infty} \leq C \text{ for all } t > 0.$$

## MATERIALS AND METHODS

### Preliminaries

Standard parabolic regularity theory in a suitable fixed point framework can be used to obtain the local solution of the problem (1) for sufficiently smooth initial data. In fact, one can thereby also derive a sufficient condition for extensibility of a given local-in-time solution. Details of the proof can be found in (Ladyzhenskaia et al., 1968; Tello & Winkler, 2007; Winkler, 2013; Ding & Wang, 2019).

We denote  $\|u\|_{L^p(\Omega)} := \|u\|_p$ ,  $\|u\|_{W^{1,p}(\Omega)} := \|u\|_{1,p} = \|u\|_p + \|\nabla u\|_p$ ,

$$\|u\|_{W^{2,p}(\Omega)} := \|u\|_{2,p} = \|u\|_p + \|\Delta u\|_p \quad (1 \leq p \leq \infty).$$

**Lemma 1.** Let  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  ( $N \geq 1$ ) be a bounded domain with smooth boundary and the parameters satisfy  $\xi, \chi, a, b, c, d, r, k, \gamma, \alpha > 0$ . Assume that initial data  $u_0, v_0 \in C^\delta(\bar{\Omega})$ , with  $\delta \in (0, 1)$  and  $\omega_0 \in W^{1, \infty}(\Omega)$  are nonnegative. Then there exists  $T_{max} \in (0, \infty]$  such that the system (1) has a nonnegative classical solution  $(u, v, \omega, z)$  satisfying

$$(u, v, \omega, z) \in (C^0(\bar{\Omega} \times [0, T_{max})) \cap C^{2,1}(\bar{\Omega} \times [0, T_{max})))^3 \times C^{2,0}(\bar{\Omega} \times [0, T_{max})).$$

Furthermore, if  $T_{max} < \infty$ , then

$$\|u(\cdot, t)\|_\infty + \|v(\cdot, t)\|_\infty + \|\omega(\cdot, t)\|_{1, \infty} + \|z(\cdot, t)\|_{1, \infty} \rightarrow \infty \text{ as } t \rightarrow T_{max}.$$

The following lemmas are essential to prove Theorem 1. We need the well-known Gagliardo-Nirenberg interpolation inequality (Nirenberg, 1966).

**Lemma 2.** Let  $l$  and  $k$  be two integers satisfying  $0 \leq l < k$ . Suppose  $1 \leq q, r \leq \infty, p > 0$ , and  $\frac{l}{k} \leq a \leq 1$  with

$$\frac{1}{p} - \frac{l}{k} = a \left( \frac{1}{q} - \frac{k}{N} \right) + (1 - a) \frac{1}{r}. \tag{5}$$

Then, for any  $u \in W^{k,q}(\Omega) \cap L^r(\Omega)$ , there exist two positive constants  $c_1$  and  $c_2$  depending only on  $\Omega, q, k, r$  and  $N$  such that

$$\|D^l u\|_p \leq c_1 \|D^k u\|_q^a \|u\|_r^{1-a} + c_2 \|u\|_r$$

holds with the following exception: the condition (5) is assumed only for  $a \in \left[ \frac{l}{k}, 1 \right)$  if  $k - l - \frac{N}{q}$  is a non-negative integer with  $1 < q < \infty$ .

**Lemma 3.** Assume that  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  ( $N \geq 1$ ) is a bounded and smooth domain and the parameters satisfy  $\xi, \chi, a, b, c, d, \gamma, \alpha > 0$  and  $r, k > 1$ . Let  $(u, v, \omega, z)$  be a solution of system (3). Then there exist the constants  $M_1, M_2 > 0$  such that

$$\|u(\cdot, t)\|_1 \leq M_1, \|v(\cdot, t)\|_1 \leq M_2 \text{ for all } t \in (0, T_{max}). \tag{6}$$

**Lemma 4.** Under the assumptions of Lemma 1 the solution of (1) satisfies

$$\int_{\Omega} u(\cdot, t)^l + \int_{\Omega} \omega(\cdot, t)^l + \int_{\Omega} z(\cdot, t)^l \leq \bar{C}_0 \text{ for all } t \in (0, T_{max}),$$

where  $\bar{C}_0 > 0$  and  $l \in \left[ 1, \frac{N}{(N-2)_+} \right)$ .

A detailed proof of Lemma 4 is available in Tang et al. (2023).

We establish the global existence and boundedness of classical solutions of the system (1) by using well-known Alikakos-Moser iteration. Namely, if  $u$  and  $v$  boundedness in  $L^p$  for some  $p > 1$ , then  $L^\infty$ -bound of  $u$  and  $v$  can be obtained by using Alikakos-Moser iteration (Alikakos, 1979).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Global Existence and Boundedness

This section deal with the global existence and boundedness of classical solutions to the system (1). Now, we establish the  $L^p$ -boundedness of  $u$  and  $v$  for some  $p > 1$ . We should at first establish that for any  $p > 1$ , there exists  $C > 0$  such that

$$\|u(\cdot, t)\|_p + \|v(\cdot, t)\|_p \leq C \text{ for all } t \in (0, T_{max}).$$

**Lemma 5.** Let the assumptions stated in Lemma 1 hold. Then there exist constants  $\varepsilon > 0$  and  $C(\varepsilon) > 0$  such that

$$\int_{\Omega} u^p \leq \varepsilon \int_{\Omega} \left| \nabla u^{\frac{p}{2}} \right|^2 + C(\varepsilon) \text{ for all } t \in (0, T_{max}) \text{ and } p > 1. \tag{7}$$

**Proof.** The proof of the inequality (7) comes from an application of a general case of the Gagliardo-Nirenberg inequality (by Lemma 2): in particular, for any  $p > 1$  and for some  $C_{GN} > 0$ , we get

$$\int_{\Omega} u^p = \left\| u^{\frac{p}{2}} \right\|_2^2 \leq C_{GN} \left( \left\| \nabla u^{\frac{p}{2}} \right\|_2^{2\lambda} \left\| u^{\frac{p}{2}} \right\|_{\frac{2}{p}}^{2(1-\lambda)} + \left\| u^{\frac{p}{2}} \right\|_{\frac{2}{p}}^2 \right) \leq \tilde{C} \left( \left\| \nabla u^{\frac{p}{2}} \right\|_2^{2\lambda} + 1 \right)$$

where  $\lambda = \frac{\frac{p-1}{2}}{\frac{p-1}{2} + \frac{1}{N}} = \frac{(p-1)N}{pN+2-N} \in (0,1)$  and the fact of the boundedness to  $\|u\|_1$  by using Lemma 3. Due to  $p > 1$ , we conclude that  $\frac{2(p-1)N}{pN+2-N} < 2$ . Using Young inequality, the inequality (7) can be derived directly. This completes the proof of Lemma 5.

**Lemma 6.** Assume that  $\Omega \subset \mathbb{R}^N$  ( $N \geq 3$ ) is a bounded domain with smooth boundary and the parameters satisfy  $\xi, \chi, a, b, c, d, \gamma > 0$ . If  $\alpha > \frac{N-2}{N}$ ,  $r > 1 + \gamma\alpha$  and  $k > \max\{1 + \gamma\alpha, 2\}$ , then there exists a constant  $C > 0$  such that

$$\int_{\Omega} u^p(\cdot, t) + \int_{\Omega} v^p(\cdot, t) \leq C \tag{8}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$  and any  $p > \max\{1, \gamma(1 - \alpha), \alpha(1 - \gamma), \frac{(2-r)(k-1)}{k-2}\}$ .

**Proof.** Multiply the first equation in the system (1) by  $u^{p-1}$  for any  $p > \max\{1, \gamma(1 - \alpha), \alpha(1 - \gamma), \frac{(2-r)(k-1)}{k-2}\}$ , then integrate over  $\Omega$  by parts and taking into account the inequality (6), we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} u^p &= -(p-1) \int_{\Omega} u^{p-2} |\nabla u|^2 + \xi \int_{\Omega} u^{p-1} \nabla \cdot (u \nabla \omega) + a \int_{\Omega} u^p - a \int_{\Omega} u^{p+r-1} - ab \int_{\Omega} u^p v \\ &\leq -(p-1) \int_{\Omega} u^{p-2} |\nabla u|^2 - \xi(p-1) \int_{\Omega} u^{p-1} \nabla u \cdot \nabla \omega + a \int_{\Omega} u^p - a \int_{\Omega} u^{p+r-1} \\ &= -(p-1) \int_{\Omega} u^{p-2} |\nabla u|^2 + \frac{\xi(p-1)}{p} \int_{\Omega} u^p \Delta \omega + a \int_{\Omega} u^p - a \int_{\Omega} u^{p+r-1} \\ &:= I_1 + I_2 + I_3 \end{aligned} \tag{9}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ . We estimate the terms  $I_1 + I_2 + I_3$ .

$$I_1 = -(p-1) \int_{\Omega} u^{p-2} |\nabla u|^2 = -\frac{4(p-1)}{p^2} \int_{\Omega} \left| \nabla u^{\frac{p}{2}} \right|^2. \tag{10}$$

Using the third equation of the system (1), we get

$$I_2 = \frac{\xi(p-1)}{p} \int_{\Omega} u^p \Delta \omega = \frac{\xi(p-1)}{p} \int_{\Omega} u^p (\omega - z^\gamma) \leq \frac{\xi(p-1)}{p} \int_{\Omega} u^p \omega$$

For all  $z \geq 0$ . by using young inequality, we can obtain

$$I_2 \leq \frac{\xi(p-1)}{p} \int_{\Omega} u^p \omega \leq C_1 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + C_2 \int_{\Omega} \omega^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}}, \tag{11}$$

where  $C_1 = \frac{\xi(p-1)}{p+\gamma\alpha} > 0$  and  $C_2 = \frac{\xi\gamma\alpha(p-1)}{p(p+\gamma\alpha)} > 0$ . Next, we estimate the integral  $\int_{\Omega} \omega^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}}$  according to a procedure similar to that employed by Tao and Wang (2013). In the following, we provide a brief outline for the sake of completeness. Noting that  $\omega$  solves the following linear elliptic equations

$$\begin{cases} -\Delta \omega + \omega = u^\gamma, & x \in \Omega, \\ \frac{\partial \omega}{\partial \nu} = 0, & x \in \partial \Omega, \end{cases}$$

for  $t \in (0, T_{max})$ . Thus applying the Agmon-Douglis-Nirenberg  $L^p$  estimates on linear elliptic equations with the homogeneous Neumann boundary condition, we conclude that there exists  $B > 0$  depending only on  $\gamma$  and  $\Omega$  such that

$$\|\omega(\cdot, t)\|_{2,p} \leq B \|u^\gamma(\cdot, t)\|_p, \quad \forall u^\gamma(\cdot, t) \in L^p(\Omega), \quad p > 1 \tag{12}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$  (Agmon et al., 1964). For any  $p > 1$ , we can find  $\mu \in \left[1, \frac{N}{(N-2)_+}\right)$ . Then we can use the Gagliardo-Nirenberg inequality (Lemma 2) and the inequality (12) the estimate of  $\omega$  (Lemma 4) to obtain some positive constants  $C_3$  and  $C_4$  such that

$$\begin{aligned} C_2 \int_{\Omega} \omega^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}} &= C_2 \|\omega(\cdot, t)\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}} \leq C_3 \|\Delta\omega(\cdot, t)\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma}}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}} \|\omega(\cdot, t)\|_{\mu}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}(1-\theta)} + C_3 \|\omega(\cdot, t)\|_{\mu}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}} \\ &\leq C_4 \left( \|u^\gamma\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma}}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}\theta} + 1 \right) = C_4 \left( \|u\|_{p+\gamma\alpha}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}\theta} + 1 \right) \end{aligned} \tag{13}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ , where  $\theta = \frac{\frac{1}{\mu} - \frac{\gamma\alpha}{p+\gamma\alpha}}{\frac{1}{\mu} + \frac{2}{N} - \frac{\gamma}{p+\gamma\alpha}} \in (0, 1)$ . Due to  $\alpha > \frac{N-2}{N}$ , we conclude

$$\frac{p + \gamma\alpha}{\alpha} \cdot \frac{\frac{N-2}{N} - \frac{\gamma\alpha}{p + \gamma\alpha}}{1 - \frac{\gamma}{p + \gamma\alpha}} < p + \gamma\alpha. \tag{14}$$

Therefore, by using (13), (14) and Young inequality, we obtain

$$C_2 \int_{\Omega} \omega^{\frac{p+\gamma\alpha}{\gamma\alpha}} \leq C_4 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + C_4 \tag{15}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ . Substituting (15) into (11), we derive

$$I_2 \leq C_5 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + C_4, \tag{16}$$

where  $C_5 = C_1 + C_4$ . Recall the following inequality

$$a_0\Gamma^i - b_0\Gamma^j \leq a_0 \left(\frac{a_0}{b_0}\right)^{\frac{i}{j-i}}, \quad \forall \Gamma > 0, \tag{17}$$

where  $a_0 \geq 0, b_0 > 0$  and  $0 \leq i < j$ . We can rewrite  $I_3$  as following

$$I_3 = a \int_{\Omega} u^p - a \int_{\Omega} u^{p+r-1} = \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^p + \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^p - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1}. \tag{18}$$

By inequality (17), we have

$$\frac{a}{2} \int_{\Omega} u^p - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} \leq C_6, \tag{19}$$

where  $C_6 = \frac{a}{2} |\Omega| > 0$ . So, substituting (19) into (18), we get

$$I_3 \leq \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^p - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} + C_6. \tag{20}$$

Substituting (10), (16), (20) into (9), and by using (7), we have



$$\begin{aligned} \frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} u^p &\leq C_5 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^p - \frac{4(p-1)}{p^2} \int_{\Omega} |\nabla u^{\frac{p}{2}}|^2 - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} + C_7 \\ &\leq C_5 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + \left(\frac{a\varepsilon}{2} - \frac{4(p-1)}{p^2}\right) \int_{\Omega} |\nabla u^{\frac{p}{2}}|^2 - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} + C_8, \end{aligned}$$

where  $C_7 = C_4 + C_6$  and  $C_8 = \frac{a}{2} C(\varepsilon) + C_7$ . Taking  $\varepsilon = \frac{8(p-1)}{ap^2}$ , we have

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} u^p \leq C_5 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} + C_8 \tag{21}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ . Next, similarly multiplying the second equation in system (1) by  $v^{p-1}$  for any  $p > \max\left\{1, \gamma(1-\alpha), \alpha(1-\gamma), \frac{(2-r)(k-1)}{k-2}\right\}$ , we can deduce from integration by parts that

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} v^p = -\frac{4(p-1)}{p^2} \int_{\Omega} |\nabla v^{\frac{p}{2}}|^2 - \frac{\chi(p-1)}{p} \int_{\Omega} v^p \Delta \omega + c \int_{\Omega} v^p - c \int_{\Omega} v^{p+k-1} + cd \int_{\Omega} v^p u. \tag{22}$$

Using the third equation of the system (1), we can write the equation (22) as following

$$\begin{aligned} \frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} v^p &= -\frac{4(p-1)}{p^2} \int_{\Omega} |\nabla v^{\frac{p}{2}}|^2 - \frac{\chi(p-1)}{p} \int_{\Omega} v^p (\omega - z^\gamma) + c \int_{\Omega} v^p - c \int_{\Omega} v^{p+k-1} + cd \int_{\Omega} v^p u \\ &\leq -\frac{4(p-1)}{p^2} \int_{\Omega} |\nabla v^{\frac{p}{2}}|^2 + \frac{\chi(p-1)}{p} \int_{\Omega} v^p z^\gamma + c \int_{\Omega} v^p - c \int_{\Omega} v^{p+k-1} + cd \int_{\Omega} v^p u \end{aligned} \tag{23}$$

for all  $\omega \geq 0$ . Further, from inequality (17), we see

$$c \int_{\Omega} v^p - \frac{c}{3} \int_{\Omega} v^{p+k-1} \leq C_9, \tag{24}$$

where  $C_9 = \frac{p}{3^{k-1}} c |\Omega| > 0$ . Since  $k > 2$ , from Young inequality, we conclude

$$cd \int_{\Omega} v^p u \leq \frac{c}{3} \int_{\Omega} v^{p+k-1} + C_{10} \int_{\Omega} u^{\frac{p+k-1}{k-1}}, \tag{25}$$

for some  $C_{10} > 0$ . Similarly by using Young inequality, one may obtain

$$\frac{\chi(p-1)}{p} \int_{\Omega} v^p z^\gamma \leq C_{11} \int_{\Omega} v^{p+\gamma\alpha} + C_{12} \int_{\Omega} z^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}}, \tag{26}$$

where  $C_{11} = \frac{\chi(p-1)}{p+\gamma\alpha}$ ,  $C_{12} = \frac{\chi\gamma\alpha(p-1)}{p(p+\gamma\alpha)}$ . Substituting the inequalities (24), (25) and (26) into (23), we get

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} v^p = C_{11} \int_{\Omega} v^{p+\gamma\alpha} + C_{12} \int_{\Omega} z^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}} - \frac{c}{3} \int_{\Omega} v^{p+k-1} + C_{10} \int_{\Omega} u^{\frac{p+k-1}{k-1}} + C_9. \tag{27}$$

We estimate the integral  $\int_{\Omega} z^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}}$ . Noting that  $z$  solves the following linear elliptic equations

$$\begin{cases} -\Delta z + z = u^\alpha, & x \in \Omega, \\ \frac{\partial z}{\partial \nu} = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases}$$

for  $t \in (0, T_{max})$ . Similarly to (12), we get

$$\|z(\cdot, t)\|_{2,p} \leq \tilde{B} \|u^\alpha(\cdot, t)\|_p, \quad \forall u^\alpha(\cdot, t) \in L^p(\Omega), \quad p > 1 \tag{28}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$  with  $\tilde{B} > 0$ . For any  $p > 1$ , we can find  $\mu_0 \in [1, \frac{N}{(N-2)_+})$ . Then we can use the Gagliardo-Nirenberg inequality (Lemma 2) and (28) the estimate of  $z$  (Lemma 4) to obtain some positive constants  $\bar{C}_3, \bar{C}_4$  such that

$$\begin{aligned} C_{12} \int_{\Omega} z^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}} &= C_{12} \|z\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}} \leq \bar{C}_3 \|\Delta z(\cdot, t)\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}}^{\theta_1} \|z(\cdot, t)\|_{\mu_0}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}(1-\theta_1)} + \bar{C}_3 \|z(\cdot, t)\|_{\mu_0}^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}} \\ &\leq \bar{C}_4 \left( \|u^\alpha\|_{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}}^{\theta_1} + 1 \right) \leq \bar{C}_4 \left( \|u\|_{p+\gamma\alpha}^{(p+\gamma\alpha)\theta_1} + 1 \right) \end{aligned} \tag{29}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ , where  $\theta_1 = \frac{\frac{1}{\mu_0} - \frac{\alpha}{p+\gamma\alpha}}{1 + \frac{2}{N} - \frac{\alpha}{p+\gamma\alpha}} \in (0, 1)$ . Then we conclude

$$\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha} \cdot \frac{\frac{N-2}{N} - \frac{\alpha}{p+\gamma\alpha}}{1 - \frac{\alpha}{p+\gamma\alpha}} < p+\gamma\alpha. \tag{30}$$

Therefore, by combining the inequality (29) with (30) and applying Young inequality, we obtain

$$C_{12} \int_{\Omega} z^{\frac{p+\gamma\alpha}{\alpha}} \leq \bar{C}_4 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + \bar{C}_4. \tag{31}$$

Substituting inequality (31) into (27), it is easy to see

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} v^p \leq C_{11} \int_{\Omega} v^{p+\gamma\alpha} + \bar{C}_4 \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} - \frac{c}{3} \int_{\Omega} v^{p+k-1} + C_{10} \int_{\Omega} u^{\frac{p+k-1}{k-1}} + C_{14} \tag{32}$$

with  $C_{14} = \bar{C}_4 + C_9$ . By virtue of (21) and (32), we conclude

$$\begin{aligned} \frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (u^p + v^p) &\leq C_{15} \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} + C_{11} \int_{\Omega} v^{p+\gamma\alpha} + C_{10} \int_{\Omega} u^{\frac{p+k-1}{k-1}} \\ &\quad - \frac{a}{2} \int_{\Omega} u^{p+r-1} - \frac{c}{3} \int_{\Omega} v^{p+k-1} + C_{16}, \end{aligned} \tag{33}$$

where  $C_{15} = \bar{C}_4 + C_5, C_{16} = C_{14} + C_8$ . Due to  $k > 2$ , we see

$$p+r-1 - \frac{p+k-1}{k-1} = \frac{p(k-2) + (r-2)(k-1)}{k-1} = \frac{p(k-2)}{k-1} + r-2 > 0$$

for all  $p > \max\{1, \gamma(1-\alpha), \alpha(1-\gamma), \frac{(2-r)(k-1)}{k-2}\}$ . On the one hand, since  $p+r-1 > \frac{p+k-1}{k-1}$ ,  $r > 1 + \gamma\alpha$  and  $k > \max\{1 + \gamma\alpha, 2\}$ , from inequality (17), we can deduce

$$C_{10} \int_{\Omega} u^{\frac{p+k-1}{k-1}} - \frac{a}{6} \int_{\Omega} u^{p+r-1} \leq C_{17} \text{ with } C_{17} = C_{10} \left(\frac{6C_{10}}{a}\right)^{\frac{p+k-1}{k-1} - \frac{p+k-1}{k-1}} |\Omega| > 0, \tag{34}$$

$$C_{15} \int_{\Omega} u^{p+\gamma\alpha} - \frac{a}{6} \int_{\Omega} u^{p+r-1} \leq C_{18} \text{ with } C_{18} = C_{15} \left(\frac{6C_{15}}{a}\right)^{\frac{p+\gamma\alpha}{r-\gamma\alpha-1}} |\Omega| > 0, \tag{35}$$

$$C_{11} \int_{\Omega} v^{p+\gamma\alpha} - \frac{c}{6} \int_{\Omega} v^{p+k-1} \leq C_{19} \text{ with } C_{19} = C_{11} \left(\frac{6C_{11}}{c}\right)^{\frac{p+\gamma\alpha}{k-\gamma\alpha-1}} |\Omega| > 0. \tag{36}$$

From (33)-(36), we have

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (u^p + v^p) + \frac{a}{6} \int_{\Omega} u^{p+r-1} + \frac{c}{6} \int_{\Omega} v^{p+k-1} \leq C_{20} \tag{37}$$

for all  $t \in (0, T_{max})$ , where  $C_{20} = C_{16} + C_{17} + C_{18} + C_{19} > 0$ . Next, adding  $\int_{\Omega} (u^p + v^p)$  to both sides of the inequality (37) let's write the inequality as following

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (u^p + v^p) + \int_{\Omega} (u^p + v^p) \leq \int_{\Omega} u^p + \int_{\Omega} v^p - \frac{a}{6} \int_{\Omega} u^{p+r-1} - \frac{c}{6} \int_{\Omega} v^{p+k-1} + C_{20} \tag{38}$$

From the inequality (17), we obtain

$$\int_{\Omega} u^p - \frac{a}{6} \int_{\Omega} u^{p+r-1} \leq C_{21} \text{ with } C_{21} = \left(\frac{6}{a}\right)^{\frac{p}{r-1}} |\Omega| > 0, \tag{39}$$

$$\int_{\Omega} v^p - \frac{c}{6} \int_{\Omega} v^{p+k-1} \leq C_{22} \text{ with } C_{22} \left(\frac{6}{c}\right)^{\frac{p}{k-1}} |\Omega| > 0. \tag{40}$$

Finally, by combining (38)-(40), we infer

$$\frac{1}{p} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (u^p + v^p) + \int_{\Omega} (u^p + v^p) \leq C_{23}$$

with  $C_{23} = C_{20} + C_{21} + C_{22}$  for all  $t \in (0, T_{max})$ . By taking  $z(t) := \int_{\Omega} (u^p + v^p)$ , the absorptive differential inequality  $\frac{dz(t)}{dt} \leq C_{23} - z(t)$  concludes the proof through comparison reasoning for ordinary differential inequalities. Thus, one derives the inequality (8) directly.

**Proof of Theorem 1.** By Lemma 6, we know that  $\|u(\cdot, t)\|_p + \|v(\cdot, t)\|_p \leq C$  for all  $t \in (0, T_{max})$  and  $p > \max\left\{1, \gamma(1 - \alpha), \alpha(1 - \gamma), \frac{(2-r)(k-1)}{k-2}\right\}$ . We deal with the fourth equation in system (1) by elliptic  $L^p$ -estimate, thus there exists  $\hat{C}_1 > 0$  such that  $\|z(\cdot, t)\|_{2, \frac{p}{\alpha}} \leq \hat{C}_1$  for all  $t \in (0, T_{max})$ . From Sobolev imbedding theorem, we get  $\|z(\cdot, t)\|_{1, \infty} \leq \hat{C}_2$  for all  $t \in (0, T_{max})$ , for some  $\hat{C}_2 > 0$ . By using parabolic regularity for the third equation in system (1), we conclude  $\|\omega(\cdot, t)\|_{1, \infty} \leq \hat{C}_3$  for all  $t \in (0, T_{max})$ , for some  $\hat{C}_3 > 0$ . By the standard Alikakos-Moser iteration (see: Lemma A.1 in Alikakos, 1979), it is entailed from the inequality (8) of Lemma 6 that there exists  $\hat{C}_4, \hat{C}_5 > 0$  such that  $\|u(\cdot, t)\|_{\infty} \leq \hat{C}_4$  and  $\|v(\cdot, t)\|_{\infty} \leq \hat{C}_5$  for all  $t \in (0, T)$ , where  $\hat{C}_4, \hat{C}_5 > 0$  is independent of  $T \in (0, T_{max})$ . Thus, from Lemma 1, we obtain that  $T_{max} = \infty$ . Thanks to the Neumann heat semigroup estimate the solution  $(u, v, \omega, z)$  is global in time and bounded (Winkler, 2013). The proof of Theorem 1 is complete.

### CONCLUSION

We considered a predator-prey model with nonlinear indirect chemotaxis mechanism under homogeneous Neumann boundary conditions. In the conclusion, we proved that for all appropriate regular nonnegative initial data the system (1) has a nonnegative global classical solution under suitable conditions on the parameters.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Prof. Rabil AYAZOGLU for her valuable comments and suggestions to identify and solve the problem.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## REFERENCES

- Adler, J. (1966). Chemotaxis in Bacteria: Motile *Escherichia coli* migrate in bands that are influenced by oxygen and organic nutrients. *Science*, 153(3737), 708-716.
- Agmon, S., Douglis, A., & Nirenberg, L. (1964). Estimates near the boundary for solutions of elliptic partial differential equations satisfying general boundary conditions II. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 17(1), 35-92.
- Alikakos, N. D. (1979).  $L^p$  bounds of solutions of reaction-diffusion equations. *Communications in Partial Differential Equations*, 4(8), 827-868.
- Ayazoglu, R. (2022). Global boundedness of solutions to a quasilinear parabolic-parabolic Keller-Segel system with variable logistic source. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 516(1), 126482.
- Ayazoglu, R., & Akkoyunlu, E. (2022). Boundedness of solutions to a quasilinear parabolic-parabolic chemotaxis model with variable logistic source. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 73(5), 212.
- Ayazoglu, R., Kadakal, M., & Akkoyunlu, E. (2024). Dynamics in a parabolic-elliptic chemotaxis system with logistic source involving exponents depending on the spatial variables. *Discrete and Continuous Dynamical Systems-B*, 29(5), 2110-2122.
- Ayazoglu, R., & Salmanova, K. A. (2024). Global attractors in a two-species chemotaxis system with two chemicals and variable logistic sources. *Transactions Issue Mathematics, Azerbaijan National Academy of Sciences*, 44(1), 20-30.
- Bai, X., & Winkler, M. (2016). Equilibration in a fully parabolic two-species chemotaxis system with competitive kinetics. *Indiana University Mathematics Journal*, 65(2), 553-583.
- Biler, P., Espejo, E. E., & Guerra, I. (2013). Blowup in higher dimensional two species chemotactic systems. *Communications on Pure & Applied Analysis*, 12(1), 89-98.
- Cao, X., & Zheng, S. (2014). Boundedness of solutions to a quasilinear parabolic-elliptic Keller-Segel system with logistic source. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 37(15), 2326-2330.
- Conca, C., Espejo, E., & Vilches, K. (2011). Remarks on the blowup and global existence for a two species chemotactic Keller-Segel system in  $\mathbb{R}^2$ . *European Journal of Applied Mathematics*, 22(6), 553-580.
- Ding, M., & Wang, W. (2019). Global boundedness in a quasilinear fully parabolic chemotaxis system with indirect signal production. *Discrete & Continuous Dynamical Systems-Series B*, 24(9), 4665-4684.
- Espejo, E. E., Stevens, A., & Velázquez, J. J. (2009). Simultaneous finite time blow-up in a two-species model for chemotaxis. *Analysis*, 29, 317-338.
- Espejo, E., Vilches, K., & Conca, C. (2013). Sharp condition for blow-up and global existence in a two species chemotactic Keller-Segel system in  $\mathbb{R}^2$ . *European Journal of Applied Mathematics*, 24(2), 297-313.
- Horstmann, D. (2004). From 1970 until present: The Keller-Segel model in chemotaxis and its consequences II. *Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung*, 106(2), 51-69.
- Horstmann, D., & Wang, G. (2001). Blow-up in a chemotaxis model without symmetry assumptions. *European Journal of Applied Mathematics*, 12(2), 159-177.
- Keller, E. F., & Segel, L. A. (1971). Model for chemotaxis. *Journal of Theoretical Biology*, 30(2), 225-234.
- Ladyzhenskaia, O. A., Solonnikov, V. A., & Ural'tseva, N. N. (1968). *Linear and quasi-linear equations of parabolic type*. Translations of Mathematical Monographs (Vol. 23). American Mathematical Society.
- Li, X., & Wang, Y. (2019). On a fully parabolic chemotaxis system with Lotka-Volterra competitive kinetics. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 471(1-2), 584-598.
- Li, X., & Xiang, Z. (2016). On an attraction-repulsion chemotaxis system with a logistic source. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 81(1), 165-198.
- Lin, K., & Mu, C. (2017). Convergence of global and bounded solutions of a two-species chemotaxis model with a logistic source. *Discrete & Continuous Dynamical Systems-Series B*, 22(6), 2233-2260.
- Lin, K., Mu, C., & Wang, L. (2015). Boundedness in a two-species chemotaxis system. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 38(18), 5085-5096.

- Liu, A., & Dai, B. (2022). Boundedness of solutions in a fully parabolic quasilinear chemotaxis model with two species and two chemicals. *Taiwanese Journal of Mathematics*, 26(2), 285-315.
- Mizukami, M. (2017). Boundedness and asymptotic stability in a two-species chemotaxis-competition model with signal-dependent sensitivity. *Discrete & Continuous Dynamical Systems-Series B*, 22(6), 2301-2319.
- Nagai, T. (2001). Blowup of nonradial solutions to parabolic-elliptic systems modeling chemotaxis in two-dimensional domains. *Journal of Inequalities and Applications*, 6(1), 37-55.
- Nirenberg, L. (1966). An extended interpolation inequality. *Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa-Scienze Fisiche e Matematiche*, 20(4), 733-737.
- Osaki, K., & Yagi, A. (2001). Finite dimensional attractor for one-dimensional Keller-Segel equations. *Funkcialaj ekvacioj serio internacia*, 44(3), 441-470.
- Osaki, K., Tsujikawa, T., Yagi, A., & Mimura, M. (2002). Exponential attractor for a chemotaxis-growth system of equations. *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications*, 51(1), 119-144.
- Tang, H., Zheng, J., & Li, K. (2023). Global bounded classical solution for an attraction-repulsion chemotaxis system. *Applied Mathematics Letters*, 138, 108532.
- Tao, Y., & Wang, Z. A. (2013). Competing effects of attraction vs. repulsion in chemotaxis. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 23(01), 1-36.
- Tello, J. I., & Winkler, M. (2007). A chemotaxis system with logistic source. *Communications in Partial Differential Equations*, 32(6), 849-877.
- Tello, J. I., & Winkler, M. (2012). Stabilization in a two-species chemotaxis system with a logistic source. *Nonlinearity*, 25(5), 1413-1425.
- Tian, M., He, X., & Zheng, S. (2022). Global attractors in a two-species chemotaxis system with two chemicals and logistic sources. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 508(1), 125861.
- Volterra, V. (1926). Variazione e fluttuazione del numero d'individui in specie animali conviventi. *Memoria Della Reale Accademia Nazionale Dei Lincei*, 6(2), 31-113.
- Wang, Q., Yang, J., & Zhang, L. (2017). Time periodic and stable patterns of a two-competing-species Keller-Segel chemotaxis model: effect of cellular growth. *Discrete and Continuous Dynamical Systems-Series B*, 22(9), 3547-3574.
- Wang, C. J., & Ke, C. H. (2024). Global classical solutions to a predator-prey model with nonlinear indirect chemotaxis mechanism. *Acta Applicandae Mathematicae*, 190(1), 1-14.
- Winkler, M. (2010). Boundedness in the higher-dimensional parabolic-parabolic chemotaxis system with logistic source. *Communications in Partial Differential Equations*, 35(8), 1516-1537.
- Winkler, M. (2013). Finite-time blow-up in the higher-dimensional parabolic-parabolic Keller-Segel system. *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 100(5), 748-767.
- Xu, P., & Zheng, S. (2018). Global boundedness in an attraction-repulsion chemotaxis system with logistic source. *Applied Mathematics Letters*, 83, 1-6.
- Yang, C., Cao, X., Jiang, Z., & Zheng, S. (2015). Boundedness in a quasilinear fully parabolic Keller-Segel system of higher dimension with logistic source. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 430(1), 585-591.
- Zhang, Q., & Li, Y. (2018). Global solutions in a high-dimensional two-species chemotaxis model with Lotka-Volterra competitive kinetics. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 467(1), 751-767.

**Atf İçin:** Karaagac, B., Esen, A. ve Uzunyol, M. H. (2024). Zaman kesirli Klein Gordon denkleminin yeni sayısal bakış açısı. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1717-1730.

**To Cite:** Karaagac, B., Esen, A. & Uzunyol, M. H. (2024). Numerical Solutions of Time fractional Klein Gordon Equation using Crank-Nicolson Finite Difference Method. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1717-1730.

### Zaman Kesirli Klein Gordon Denklemine Crank-Nicolson Sonlu Farklar Yöntemi ile Sayısal Çözümleri

Berat KARAAGAC<sup>1\*</sup>, Alaattin ESEN<sup>2</sup>, Muhammed Huzeyfe UZUNYOL<sup>2</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Kesirli Türev
- Nümerik çözümler
- Von Neumann Kararlılık analizi

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Kesirli Klein Gordon denklemi
- Sonlu Fark Yöntemleri
- Kararlılık Analizi

#### **ÖZET:**

Sonlu fark yöntemleri fen ve mühendislik gibi birçok alanda gözlemlenen kısmi diferansiyel denklemlerin çözümünde yaygın olarak kullanılan sayısal bir yöntemdir. Bu araştırma, kuantum alanlarındaki anormal difüzyonu ve dalga yayılımını tanımlayan ve Caputo anlamında zamana göre kesirli türevi sahip Klein Gordon denkleminin nümerik çözümleri hakkında bir inceleme sunmaktadır. Araştırmanın içeriğinde sonlu fark yöntemlerinin temel karakteristiklerini göz önüne alınarak ilk olarak problemin çalışıldığı bölge ayrıştırılır. Daha sonra, zamana göre türev  $L_2$  algoritması ve diğer terimler ise Crank-Nicolson sonlu fark yaklaşımı yardımıyla ayrıştırılarak bir cebirsel denklem sistemi elde edilir. Elde edilen Cebirsel denklem sisteminin çözülmesi ise nümerik çözümlerin üretilmesi ile sonuçlanır. Nümerik sonuçlar, denkleme ait parametrelerin ve kesirli mertebeden türevin  $\alpha(1 \leq \alpha \leq 2)$  çeşitli değerleri için hesaplanarak hata normları hesaplanır. Grafiksel bulgular ise kesirli mertebenin çeşitli değerleri için yaklaşık çözümlerin fiziksel davranışını sergilemektedir. Ayrıca, nümerik şemanın kararlılık analizi von-Neumann kararlılık analizi ile araştırılır. Bu çalışmanın sonuçları bu çalışmada sunulan yöntemi bu alanda çalışan diğer araştırmacıların doğadaki olayları modelleyen diğer problemlere uygulamalarına yardım edecektir.

### Numerical Solutions of Time fractional Klein Gordon Equation using Crank-Nicolson Finite Difference Method

#### **Highlights:**

- Fractional derivative
- Numerical Solutions
- Von Neumann Stability analysis

#### **Keywords:**

- Fractional Klein Gordon equation
- finite difference technique
- Stability analysis

#### **ABSTRACT:**

Finite difference methods are widely used numerical techniques used to solve partial differential equations observed in many fields, such as science and engineering. This research presents a study on the numerical solutions of the Klein-Gordon equation, which describes anomalous diffusion and wave propagation in quantum fields and possesses a fractional derivative in the Caputo sense. The content of the paper begins by discretizing the region of the problem while taking into account the fundamental characteristics of finite difference methods. Subsequently, the time derivative  $L_2$  algorithm, and the other terms, are discretized using the Crank-Nicolson finite difference approach, resulting in a system of algebraic equations. Solving this algebraic equation system yields numerical solutions. The numerical results are calculated for various values of the parameters associated with the equation and fractional order derivatives  $\alpha(1 \leq \alpha \leq 2)$ , leading to the computation of error norms. Graphical findings illustrate the physical behavior of approximation solutions for a variety of fraction order values. Additionally, the stability analysis of the numerical scheme is investigated using von-Neumann stability analysis. The results of this paper will help other researchers studying in the field to apply the presented method to other problems modelling the natural phenomena.

<sup>1</sup>Berat KARAAGAC ([Orcid ID: 0000-0002-6020-3243](https://orcid.org/0000-0002-6020-3243)), Adıyaman Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Matematik Öğretmenliği Bölümü, Adıyaman, Türkiye

<sup>2</sup>Alaattin ESEN ([Orcid ID: 0000-0002-7927-5941](https://orcid.org/0000-0002-7927-5941)), İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Malatya, Türkiye

<sup>3</sup>Muhammed Huzeyfe UZUNYOL ([Orcid ID: 0009-0008-3723-6902](https://orcid.org/0009-0008-3723-6902)), İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Malatya, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Berat KARAĞAÇ, e-mail: bkaraagac@adiyaman.edu.tr

## INTRODUCTION

Fractional calculus has a history old and deep-rooted as classical calculus. It is a branch of mathematics that carries the traditional order of derivatives and integrals into an arbitrarily complex order. The history of fractional calculations are based on the work of mathematicians and scientists over several centuries, beginning with a question first raised by L'Hopital on September 30, 1695, about Leibniz's notation what the result would be if  $n = 1/2$  at  $D^n x / Dx^n$  (Paredes, 2020). However, the interest in this topic has begun to grow around 1890, leading to the definition of various operators as a result of the in-depth investigation of fractional calculus. Initially, the Riemann-Liouville derivative was introduced. Later, in 1967, Caputo fractional derivatives were introduced, which offer advantages in physical problems (Korichi et al., 2024). The Caputo fractional operator played a significant role in fractional calculus due to its ability to handle initial value problems and provide a more suitable framework for modeling real-world dynamical systems. Over time, numerous definitions, operators, models, and rules for evaluating fractional calculus operators emerged, driven by various considerations. The motivation behind of this topic is the need for applied scientists to develop models that accurately describe a wide range of systems and extend the field of fractional calculus. Building on this motivation, this paper aims to obtain numerical solutions of the Klein-Gordon equation defined with the Caputo sense fractional derivative with respect to time.

The equation is described along with its initial-boundary conditions as follows (Nagy, 2017):

$$D_t^\alpha u = u_{xx} + au + bu^2 + cu^3 + g(x, t) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} u(x_L, t) = u_L(t), \quad u(x_R, t) = u_R(t), \quad x_L \leq x \leq x_R \\ u(x, 0) = f_1(x), \quad u_t(x, 0) = f_2(x), \quad 0 \leq t \leq T. \end{aligned} \quad (2)$$

To achieve our aim, we will use finite difference methods. In more detail, the  $L2$  algorithm will be used to discretize the time fractional-order derivative. The spatial derivatives will first be discretized using the Crank-Nicolson approximation to contribute to the time progression and obtain more accurate results. Then, the difference approximations will be written in place of the terms containing derivatives using central difference approximations. For the purposes of this paper, we will investigate the dynamics of the fractional order Klein-Gordon equation applying the finite difference technique, the Crank-Nicolson approximation, the Rubin-Graves linearization, and the  $L2$  algorithm. Furthermore, the techniques' application and how the error rate is impacted by space and time step size changes in as well as the stability analysis structure for fractional order equation classes, will be discussed. In addition, it is aimed to contribute to the literature by combining these three techniques and analyzing their effect on the solutions of a nonlinear partial differential equation. In addition, the examination of the fractional order Klein-Gordon equation with two sample problems will enable the evaluation of the method's accuracy. The last but not least, the numerical results will contribute to the physical examination of the phenomena lying behind the handled equation.

The content of the present paper is as follows: In the next section, the aforementioned equation and notations used in the method will be introduced. In the following section, the application of the method to the time-fractional Klein-Gordon equation will be discussed, and then the stability analysis of the numerical scheme obtained in the previous section will be considered using the von Neumann method. In the final section, the numerical outcomes and error norms will be presented in tables and graphs, showcasing a visual representation of the equation's structure.

## MATERIALS AND METHODS

### Fractional Klein Gordon Equation and Finite Difference Method

The time fractional Klein-Gordon (TFKG) equation is an extended version of the traditional Klein-Gordon equation as replacing the constant order fractional time derivative by fractional order time derivative. The time-fractional Klein-Gordon equation has a range of applications in theoretical physics, particularly in the paper of relativistic quantum mechanics, quantum field theory, and the behavior of quantum particles in non-local and non-integer order systems. Using this equation, researchers provide a more thorough framework for evaluating the dynamics of relativistic quantum fields, especially in cases where non-integer order behavior and long-range interactions are common. In Eq. (1),  $a, b$ , and  $c$  are real constants,  $u$  stands for an unknown function in the variables  $x$  and  $t$ .  $D_t^\alpha(\cdot)$  denotes fractional order derivative in Caputo sense and  $\alpha$  is  $1 \leq \alpha \leq 2$ .  $g(x, t)$  indicates the source term and  $u_0(x)$ ,  $u_L(t)$ ,  $u_R(t)$  are given functions and  $f_2(x)$  is initial velocity of the wave which is produced via the equation. In the literature, there have been a lot of valuable studies on time fractional Klein Gordon equation. Among others, some of these are; (Habjia et al., 2024) investigated space-time fractional Klein-Gordon equations and used the sine approach to generate accurate solutions. (Mirzaei & Shokri, 2024) have proposed a numerical approach to solve the nonlinear time fractional Klein-Gordon equation. They used a pseudo-spectral approach based on Lagrange polynomials at Chebyshev points to approximate spatial derivatives. (Odibat, 2024) has developed a numerical method using finite difference methods and predictor-corrector methods to obtain numerical solutions to the investigated problems. (Vivas-Cortez et al., 2024) have used Extended cubic B-spline (ECBS) functions for obtaining the numerical solutions of the generalized nonlinear time-fractional Klein-Gordon equation (TFKGE). In (Sahu & Jena, 2024), a hybridized Newton-Raphson approach is used with a modified Laplace Adomian decomposition technique (LADT) to investigate an approximate solution to the Time Fractional Klein Gordon Equation (TFKGE). (Ganji et al., 2021) have described a novel approach that uses the clique polynomial as the basis function for the operational matrices to generate a time-FKGE solution. (Mohebbi et al., 2014) have used a high-order difference approach to solve some time-fractional PDEs including Cattaneo equation, linear time fractional and dissipative Klein-Gordon equations. (Nagy, 2017) has used an accurate numerical approach, which depends on the Sinc function and second-order shifted Chebyshev polynomials, to solve the time fractional nonlinear Klein-Gordon equation. (Amin et al., 2020) have developed an extended cubic B-spline functions approach to investigate the approximate solution of the time-fractional Klein-Gordon problem. In (Akram et al., 2020), authors have used a new extended cubic B-spline (ECBS) approximation to numerically solve the equation. (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) have constructed a numerical technique using Fibonacci wavelets in order to solve fractional Klein-Gordon equations (FKGEs). Biswas (Biswas, 2024) has investigated the behavior of the Poschl-Teller potential in the D-dimensional Klein-Gordon equation, employing the Green-Aldrich technique. For more information, researchers can check the references given in (Odibat & Momani, 2009; Dehghan et al., 2015; Hashemizadeh & Ebrahimzadeh, 2018; Bansu & Kumar, 2021; Yaseen et al., 2021).

In order to explain finite difference notations, the spatial domain and time domain are chosen as  $[x_L, x_R]$  and  $[0, T]$ , respectively. Now, we are going to begin by establishing  $N$  nodes of computational domain and  $M$  nodes of time domain such as  $\{x_j\}_{x_L}^{x_R}$  where  $\Delta x = x_{j+1} - x_j$  ( $j = 0, 1, \dots, N$ ),  $\{t_n\}_0^T$  where



$\Delta t = t_{n+1} - t_n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots, M$ ). Then, as procedure of finite difference method, the derivatives of function  $u(x, t)$  will be replaced by finite difference approximations obtained via Taylor series at those discrete points. The aforementioned technique generates a large algebraic system of equations that needs to be solved, rather than the differential equation, which can be solved numerically on a computer.

### Application of Finite Difference Method to TFKG Equation

The aim of this section is to develop a numerical scheme for the time fractional Klein-Gordon equation by applying the finite difference method. Before tackling the problem, we will employ the Crank-Nicolson finite difference approach to achieve more accurate results and to provide an implicit treatment of time, which yields:

$$D_t^\alpha u = \frac{(u_{xx})^{n+1} + (u_{xx})^n}{2} + \frac{a}{2}(u^{n+1} + u^n) + \frac{b}{2}((u^2)^{n+1} + (u^2)^n) + \frac{c}{2}((u^3)^{n+1} + (u^3)^n) + \frac{g(x, t_{n+1}) + g(x, t_n)}{2} \quad (3)$$

Then, it is required to discretize the present problem in given computational and time domain. For this purpose, first of all we are going to use  $L2$  algorithm to discretize time fractional derivative by using formula given as (Oldham & Spanier, 1974):

In order to discretize the problem in the given spatial and discrete time domain, we will first use the  $L2$  algorithm. Specifically, we will employ the formula given by (Oldham & Spanier, 1974) for discretizing time fractional derivatives:

$$D_t^\alpha u = \frac{(\Delta t)^{-\alpha}}{\Gamma(3-\alpha)} \sum_{k=0}^{n-1} \omega_k^\alpha [u^{n-k} - 2u^{n-k-1} + u^{n-k-2}] \quad (4)$$

where  $\omega_k^\alpha = (k+1)^{2-\alpha} - k^{2-\alpha}$ . It is evident from (4) that the  $L2$  algorithm has an implicit treatment of time. For the spatial derivative the term  $u_{xx}$ , a centered approximation for the second-order derivative is given as

$$u_{xx} = \frac{u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1}}{(\Delta x)^2} \quad (5)$$

As it seen from the equation given in (3),  $(u^2)^{n+1}$  and  $(u^3)^{n+1}$  are nonlinear terms, so it is needed to linearize these terms by using Rubin Graves type linearization technique (Rubin & Graves, 1975):

$$\begin{aligned} (u^2)^{n+1} &= 2u^n u^{n+1} - (u^2)^n \\ (u^3)^{n+1} &= 3(u^n)^2 u^{n+1} - 2(u^3)^n. \end{aligned} \quad (6)$$

When we collect all finite difference approaches with  $L2$  algorithm and Rubin Graves type linearization technique in (3), we obtain the following algebraic equation

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta t)^{-\alpha}}{\Gamma(3-\alpha)} \sum_{k=0}^{n-1} \omega_k^\alpha [u_j^{n-k} - 2u_j^{n-k-1} + u_j^{n-k-2}] &= \left( \frac{u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{2(\Delta x)^2} \right) \\ &+ \frac{a}{2}(u^{n+1} + u^n) + \frac{b}{2}(2u_j^n u_j^{n+1}) + \frac{c}{2}(3(u_j^n)^2 u^{n+1} - (u^3)^n) + \frac{g(x, t_{n+1}) + g(x, t_n)}{2} \end{aligned} \quad (7)$$

After some arrangements, we get an algebraic equation system in the following form

$$\begin{aligned}
 & u_{j-1}^{n+1} \left( -\frac{S}{2(\Delta x)^2} \right) + u_j^{n+1} \left( 1 + \frac{S}{(\Delta x)^2} - \frac{S}{2} \left( a + 2b(u_j^n) + 3c(u_j^n)^2 \right) \right) + u_{j-1}^{n+1} \left( -\frac{S}{2(\Delta x)^2} \right) \\
 & = u_{j-1}^n \left( \frac{S}{2(\Delta x)^2} \right) + u_j^n \left( 2 - \frac{S}{(\Delta x)^2} + \frac{S}{2} \left( a - c(u_j^n)^2 \right) \right) + u_{j-1}^n \left( \frac{S}{2(\Delta x)^2} \right) \\
 & - u_j^{n-1} + \frac{g(x,t_{n+1})+g(x,t_n)}{2} - \sum_{k=1}^n \omega_k^\alpha [u_j^{n+1-k} - 2u_j^{n-k} + u_j^{n-k-1}],
 \end{aligned} \tag{8}$$

where  $S = (\Delta t)^\alpha \Gamma(3-\alpha)$ . It can be seen from the (8), for  $j = 1, 2, \dots, N$ ,  $u_0^{n+1}$  and  $u_0^n$  are boundaries, this values are known from boundary conditions  $u(x_L, t)$  and  $u(x_R, t)$  because of spatial domain discretization as  $x_L = x_0$  and  $x_L = x_N$ . For  $n = 0, 1, 2, \dots, M$ , the  $u_j^{n-1}$  function is out of time domain, when we use initial condition given in (2) with central difference approximation for first order derivative, we get  $u_j^{n+1} = 2\Delta t u_1(x) + u_j^{n-1}$ . At the end of this section, one has an algebraic equation system in the form of (8). Solving the system iteratively results in obtaining the values of unknown function  $u(x, t)$  at time nodes  $(n+1)$  the using the known values of function  $u(x, t)$  at the time level nodes  $(n)$  for every computational nodes. With a view to get an initial vector to begin iteration, the initial condition  $u(x, 0) = u_0(x)$  given in (2) for all values of computational domain nodes as  $u(x_L, 0) = u_0(x_L)$ ,  $u(x_1, 0) = u_0(x_1), \dots, u(x_{N-1}, 0) = u_0(x_{N-1})$ ,  $u(x_R, 0) = u_0(x_R)$ .

**Stability Analysis**

In this section, we are going to investigate the stability analysis of the Crank-Nicolson scheme obtained for the time-dependent Klein-Gordon equation for the force-free case using von Neumann stability analysis. For this reason, we are going to look for the solutions in the following form:

$$u_j^n = \lambda^n e^{ijh\phi} \tag{9}$$

where  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\phi$  is grid wave number and  $\lambda$  is growth factor. The goal is to obtain a condition for stability for  $|\lambda| \leq 1$ . In order to achive our aim, let us consider linearized scheme for time fractional Klein Gordon equation as follows;

$$\begin{aligned}
 & \frac{(\Delta t)^{-\alpha}}{\Gamma(3-\alpha)} \sum_{k=1}^n \omega_k^\alpha [u_j^{n+1-k} - 2u_j^{n-k} + u_j^{n-k-1}] \\
 & - \left( \frac{u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{2(\Delta x)^2} + \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{2(\Delta x)^2} \right) - \frac{\hat{u}}{2} (u^{n+1} + u^n) = 0
 \end{aligned} \tag{10}$$

when we use (9) in (10), it yields

$$\begin{aligned}
 & \hat{S}_{\alpha,t} \sum_{k=1}^n \omega_k^\alpha e^{ijh\phi} (\lambda^{n+1-k} - 2\lambda^{n-k} + \lambda^{n-1-k}) - \frac{1}{2(\Delta x)^2} \lambda^{n+1} e^{ijh\phi} (2\cos(h\phi) - 2) \\
 & - \frac{1}{2(\Delta x)^2} \lambda^n e^{ijh\phi} (2\cos(h\phi) - 2) - \frac{\hat{u}}{2} e^{ijh\phi} (\lambda^{n+1} + \lambda^n) = 0
 \end{aligned} \tag{11}$$

where  $\hat{u}$  is linearized term,  $\hat{S}_{\alpha,t} = 1/S$ . For  $n = 0$  and after some arrangements, we get

$$\begin{aligned}
 & \lambda^3 \left\{ \hat{S}_{\alpha,t} + 2\sin^2 \left( \frac{h\phi}{2} \right) - \hat{u} \right\} + \lambda^2 \left\{ -\hat{S}_{\alpha,t} + (2^{2-\alpha} - 1)\hat{S}_{\alpha,t} + 2\sin^2 \left( \frac{h\phi}{2} \right) - \hat{u} \right\} \\
 & + \lambda \left\{ \hat{S}_{\alpha,t} - 2(2^{2-\alpha} - 1)\hat{S}_{\alpha,t} \right\} + (2^{2-\alpha} - 1)\hat{S}_{\alpha,t} = 0
 \end{aligned} \tag{12}$$

if we express (12) more simply in polynomial form, it yields

$$\tilde{a} \lambda^3 + \tilde{b} \lambda^2 + \tilde{c} \lambda + \tilde{d} = 0 \tag{13}$$

Therefore, the roots of (13) can be obtained as

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= p_1 - p_2 + p_3 \\ \lambda_2 &= p_1 + \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3})p_2 - \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3})p_3 \\ \lambda_3 &= p_1 + \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3})p_2 - \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3})p_3 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} |\lambda_1| &= \sqrt{(p_1 - p_2 + p_3)^2} \\ |\lambda_2| &= \sqrt{\left(p_1 + \frac{1}{2}(p_2 - p_3)\right)^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}(p_2 + p_3)^2} \\ |\lambda_3| &= \sqrt{\left(p_1 + \frac{1}{2}(p_2 - p_3)\right)^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}(p_2 + p_3)^2} \end{aligned} \tag{14}$$

where

$$\begin{aligned} p_1 &= -\frac{\tilde{b}}{3\tilde{a}} \\ p_2 &= \frac{\sqrt[3]{2}(3\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2)}{3\tilde{a} \sqrt[3]{\sqrt{(-27\tilde{a}^2\tilde{d} + 9\tilde{a}\tilde{b}\tilde{c} - 2\tilde{b}^3)^2 + 4(3\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2)^3} - 27\tilde{a}^2\tilde{d} + 9\tilde{a}\tilde{b}\tilde{c} - 2\tilde{b}^3}} \\ p_3 &= \frac{\sqrt[3]{\sqrt{(-27\tilde{a}^2\tilde{d} + 9\tilde{a}\tilde{b}\tilde{c} - 2\tilde{b}^3)^2 + 4(3\tilde{a}\tilde{c} - \tilde{b}^2)^3} - 27\tilde{a}^2\tilde{d} + 9\tilde{a}\tilde{b}\tilde{c} - 2\tilde{b}^3}}{3\sqrt[3]{2}\tilde{a}} \end{aligned}$$

in order to obtain the values of roots, we are going to use the maximum values of variables and compute (14), The following table can be given,

**Table 1.** The values of the eigenvalues

$\Delta x$	$\Delta t$	$\alpha$	$\phi$	$ \lambda_1 $	$ \lambda_2  =  \lambda_3 $
0.5	0.5	2	$\pi$	$5.55112 \times 10^{-17}$	0.565685
0.75	0.75	2	$\pi$	$5.55112 \times 10^{-17}$	0.552052
1	1	2	$\pi$	$1.11022 \times 10^{-16}$	0.541928

### RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we present numerical solutions to the time fractional Klein-Gordon equation for various temporal and spatial steps, as well as different values of the fractional order. We consider the equation given in (1), along with the specified initial and boundary conditions.

$$\begin{aligned} u(x_L, t) &= u_L(t), & u(x_R, t) &= u_R(t), & t &\geq 0 \\ u(x, 0) &= f_1(x), & u_t(x, 0) &= f_2(x), & a &\leq x \leq b. \end{aligned}$$

The error norms  $L_2$  and  $L_\infty$  are calculated using following formulae

$$L_2 = \sum_{i=0}^N \sqrt{\left( (u(x_i, t)) - u_{num}(x_i, t) \right)^2}, (x, t) \in x_L, x_R] \times 0, T]$$

$$L_\infty = \max_{0 \leq i \leq N} |u(x_i, t) - u_{num}(x_i, t)|$$

**Example 1:**

For first example, we are going to consider time fractional Klein Gordon equation with the cooling the coefficients related with equation as  $a=0$ ,  $b=-1$ , and  $c=0$ . And the domain of the mentioned problem is  $x \in [0,1]$ ,  $t \in [0,1]$ . Thus equation and related boundary and initial conditions can be expressed as (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024)

$$\begin{aligned} D_t^\alpha u &= u_{xx} - u^2 + g(x, t) \\ u(0, t) &= 0, \quad u(1, t) = t^3 \\ u(x, 0) &= 0, \quad u_t(x, 0) = 0 \end{aligned} \tag{15}$$

The exact solution of the problem is  $u(x, t) = x^3 t^3$  and forced term is  $g(x, t) = -6xt^3 + x^6 t^6 + \frac{6x^3 t^{3-\alpha}}{\Gamma(4-\alpha)}$ . First of all, we present the change of error norms for different times while a changing to  $\alpha = 1.2, 1.5, 1.75$ . For table 2, the partition of computational domain is  $N = 40$ , and time domain is  $M = 1000$ . It is clear from Table 2, for all selected values of fractional order, error norms remain relatively small. Additionally, for  $\alpha = 1.2$ , the error norms is  $L_2 = 1.6699362 \times 10^{-8}$  and  $L_\infty = 2.8115151 \times 10^{-8}$  while  $L_2 = 6.6920342 \times 10^{-8}$  and  $L_\infty = 9.8143084 \times 10^{-8}$  at  $t=0.1$ . The behavior of numerical solutions is an expected outcome when considering rounding errors.

**Table 2.** The error norms for different values of fractional order  $\alpha$  for Example 1

t	$\alpha = 1.2$		$\alpha = 1.5$		$\alpha = 1.75$	
	$L_2$	$L_\infty$	$L_2$	$L_\infty$	$L_2$	$L_\infty$
0.1	$1.6699362 \times 10^{-8}$	$2.8115151 \times 10^{-8}$	$2.2764702 \times 10^{-7}$	$4.3462997 \times 10^{-7}$	$1.1511139 \times 10^{-6}$	$2.4407432 \times 10^{-6}$
0.2	$2.9596141 \times 10^{-8}$	$4.4956871 \times 10^{-8}$	$4.8768308 \times 10^{-7}$	$8.1901650 \times 10^{-7}$	$3.0962677 \times 10^{-6}$	$5.8108280 \times 10^{-6}$
0.3	$3.7841647 \times 10^{-8}$	$5.5218544 \times 10^{-8}$	$7.0328424 \times 10^{-7}$	$1.0811117 \times 10^{-6}$	$5.0829910 \times 10^{-6}$	$8.6537974 \times 10^{-6}$
0.4	$4.2596202 \times 10^{-8}$	$6.1342199 \times 10^{-8}$	$8.6862129 \times 10^{-7}$	$1.2602275 \times 10^{-6}$	$6.8879808 \times 10^{-6}$	$1.0825292 \times 10^{-5}$
0.5	$4.5334159 \times 10^{-8}$	$6.5025259 \times 10^{-8}$	$9.7677852 \times 10^{-7}$	$1.3793153 \times 10^{-6}$	$8.4412827 \times 10^{-6}$	$1.2410636 \times 10^{-5}$
0.6	$4.7393399 \times 10^{-8}$	$6.8002836 \times 10^{-8}$	$1.0269751 \times 10^{-6}$	$1.4406220 \times 10^{-6}$	$9.6722860 \times 10^{-6}$	$1.3543809 \times 10^{-5}$
0.7	$4.9821272 \times 10^{-8}$	$7.1655979 \times 10^{-8}$	$1.0288348 \times 10^{-6}$	$1.4456171 \times 10^{-6}$	$1.0465453 \times 10^{-5}$	$1.4293328 \times 10^{-5}$
0.8	$5.3435812 \times 10^{-8}$	$7.7226694 \times 10^{-8}$	$9.9774066 \times 10^{-7}$	$1.4071806 \times 10^{-6}$	$1.0736118 \times 10^{-5}$	$1.4630022 \times 10^{-5}$
0.9	$5.8925206 \times 10^{-8}$	$8.5720178 \times 10^{-8}$	$9.5013279 \times 10^{-7}$	$1.3457568 \times 10^{-6}$	$1.0501671 \times 10^{-5}$	$1.4483051 \times 10^{-5}$
1	$6.6920342 \times 10^{-8}$	$9.8143084 \times 10^{-8}$	$9.0021308 \times 10^{-7}$	$1.2798797 \times 10^{-6}$	$9.8520061 \times 10^{-6}$	$1.3800674 \times 10^{-5}$

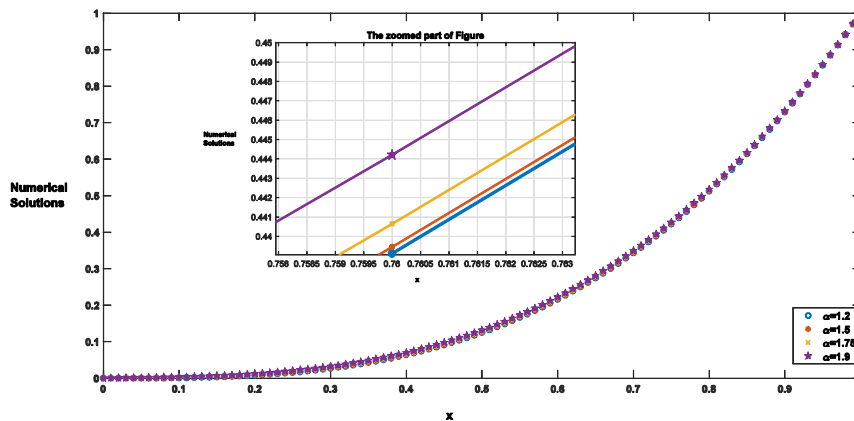
The comparison results with (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) is presented in Table 3 for the values of  $t = 0.01$  and  $0.001$  at different nodes of computation domain. In (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024), the authors used Fibonacci wavelets for solving the equation and they constructed the operational matrices of integration. To be able to match the nodal points of the compared studies, the partition of the space and time domains are selected as  $N = 10, M = 1000$ , thus, in Table 3, a comparison table is obtained and presented for  $\alpha = 2$ . It is obvious from the table, for the point  $x = 0.1$ , the absolute error is  $3.6386 \times 10^{-8}$  for (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) and  $1.4079950 \times 10^{-10}$  for present method,

however, for the point  $x = 0.5$ , the absolute error is  $1.6168 \times 10^{-8}$  for (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) and  $1.7503997 \times 10^{-8}$  for present method for  $t = 0.01$ . For  $t = 0.001$ , It can be say the results obtained from Crank-Nicolson finite difference method gives more accurate results than those in (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) . In general, the results obtained using the Crank-Nicolson finite difference method has an aggrement with those of (Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024) and have yielded more accurate in most of the selected points.

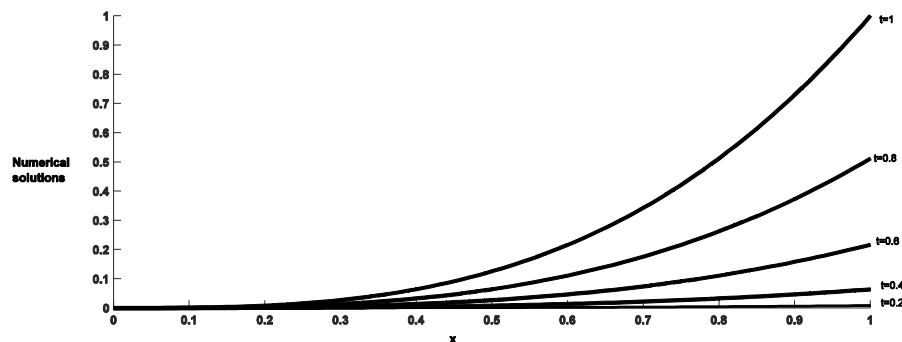
**Table 3.** A comparison between absolute errors at different points for Example 1

x	t=0.01		t=0.001	
	(Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024)	present	(Mulimani & Kumbinarasaiah, 2024)	present
0.1	$3.6386 \times 10^{-8}$	$1.4079950 \times 10^{-10}$	$3.6386 \times 10^{-10}$	$5.0007500 \times 10^{-13}$
0.2	$7.1872 \times 10^{-8}$	$1.1215990 \times 10^{-9}$	$7.1872 \times 10^{-10}$	$4.0001500 \times 10^{-12}$
0.3	$1.0546 \times 10^{-8}$	$3.7823985 \times 10^{-9}$	$1.0546 \times 10^{-10}$	$1.3500225 \times 10^{-11}$
0.4	$1.3594 \times 10^{-8}$	$8.9631980 \times 10^{-9}$	$1.3594 \times 10^{-10}$	$3.2000300 \times 10^{-11}$
0.5	$1.6168 \times 10^{-8}$	$1.7503997 \times 10^{-8}$	$1.6168 \times 10^{-10}$	$6.2500375 \times 10^{-11}$
0.6	$1.8035 \times 10^{-8}$	$3.0244797 \times 10^{-8}$	$1.8035 \times 10^{-10}$	$1.0800045 \times 10^{-10}$
0.7	$1.8830 \times 10^{-8}$	$4.8025596 \times 10^{-8}$	$1.8830 \times 10^{-9}$	$1.7150052 \times 10^{-10}$
0.8	$1.7929 \times 10^{-7}$	$7.1686334 \times 10^{-8}$	$1.7929 \times 10^{-9}$	$2.5600060 \times 10^{-10}$
0.9	$1.4131 \times 10^{-7}$	$1.01934065 \times 10^{-7}$	$1.4131 \times 10^{-9}$	$3.6448817 \times 10^{-10}$

Lastly, the numerical behaviour of the problem is displayed in Figures 1-3. Figure 1 shows the change of the graph with the change of the fractional order derivative values  $\alpha$  for  $N = 100$  and  $M = 20$ . Figure 2 includes the numerical behaviour of solutions at different time levels. and Figure 3 provides a three-dimensional view of the numerical solutions.



**Figure 1.** The numerical behaviour of time fractional Klein Gordon equation for different values of  $\alpha$  for example 1



**Figure 2.** The numerical behaviour of time fractional Klein Gordon equation at different time levels for example 1

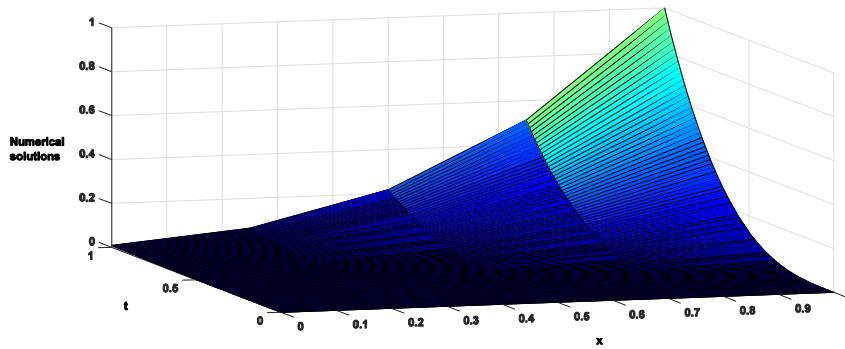


Figure 3. The 3 dimensional graph of time fractional Klein Gordon equation for example 1

### Example 2:

As the second example, consider time fractional Klein Gordon equation in (1) with related coefficients  $a = -1$ ,  $b = 0$ , and  $c = -3/2$ . Thus, the equation can be rewritten as follows (Nagy, 2017)

$$D_t^\alpha u = u_{xx} - u - \frac{3}{2}cu^3 + g(x, t) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} u(x_L, t) = u_L(t), \quad u(x_R, t) = u_R(t), \quad x_L \leq x \leq x_R \\ u(x, 0) = f_1(x), \quad u_t(x, 0) = f_2(x), \quad 0 \leq t \leq T. \end{aligned} \quad (17)$$

where  $u_L(t) = u_R(t) = 0$  and  $f_1(x) = f_2(x) = 0$ . The exact solution and forced term of the problem given in (16)–(17) are :

$$u(x, t) = \sin(\pi x)t^{2+\alpha}$$

$$\begin{aligned} g(x, t) = \frac{1}{2}\Gamma(3 + \alpha)\sin(\pi x)t^2 + (1 + \pi^2)t^{2+\alpha}\sin(\pi x) \\ + \frac{3}{2}(\sin(\pi x)t^{2+\alpha})^3. \end{aligned} \quad (18)$$

The initial and boundary conditions of the problem are taken from the exact solution  $u(x, t)$  given in Eq. (18). As in the first example, the domain of the problem is chosen to be  $(x, t) = [0, 1] \times [0, 1]$  and the Table 3 presents values of error norms for different values of the fractional order  $\alpha$ . Thus, when the Table 4 is analysed, it is found that the error norms were quite small. The finite difference method's characteristic structure allows it to be applied directly to the problem, and it uses Taylor series expansions of derivatives. The method's focus on nodal points highlights their critical role in determining the accuracy of the solution. While the method can be applied directly to many problems, its application can be challenging in complex geometries or irregular areas, where irregular boundaries and curved shapes can lead to inaccurate results. The method relies on finite difference approximations, which reveals truncation errors due to its nature. These errors can impact the accuracy of the solution, which depends on two key factors: grid spacing and the order of the finite difference scheme used. A finer grid spacing or higher-order scheme can improve accuracy, but also increases computational cost.

For the second problem, Table 4-9 are prepared. In Table 4,  $N=40$  and  $M=1000$  are chosen, and the error norms for different values of the fractional order derivative are presented. Similar to the previous example, it is observed that the error norms for the selected values of the fractional order derivative were quite small. In Table 5, a comparison of absolute errors with (Nagy, 2017) at some selected nodal points  $x$  at  $t=1$  is presented for fractional order derivatives values  $\alpha = 1.5, 1.7, \text{ and } 1.9$ . Again, to enable the matching of nodal points,  $N=100$  and  $M=1000$  are selected. It is clearly evident

from the table that the numerical results obtained using the Crank-Nicolson finite difference method have shown more accurate results than those generated by the shifted Chebyshev polynomial method employed in Nagy’s study.

**Table 4.** The error norms for different values of fractional order  $\alpha$  for example 2

t	$\alpha = 1.2$		$\alpha = 1.5$		$\alpha = 1.75$	
	$L_2$	$L_\infty$	$L_2$	$L_\infty$	$L_2$	$L_\infty$
0.1	$8.3937230 \times 10^{-8}$	$1.1870516 \times 10^{-7}$	$2.8787591 \times 10^{-7}$	$4.0711801 \times 10^{-7}$	$6.8841173 \times 10^{-7}$	$9.7356121 \times 10^{-7}$
0.2	$5.6331068 \times 10^{-7}$	$7.9664162 \times 10^{-7}$	$1.1337769 \times 10^{-6}$	$1.6034026 \times 10^{-6}$	$3.7582122 \times 10^{-6}$	$5.3149146 \times 10^{-6}$
0.3	$2.4895541 \times 10^{-6}$	$3.5207545 \times 10^{-6}$	$2.7828012 \times 10^{-6}$	$3.9354728 \times 10^{-6}$	$9.9136782 \times 10^{-6}$	$1.4020055 \times 10^{-5}$
0.4	$7.5546960 \times 10^{-6}$	$1.0683754 \times 10^{-5}$	$6.0925817 \times 10^{-6}$	$8.6161554 \times 10^{-6}$	$1.9515590 \times 10^{-5}$	$2.7599139 \times 10^{-5}$
0.5	$1.7851090 \times 10^{-6}$	$2.5242882 \times 10^{-5}$	$1.2674943 \times 10^{-5}$	$1.7924372 \times 10^{-5}$	$3.3060012 \times 10^{-5}$	$4.6753009 \times 10^{-5}$
0.6	$3.5662684 \times 10^{-6}$	$5.0417743 \times 10^{-5}$	$2.4887627 \times 10^{-5}$	$3.5190542 \times 10^{-5}$	$5.1558013 \times 10^{-5}$	$7.2907074 \times 10^{-5}$
0.7	$6.3192839 \times 10^{-5}$	$8.9282224 \times 10^{-5}$	$4.5688768 \times 10^{-5}$	$6.4577551 \times 10^{-5}$	$7.6804861 \times 10^{-5}$	$1.0857963 \times 10^{-4}$
0.8	$1.0200926 \times 10^{-4}$	$1.4392132 \times 10^{-4}$	$7.8277835 \times 10^{-4}$	$1.1052745 \times 10^{-4}$	$1.1143611 \times 10^{-4}$	$1.5742114 \times 10^{-4}$
0.9	$1.5188041 \times 10^{-4}$	$2.1367426 \times 10^{-4}$	$1.2524567 \times 10^{-4}$	$1.7643678 \times 10^{-4}$	$1.5854430 \times 10^{-4}$	$2.2355972 \times 10^{-4}$
1	$2.0881410 \times 10^{-4}$	$2.9222268 \times 10^{-4}$	$1.8665723 \times 10^{-4}$	$2.6169098 \times 10^{-4}$	$2.2035734 \times 10^{-4}$	$3.0945840 \times 10^{-4}$

**Table 5.** A comparison between absolute errors at different points for example 2

t	$\alpha = 1.5$		$\alpha = 1.7$		$\alpha = 1.9$	
	SCCM (Nagy, 2017)	Present	SCCM (Nagy, 2017)	Present	SCCM (Nagy, 2017)	Present
0.1	$1.6396 \times 10^{-3}$	$1.5708654 \times 10^{-5}$	$1.5471 \times 10^{-3}$	$3.2132612 \times 10^{-5}$	$1.4380 \times 10^{-3}$	$1.5419438 \times 10^{-4}$
0.2	$1.2808 \times 10^{-3}$	$2.9647016 \times 10^{-5}$	$1.1272 \times 10^{-3}$	$6.0651171 \times 10^{-5}$	$9.4914 \times 10^{-4}$	$2.9137763 \times 10^{-4}$
0.3	$1.0869 \times 10^{-3}$	$4.0412908 \times 10^{-5}$	$8.9663 \times 10^{-4}$	$8.2687099 \times 10^{-5}$	$6.7913 \times 10^{-4}$	$3.9780051 \times 10^{-4}$
0.4	$8.4196 \times 10^{-4}$	$4.7137617 \times 10^{-5}$	$6.3348 \times 10^{-4}$	$9.6456226 \times 10^{-5}$	$3.9687 \times 10^{-4}$	$4.6457012 \times 10^{-4}$
0.5	$7.8252 \times 10^{-4}$	$4.9415292 \times 10^{-5}$	$5.6868 \times 10^{-4}$	$1.0112079 \times 10^{-4}$	$3.2651 \times 10^{-4}$	$4.8724770 \times 10^{-4}$
0.6	$8.4196 \times 10^{-4}$	$4.7137617 \times 10^{-5}$	$6.3348 \times 10^{-4}$	$9.6456226 \times 10^{-5}$	$3.9687 \times 10^{-4}$	$4.6457012 \times 10^{-4}$
0.7	$1.0869 \times 10^{-3}$	$4.0412908 \times 10^{-5}$	$8.9663 \times 10^{-4}$	$8.2687099 \times 10^{-5}$	$6.7913 \times 10^{-4}$	$3.9780051 \times 10^{-4}$
0.8	$1.2808 \times 10^{-3}$	$2.9647016 \times 10^{-5}$	$1.1272 \times 10^{-3}$	$6.0651171 \times 10^{-5}$	$9.4914 \times 10^{-4}$	$2.9137763 \times 10^{-4}$
0.9	$1.6396 \times 10^{-3}$	$1.5708654 \times 10^{-5}$	$1.5471 \times 10^{-3}$	$3.2132612 \times 10^{-5}$	$1.4380 \times 10^{-3}$	$1.54194387 \times 10^{-4}$
$L_2$		$3.52187482 \times 10^{-5}$		$7.20621073 \times 10^{-5}$		$3.46829249 \times 10^{-4}$
$L_\infty$		$4.94152920 \times 10^{-5}$		$1.01120790 \times 10^{-4}$		$4.87247702 \times 10^{-4}$

Tables 6 and 7 contain a comparison of the fractional order derivatives at values 1.4 and 1.6 for (Odibat & Momani, 2009), (Nagy, 2017), (Amin et al., 2020), and (Sahu & Jena, 2024). To ensure the matching of the nodes, N=100, M=1000, and t=1 have been chosen. The presented tables serve as a comparison of absolute error norms. It is observed from the tables that the results obtained with the presented method are more accurate at the selected points compared to (Odibat & Momani, 2009), (Nagy, 2017), (Amin et al., 2020), and show more accurate results than (Sahu & Jena, 2024 at the majority of the selected points. Overall, it can be noted that the absolute errors are consistent. Finally, a comparison of absolute error norms with (Yaseen et al., 2021) and (Vivas-Cortez et al., 2024) is presented in Tables 8-9 for N=100 and M=1000. It can be observed that for the fractional derivative  $\alpha = 1.5$ , the Crank-Nicolson finite difference method yields more accurate results. For a fractional derivative  $\alpha = 1.7$ , more accurate results are achieved compared to (Yaseen et al., 2021), and the results have a closely agreement with those from (Vivas-Cortez et al., 2024).

**Table 6.** A comparison between absolute errors at different points for example 2

$\alpha = 1.4$					
x	VIM (Odibat & Momani, 2009)	(Amin et al., 2020)	SCCM (Nagy, 2017)	(Sahu & Jena, 2024)	Present
(0.1, 0.1)	$3.9211 \times 10^{-5}$	$1.9749 \times 10^{-6}$	$2.3809 \times 10^{-5}$	$5.84378 \times 10^{-9}$	$8.1986800 \times 10^{-8}$
(0.2,0.2)	$6.1713 \times 10^{-4}$	$1.7326 \times 10^{-5}$	$5.2644 \times 10^{-5}$	$2.15662 \times 10^{-6}$	$4.9378183 \times 10^{-7}$
(0.3,0.3)	$2.1989 \times 10^{-3}$	$5.2839 \times 10^{-6}$	$6.0187 \times 10^{-6}$	$6.47028 \times 10^{-5}$	$1.3377750 \times 10^{-6}$
(0.4,0.4)	$2.5545 \times 10^{-3}$	$9.9062 \times 10^{-6}$	$6.6640 \times 10^{-5}$	$6.77903 \times 10^{-4}$	$2.7391374 \times 10^{-6}$
(0.5,0.5)	$5.3405 \times 10^{-3}$	$1.3396 \times 10^{-6}$	$4.0011 \times 10^{-5}$	$3.89735 \times 10^{-3}$	$4.9096307 \times 10^{-6}$
(0.6,0.6)	$3.1409 \times 10^{-2}$	$1.3557 \times 10^{-5}$	$1.5837 \times 10^{-4}$	$1.48996 \times 10^{-2}$	$7.8937858 \times 10^{-6}$
(0.7,0.7)	$8.0092 \times 10^{-2}$	$9.6832 \times 10^{-6}$	$9.1922 \times 10^{-4}$	$4.10203 \times 10^{-2}$	$1.1095407 \times 10^{-5}$
(0.8,0.8)	$1.3528 \times 10^{-1}$	$3.5290 \times 10^{-5}$	$2.9084 \times 10^{-3}$	$8.04521 \times 10^{-2}$	$1.2841522 \times 10^{-5}$
(0.9,0.9)	$1.4272 \times 10^{-1}$	$9.0059 \times 10^{-6}$	$3.8732 \times 10^{-3}$	$9.42919 \times 10^{-2}$	$1.0287723 \times 10^{-5}$

**Table 7.** A comparison between absolute errors at different points for example 2

$\alpha = 1.6$					
x	VIM (Odibat & Momani, 2009)	(Amin et al., 2020)	SCCM (Nagy, 2017)	(Sahu & Jena, 2024)	Present
(0.1, 0.1)	$1.0402 \times 10^{-5}$	$1.4963 \times 10^{-6}$	$2.3809 \times 10^{-5}$	$2.20655 \times 10^{-10}$	$1.8140413 \times 10^{-7}$
(0.2,0.2)	$1.4424 \times 10^{-4}$	$1.5765 \times 10^{-6}$	$5.2644 \times 10^{-5}$	$1.41787 \times 10^{-7}$	$1.4830111 \times 10^{-6}$
(0.3,0.3)	$6.7115 \times 10^{-5}$	$2.1699 \times 10^{-7}$	$6.0187 \times 10^{-6}$	$5.88593 \times 10^{-6}$	$4.5728868 \times 10^{-6}$
(0.4,0.4)	$3.0493 \times 10^{-3}$	$1.1769 \times 10^{-6}$	$6.4440 \times 10^{-5}$	$7.77198 \times 10^{-5}$	$9.2450831 \times 10^{-6}$
(0.5,0.5)	$1.6350 \times 10^{-2}$	$1.2375 \times 10^{-6}$	$4.0011 \times 10^{-5}$	$5.35285 \times 10^{-4}$	$1.4599743 \times 10^{-5}$
(0.6,0.6)	$4.9599 \times 10^{-2}$	$2.1232 \times 10^{-6}$	$1.5837 \times 10^{-4}$	$2.37362 \times 10^{-3}$	$1.9403104 \times 10^{-5}$
(0.7,0.7)	$1.0675 \times 10^{-1}$	$1.8721 \times 10^{-6}$	$9.1922 \times 10^{-4}$	$7.42466 \times 10^{-3}$	$2.2265420 \times 10^{-5}$
(0.8,0.8)	$1.6942 \times 10^{-1}$	$1.0951 \times 10^{-5}$	$2.9084 \times 10^{-3}$	$1.64614 \times 10^{-2}$	$2.1522751 \times 10^{-5}$
(0.9,0.9)	$1.7521 \times 10^{-1}$	$2.2989 \times 10^{-5}$	$3.8732 \times 10^{-3}$	$2.2289 \times 10^{-2}$	$1.4986281 \times 10^{-5}$

**Table 8.** A comparison between absolute errors at different nodal points for example 2

$\alpha = 1.5$			
x	(Yaseen et al., 2021)	(Vivas-Cortez et al., 2024)	Present
0.1	$2.2437 \times 10^{-4}$	$3.7667 \times 10^{-5}$	$1.57086543 \times 10^{-5}$
0.2	$4.4180 \times 10^{-4}$	$7.0999 \times 10^{-5}$	$2.96470163 \times 10^{-5}$
0.3	$6.3346 \times 10^{-4}$	$9.6627 \times 10^{-5}$	$4.04129089 \times 10^{-5}$
0.4	$7.6861 \times 10^{-4}$	$1.1255 \times 10^{-4}$	$4.71376174 \times 10^{-5}$
0.5	$8.1773 \times 10^{-4}$	$1.1793 \times 10^{-4}$	$4.94152920 \times 10^{-5}$
0.6	$7.6861 \times 10^{-4}$	$1.1255 \times 10^{-4}$	$4.71376175 \times 10^{-5}$
0.7	$6.3346 \times 10^{-4}$	$9.6627 \times 10^{-5}$	$4.04129089 \times 10^{-5}$
0.8	$4.4180 \times 10^{-4}$	$7.0999 \times 10^{-5}$	$2.96470163 \times 10^{-5}$
0.9	$2.2437 \times 10^{-4}$	$3.7667 \times 10^{-5}$	$1.57086543 \times 10^{-5}$

**Table 9.** A comparison between absolute errors at different nodal points for example 2

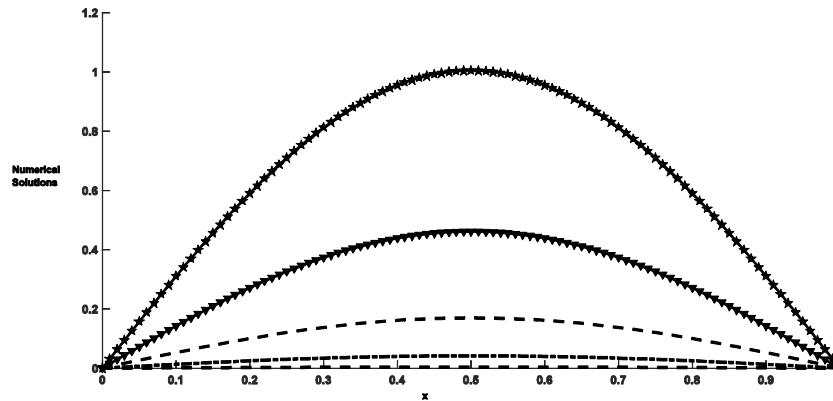
$\alpha = 1.7$			
x	(Yaseen et al., 2021)	(Vivas-Cortez et al., 2024)	Present
0.1	$2.8566 \times 10^{-4}$	$1.2052 \times 10^{-5}$	$3.21326128 \times 10^{-5}$
0.2	$5.5578 \times 10^{-4}$	$2.2820 \times 10^{-5}$	$6.06511717 \times 10^{-5}$
0.3	$7.8594 \times 10^{-4}$	$3.1232 \times 10^{-5}$	$8.26870994 \times 10^{-5}$
0.4	$9.4376 \times 10^{-4}$	$3.6548 \times 10^{-5}$	$9.64562265 \times 10^{-5}$
0.5	$1.0003 \times 10^{-3}$	$3.8361 \times 10^{-5}$	$1.01120790 \times 10^{-4}$
0.6	$9.4376 \times 10^{-4}$	$3.6548 \times 10^{-5}$	$9.64562265 \times 10^{-5}$



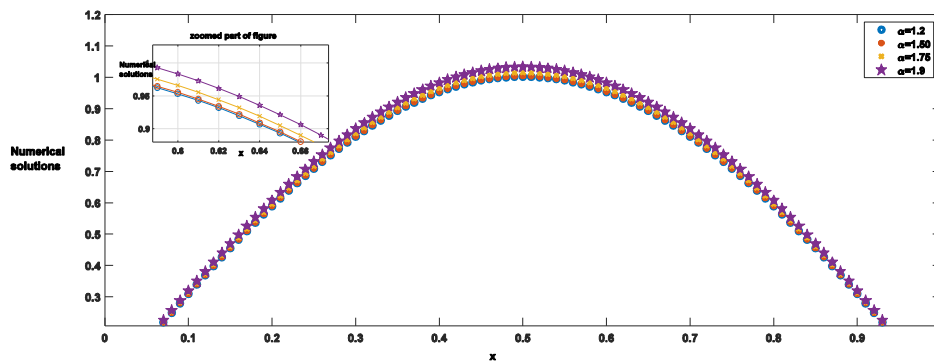
**Table 9.** A comparison between absolute errors at different nodal points for example 2 (Continued)

x	(Yaseen et al., 2021)	(Vivas-Cortez et al., 2024)	Present
0.7	$7.8594 \times 10^{-4}$	$3.1232 \times 10^{-5}$	$7.68842122 \times 10^{-5}$
0.8	$5.5578 \times 10^{-4}$	$2.2820 \times 10^{-5}$	$6.06511717 \times 10^{-5}$
0.9	$2.8566 \times 10^{-4}$	$1.2052 \times 10^{-5}$	$3.21326128 \times 10^{-5}$

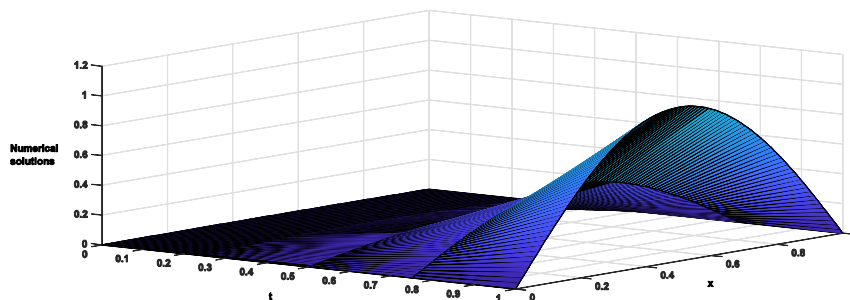
The simulations of the numerical solutions are depicted in Figures 4-6. The first of figures includes the behaviour of solutions for different fractional order while second figure shows behaviour at different time levels. At the end figure involves 3 dimensional aspect of the numerical solutions.



**Figure 4.** The numerical behaviour of time fractional Klein Gordon equation for different values of  $\alpha$  for example 2



**Figure 5.** The numerical behaviour of time fractional Klein Gordon equation at different time levels for example 2



**Figure 6:** The 3 dimensional graph of time fractional Klein Gordon equation for example 2

It is essential to emphasize that the fractional Klein-Gordon equation is used to model various physical phenomena. Therefore, solutions of this equation have significant physical importance in various fields. For instance, it describes anomalous diffusion and wave propagation in quantum fields, extends the application of standard quantum theories to real-world phenomena, and describes the behavior of particles and quasiparticles in complex disordered systems. Solving the equation provides

valuable insights into these systems, enabling predictions and a deeper understanding for field researchers in the daily applications of their experiments.

## CONCLUSION

As a conclusion, in this paper, a Crank-Nicolson finite difference method is applied to obtain numerical solutions of the fractional order Klein Gordon equation. The  $L_2$  algorithm and the Crank-Nicolson approach are used for the discretization of the considered equation with respect to temporal variable, while central finite difference approaches are used for the discretization with respect to spatial variable. The fractional order equation is transformed into a system of algebraic equations and thus numerical solutions are obtained. The absolute error norms at the points and the error norms  $L_2$  and  $L_\infty$  for different time, space steps and fractional orders are presented for the two problems related to the equation. If one considers the obtained results, it is observed that the Crank-Nicolson finite difference method is an effective and powerful method. The method can be considered as one of the best and applicable alternative ways to solve the nonlinear differential equations. Additionally, in future studies different techniques based on finite difference approach can be combined with variety of linearization technique and algorithm for discretization of fractional derivative can be applied such nonlinear problems arise in mathematics and physics.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Akram, T., Abbas, M., Riaz, M. B., Ismail, A. I. and Ali, N. M. (2020). Development and analysis of new approximation of extended cubic b-spline to the nonlinear time fractional klein-gordon equation. *Fractals*, 28(08), 2040039.
- Amin, M., Abbas, M., Iqbal, M. K., Baleanu, D.(2020). Numerical treatment of time-fractional Klein-Gordon equation using redefined extended cubic B-spline functions. *Frontiers in Physic*, 8, 288.
- Bansu, H., Kumar, S.(2021). Numerical solution of space-time fractional Klein-Gordon equation by radial basis functions and Chebyshev polynomials. *International Journal of Applied and Computational Mathematics*, 7, 1-19.
- Biswas B, (2024). Analytical Solutions of the D-dimensional Klein-Gordon equation with q-deformed modified Pöschl-Teller Potential. *Electronic Journal of Applied Mathematics*, 2,1,14-21.
- Dehghan, M., Abbaszadeh, M. and Mohebbi, A. (2015). An implicit RBF meshless approach for solving the time fractional nonlinear sine-Gordon and Klein-Gordon equations. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 50, 412-434.
- Ganji, R. M., Jafari, H., Kgarose, M. and Mohammadi, A. (2021). Numerical solutions of time-fractional Klein-Gordon equations by clique polynomials. *Alexandria Engineering Journal*, 60.5, 4563-4571.
- Habjia, A., Hajaji, A. E., Ghordaf, J. E., Hilal, K., & Charhabil, A. (2024). High-Precision Method for Space-Time-Fractional Klein-Gordon Equation. In *Applied Mathematics and Modelling in Finance, Marketing and Economics*, 1-14. Cham: Springer Nature Switzerland

- Hashemizadeh, E., Ebrahimzadeh, A. (2018). An efficient numerical scheme to solve fractional diffusion-wave and fractional Klein–Gordon equations in fluid mechanics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 503, 1189-1203.
- Korichi, Z., Souigat, A., Bekhouche, R., and Meftah, M. T. (2024). Solution of the fractional Liouville equation by using Riemann–Liouville and Caputo derivatives in statistical mechanics. *Theoretical and Mathematical Physics*, 218 (2), 336-345.
- Mirzaei, S., & Shokri, A. (2024). Numerical study of the non-linear time fractional Klein-Gordon equation using the Pseudo-spectral Method. *Computational Methods for Differential Equations*.
- Mulimani, M., Kumbinarasaiah, S.(2024). A numerical study on the nonlinear fractional Klein–Gordon equation. *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences* , 10.1, 178-199.
- Mohebbi, A., Abbaszadeh, M., Dehghan, M. (2014). High-order difference scheme for the solution of linear time fractional Klein–Gordon equations. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 30.4,1234-1253.
- Nagy, A. M. (2017). Numerical solution of time fractional nonlinear Klein–Gordon equation using Sinc–Chebyshev collocation method, *Applied Mathematics and Computation*. 310 ,139-148.
- Odibat, Z., Momani, S.(2009). The variational iteration method: an efficient scheme for handling fractional partial differential equations in fluid mechanics. *Comput Math Appl.*, 58,2199–208.
- Odibat, Z. (2024). Numerical simulation for an initial-boundary value problem of time-fractional Klein-Gordon equations. *Applied Numerical Mathematics*
- Oldham, K., and Spanier, J. (1974). The fractional calculus theory and applications of differentiation and integration to arbitrary order. *Elsevier*.
- Paredes, G. E. (2020). *Fractional-order models for nuclear reactor analysis*. Woodhead Publishing.
- Rubin, S. G., Graves, R. A.(1975). *A cubic spline approximation for problems in fluid mechanics, National aeronauticsand space administration. Technical Report*, Washington, 1975.
- Sahu, I., & Jena, S. R. (2024). An efficient technique for time fractional Klein-Gordon equation based on modified Laplace Adomian decomposition technique via hybridized Newton-Raphson Scheme arises in relativistic fractional quantum mechanics. *Partial Differential Equations in Applied Mathematics*, 100744.
- Vivas-Cortez, M., Huntul, M. J., Khalid, M., Shafiq, M., Abbas, M., & Iqbal, M. K. (2024). Application of an Extended Cubic B-Spline to Find the Numerical Solution of the Generalized Nonlinear Time-Fractional Klein–Gordon Equation in Mathematical Physics. *Computation*, 12(4), 80.
- Yaseen M, Abbas M, Ahmad B(2021), Numerical simulation of the nonlinear generalized time-fractional Klein–Gordon equation using cubic trigonometric B-spline functions, *Mathematical Methods in the Applied Sciences* 44.1: 901-916.

**Atf İçin:** Çevik, G. ve Eren, B. (2024). İğdır İlinde Yetiştiriciliği Yapılan Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Genotiplerinin Moleküler Karakterizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1731-1741.

**To Cite:** Çevik, G. & Eren, B. (2024). Molecular Characterisation of Some Corn (*Zea mays* L.) Genotypes Growing in İğdır Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1731-1741.

### İğdır İlinde Yetiştiriciliği Yapılan Bazı Mısır (*Zea mays* L.) Genotiplerinin Moleküler Karakterizasyonu

Gizem CEVİK<sup>1</sup>, Baris EREN<sup>2\*</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Filogenetik
- İPBS

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Moleküler markör
- Mısır
- *Zea mays* L.

#### **ÖZET:**

Retrotranspozonlara dayalı primerler arası bağlanma bölgesi veya iPBS retrotranspozon belirteçleri, çok sayıda organizmada genetik çeşitliliğin belirlenmesinde yararlı olmuştur. DNA'yı izole etmek için CTAB tekniği kullanılmış ve genetik çeşitlilik çalışmaları yapmak için iPBS moleküler belirteçleri kullanılmıştır. Analizlerin bulgularına göre, genotipler %100 polimorfik lokus yüzdesi ile önemli derecede genetik çeşitlilik sergilemiştir. 12 İPBS markörü ile yürütülen moleküler tanımlama deneyleri sonucunda toplam 154 polimorfik bant üretilmiştir. Tipik polimorfizm oranı %100 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmada incelenen tüm markörlerin gen çeşitliliğini ölçen ortalama polimorfizm (PIC) değeri 0,228 ve ortalama H değeri 0,274 olarak belirlenmiştir. DICE benzerlik katsayıları karşılaştırıldığında, 1 ve 14 numaralı genotipler 0,1600 katsayı değeri ile en düşük benzerlik oranını sergilemiştir. Bu sonuçlar, örneklerin DICE benzerlik katsayılarının karşılaştırılmasıyla elde edilmiştir. Analiz, 4 ve 3 numaralı genotipler arasındaki en büyük benzerlik değerinin 0.6747 olduğunu belirledi. Mısır genotipleri dört farklı alt popülasyon olarak sınıflandırılmıştır. Genotipler, bir popülasyonun moleküler çeşitliliğini göstermek amacıyla üreme araştırmaları için geliştirilebilir. İPBS moleküler markörlerinin mısır çeşitlerinde genetik ve filogenetik analizler için uygun genetik araçlar olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca yukarıda bahsedilenlerin bir sonucu olarak ulaşılmıştır. Elde edilen veriler, gelecekte mısır genetiği alanına bilimsel bir temel ve değerli bir katkı olarak hizmet edecektir.

### Molecular Characterisation of Some Corn (*Zea mays* L.) Genotypes Growing in İğdır Province

#### **Highlights:**

- Phylogenetics
- İPBS

#### **Keywords:**

- Molecular marker
- Maize
- *Zea mays* L.

#### **ABSTRACT:**

Inter-primer binding site markers based on retrotransposons or iPBS retrotransposon markers have been useful in determining genetic diversity in a large number of organisms. The CTAB technique was employed to isolate DNA, and iPBS molecular markers were employed to conduct genetic diversity studies. Based on the analyses' findings, the genotypes exhibited a significant degree of genetic diversity, with a 100% polymorphic locus percentage. A total of 154 polymorphic bands were generated as a consequence of molecular identification experiments conducted with 12 İPBS markers. The typical polymorphism rate was determined to be 100%. Additionally, the average polymorphism (PIC) value, which quantifies the gene diversity of all markers examined in the study, was 0.228, and the average H value was 0.274. The genotypes 1 and 14 exhibited the lowest similarity ratio, with a coefficient value of 0.1600, when the DICE similarity coefficients were compared. These results were derived by comparing the DICE similarity coefficients of the samples. The analysis determined that the greatest similarity value between genotypes 4 and 3 was 0.6747. Maize genotypes are classified into four distinct subpopulations. Genotypes can be developed for reproductive research in order to demonstrate the molecular diversity of a population. It was determined that İPBS molecular markers are appropriate genetic instruments for genetic and phylogenetic analyses in maize varieties. This conclusion was attained as a consequence of the aforementioned. The data that is gathered will serve as a scientific foundation and a valuable contribution to the field of maize genetics in the future.

<sup>1</sup>Gizem CEVİK (Orcid ID: 0000-0003-2494-1852), İğdır University, Graduate School of Education, İğdır, Türkiye

<sup>2</sup>Barış EREN (Orcid ID: 0000-0002-3852-6476), İğdır University, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Biotechnology, İğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Baris EREN, e-mail: bariseren86@gmail.com

This study was produced from Gizem CEVİK's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Maize is a plant that grows in warm climates and has significant economic value (Keskin et al., 2018). It is cultivated worldwide due to its excellent adaptability and wide diversity. In addition to its use in human and animal nutrition, maize has a wide range of uses as raw material in industry, and its use in biofuel production is increasing. Maize, the third most important crop in Turkey and the second most important crop in the world in terms of cultivated area, is the third most important grain crop in our country after wheat and barley (Keskin et al., 2017a). Grain maize is widely used in nutrition due to its great importance in terms of the nutrients it contains. Maize is mostly grown as a primary or secondary crop in the southern and south-western regions of Turkey. Compared to other cereals, maize is used more in industry, although its use in agricultural environments is increasing daily. It is widely used in the nutrition of both humans and animals (Keskin et al., 2018). The maize plant is constantly evolving as a result of its high unit area grain yield, many hybrid variations, breeding methods, and high yield (Keskin et al., 2017b).

To increase yield in maize cultivation, in addition to the cultural activities generally used, it is also essential to use the appropriate seed for the conditions of the region. In many parts of the world, reaching the desired yield levels is impossible because it is not possible to select the appropriate genotype that impacts cereal production (Demir, 2016). Extensive research will be required in the region to select the right variety. Today, the agricultural sector is responsible for feeding an increasing population. To overcome this responsibility and ensure sustainable food production, a deeper understanding of plant genetic resources is needed. In this context, *Zea mays* (maize) stands out as an important cereal and industrial crop worldwide (Şakiroğlu, 2010). Maize plays a key role in meeting nutritional needs and is a basic material for bioenergy production and industrial uses.

The DNA molecule's encoding and transmission to subsequent generations form the basis of genetic diversity. Hughes et al. (2008) state that new species emerge when there are changes in the structure of DNA. These changes in DNA, both within and between species, have an impact on the functioning of our ecosystem. Genetic diversity is essential for the adaptation of life. Variations in DNA allow organisms to adapt to new conditions and survive. There is a direct relevance here to agriculture because these variations, which arise from the coding of some important genes, confer desirable traits to offspring, such as increased seed hardness, plant robustness, and stability (Bruford et al., 2016).

The genetic characterization of maize plays an important role in the development of plant breeding, agricultural biotechnology, and sustainable agricultural practices. Technological advances in the field of molecular biology and genetics allow us to understand the genetic structure of maize in more detail and to improve important traits of this plant, such as adaptation, disease resistance, and yield increase (Eren et al., 2023a). Compared to characterizing an organism using DNA markers, morphological characterization has a more significant number of disadvantages. For example, the environment can sometimes influence the organism's characteristics, and waiting for the entire growth period to classify is both a time-consuming and significantly more costly procedure (Jonah et al., 2011).

The polymerase chain reaction, also known as PCR (Polymerase Chain Reaction), is an enzymatic technique that analyses a specific site between two sections of known sequence in DNA. Primers are an initiator DNA technology created based on the polymerase chain reaction (PCR). These molecules, known as initiator DNA, are characterized by specific sequences and can be produced synthetically (Eren et al., 2023b). Among these methods, the most commonly used are RFLP (restriction fragment length polymorphism), RAPD (random amplified polymorphic DNA), AFLP (amplified fragment length polymorphisms), SSR (simple sequence repeats), and SNP (single nucleotide polymorphism) (Bark and

Havey, 1995; Kantety et al., 1995; Hajj-Moussa et al., 1996; Cömertpay et al., 2012; Kharb, 2016; Celik and Aydin, 2023; Aydın, 2024). These methodologies determine the degree of genetic relatedness between and within species in a wide range of plant and animal species (Eren et al., 2023a).

In recent years, microsatellite markers have become more popular as they provide both more comprehensive and precise information and are considered to be relatively easy to implement (Türkoğlu et al., 2023a; Aydın, 2023). Consisting of consecutive repeats of two or more nucleotide sequences in different areas of the genome, microsatellites have the ability to transmit information about the population in both directions (Gupta and Rustgi, 2004). Breeding efforts can be guided by estimating both genetic distance and degree of homozygosity (Kemp et al., 1993). Thanks to these technologies that accelerate the breeding process, some time is required to examine and evaluate the accessible material (Remya et al., 2010). This method ensures that every aspect of the research project can be carried out in an organized manner. Universal markers are cost-effective and high-throughput and depend on tRNA's presence as a reverse transcriptase primer binding site (Kalendar et al. 2010; Nadeem et al. 2018). In contrast, retrotransposon-based inter-primer binding site (iPBS) markers have several advantages over other retrotransposon markers (Andeden et al., 2013; Baloch et al., 2015a, 2015b; Shirmohammadli et al., 2018). In agriculture, the iPBS-retrotransposon marker system has been applied in many crops (Kocak et al., 2023).

Studying the genetic structure of maize (*Zea mays*) using molecular characterization methods provides detailed information on the genetic diversity, gene expression and genetic regulation mechanisms of this plant, allowing the development of strategies for disease resistance, adaptation to environmental stress conditions and increasing agricultural productivity. In this process, the use of retrotransposon-based marker systems, especially iPBS (inter-priming binding site) markers, can reveal the diversity in the genetic structure of maize plants more accurately and comprehensively.

The aim of this study was to characterize the genetic structure of maize plant in detail by modern molecular biotechnology techniques, especially retrotransposon-based iPBS marker systems. The study aims to examine genetic diversity, genetic affinities and potentially important agronomic traits in maize. This characterization aims to contribute to sustainable agricultural practices by providing basic information for the development of disease resistant, resistant to environmental stresses and high yielding maize varieties. In addition, in the light of the genetic data obtained, it will contribute to making more informed decisions on the selection of suitable genotypes in the regions where maize is grown.

## MATERIALS AND METHODS

The study used maize varieties cultivated in Iğdir ecological conditions as plant material. The maize variety names and companies used in the study are given (Table 1).

### DNA Isolation

DNA isolation was performed by modifying the CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) protocol of Saghai-Marroof et al. (1984). By the applied DNA isolation protocol, 100 mg leaf sample was crushed in an eppendorf tube using liquid nitrogen in a tissue disintegrator device. 900 µl CTAB buffer was added and vortexed for 1-2 min for mixing. 4 µl RNase solution and 4 µl ProteinaseK solution were added, gently mixed, and incubated at 37°C for 15 minutes. The eppendorf tubes were then kept in a water bath at 65°C for 1 hour while the eppendorf tubes were mixed every 15 minutes. After incubation, the samples were kept at room temperature for 5 min. Then, 900 µl of chloroform:isoamylalcohol (24:1) (v/v) mixture was added and mixed very slowly for 10 min to prevent damage to DNA. After centrifugation at 14,000 rpm for 15 min, the supernatant was taken into a clean eppendorfa (Hossein-Pour et al., 2019; Demirel et al., 2023; Türkoğlu et al., 2023b).

**Table 1.** Variety and company names of maize seeds used

Genotipler	Tohum Çeşidi Firma	Tohum Çeşidi Firma
G1	30B74	Pioneer
G2	KVS	Wario
G3	P2088	Pioneer
G4	P2105	Pioneer
G5	75 MAY 75	May
G6	SYBAMBUS	Sygenta
G7	P1884	Pioneer
G8	SYGLADIUS	Sygenta
G9	P0937	Pioneer
G10	PR31Y43	Pioneer
G11	PR31698	Pioneer
G12	P1551	Pioneer
G13	P1332	Pioneer
G14	P1884	Pioneer
G15	P2085	Pioneer

The maize genotypes to be used in the research were identified by performing the following stages of marker analyses to determine the genetic diversity.

### Spectrophotometric Measurement of DNA Quantity

The amounts of DNA isolated and purity determined by agarose gel electrophoresis were measured by the Qubit ® 2.0 (Fluorometer, INVITROGEN) device for double-stranded DNAs. Stock DNAs isolated according to the purity image and quality analysis were diluted to a stock concentration of 5 ng/µl for PCR reactions.

### Identification of Primers with High Reliability and Polymorphism

Although the primers available in the literature are well described and published by the researcher, it is necessary to determine reliable primers before the study. For these reasons, in the first stage, a certain number of primers were selected, and the reliability and polymorphism status of the primers were tested by amplifying the DNA of 15 genotypes representing the population and running them on agarose gel. In selecting molecular markers to be used in the preliminary study, it is important that they have high polymorphism levels, are evenly distributed on the maize genome, do not show null alleles, and are reliable and reproducible. In this study, among the selected primer pairs, the primers that were robust and formed bright bands in agarose gel in 15 genotypes and showed high polymorphism were selected and used in population molecular analyses. Polymerase Chain Reaction (PCR) components of molecular markers used in the study were 7.8 µl dH<sub>2</sub>O, 1 µl primer (0.6 mM), 1.5 µl 10X PCR buffer (750 mM Tris-HCl pH 8.8, 200 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1% (v/v) Tween-20), 1.5 µl MgCl<sub>2</sub> (25 mM), 1.5 µl dNTP (2 mM each dATP, dGTP, dCTP and dTTP), 0.2 µl Taq DNA polymerase (5 U/µl) and 1.5 µl DNA (20 ng/µl) for a total volume of 15 µl and the resulting bands were visualized under ultraviolet light after agarose gel electrophoresis (Hossein-Pour et al., 2019; Demirel et al., 2024).

### Agarose Gel Electrophoresis

To prepare the 1% agarose gel, agarose, 1X Tris-Acetic Acid-EDTA (TAE) buffer and SafeView™ Classic (G108, ABM) were added at the rate of 10µl per 100 ml of agarose solution for gel staining. The gel was then poured into electrophoresis cassettes, combs were attached and the gel was prepared for loading after polymerisation. Then 2 µl of the isolated samples were taken and 8 µl of ultrapure water (UP) and 2 µl of bromine phenol blue were added. This mixture was loaded into the wells using a micropipette. In the first well, 2 µl of 1kb (DNA ladder, Fermentas GeneRuler™) was

placed. Electrophoresis was carried out for two hours at 60 Volt voltage and 400 mA current. After electrophoresis, the samples were visualised under ultraviolet (UV) light with G-box (SYNGENE, USA) imaging system and transferred to computer (Kumlay et al., 2021).

**Table 2.** Information about the iPBS marker used in genomic analyses

No	Primer Adı	Sekanslar 5'--3'	(°C)
1	IPBS-2074	GCTCTGATACCA	40.5
2	IPBS-2231	ACTTGATGCTGATACCA	52.9
3	IPBS-2221	ACCTAGCTCACGATGCCA	58
4	IPBS-2273	GCTCATCATGCCA	47.6
5	IPBS-2298	AGAAGAGCTCTGATACCA	51.6
6	IPBS-2390	GCAACAACCCCA	47.6
7	IPBS-2219	GAACCTATGCCGATACCA	51.5
8	IPBS-2271	GGCTCGGATGCCA	54.3
9	IPBS-2376	TAGATGGCACCA	43.1
10	IPBS-2087	GCAATGGAACCA	43.5
11	IPBS-2077	CTCACGATGCCA	46.1
12	IPBS-2228	CATTGGCTCTTGATACCA	51.9

### Molecular Data Analysis

DNA bands observed under the sonar ultraviolet after being running in agaroz gel electrophoresis after the PCR procedure were coded as "1" in case of tape, and "0" in case of lack of tape and data files were created. Polymorphism rates of molecular markers were obtained as a result of multiplying the total number of polymorphic bands obtained from primaries by dividing the total number of bands by 100. The DNA data obtained were analyzed using NTSYS (Numeric Taxonomy Multivaria Analysis System, NTSYS-PC Version 2.1, Exeter Software, Setauket, N.Y., USA) package program (Rohlf, 2000). Using this program, the similarity indexes between the populations were calculated first (Dice, 1945) and the similarity index was created with the UPGMA method.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Genomic Analysis and Genetic Diversity

Molecular characterization experiments were performed using PCR-based IPBS markers on fifteen different registered corn genotypes to determine the genetic differences between Egyptian genotypes. 15 IPBS markers used in the molecular study of the Egyptian genotype found a polymorphism (difference). The band profiles produced from IPBS markers used in molecular analysis are shown in Table 3 with the diversity values of the markers.

**Table 3.** Characterization Results of IPBS markers in corn genotypes

No	Primer Adı	°C	Bant Sayıları		Çesitlilik		
			Top. Bant	Polimorfik Bant	P %	H	PIC
1	IPBS-2074	40.5	11	11	100	0.276	0.229
2	IPBS-2231	52.9	19	19	100	0.201	0.176
3	IPBS-2221	58	4	4	100	0.240	0.204
4	IPBS-2273	47.6	20	20	100	0.306	0.250
5	IPBS-2298	51.6	9	9	100	0.282	0.236
6	IPBS-2390	47.6	16	16	100	0.260	0.220
7	IPBS-2219	51.5	16	16	100	0.286	0.236
8	IPBS-2271	54.3	12	12	100	0.298	0.244
9	IPBS-2376	43.1	7	7	100	0.257	0.215
10	IPBS-2087	43.5	17	17	100	0.274	0.226
11	IPBS-2077	46.1	12	12	100	0.274	0.231
12	IPBS-2228	51.9	11	11	100	0.339	0.273
<b>Toplam</b>			154	154			
<b>Ortalama</b>			12.83	12.83	100	0.274	0.228

°C: attachment temperature, P%: Polymorphism, H: Gene Diversity, PIC: Polymorphism Information Content

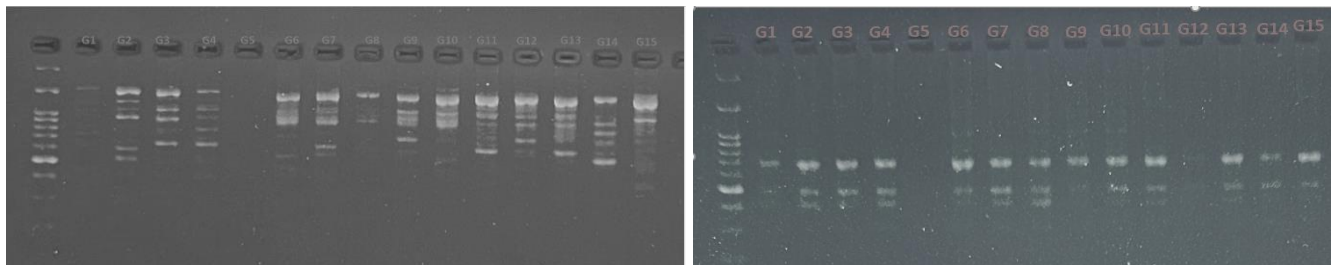


Among the 12 IPBS markers used, the total number of bands per marker was the lowest marker, the IPBS-2221 Marker. Marker, which has the highest number of bands, was Marker with IPBS-2273 with a 100 % polymorphism rate. On the other hand, the number of polymorphic bands was 154, and the total number of bands obtained from corn genotypes was 154. Markör 4 and IPBS-2221 marker with the minimum number of polymorphic bands. On the other hand, IPBS-2273 markers have the highest number of polymorphic bands with 20 pieces. According to the findings, the average number of polymorphic bands in each marker was 12.83.

Molecular identification was made using 12 IPBS markers, and the results showed that a total of 154 polymorphic bands were produced. The average polymorphism rate was 100 %. In addition, the average polymorphism (PIC) representing the gene diversity of all markers examined in the study was 0.228, and the average h value was 0.274. It was determined that H (gene diversity) obtained for each marker used is between 0,201-0,339. The lowest H value was obtained in the Markör with 0,201 and IPBS-2231 and the highest H in IPBS-2228 with 0.339 and 0.339.

### Definition of Corn genotypes

As part of the study, molecular identification was performed on 15 corn genotypes using 12 IPBS markers. In the Excel table, every collected band is considered as '1' and '0' if unavailable. Data Analysis was performed with the help of the NTSYSPC 2.11F program. To analyze the IPBS DNA data of Egyptian genotypes, the DICE technique was used to calculate similarity coefficients (Fig 2). It has been found that genotypes have an average of 0.43 DICE similarity coefficients. When the genotypes of genotypes were compared with the ex-similarity coefficients, it was found that the number 1 and 14 has the lowest level of similarity with the 0.1600 coefficient value. In the comparison of genotype 4 and 3, the highest similarity coefficient was found to be 0,6747.

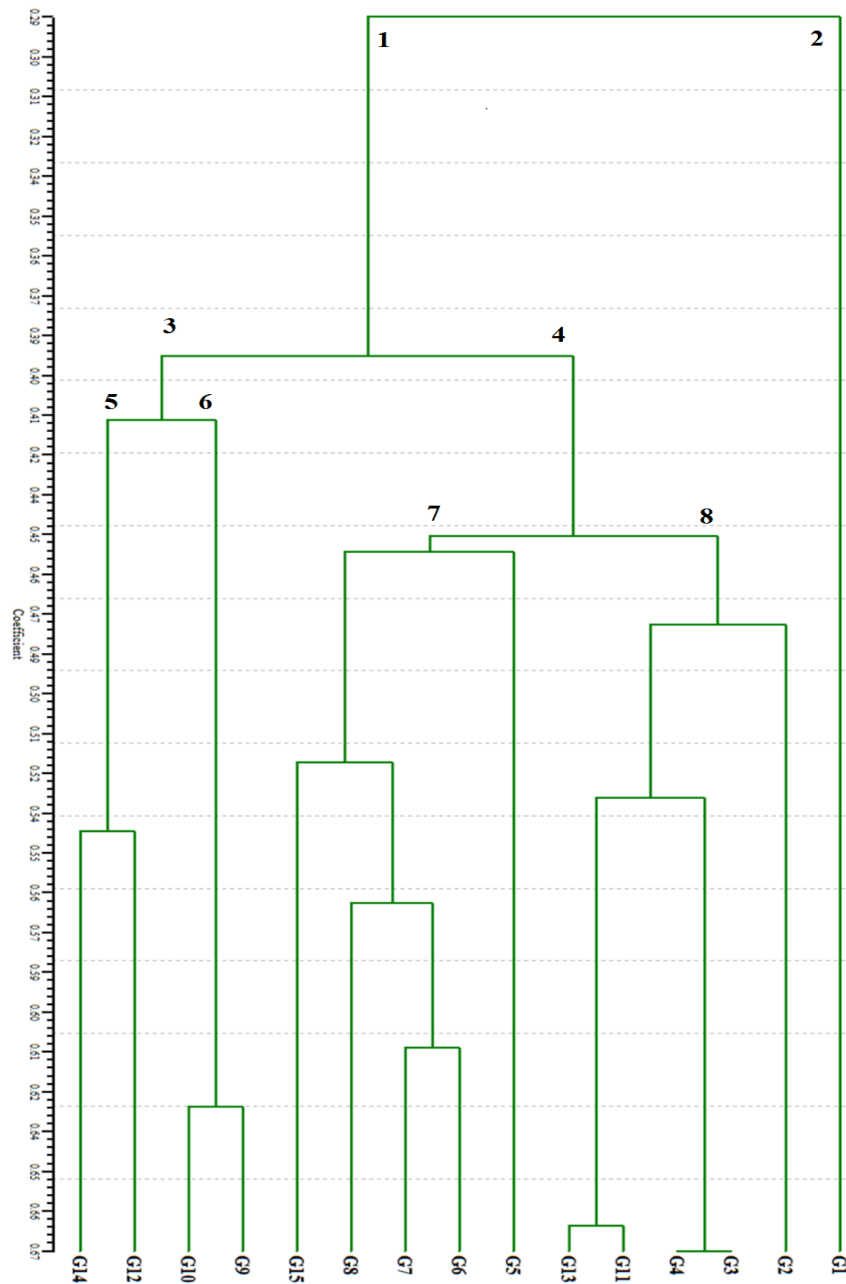


**Figure 1.** DNA profiles of IPBS-2273, IPBS-2376 markers

In this study, a cluster analysis was performed on 15 different maize genotypes using the UPGMA technique and the DICE similarity index. The dendrogram was used as the basis for constructing an ultrametric similarity matrix using the study's findings. The Mantel test was performed using the DICE similarity matrix (Mantel, 1967). The correlation coefficient value was found to be  $r=0.79891$  in fifteen different maize genotypes, as shown by the collected data.

Principal component analysis was performed on maize samples using NTSYS software. Principal component analysis was used to determine the genetic diversity among genotypes. As a result of the PCA (Principle Component) study, a two-dimensional graphic was created. The findings obtained from STRUCTURE software were used to visualize individual genotypes in two-dimensional space (Sakiroğlu et al., 2010). In the dendrogram, it is seen that the degree of separation between Group 1 and Group 2 is 0.29, which shows that the similarity rate between the two groups is quite low. The fact that there is a comparable situation with this situation indicates that it is located at a distant point in the three-dimensional graphic. While this situation continues, subgroup 1 is divided into subgroups, 3 and 4. It is seen that subgroup 3, which has a similarity rate of approximately 0.39, is divided into two other groups,

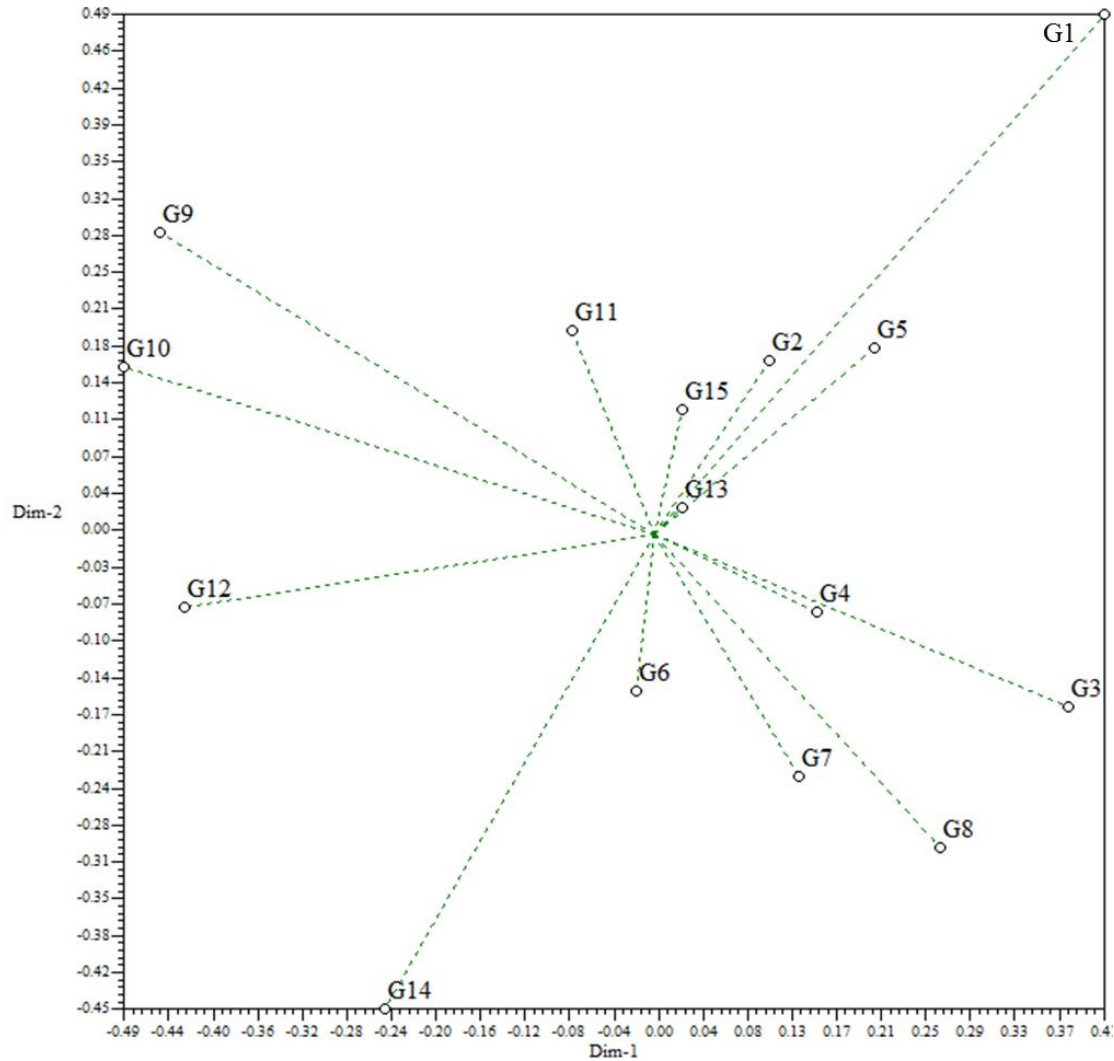
5 and 6, and is positioned differently from the groups showing clustering in the two-dimensional graphic. Subgroup 4 is divided into subgroups 7 and 8 among itself. Subgroups 7 and 8 are separated from each other with a similarity ratio of 0.45. When all groups are examined, it is determined that the highest clustering occurs in subgroups 7 and 8. When the dendrogram findings are compared with the PCA (Principal Component Analysis) analysis results, it is seen that the genotypes are positioned in a comparable manner, and consistent results are obtained. All Eigenvalues are calculated with the help of NTSYS software (Table 4.5). After the Principal Component analysis (PCA) is performed, the total eigenvalues of the two and three-dimensional first principal components are found to be 66.67. This is the result of the Principal Component Analysis. It can be seen that 66.67 percent of the general variance is represented by the sum of the eigenvalues of the first three main components.



**Figure 2.** UPGMA dendrogram of 12 markers

**Table 4.** Eigen values of the first three main components

Anabileşenler	Eigen Değeri	Yüzdeleri	Ekllemeli Toplamları
1.	6.97	46.52	46.52
2.	0.99	6.61	60.88
3.	0.86	5.78	66.67

**Figure 3.** Two-dimensional dendrogram obtained by principal component analysis

## CONCLUSION

In the molecular identification study obtained with 12 IPBS markers, a total of 154 polymorphic bands were obtained. The average polymorphic band number was determined as 100%. In the study, the average H (genetic diversity) value of all markers was obtained as 0.274 and the average polymorphism (PIC) value was 0.228. The DICE similarity coefficient of maize genotypes was determined as 0.43 on average. In addition, the correlation coefficient ( $r$ ) was determined as 0.79891. When the DICE similarity coefficient of genotypes was compared, it was revealed that the lowest similarity level was between genotypes 1 and 14 with a coefficient value of 0.1600. In the comparison of genotypes 4 and 3, the highest similarity coefficient was found as 0.6747. The obtained data result was determined to be 4 subgroups and the highest clustering was in subgroups 7 and 8. Filiz et al. (2024) In their study, the highest polymorphism rate was obtained as 100% in the molecular identification made in 10 corn plants. The total number of polymorphic bands was determined as 75, and the average H value was determined

as 0.26. Baran et al. (2022) aimed to determine the genetic diversity and population structure in 32 corn genotypes in a study they conducted. While the average polymorphism rate obtained was 100%, the average PIC value was determined as 0.65. In addition, the average H genetic diversity was determined as 0.178. This study is also similar to the literature data. As a result, the collected corn varieties are of great importance in terms of plant breeding and protection of genetic resources. It is of great importance that the maintenance and evaluation of these resources are carried out in order to prepare for later breeding studies. In terms of agriculture, it is believed that the obtained data will provide new information and shed light on breeding research. In addition, important results were obtained in the process of parent selection for future breeding projects in the light of the collected molecular data. These results were achieved by considering the genomic characteristics of maize genotypes. According to one school of thought, registration of existing maize genotypes and breeding of these genotypes will make it possible to produce new maize varieties.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Iğdır University Scientific Research Projects unit as project number ZİF0324Y07.

### Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

### Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article.

### REFERENCES

- Andeden, E. E., Baloch, F. S., Derya, M., Kilian, B., & Özkan, H. (2013). iPBS-Retrotransposons-based genetic diversity and relationship among wild annual Cicer species. *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology*, 22, 453-466.
- Aydin, A. (2023). Determination of genetic diversity of some upland and Sea Island cotton genotypes using high-resolution capillary electrophoresis gel. *Agronomy*, 13(9), 2407.
- Aydin, A. (2024). Determining the genetic diversity of some black cumin genotypes collected in different regions of Türkiye using RAPD markers. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 8(2), 294-300.
- Baloch, F. S., Alsaleh, A., de Miera, L. E. S., Hatipoğlu, R., Çiftçi, V., Karaköy, T., ... & Özkan, H. (2015). DNA based iPBS-retrotransposon markers for investigating the population structure of pea (*Pisum sativum*) germplasm from Turkey. *Biochemical Systematics and Ecology*, 61, 244-252.
- Baran, N., Nadeem, M. A., Yılmaz, A., Andırman, M., Kurt, F., Temiz, G., & Baloch, F. (2022). Exploring genetic diversity and population structure of Turkish Black Sea region maize (*Zea mays* L.) germplasm using SSR markers. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 15(3), 953-963.
- Bark, O. H., & Havey, M. J. (1995). Similarities and relationships among populations of the bulb onion as estimated by RFLPs. *Theoretical and Applied Genetics*, 90, 407-414.
- Bruford, M. W., Davies, N., Dulloo, M. E., Faith, D. P., & Walters, M. (2017). Monitoring changes in genetic diversity. *The GEO handbook on biodiversity observation networks*, 107-128.
- Celik, I., & Aydin, A. (2023). SSR mining of black cumin (*Nigella sativa* L.) transcriptome for molecular marker development. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 70(2), 629-638.

- Cömertpay, G., Baloch, F. S., Kilian, B., Ülger, A. C., & Özkan, H. (2012). Diversity assessment of Turkish maize landraces based on fluorescent labelled SSR markers. *Plant Molecular Biology Reporter*, 30, 261-274.
- Demir, E. (2016). Farklı ekolojik koşullarda bazı atdışı mısır genotiplerinin performanslarının belirlenmesi (Master's thesis, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi).
- Demirel, F., Türkoğlu, A., Haliloğlu, K., Eren, B., Özkan, G., Uysal, P., ... & Bocianowski, J. (2023). Mammalian sex hormones as steroid-structured compounds in wheat seedling: Template of the cytosine methylation alteration and retrotransposon polymorphisms with iPBS and CRED-iPBS techniques. *Applied Sciences*, 13(17), 9538.
- Demirel, F., Yıldırım, B., Eren, B., Demirel, S., Türkoğlu, A., Haliloğlu, K., ... & Bocianowski, J. (2024). Revealing genetic diversity and population structure in Türkiye's wheat germplasm using iPBS-retrotransposon markers. *Agronomy*, 14(2), 300.
- Dice LR, 1945. Measures of the amount of ecological association between species. *Ecology* 26: 297–307.
- Eren, B., Keskin, B., Demirel, F., Demirel, S., Türkoğlu, A., Yılmaz, A., & Haliloğlu, K. (2023a). Assessment of genetic diversity and population structure in local alfalfa genotypes using iPBS molecular markers. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 70(2), 617-628.
- Eren, B., Türkoğlu, A., Haliloğlu, K., Demirel, F., Nowosad, K., Özkan, G., ... & Bocianowski, J. (2023b). Investigation of the influence of polyamines on mature embryo culture and DNA methylation of wheat (*Triticum aestivum* L.) using the machine learning algorithm method. *Plants*, 12(18), 3261.
- Fılız, E., Uras, M. E., Ozturk, N., Gungor, H., & Ozyıgıt, I. I. (2024). Genetic diversity and phylogenetic analyses of Turkish sweet corn (*Zea mays* var. *saccharata*) varieties using ISSR markers and chloroplast trnL-F IGS region. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 52(2), 13551-13551.
- Gupta, P. K., & Rustgi, S. (2004). Molecular markers from the transcribed/expressed region of the genome in higher plants. *Functional & Integrative Genomics*, 4, 139-162.
- Hajj-Moussa, E., Millán, T., Gil, J., & Cubero, J. I. (1996). Variability and genome length estimation in chickpea (*Cicer arietinum* L.) revealed by RAPD analysis. *Journal of Genetics and Breeding*, 51, 83–85.
- Hossein-Pour A, Ozkan G, Nalci O, Haliloglu K (2019) estimation of genomic instability and dna methylation due to aluminum (al) stress in wheat (*Triticum aestivum* L.) using ipbs and cred-ipbs analyses. *Turk J Bot* 43:27–37.
- Hughes, A. R., Inouye, B. D., Johnson, M. T., Underwood, N., & Vellend, M. (2008). Ecological consequences of genetic diversity. *Ecology letters*, 11(6), 609-623.
- Jonah, P. M., Bello, L. L., Lucky, O., Midau, A., & Moruppa, S. M. (2011). The importance of molecular markers in plant breeding programmes. *Global Journal of Science Frontier Research*, 11(5), 5-12.
- Kalendar, R., Antonius, K., Smýkal, P., & Schulman, A. H. (2010). iPBS: a universal method for DNA fingerprinting and retrotransposon isolation. *Theoretical and Applied Genetics*, 121, 1419-1430.
- Kantety, R. V., Zeng, X. P., Bennetzen, J. L., & Zehr, B. E. (1995). Assessment of genetic diversity in Dent and Popcorn (*Zea mays* L.) inbred lines using inter-simple sequence repeat (ISSR) amplification. *Molecular Breeding*, 1, 365–373.
- Kemp, S. J., Brezinsky, L., & Teale, A. J. (1993). A panel of bovine, ovine and caprine polymorphic microsatellites. *Animal Genetics*, 24, 363-365.

- Keskin, B., Akdeniz, H., Temel, S., & Eren, B. (2018). Determination of feeding values of different grain corn (*Zea mays* L.) varieties, Atatürk Univ., J. of the Agricultural Faculty, 49 (1): 15-19
- Keskin, B., Akdeniz, H., Temel, S., Eren, B. (2017b). The Yield and Yield Components of Some Silage Maize (*Zea mays* L.) Varieties as the Second Crop. VIII. International Scientific Agriculture Symposium, Jahorina, October 05-08, 2017, pp:1029-1036.
- Keskin, B., Temel, S., & Eren, B. (2017a). Determination of yield and plant characteristics of some silage corn varieties. Journal of the Institute of Science and Technology, 7(1), 347-351.
- Kharb, P. (2016). Identification of hybrids and their parents through SSR profiling in maize [PhD thesis, CCSHAU].
- Kocak, M. Z., Kaysim, M. G., Aydın, A., Erdinc, C., & Kulak, M. (2023). Genetic diversity of flax genotypes (*Linum usitatissimum* L.) by using agro-morphological properties and molecular markers. Genetic Resources and Crop Evolution, 70(8), 2279-2306.
- Kumlay, A. M., Eren, B., Demirel, S., Demirel, F., & Yıldırım, B. (2021). Bazı Pamuk Çeşitlerinde iPBS Analiziyle Genetik Varyasyonun Ortaya Çıkarılması. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (21), 67-73.
- Mantel N, 1967. The detection of disease clustering and a generalized regression approach. Cancer Res 27: 209–220.
- Nadeem, M. A., Nawaz, M. A., Shahid, M. Q., Doğan, Y., Comertpay, G., Yıldız, M., ... & Baloch, F. S. (2018). DNA molecular markers in plant breeding: current status and recent advancements in genomic selection and genome editing. Biotechnology & Biotechnological Equipment, 32(2), 261-285.
- Remya, K. S., Joseph, S., Lakshmi, P. K., & Akhila, S. (2010). Microsatellites in varied arenas of research. Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences, 2(2), 141-143.
- Rohlf, F.J. (2000) NTSYS-pc: numerical taxonomy (*Vitis vinifera* L.) varieties using morphological data and multivariate analysis system. Exeter Software and AFLP markers. Electron J Biotechnol 6:37–45.
- Saghai-Marooif, M. A., Soliman, K. M., Jorgensen, R. A., & Allard, R. (1984). Ribosomal DNA spacer-length polymorphisms in barley: mendelian inheritance, chromosomal location, and population dynamics. Proceedings of the National Academy of Sciences, 81(24), 8014-8018.
- Şakiroğlu, M., 2010. Bitki Genetik Kaynaklarının Uluslararası Paylaşım Sorunu SETA Analiz, Sayı: 25: 3-14.
- Sakiroglu, M., Doyle, J. J., & Brummer, E. C. (2010). The population genetic structure of diploid *Medicago sativa* L. germplasm. In Sustainable use of genetic diversity in forage and turf breeding (pp. 143-148). Springer Netherlands.
- Shirmohammadli, S., Sabouri, H., Ahangar, L., Ebadi, A. A., & Sajjadi, S. J. (2018). Genetic diversity and association analysis of rice genotypes for grain physical quality using iPBS, IRAP, and ISSR markers. Journal of Genetic Resources, 4(2), 122-129.
- Türkoğlu, A., Haliloğlu, K., Tosun, M., Bujak, H., Eren, B., Demirel, F., ... & Niedbała, G. (2023a). Ethyl methanesulfonate (EMS) mutagen toxicity-induced DNA damage, cytosine methylation alteration, and iPBS-retrotransposon polymorphisms in wheat (*Triticum aestivum* L.). Agronomy, 13(7), 1767.
- Türkoğlu, A., Haliloğlu, K., Tosun, M., Szulc, P., Demirel, F., Eren, B., ... & Niedbała, G. (2023b). Sodium azide as a chemical mutagen in wheat (*Triticum aestivum* L.): patterns of the genetic and epigenetic effects with iPBS and CRED-iPBS techniques. Agriculture, 13(6), 1242.

**To Cite:** Özçelik, G., & Kara, F. (2024). The Relationships among Tree Mixture, Management Type, Stand Density and Diameter Increment in Kazdağı Fir (*Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani*) Forests. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1742-1751.

**The Relationships among Tree Mixture, Management Type, Stand Density and Diameter Increment in Kazdağı Fir (*Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* [Asch. & Sint. ex Boiss] Coode & Cullen) Forests**

Gökhan ÖZÇELİK<sup>1</sup>, Ferhat KARA<sup>2\*</sup>

**Highlights:**

- Species richness may influence stand productivity
- Stand density can affect diameter increment
- Productivity may vary based on stand structure

**Keywords:**

- *Fagus*
- Kazdağı fir
- Mixed stand
- Productivity
- Tree growth
- Sustainability

**ABSTRACT:**

Tree mixture may increase stand productivity while forest tree density mostly negatively influence the tree growth. However, several research have indicated that the knowledge on the correlation between tree mixture and stand productivity is still limited. In this study, the relationships among tree mixture, stand type (i.e., even-aged versus uneven-aged), density and diameter increment of Kazdağı fir (*Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* [Asch. & Sint. ex Boiss] Coode & Cullen) were examined. The research was conducted within the Ayancık Forest Management Directorate, Sinop Regional Directorate of Forestry. Four different stands were selected; a) uneven-aged fir stand, b) even-aged fir stand, c) uneven-aged mixed fir-beech stand, and d) even-aged mixed fir-beech stand. Five-year diameter increment in these four different stand types was determined and compared. Random effects regression analysis was utilized to examine the influence of the mixture and tree density on the diameter increment. Statistical relationships were found among tree mixture, stand density and the diameter increment ( $p < 0.05$ ). Moreover, diameter increment varied among the stand types

<sup>1</sup>Gökhan ÖZÇELİK ([Orcid ID: 0000-0003-1531-1728](https://orcid.org/0000-0003-1531-1728)), General Directorate of Forestry, Ayancık Forest Management Directorate, Sinop, Türkiye

<sup>2</sup>Ferhat KARA ([Orcid ID: 0000-0001-7107-3176](https://orcid.org/0000-0001-7107-3176)), Kastamonu University, Faculty of Forestry, Department of Forest Engineering, Kastamonu, Türkiye

\*Corresponding Author: Ferhat KARA, e-mail: fkara@kastamonu.edu.tr

This study was produced from Gökhan ÖZÇELİK's Master's thesis.

## INTRODUCTION

Carbon storage, tree nutrition, biodiversity, ecosystem functioning, and forest productivity are all often influenced by tree species mixture and stand structure (Richards et al., 2010; Pádua and Chiaravalotti, 2012; Zhang et al., 2012; Huang et al., 2018; Mensah et al., 2020). Furthermore, by improving and maintaining mixed forest production following the complementary resource use, tree mixture can lessen the negative consequences of global warming (del Río et al., 2017). Several research have indicated that altering species mixture, stand structure, and stand density can mitigate the effects of climate change (Bottero et al., 2021; Kara and Özden Keleş, 2023). Though it is generally accepted that tree mixture, stand structure, and productivity are strongly related, the fundamental mechanisms of the relationship have not been well defined (Ammer, 2019).

The relationship between stand productivity and tree mixture in various forest ecosystems has received more attention recently (López-Marcos et al., 2021), as previous research has found inconsistent relationships between these variables (Forrester and Bauhus, 2016). Tree mixture may often impact forest production favorably (Vitali et al., 2018). On the other hand, other research indicates that the tree mixture may potentially have an adverse influence on stand productivity (Wang et al., 2016). Moreover, some studies have discovered non-significant relationships between tree growth and tree mixture (Long and Shaw, 2009). Our understanding of the links between stand productivity and tree mixture appears to be limited based on the results of earlier studies (Ratcliffe et al., 2017). Thus, further research is required to accurately measure and comprehend these relationships for various forest ecosystems.

Kazdağı fir (*Abies nordmanniana* subsp. *equi-trojani* [Asch. & Sint. ex Boiss] Coode & Cullen) is widely distributed in the northern part of Türkiye. Being one of the main tree species of the country, it has economic and ecological importance in Turkish forestry because it provides high quality wood and represents rich biological diversity (Yıldız and Özden Keleş, 2023). In Türkiye, Kazdağı fir constitute both even-aged and uneven-aged forests, while the species has both pure and mixed forests in these two management types. Oriental beech (*Fagus orientalis* Lipsky) is one of the tree species that may form mixed forests with Kazdağı fir (Kara, 2022). It is also a tree species that is economically and ecologically valuable in Türkiye (Özden Keleş, 2020). Both pure and mixed forests of these two tree species cover large areas in Türkiye. These species' mixed forests are significant ecosystems with respect to their ecological, social, and economic functions (Aktürk et al., 2020). Regarding the impacts of tree mixture and stand type on stand production in fir forests, there is still uncertainty. Forest managers would be able to adapt treatments that increase stand productivity through silvicultural treatments if they were aware of the relationships between tree mixture, stand type, and stand productivity (Odabaşı et al., 2004).

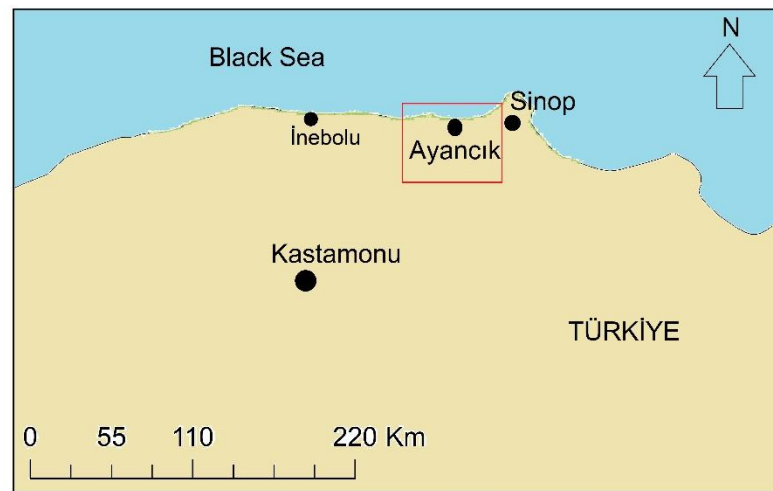
Studies on the influence of tree mixture on diameter increment are quite limited on a global scale. It is clear that there is a need to conduct more studies on this issue in the forests of Türkiye. There is not adequate study on how tree growth in Kazdağı fir forests varies according to tree mixture. Moreover, there is no enough research on how tree mixture-growth relationships vary according to management type (i.e., even-aged versus uneven-aged). Therefore, the main goals of this study are i) to compare the diameter growth of Kazdağı fir in pure fir forests and mixed fir-beech forests, ii) to determine how the relationship between tree mixture and diameter growth differs according to stand type, and iii) to determine how stand density affects diameter growth in different stand types.



## MATERIALS AND METHODS

### Study Area and Study design

The research was conducted at Sinop city's Ayancık area in northern Türkiye (Figure 1). The research area is within the native distribution of Oriental beech and Trojan fir, and it is situated inside the Euro-Siberian phytogeographic region. The research region experiences typical continental weather, which includes cold winters and rainy summers. The dominant vegetation in the region where the study took place is forest. Plant diversity is quite rich. Black pine (*Pinus nigra* Arnold), Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), and oaks (*Quercus* spp.), Anatolian chestnut (*Castanea sativa*) are also present across the region. Moreover, *Rhododendron*, *Rubus*, *Cornus* are some of the understory plants.



**Figure 1.** The location of the study area

Four different stands were selected within the study area; 1) uneven-aged fir stand (UEF), 2) even-aged fir stand (EAF), 3) uneven-aged mixed fir-beech stand (UEMix), and 4) even-aged mixed fir-beech stand (EAMix). For the UEF forest, a GA stand located in compartment 3 with an area of 37.2 ha was studied. The last timber production in this stand was occurred in 2013. The EAF forest was in compartment 6, and was a Gcd3 stand. The stand was 18.3 ha in total. The last timber production in this stand occurred in 2018. For UEMix forest, a GKna stand located in compartment 2 with an area of 4,6 ha was studied. The latest treatment was in 2018 in this stand. The EAMix forest was in compartment 5, and was a GKncd3 stand, with an area of 18.3 ha in total. There has not been any timber production recently in this stand. The sections where the study plots were taken had an average slope of 25%, canopy closures of 70-100%, and an altitude of 1550-1650 m.

Confounding variables that may affect the correlations between diversity and production include climatic characteristics, local environmental circumstances, forest structure, and density (Bravo-Oviedo et al., 2021). To reduce the impacts of sampling and distinguish the influence of the confounding parameters from the effects of tree richness, it is imperative that the studied stands have similar climatic conditions, terrain, and elevation (Forrester and Bauhus, 2016). Please take note that the chosen stands were in close proximity.

### Sampling and Measurements

In each stand type, fifteen plots in size of 400 m<sup>2</sup> (20x20 m) were installed. Experimental plots were randomly located within the studied stands. While determining the plot areas, aspects, slopes and elevations were chosen by paying attention to their similar characteristics.

Tree diameters at breast height (DBH) (cm) of all trees larger than 8 cm were measured, and the species were noted during the inventory, which were carried out in the autumn of 2022 for the current study within each sampling plot. Stand density (i.e., basal area [SBA]) ( $\text{m}^2 \text{ha}^{-1}$ ) and number of trees per ha were determined as well, because they can influence diameter increment of trees as well. The percentage of mixture in SBA of beech trees in all stands was also calculated.

Increment core were taken from 3 dominant trees in pure fir stands with the help of an increment borer (Haglof Inc. USA), and the ring widths of the last 5 years in the increment cores were measured and noted with the help of a tree core reader (Haglof Inc. USA). In mixed stands, 3 dominant trees from each species (i.e., fir and beech) were selected, and their five-year diameter increments were measured using the same procedure.

### Analyses

The relationships among tree mixing, tree density, and the increment were determined by utilizing a random-effect regression test (i.e., formula 1).

$$D_i = \beta_0 + R_v + X^T + E \quad (1)$$

where  $D_i$  is the dependent parameter,  $\beta_0$  is the intercept,  $R_v$  is the random parameter,  $X^T$  is the transposed matrix of the fixed effects, and  $E$  is the error term. Five-year diameter increment was used as the dependent variable (i.e., diameter increment) in the formula. Moreover, we considered stand type (i.e., pure versus mixed), SBA, percentage of mixture, and interactions as fixed parameters (Zeller et al., 2018). The plots were treated as random effect nested within the stands. The influence of stand type (i.e., uneven-aged versus even-aged) on the diameter increment was examined using analyses of variance (ANOVA). Tukey-HSD test was utilized to observe the differences among the stand types. During the statistical tests, R-Statistical software (R Development Core Team, 2021) were performed.

## RESULTS AND DISCUSSION

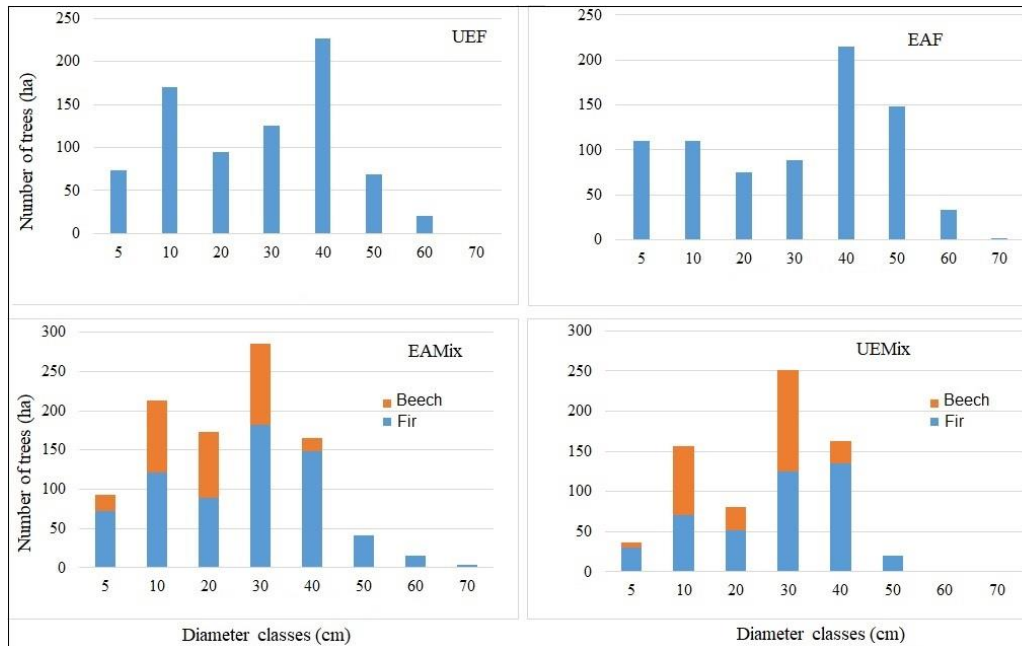
### RESULTS

Summary data about the selected stands is given in Table 1. The values of the given parameters in the table were calculated based on the average of the measurements taken within the sample plots located in each stand type. It was determined that the highest average SBA was in the EAMix stand, and the lowest average SBA was in the UEMix stand (Table 1). There were no significant differences among the stand types in terms of the number of trees (ha) ( $p > 0.05$ ). When the 5-year diameter increment of the stands were compared, it was determined that the highest increase occurred in the EAF stand and the lowest increase occurred in the EAMix stand (Table 1).

**Table 1.** Summary data regarding the selected stand types. UEF, EAF, UEMix and EAMix refer to uneven-aged fir, even-aged fir, uneven-aged mixed fir-beech and even-aged mixed fir-beech stand, respectively

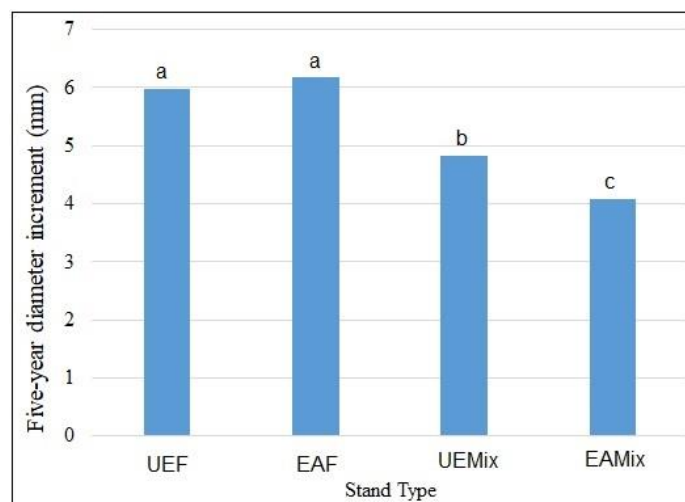
Stand type	Parameters	Mean	Max.	Min.
UEF	SBA ( $\text{m}^2 / \text{ha}$ )	73.9	104.9	53.5
	Increment (mm / 5 yr)	5.98	7.01	4.66
	Number of trees (ha)	778	1100	600
EAF	SBA ( $\text{m}^2 / \text{ha}$ )	91.4	114.1	55.01
	Increment (mm / 5 yr)	6.17	7.01	5.01
	Number of trees (ha)	781	1175	650
UEMix	SBA ( $\text{m}^2 / \text{ha}$ )	57.7	82.9	45.01
	Increment (mm / 5 yr)	4.82	5.66	4
	Number of trees (ha)	708	875	600
EAMix	SBA ( $\text{m}^2 / \text{ha}$ )	110.4	142.1	67.4
	Increment (mm / 5 yr)	4.07	6.33	3
	Number of trees (ha)	990	1400	625

The diameter distributions of trees in each forest stand type were shown in Figure 2. UEF stand had more trees in 10 and 40 cm diameter classes. The stand does not show a reverse J shape, which is typical of an optimal uneven-aged forest. Even though EAF has been managed under even-aged methods, its structure differs from normal distribution (Figure 2). This is likely because the thinning treatment has not been done timely, and with appropriate intensity. EAMix stand shows close to normal distribution, which is typical of even-aged forests. Larger diameter classes were dominated with firs in this stand type. As for UEMix, it does not show optimal uneven-aged structure either. There is lack of trees in smaller diameter classes in UEMix stand (Figure 2).



**Figure 2.** Diameter distributions of trees in each forest stand type

Figure 3 shows the change in 5-year average diameter increment values according to stand types. Accordingly, while the highest diameter increment was examined in the EAF stand, the lowest increase was observed in the EAMix stand. In general, a greater diameter increment was attained in pure fir stands compared to mixed fir-beech stands (Figure 3). However, it should be noted that there was not statistically significant difference between UEF and EAF stands in terms of 5-year diameter increment ( $p=0.832$ ) (Figure 3).



**Figure 3.** Five-year diameter increment in each forest type

As stated above, tree density varied across the studied stands. It is known that tree density also affects diameter increment. Therefore, comparing the 5-year diameter increment according to stand types itself would be misleading. For this reason, stand density (i.e., SBA) were included in the analyses. Given the analyses, it was determined that tree mixture and SBA had a statistically meaningful influence on the 5-year increment according to the mixed-effect regression model (Table 2). There was an opposite association between tree mixing and the increment. In other words, the increase in species diversity by introducing beech into the mixture in fir stands caused the 5-year diameter increment to decrease. That is, the introduction of beech into the mixture in fir forests negatively affected the diameter increment (Table 2).

There was also an opposite correlation between SBA and the 5-year increment (Table 2). Increasing SBA (i.e. tree density) resulted in a decline in 5-year increment of diameters. The most important reason for this is that trees can not find sufficient growing space due to increasing SBA and the competition between trees increases. It was determined that the other parameters, the percent mixture, did not have a statistical influence on the 5-year increase ( $p>0.05$ ) (Table 2). The main reason for this is that the beech rates (%) did not seem to differ much among the selected stands.

**Table 2.** Influences of mixing and tree density (i.e., SBA) on 5-yr diameter increment. SE is standard error

Variables	Value	SE	t-value	p-value
Intercept	6.3028	0.3310	19.0400	<0.0001
Tree Mixing	-0.0124	0.0056	-2.2307	0.0312
Stand Density	-2.6024	0.5135	-5.0671	<0.0001
Percent Mixture	0.0301	0.0163	1.8436	0.0725

## DISCUSSION

The main objective of this study was to examine how diameter increment in pure fir and mixed fir-beech forests is affected by tree mixing, stand type, and density. Diameter increment was influenced by the mixture, density and stand type. Beech and fir are shade-tolerant tree species (Kara and Lhotka, 2020; Kara, 2022), thus, they were present in the small size diameter classes as well. Quantitative approaches that relate tree mixture, stand type and stand density to diameter increment are mainly crucial since this mathematical information would improve our knowledge on the tree mixture control. It is also important to reveal these relationships because recent studies have obtained inconsistent findings among these variables (Kessler et al., 2014; Whittaker and Heegaard, 2003).

Previous studies have shown that tree mixture may have positive effects on stand productivity (Pretzsch et al., 2017). For example, Zeller et al. (2018) monitored the influence of tree mixing on forest productivity in Germany and the USA and found a positive relationship between mixture and productivity. In a similar study, Gamfeldt et al. (2013) observed the relationships between stand productivity and tree mixture in boreal and temperate forests and found that tree growth increased with increasing species diversity. Mixed forests consisting of trees with variable shade-tolerance can usually establish layered canopy and root distribution in the subsoil (Pretzsch et al., 2017). Thus, complementary subsoil resource use between tree species in these mixed forests can often lead to higher tree growth at the stand level (Kelty, 2006; Oliver and Larson, 1996).

In this study, it was found that tree mixture negatively affected 5-year diameter increment. Although it has generally been found that tree mixing positively increases tree growth (Danescu et al., 2016; Liang et al., 2016), some studies have revealed that tree mixing may negatively influence the stand productivity as well (Wang et al., 2016). Waide et al. (1999) examined nearly 200 studies on tree mixture and stand productivity relationships, and as a result it was stated that in 12% of these studies increasing

species mixture reduced tree growth, while in 32% of them, there was no significant relationship between tree mixture and stand productivity. Long and Shaw (2010) found no effects of tree mixture on productivity in Ponderosa pine (*Pinus ponderosa* C. Lawson) forests in the western USA. These data coincide with the findings we obtained in this study.

Waide et al. (1999) stated in their study that the negative effect of species mixture on tree growth may be a result of competition between different species. This is more likely when tree species of the mixture have similar root structure, because this may reduce the complementary subsoil resource use. Moreover, this situation is also more common in infertile soils. Similarly, Coomes and Grubb (1998) found that tree mixture negatively affected tree growth in tropical forests when the soil was infertile. The fact that increasing species mixture does not have an effect on tree growth can be explained by the fact that an increase in the number of individuals of a species causes a decrease in the number of other species (Tilman, 1999).

The current study also found that stand density had a negative impact on diameter increment. One of the most important reasons for this is the increase in competition between trees with increasing stand density. In other words, as the stand density increases, the water, plant nutrients and light available to individuals may become more limited, and therefore a slowdown and decrease in the growth of trees would be observed.

## CONCLUSION

The results obtained in this study may have been affected by the region where the study was conducted. Akgöl Forest Planning Enterprise has historical importance for Turkish forestry. The stands within the boundaries of this enterprise have been exposed to excessive exploitation for many years in the past, and the natural stand structures in these stands have been severely damaged. One of the reasons why the stand structure of the stands in the study area is not as expected, for example, the selection forests are far from optimal structure, may be due to these excessive exploitations in the past. Therefore, conducting such similar studies in different regions of our country will help to better understand the relationships between mixture and tree growth.

As seen in this study, the introduction of beech into the mixture in fir stands may have a negative effect on diameter increase. However, this study should not imply that mixed fir-beech stands should be converted to pure fir stands. Because, as stated above, mixed forests have many functions, and these mixed forests are not operated only for wood production. In the light of the findings obtained in this study, it can be suggested that the creation of mixtures with beech in pure fir forests, where the primary purpose is wood production, should be carefully evaluated economically. Similarly, in mixed fir-beech forests where the primary purpose is not wood production, converting the stand into a pure fir forest may mean giving up the other benefits of mixed stands. For this reason, in determining and regulating species diversity in forests, it would be logical to plan not only by considering efficiency and growth issues, but also by evaluating the relevant stands on their own and other products and services provided by those stands.

One of the shortcomings of this study is the short observation period. Long-term data is important in diameter increment studies. However, it is not easy to find stands that have not been subjected to long-term intervention in our country. For this reason, only five-year diameter increase was observed in the study. This may be a disadvantage to the study's findings. In the light of the findings, the mixing of beech with fir may seem to create a negative situation in terms of diameter increase, but the long-term effects of this relationship are unknown.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Sinop Regional Directorate of Forestry, and Ayancık Forest Planning Directorate for providing access to the study area for this research. Moreover, the authors would acknowledge the people who helped during the fieldworks.

## Conflict of Interest

The article authors declare that there is no conflict of interest between them.

## Author's Contributions

FK conceived the idea and conceptualized the project. GÖ collected data and compiled the literature. FK conducted analyses. FK and GÖ conducted writing and editing. All authors reviewed manuscript drafts and gave final approval for publication.

## REFERENCES

- Aktürk, E., Altunel, A.O. & Kara, F. 2020. Investigation of the 18-year status and changes of mixed stands in Europe. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 23(3), 929-938.
- Bottero, A., Forrester, D. I., Cailleret, M., Kohnle, U., Gessler, A., Michel, D. & Rigling, A. 2021. Growth resistance and resilience of mixed silver fir and Norway spruce forests in central Europe: Contrasting responses to mild and severe droughts. *Global Change Biology*, 27(18), 4403-4419.
- Bravo-Oviedo, A., Kastendick, D.N., Alberdi, I. & Woodall, C.W. 2021. Similar tree species richness-productivity response but differing effects on carbon stocks and timber production in eastern US and continental Spain. *Science of The Total Environment*, 148399.
- Coomes, D.A. & Grubb, P.J. 1998. Responses of juvenile trees to above- and belowground competition in nutrient-starved Amazonian rain forest. *Ecology*, 79, 768– 782.
- Danescu, A., Albrecht, A.T. & Bauhus, J. 2016. Structural diversity promotes productivity of mixed, uneven-aged forests in southwestern Germany. *Oecologia*, 182, 319–333.
- del Río, M., Pretzsch, H., Ruíz-Peinado, R., Ampoorter, E., Annighöfer, P., Barbeito, I., Bielak, K., Brazaitis, G., Coll, L. & Drössler, L. 2017. Species interactions increase the temporal stability of community productivity in *Pinus sylvestris*–*Fagus sylvatica* mixtures across Europe. *Journal of Ecology*, 105(4), 1032–1043.
- Forrester, D.I. & Bauhus, J. 2016 A review of processes behind diversity—productivity relationships in forests. *Current Forestry Reports*, 2, 45-61.
- Gamfeldt, L., Snäll, T., Bagchi, R., Jonsson, M., Gustafsson, L., Kjellander, P., Ruiz-Jaen, M.C., Froberg, M., Stendahl, J., Philipson, C.D., Mikusinski, G., Andersson, E., Westerlund, B., Andren, H., Moberg, F., Moen, J. & Bengtsson, J. 2013. Higher levels of multiple ecosystem services are found in forests with more tree species. *Nat Commun*, 4, 1340.
- Huang, Y., Chen, Y., Castro-Izaguirre, N., Baruffol, M., Brezzi, M., Lang, A., ... & Schmid, B. 2018. Impacts of species richness on productivity in a large-scale subtropical forest experiment. *Science*, 362 (6410), 80-83.
- Kara, F. 2022. Effects of light transmittance on growth and biomass of understory seedlings in mixed pine-beech forests. *European Journal of Forest Research*, 141, 1189-1200.
- Kara, F. & Lhotka, J.M. 2020. Comparison of unmanaged and managed Trojan Fir-Scots pine forests for structural complexity. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 44(1), 62-70.
- Kara, F. & Özden Keleş, S. 2023. Tree species richness influence productivity and anatomical characteristics in mixed fir-pine-beech forests. *Plant Ecology*, 224, 479-489.
- Kelty, M.J. 2006. The role of species mixtures in plantation forestry. *For Ecol Manag*, 233, 195–204.

- Kessler, M., Salazar, L., Homeier, J. & Kluge, J. 2014. Species richness–productivity relationships of tropical terrestrial ferns at regional and local scales. *Journal of Ecology*, 102(6), 1623–1633.
- Liang, J., Crowther, T. W., Picard, N., Wiser, S., Zhou, M., Alberti, G., ... & Reich, P. B. 2016. Positive biodiversity–productivity relationship predominant in global forests. *Science*, 354, (6309).
- Long, J.N. & Shaw, J.D. 2010. The influence of compositional and structural diversity on forest productivity. *Forestry*, 83, 121–128.
- López-Marcos, D., Turrión, M.B., Bravo, F. & Martínez-Ruiz, C. 2021. Overyielding in mixed pine forests with belowground complementarity: impacts on understory. *European Journal of Forest Research*, 1–15.
- Mensah, S., Salako, V.K. & Seifert, T. 2020. Structural complexity and large-sized trees explain shifting species richness and carbon relationship across vegetation types. *Functional Ecology*, 34(8), 1731–1745.
- Odabaşı, T., Çalışkan, A. & Bozkuş, H.F. 2004. Silvikültür tekniği. İstanbul University Publications, İstanbul. (in Turkish). 314p.
- Oliver, C.D. & Larson, B.C. 1996. Forest stand dynamics: Updated edition. John Wiley and sons. Seattle, WA, USA.
- Özden Keleş, S. 2020. How anatomical and morphological characteristics affect the flexural properties of two angiosperm species at the sapling stage. *BioResources*, 15(3), 5843–5858.
- Pádua, C.B.V. & Chiaravalotti, R. 2012. Silviculture and biodiversity. Writings of the Dialogue (Vol. 4, pp. 68). Rio do Sul, SC: Apremavi, Brasil. ISBN 978-85-88733-09-1.
- Pretzsch, H., Forrester, D.I. & Bauhus, J. 2017. Mixed-species forests: ecology and management. Springer, Berlin, p 653.
- R Development Core Team. 2021. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Ratcliffe, S., Wirth, C., Jucker, T., van der Plas, F., Scherer-Lorenzen, M., Verheyen, K., Allan, E., Benavides, R., Bruelheide, H., Ohse, B., Paquette, A., Ampoorter, E., Bastias, C. C., Bauhus, J., Bonal, D., Bouriaud, O., Bussotti, F., Carnol, M., Castagneyrol, B., ... & Baeten, L. 2017. Biodiversity and ecosystem functioning relations in European forests depend on environmental context. *Ecology Letters*, 20(11), 1414–1426.
- Richards, A.E., Forrester, D.I., Bauhus, J. & Scherer-Lorenzen, M. 2010. The influence of mixed tree plantations on the nutrition of individual species: a review. *Tree Physiol.*, 30: 192–208.
- Tilman, D. 1999. The ecological consequences of changes in biodiversity: a search for general principles. *Ecology*, 80(5), 1455–1474.
- Waide, R. B., Willig, M. R., Steiner, C. F., Mittelbach, G., Gough, L., Dodson, S. I., ... & Parmenter, R. 1999. The relationship between productivity and species richness. *Annual review of Ecology and Systematics*, 257–300.
- Wang, J., Cheng, Y., Zhang, C., Zhao, Y., Zhao, X. & Von Gadow, K. 2016. Relationships between tree biomass productivity and local species diversity. *Ecosphere*, 7(11), e01562.
- Whittaker, R.J. & Heegaard, E. 2003. What is the observed relationship between species richness and productivity? Comment. *Ecology*, 84(12), 3384–3390.
- Vitali, V., Büntgen, U. & Bauhus, J. 2018. Seasonality matters—The effects of past and projected seasonal climate change on the growth of native and exotic conifer species in Central Europe. *Dendrochronologia*, 48, 1–9.

- Yıldız, E. N. & Özden Keleş S. 2022. Kazdağı Göknarı (*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *equi-trojani* (Asc-hers. & Sint. ex Boiss) Coode et Cullen) Odununda Yükseltiye Bağlı Morfolojik ve Anatomik Değişimler. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 24(2), 211-219.
- Zeller, L., Liang, J. & Pretzsch, H. 2018. Tree species richness enhances stand productivity while stand structure can have opposite effects, based on forest inventory data from Germany and the United States of America. *Forest Ecosystems*, 5(1), 1-17.
- Zhang, Y., Chen, H.Y. & Reich, P.B. 2012. Forest productivity increases with evenness, species richness and trait variation: a global meta-analysis. *J Ecol*, 100, 742–749.



**Atf İçin:** Karabacak, T., Külekçi, M. ve Okcu, M. (2024). Erzurum İlinde Tarımsal Desteklerin Bazı Yem Bitkilerinin Maliyeti Üzerindeki Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1752-1760.

**To Cite:** Karabacak, T., Külekçi, M. & Okcu, M. (2024). The Impact of Agricultural Support on the Cost of Certain Forage Crops in Erzurum Province. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1752-1760.

### Erzurum İlinde Tarımsal Desteklerin Bazı Yem Bitkilerinin Maliyeti Üzerindeki Etkisi

Tuba KARABACAK<sup>1\*</sup>, Murat KÜLEKÇİ<sup>2</sup>, Melih OKCU<sup>3</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Yonca
- Korunga
- Fiğ
- Brüt Marj
- Net Kar

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Tarımsal Destekler
- Maliyet
- Yem Bitkileri

#### **ÖZET:**

Bu çalışmanın amacı Erzurum ilinde tarımsal desteklerin belirli yem bitkilerinin maliyetine olan etkisini incelemektedir. Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından sağlanan desteğin üretim maliyetleri üzerindeki etkisi özellikle vurgulanmıştır. Çalışmada 2021 üretim yılında Erzurum ilinde yonca, korunga ve fiğ üretimi yapan işletmelerden basit tesadüfi örnekleme yöntemine göre yapılan 306 anketten elde edilen veriler kullanılmıştır. Anketlerden sağlanan tüm verilerin dekara ortalaması alınarak analizler yapılmıştır. Maliyet hesabı bir ürünün üretilebilmesi için yapılan tüm harcamaları içermektedir. Yonca çiftliklerinde, destek almadan önce yonca maliyeti 1.05 ₺/kg olarak hesaplanmıştır. Ancak, destek alındıktan sonra bu maliyetin 0.86 ₺/kg'a düştüğü belirlenmiştir. Korunga çiftliklerinde, destek almayan çiftlikler için üretim maliyeti 1.32 ₺/kg olarak belirlenirken, destek alan çiftlikler için bu maliyet 0.99 ₺/kg olarak tespit edilmiştir. Fiğ çiftliklerinde ise, destek almayan çiftlikler için üretim maliyeti 1.49 ₺/kg olarak bulunmuşken, destek alan çiftlikler için bu maliyet 1.25 ₺/kg olarak belirlenmiştir. Araştırma, tarımsal desteklerin bu yem bitkilerinin üretiminde nasıl bir fark yarattığını açıklamaktadır. Bulgular, tarımsal desteklerin maliyetleri azaltma potansiyeline sahip olduğunu ve bu durumun çiftçilerin gelirini artırabileceğini ve tarımsal üretimi teşvik edebileceğini göstermektedir.

### The Impact of Agricultural Support on the Cost of Certain Forage Crops in Erzurum Province

#### **Highlights:**

- Alfalfa
- Sainfoin
- Vetch
- Gross Margin
- Net Profit

#### **Keywords:**

- Agricultural Support
- Cost
- Forage Crops

#### **ABSTRACT:**

The objective of the study is to reveal the impact of agricultural subsidies provided by the Ministry of Agriculture and Forestry on the costs of certain forage crops in Erzurum province. The study used data obtained from 306 surveys conducted through a simple random sampling method from farms producing alfalfa, sainfoin, and vetch in Erzurum province during the 2021 production year. All data obtained from the surveys were averaged per decare and analyzed. The cost calculation includes all expenses incurred to produce a crop. In alfalfa farms, the cost of alfalfa was calculated as 1.05 ₺/kg before receiving subsidies. However, after receiving subsidies, this cost decreased to 0.86 ₺/kg. In sainfoin farms, the production cost was determined to be 1.32 ₺/kg for farms not receiving subsidies, while it was 0.99 ₺/kg for farms receiving subsidies. In vetch farms, the production cost was found to be 1.49 ₺/kg for farms not receiving subsidies, while it was 1.25 ₺/kg for farms receiving subsidies. The research explains the difference that agricultural subsidies make in the production of these forage crops. The findings indicate that agricultural subsidies have the potential to reduce costs, which can increase farmers' income and encourage agricultural production.

<sup>1</sup> Tuba KARABACAK ([Orcid ID: 0000-0001-5041-4891](https://orcid.org/0000-0001-5041-4891)) Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Murat KÜLEKÇİ ([Orcid ID: 0000-0002-7696-7109](https://orcid.org/0000-0002-7696-7109)), Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Economics, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup> Melih OKCU ([Orcid ID: 0000-0001-5213-2169](https://orcid.org/0000-0001-5213-2169)) Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops, Erzurum, Türkiye

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Tuba KARABACAK, e-mail: tuba.k@atauni.edu.tr

This study was produced from Tuba Karabacak's PhD thesis.

**Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval:** This article is within the scope of the project and Ethics Committee Approval was received with the decision of "Atatürk University Rectorate Social and Human Sciences Ethics Committee Presidency Date: 28.07.2024 Number: 88656144-000.E.2100195035 and Decision No: 148."

## INTRODUCTION

In a balanced diet, the role of animal products is crucial, with an ideal protein intake of 40% from animal sources and 60% from plant sources. However, the high prices of animal products limit animal protein consumption, particularly in less developed or developing countries. The primary reasons for these high price increases are low productivity and high feed costs, threatening the sustainability of animal production. To ensure sustainable production, it is essential to reduce input costs and increase efficiency and quality. Feed costs constitute roughly 70% of total costs in animal production. Although promoting the production of forage crops through agricultural support policies may not be sufficient to meet the production gap, the sustainability of forage crop production is critical in terms of the current situation and future measures (Aydoğdu et al., 2016; Harmanşah, 2018; Özkan, 2020).

To address the forage gap and increase production, the Ministry of Agriculture and Forestry provides support for certain products. Agricultural subsidies are fundamental in supporting farmers and ensuring the sustainability of agricultural activities in Turkey. In 2023, the Turkish government allocated approximately 56 billion TL to various agricultural support programs, with 20.5 billion TL specifically earmarked for crop production, including forage crops. This allocation represents approximately 36.6% of the total agricultural subsidies, underscoring the significant emphasis placed on supporting field crops and ensuring a stable supply of quality feed for the livestock sector (Ministry of Agriculture and Forestry, 2023).

In Turkey, agricultural activities are conducted on a total area of 19.8 million decaress, including fallow areas. Within this area, an annual production of 55.4 million tons of quality forage, including forage crops such as green fodder and silage corn, is carried out on 2.1 million decaress (Yavuz et al., 2020). Accordingly, forage crops are grown on 11.1% of Turkey's agricultural lands. The forage crops that meet the demand for animal production are alfalfa at 24%, sainfoin at 4%, and vetch at 14%. Additionally, considering the number of cattle in Turkey, there is a 27 million ton forage deficit, which is attempted to be compensated with low-quality feed such as straw (TAGEM, 2022).

The agricultural sector is one of the cornerstones of economic development, with livestock being one of its most critical sub-components. Ensuring sustainability in livestock is directly related to the production of high-quality and cost-effective forage crops. Erzurum province has significant potential for livestock activities, with forage crop production being of great importance in this region. However, high production costs economically challenge forage crop producers. The impact of agricultural subsidies on reducing production costs and increasing profitability is a major research topic. Understanding the cost effects of agricultural support programs on forage crops in Erzurum province is crucial for enhancing the welfare of local farmers and evaluating the effectiveness of agricultural policies at the national level. The purpose of this study is to determine the impact of agricultural subsidies on the production costs of certain forage crops such as alfalfa, sainfoin, and vetch.

## MATERIALS AND METHODS

In Erzurum province, in 2021, the cultivated areas of alfalfa, sainfoin, and vetch (721 thousand decaress) constitute 75% of the total cultivated forage crop area (955 thousand decaress). Within these areas, alfalfa accounts for 38%, sainfoin 27%, oats 20%, vetch 11%, silage corn 3%, and triticale 1% (TURKSTAT, 2022). Oats, as a cool-season cereal, are also used as an alternative forage crop. The shares of silage corn and triticale are relatively low. Therefore, the focus of the study on forage crops primarily centers on alfalfa, sainfoin, and vetch.

The study utilized survey data from farms producing alfalfa, sainfoin, and vetch in Erzurum province, with the survey data being prepared for analysis using Microsoft Excel. All data obtained from the surveys were averaged per decares for analysis. The data for the study were obtained from surveys conducted in 2021 with farms growing alfalfa, sainfoin, and vetch in the districts of Horasan, Köprüküy, Pasinler, Palandöken, Yakutiye, Aziziye, and Aşkale in Erzurum province. Villages included in the study were selected purposively. The selection of farms for sampling from the main population was conducted using simple random sampling, determining the number of farms to be sampled according to Formula 1 with a 10% margin of error and 90% confidence interval (Çiçek & Erkan, 1996).

$$n = \frac{N * \sigma^2}{(N - 1) * D + \sigma^2} \quad (1)$$

$n$  = Number of farms to be surveyed,

$N$  = Total number of farms in the population.

In this study, the total number of farms engaged in fodder crop production in the 7 districts is 9.790. However, due to the negligible effect of farms with less than 1 da (2.66%) and over 300 da (0.07%) on variance, they were excluded, resulting in a value of 9.457.

$\sigma^2$  = Variance depending on the size of fodder crop land, with a value of 825.8.

$D = (d^2 / z^2)$  is calculated as shown and is 2.7.

$d$  = Permissible error from the sample mean ( $\bar{x} \pm 0.10$ ), with a value of 2.71.

$\bar{x}$  = Average land area per business, with a value of 27.1 da.

$z$  = Represents the z-value in the standard normal distribution table according to the error rate, with a value of 1.65.

$$n = \frac{N * \sigma^2}{(N - 1) * D + \sigma^2} = \frac{9457 * 825.8}{9456 * 2.7 + 825.8} = 305.45 \sim 306$$

In calculating unit production costs, variable and fixed expenses are aggregated. This value is then divided by the product yield to obtain the cost per kilogram of the product. Costs for perennial crops like alfalfa and sainfoin are calculated in the establishment year. Average costs per decares are used as weighted averages in cost analysis. The economic life of alfalfa is assumed to be 5 years, while sainfoin is considered to be 3 years (Kumbasaroğlu & Dağdemir, 2010). The expenses of farms producing alfalfa, sainfoin, and vetch are initially calculated without subsidies. Subsequently, for the year 2021, agricultural supports provided by the Ministry of Agriculture and Forestry (such as fertilizer, certified seeds, and direct income support) are taken into account, and the amount of support provided is deducted from the expenses. Thus, the reduction in costs for farms receiving government support is calculated. For instance, fertilizer support for alfalfa is set at 8 ₺/da, diesel support at 19 ₺/da, certified seed support at 30 ₺/da, and direct income support at 90 ₺/da (BÜGEM, 2022).

Preparation of soil, primary tillage, secondary tillage, fertilization, sowing, and covering (rolling) costs are included. These expenses are calculated in the establishment year for perennial crops and in the production year for annual crops. Each expense item (sowing, fertilization, etc.) is converted into equivalent man-days (EMD), including family and hired labor. Foreign labor costs are converted to EMD based on hours worked and wages paid, while family labor is determined per farm in EMD, multiplied by hours worked and applicable hourly wage (Kıral et al., 1999; Kumbasaroğlu & Dağdemir, 2011; Şahinli, 2019).

For sowing operations, labor costs are calculated based on hours worked by foreign labor, excluding the driver. Additionally, costs for seeds and fertilizers used in sowing are recorded as

expenses based on unit prices. Labor and machinery hours used on the farm reflect actual usage values (Kıral et al., 1999; Kumbasaroğlu & Dağdemir, 2011). Irrigation expenses are calculated per decares based on irrigation fees and labor (Kumbasaroğlu & Dağdemir, 2011).

General administrative expenses are calculated as 3% of variable expenses. However, opportunity costs of fixed assets are not included in calculations. For leased lands, the actual rental value paid as land rent is based on the current rental value of similar quality lands in the region if the land belongs to the producer. The current year's interest rate for investments is calculated with a real interest rate of 9.50% (Kıral et al., 1999; Demircan, 2002; Kenan & Bayramoğlu, 2020).

In the production year, costs for fuel and foreign labor wages, rental of equipment and baling machines, if baling is done externally, are calculated by multiplying the total number of bales by the fee paid per bale. If baling is done by the producer, costs for baling twine are included in variable costs. Costs for covering with tarpaulin in farms without closed storage facilities are also included in variable costs. Interest on working capital represents the opportunity cost of the capital used in production. The interest rate is calculated by taking half of the interest rate on agricultural production loans from Ziraat Bank, considering a 50% subsidy (Gündoğmuş, 1998; Kıral et al., 1999). Capital investment interest is calculated by applying a 9.50% interest rate to half of the investment cost due to the economic life of investment components (Açıl, 1977; Kıral et al., 1999; Demircan et al., 2005; İşleyen & Erden, 2019).

For each farm, the production quantity per decares (yield) is calculated to determine the average production per farm. The cost per kilogram of product is determined by dividing per decares production expenses by yield quantity. Gross and net profits per unit area for farms are thus calculated. Gross margin is a measure that allows for the comparison of profitability across different production branches. The gross margin of each production branch is calculated by subtracting variable expenses from gross production value. This method determines the gross margin for different production branches (Açıl & Demirci, 1984; Karagölge, 1996).

Gross Margin = Gross Production Value (GPV)- Variable Costs

Net Profit = Gross Production Value- Total Production Costs

GPV is obtained by multiplying the product price by the production value per decare (Kıral et al., 1999; Tanrıvermiş, 2000). In the agricultural production values for Erzurum province in 2021, the prices for alfalfa, sainfoin, and vetch were officially recorded at 1.56 ₺/kg and 1.52 ₺/kg, respectively (TURKSTAT, 2022). However, due to nearly all producers selling dry forage at 1.75 ₺/kg for alfalfa, sainfoin, and vetch, this higher price of 1.75 ₺/kg was used for calculating the production value.

As a final step in the calculations, due to the limited number of farms operating without subsidies, analyses were conducted as if these farms were not receiving support. This approach was taken to accurately assess the effects by illustrating how operations changed with and without subsidies.

## RESULTS AND DISCUSSION

The production costs for alfalfa, sainfoin, and vetch farms were calculated without receiving forage crop support, and a post-support cost calculation was conducted to determine how much the costs would decrease after receiving support. The cost calculation for alfalfa was based on 268 alfalfa-producing farms, for sainfoin it was based on 125 sainfoin-producing farms, and for vetch it was based on 99 vetch-producing farms. Data regarding the support for the year 2021 were obtained from the official website of the General Directorate of Agricultural Research and Policies (GDARP).

Table 1 indicates that the cost of alfalfa in alfalfa-producing farms was 1.05 ₺/kg, while Table 2 shows that after receiving support, this cost decreased to 0.86 ₺/kg. Kumbasaroğlu and Dağdemir (2010) determined the cost of alfalfa in their study as 0.106 ₺/kg for farms with state support and 0.129 ₺/kg for those without state support. In a study conducted by İnan et al. (2022), the cost of alfalfa in Tokat province for the production year 2021 was calculated as 0.84 ₺/kg.

**Table 1.** Cost of Alfalfa Production

	Total (₺)	Distribution (%)
<b>Establishment Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	586.45	72.27
Total Fixed Expenses (II)	220.55	27.33
<b>Total Establishment Expenses (I+II)</b>	<b>807.00</b>	<b>100.00</b>
<b>Economic Life</b>	<b>5.00</b>	
<b>Depreciation Share of Establishment Expenses</b>	<b>161.40</b>	
<b>Production Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	362.91	50.35
Total Fixed Expenses (II)	357.87	49.65
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>720.78</b>	<b>100.00</b>
<b>Alfalfa Yield (kg/da)</b>	<b>690.00</b>	
<b>Cost per kg of Alfalfa (₺/kg)</b>	<b>1.05</b>	

**Table 2.** Cost of Alfalfa Production With Government Support

	Total (₺)	Distribution (%)
<b>Establishment Year</b>		
Total Variable Expenses	586.45	
Variable Expenses- Seed Support: 30 ₺ per decares*(I)	556.45	71.96
Total Fixed Expenses (II)	216.80	28.04
<b>Total Establishment Expenses (I+II)</b>	<b>773.25</b>	<b>100.00</b>
<b>Economic Life</b>	<b>5.00</b>	
<b>Depreciation Share of Establishment Expenses</b>	<b>154.65</b>	
<b>Production Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	334.62	48.97
Total Fixed Expenses (II)	348.67	51.03
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>683.29</b>	<b>100.00</b>
<b>Forage Crops Support* (90 ₺ per decares)</b>	<b>90.00</b>	
<b>Production Expenses After Support</b>	<b>593.29</b>	
<b>Alfalfa Yield (kg/da)</b>	<b>690.00</b>	
<b>Cost per kg of Alfalfa after Support (₺/kg)</b>	<b>0.86</b>	

\*Seed support was deducted from the planting expenses in the establishment year, fertilizer support from the fertilization expenses in the production year, diesel support from the variable expenses in the production year, and forage crop support was subtracted from the total production expenses as by-product income

**Table 3.** Cost of Sainfoin Production

	Total (₺)	Distribution (%)
<b>Establishment Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	530.20	75.02
Total Fixed Expenses (II)	176.53	24.98
<b>Total Establishment Expenses (I+II)</b>	<b>706.73</b>	<b>100.00</b>
<b>Economic Life</b>	<b>3.00</b>	
<b>Depreciation Share of Establishment Expenses</b>	<b>235.58</b>	
<b>Production Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	136.12	26.20
Total Fixed Expenses (II)	383.48	73.80
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>519.60</b>	<b>100.00</b>
<b>Sainfoin Yield (kg/da)</b>	<b>395.00</b>	
<b>Cost per kg of Sainfoin (₺/kg)</b>	<b>1.32</b>	

In the calculation of establishment costs for sainfoin, an economic life of 3 years was assumed. Costs were determined based on the current expenses of farms without support and the expenses after receiving government support. For sainfoin-producing farms not receiving support, the production cost was found to be 1.32 ₺/kg, while for those receiving support, it was determined as 0.99 ₺/kg. Kumbasaroğlu & Dağdemir (2010) determined the cost of sainfoin in their study as 0.217 ₺/kg for farms with state support and 0.243 ₺/kg for those without state support. In a study by İnan et al. (2022), the cost of sainfoin was determined as 1.03 ₺/kg.

For vetch-producing farms receiving support, the production cost was determined as 1.25 ₺/kg, while for those not receiving support, it was found to be 1.49 ₺/kg. Kumbasaroğlu (2009) found the cost of vetch in their study to be 0.123 ₺/kg for farms with state support and 0.181 ₺/kg for those without state support. In a study by İnan et al. (2022), the cost of vetch was determined as 1.01 ₺/kg.

**Table 4.** Cost of Sainfoin Production with Government Support

	Total (₺)	Distribution (%)
<b>Establishment Year</b>		
Total Variable Expenses	530.20	
Variable Expenses- Seed Support: 22 ₺ per decares*(I)	508.20	74.52
Total Fixed Expenses (II)	173.78	25.48
<b>Total Establishment Expenses (I+II)</b>	<b>681.98</b>	<b>100.00</b>
<b>Economic Life</b>	<b>3.00</b>	
<b>Depreciation Share of Establishment Expenses</b>	<b>227.33</b>	
<b>Production Year</b>		
Total Variable Expenses (I)	107.84	22.42
Total Fixed Expenses (II)	373.21	77.58
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>481.05</b>	<b>100.00</b>
<b>Forage Crops Support* (90 ₺ per decares)</b>	<b>90.00</b>	
<b>Production Expenses After Support</b>	<b>391.05</b>	
<b>Sainfoin Yield (kg/da)</b>	<b>395.00</b>	
<b>Cost per kg of Sainfoin after Support (₺/kg)</b>	<b>0.99</b>	

\*Seed support was deducted from the planting expenses in the establishment year, fertilizer support from the fertilization expenses in the production year, diesel support from the variable expenses in the production year, and forage crop support was subtracted from the total production expenses as by-product income

**Table 5.** Cost of Vetch Production

	Total (₺)	Distribution (%)
Total Variable Expenses (I)	591.58	82.82
Total Fixed Expenses (II)	122.75	17.18
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>714.32</b>	<b>100.00</b>
<b>Vetch Yield (kg/da)</b>	<b>480.00</b>	
<b>Cost per kg of Vetch (₺/kg)</b>	<b>1.49</b>	

**Table 6.** Production Cost of Vetch with Government Support

	Total (₺)	Distribution (%)
Total Variable Expenses (I)	540.25	81.68
Total Fixed Expenses (II)	121.21	18.32
<b>Production Expenses (I+II)</b>	<b>661.45</b>	<b>100.00</b>
<b>Forage Crops Support* (60 ₺ per decares)</b>	<b>60.00</b>	
<b>Production Expenses After Support</b>	<b>601.45</b>	
<b>Vetch Yield (kg/da)</b>	<b>480.00</b>	
<b>Cost per kg of Vetch after Support (₺/kg)</b>	<b>1.25</b>	

\*Seed support was deducted from the planting expenses, diesel and fertilizer support from the variable expenses, and forage crop support was subtracted from the total production expenses as by-product income

Table 7 compares the gross margin and net profit of farms engaged in alfalfa, sainfoin and vetch production, between those receiving and not receiving support. Gross margin is calculated by subtracting variable expenses from gross production value. For alfalfa farms, the gross margin was

determined as 872.88 ₺/da for those receiving support, and 844.59 ₺/da for those not receiving support. In a study by İnan et al. (2022), the gross margin for alfalfa in Tokat province was reported as 1344.00 ₺/da.

Net profit represents the difference between gross production value and production expenses. The net profit value for farms receiving support was found to be 614.21 ₺/da, while for those not receiving support, it was 486.72 ₺/da.

For sainfoin farms, the gross margin was 583.41 ₺/da for those receiving support and 555.13 ₺/da for those not receiving support. When evaluated in terms of net profit, the net profit value for farms receiving support was 300.20 ₺/da, while for those not receiving support, it was 171.65 ₺/da.

For vetch farms, the gross margin was 299.75 ₺/da for those receiving support and 248.42 ₺/da for those not receiving support. When evaluated in terms of net profit, the net profit value for farms receiving support was 238.55 ₺/da, while for those not receiving support, it was 125.68 ₺/da.

**Table 7.** The Net Profit of Farms Engaged in Alfalfa, Sainfoin, and Vetch Production

	Alfalfa	Support with Alfalfa	Sainfoin	Support with Sainfoin	Vetch	Support with Vetch
<b>Production Expenses (₺/da)</b>	720.78	593.29	519.60	391.05	714.32	601.45
<b>Variable Expenses (₺/da)</b>	362.91	334.62	136.12	107.84	591.58	540.25
<b>Selling Price (₺/kg)</b>	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
<b>Gross Production Value (₺/da)</b>	1207.50	1207.50	691.25	691.25	840.00	840.00
<b>Cost of Goods Sold (₺/kg)</b>	1.05	0.86	1.32	0.99	1.49	1.25
<b>Gross Margin (₺/da)</b>	<b>844.59</b>	<b>872.88</b>	<b>555.13</b>	<b>583.41</b>	<b>248.42</b>	<b>299.75</b>
<b>Net Profit (₺/da)</b>	<b>486.72</b>	<b>614.21</b>	<b>171.65</b>	<b>300.20</b>	<b>125.68</b>	<b>238.55</b>

## CONCLUSION

In the study, the costs of farms producing alfalfa, sainfoin, and vetch in Erzurum province were calculated without receiving agricultural subsidies, and it was determined how these costs changed with support. It was found that in alfalfa farms, costs decreased by 18.10% with subsidies, while in sainfoin farms, costs decreased by 25%, and in vetch farms, costs decreased by 16.11%. This significant reduction allows farmers to lower production costs and achieve more sustainable production. Additionally, subsidies were found to increase gross margins by 3.35% in alfalfa farms, 5.10% in sainfoin farms, and 20.66% in vetch farms. Moreover, in terms of net profit, subsidies led to an increase of 26.19% in alfalfa farms, 74.90% in sainfoin farms, and 89.90% in vetch farms. This substantial increase in net profit highlights the effectiveness of subsidies in enhancing overall profitability for farmers, thereby significantly improving their financial sustainability and economic welfare.

Considering the gross and net profit values per decares in alfalfa, sainfoin, and vetch production, alfalfa emerges as the most profitable crop for producers. Similar studies also confirm alfalfa as the most profitable crop for the region. However, despite alfalfa being economically the most profitable, sainfoin and vetch are valued for their ecological conditions and as alternative crops.

Based on these results, it is evident that benefiting from support programs significantly reduces costs and greatly enhances farm profitability. In this context, increasing participation in support programs through enhanced information and advisory activities can be encouraged. Furthermore, expanding the scope of support programs and simplifying application processes are crucial steps. These measures can enable more farms to benefit from support, thereby enhancing competitiveness in the sector. Ultimately, such initiatives can promote sustainability in the production of alfalfa, sainfoin, and vetch, while supporting profitability for farms.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study is derived from the doctoral thesis of the corresponding author.

This study was supported by the Ataturk University Scientific Research Projects Coordination Unit. We extend our sincere gratitude to ATABAP (Ataturk University Scientific Research Projects Coordination Unit) for their invaluable support in Project Number 9656.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest. The founding sponsors had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, and in the decision to publish the results.

## Author's Contributions

All authors contributed equally for the conception and writing of the manuscript. All authors critically revised the manuscript and approved of the final version.

## REFERENCES

- Açıl, F. (1977). Tarımsal Ürün Maliyetlerinin Hesaplanması ve Memleketimiz Tarımsal Ürün Maliyetlerindeki Gelişmeler. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 665, Ankara.
- Açıl, F., & Demirci, R. (1984). Tarım Ekonomisi Dersleri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:880, Ankara.
- Aydoğdu, M., Karlı, B., Yenigün, K. ve Aydoğdu, M., (2016). Tarımsal sulamalarda ödeme istekliliğinin probit model ile belirlenmesi; Harran ovası örnekleme. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi, 7(2), 355-363.
- BÜGEM, (2022). Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü. URL: [https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler/Bitkisel%20%C3%9Cretim/bitkisel\\_uretim\\_2021.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/BUGEM/Belgeler/Bitkisel%20%C3%9Cretim/bitkisel_uretim_2021.pdf) (Accessed date: March 23, 2023))
- Çiçek, A., & Erkan, O. (1996). Tarım Ekonomisinde Araştırma ve Örnekleme Yöntemleri. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Yayınları No:12, Tokat.
- Demircan, V. (2002). Ceyhan ilçesi tarım işletmelerinin genel özellikleri ve mekanizasyon masrafları. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, (7), 40-53.
- Demircan, V., Yılmaz, H., & Binici, T. (2005). Isparta ilinde elma üretim maliyeti ve gelirinin belirlenmesi. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 11(1-2), 71-80.
- Gündoğmuş, E. (1998). Ankara İli Akyurt İlçesi Tarım İşletmelerinde Ekmeklik Buğday Üretim Fonksiyonel Analizi ve Üretim Maliyetinin Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Ankara.
- Harmanşah, F., (2018). Türkiye’de kaliteli kaba yem üretimi, sorunlar ve öneriler, TÜRKTOB Dergisi, 25, 9-13.
- İnan, S., Erdal, H., & Erdal, G. (2022). Yem bitkisi üreten işletmelerin yapısal ve ekonomik analizi; Tokat ili, Almus ilçesi örneği. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 11(2), 135-148.
- İşleyen, M., & Erden, F. F. (2019). Ankara ili Ayaş ilçesinde kiraz yetiştiriciliği yapan tarım işletmelerinde ürün maliyetinin ve kârlılık düzeyinin belirlenmesi. *Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi*, 5(2), 68-81.
- Karagölge, C. (1996). Tarımsal İşletmecilik İşletmelerinin Analizi ve Planlanması. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 153, Erzurum.



- Kenan, C., & Bayramoğlu, Z. (2020). Kırşehir ili Kaman ilçesinde ceviz yetiştiriciliğinin yatırım analizi ve kârlılığın belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10(1), 11-22.
- Kıral, T., Kasnakoğlu, H., Tatlıdil, F. F., Fidan, H., & Gündoğmuş, E. (1999). Tarımsal Ürünler İçin Maliyet Hesaplama Metodolojisi ve Veri Tabanı Rehberi. Tarım Ekonomisi Araştırma Enstitüsü Proje Raporu, Ankara.
- Kumbasaroğlu, H. 2009. Erzurum ili tarım işletmelerinde tarım makinelerine sahip olmanın işletme geliri ve ürün maliyetleri üzerine etkisi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kumbasaroğlu, H., & Dağdemir, V. (2010). Erzurum ilinde tarım makinelerine sahip olan ve olmayan işletmelerde patates, şeker pancarı ve ayçiçeği'nin üretim maliyeti. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(2), 15-24.
- Kumbasaroğlu, H., & Dağdemir, V. (2011). Erzurum ilinde tarım makinelerine sahip olan ve olmayan işletmelerin sermaye yapılarının karşılaştırılması. *Alinteri Journal of Agriculture Science*, 21(2), 1-10.
- Ministry of Agriculture and Forestry, (2023). Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry. (Accessed date: May 22, 2023) [https://www.tarimorman.gov.tr/SGB/Belgeler/Bakanl%C4%B1k\\_Faaliyet\\_Raporlar%C4%B1/TARIM%20VE%20ORMAN%20BAKANLI%C4%9EI%202023%20YILI%20%C4%B0DARE%20FAAL%C4%B0YET%20RAPORU.pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/SGB/Belgeler/Bakanl%C4%B1k_Faaliyet_Raporlar%C4%B1/TARIM%20VE%20ORMAN%20BAKANLI%C4%9EI%202023%20YILI%20%C4%B0DARE%20FAAL%C4%B0YET%20RAPORU.pdf)
- Özkan, U., (2020). Türkiye yem bitkileri tarımına karşılaştırmalı genel bakış ve değerlendirme. *Türk Ziraat Mühendisliği Araştırmaları Dergisi*, 1(1), 29-43.
- Şahinli, M. A. (2019). Effects of agricultural supports: the case of Turkey. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 20(1), 515-525.
- TAGEM, (2022). Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü. Ankara. URL:<https://www.tarimorman.gov.tr/TAGEM> (Accessed date: April 23, 2023).
- Tanrıvermiş, H. (2000). Orta Sakarya Havzası'nda Domates Üretiminde Tarımsal İlaç Kullanımının Ekonomik Analizi. Proje Raporu 2000-4, Ankara.
- TURKSTAT, (2022). Türkiye İstatistik Kurumu. Ankara. URL: <https://www.tuik.gov.tr/> (Accessed date: March 23, 2023)
- Yavuz, T., Kır, H., & Gül, V. (2020). Türkiye'de kaba yem üretim potansiyelinin değerlendirilmesi: Kırşehir İli Örneği. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 7(3), 345-352.

**Atf İçin:** Lelebici, S., Başaran, U. ve Gülümser E. (2024). Yem Şalgamının Mürdümük Tohumlarının Çimlenme Ve Fide Gelişimi Üzerinde Allelopatik Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1761-1767.

**To Cite:** Lelebici, S., Başaran, U. & Gülümser E. (2024). Allelopathic Effect of Forage Turnip on Germination and Seedling Development of Grass Pea Seeds. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1761-1767.

### Yem Şalgamının Mürdümük Tohumlarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerinde Allelopatik Etkisi

Sema LEBLEBİCİ<sup>1</sup>, Uğur BAŞARAN<sup>2</sup>, Erdem GÜLÜMSER<sup>3\*</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Allelopati
- Çimlenme
- Fide gelişimi

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Allelopati
- Sekonder metabolit
- Yem şalgamı
- Mürdümük

#### **ÖZET:**

Bitkiler tarafından salgılanan sekonder metabolitlerin kendinden sonra gelen veya aynı ortamda bulunan diğer bitkilerin büyüme ve gelişimini olumlu veya olumsuz yönde etkilemesine allelopati denir. Bu çalışmada yem şalgamı (*Brassica rapa* L.)'ndan elde edilen ekstraktların mürdümük (*Lathyrus sativus* L.) bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerindeki allelopatik etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çiçeklenme döneminde hasat edilen yem şalgamından 500 gr tartılarak 3 litre saf su içerisine koyulmuş ve 7 saat bekletilmiştir. Bu özütten dört farklı doz (%100, %75, %50, %25) elde edilmiştir. Kontrol olarak ise %100 saf su kullanılmıştır. Petrielerde yürütülen çalışma Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 4 tekrarlı kurulmuştur. Yem şalgamı ile sulanan mürdümük bitkisinde çimlenme oranı (ÇO), tohum canlılık indeksi (TCİ) kök ve gövde uzunluğu, kök ve gövde yaş-kuru ağırlığı, kök (KB) ve gövde biyokütlesi (GB) özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada ÇO ve TCİ değeri sırasıyla %72.00-96.00 ve 24.98-49.38 arasında olmuştur. En yüksek kök (61.83 kg/ha) ve gövde (1780.84 kg/ha) biyokütle ağırlığı %25 yem şalgamı ekstraktı ile sulanan işlemde elde edilmiştir. Sonuç olarak yem şalgamının %25 oranındaki ekstraktının mürdümük bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerinde olumlu etki, bu dozdan sonra ise inhibitör görev üstlendiği belirlenmiştir. Bu durum aynı zamanda yem şalgamının zengin biyoaktif bileşen içermesinden dolayı mürdümük üzerinde negatif allelopatik etki yarattığının da bir göstergesidir. Buna göre, yem şalgamının mürdümük bitkisinin gelişimi üzerinde etkisinin daha net anlaşılabilmesi için daha düşük dozların da denemesi gerekmektedir.

### Allelopathic Effect of Forage Turnip on Germination and Seedling Development of Grass Pea Seeds

#### **Highlights:**

- Allelopathy
- Germination
- Seedling growing

#### **Keywords:**

- Allelopathy
- secondary metabolite
- Forage turnip
- Grass pea

#### **ABSTRACT:**

The effect of secondary metabolites secreted by plants on the growth and development of other plants that come after them or in the same environment, positively or negatively, is called allelopathy. This study aimed to determine the allelopathic effect of extracts obtained from forage turnips (*Brassica rapa* L.) on the germination and seedling development of the grass pea (*Lathyrus sativus* L.) plant. 500 g of forage turnip harvested during the flowering period was weighed, placed in 3 liters of pure water, and waited for 7 hours. Four different doses (100%, 75%, 50%, and 25%) were obtained from this extract. The 100% pure water was used as a control. The study, which was carried out as a petri study, was established according to the Randomized Plot Trial Design with 4 repetitions. Germination rate (GR), seed viability index (SVI), root and stem length, root and stem fresh-dry weight, root (RB), and stem biomass (SB) were determined in the grass pea irrigated with forage turnips. In the study, GR and SVI were between 72.00-96.00% and 24.98-49.38%, respectively. The highest root (61.83 kg/ha) and stem (1780.84 kg/ha) biomass weight was obtained from the treatment irrigated with 25% forage turnip extract. As a result, it was determined that 25% of the forage turnip extract had a positive effect on germination and seedling development of the grass pea, and after this dose, it had an inhibitory effect. This situation is also an indication that fodder turnip has a negative allelopathic effect on grass pea due to its rich bioactive component content. Accordingly, lower doses should be tested to understand more clearly the effect of fodder turnip on the development of the grass pea.

<sup>1</sup> Sema LEBLEBİCİ (Orcid ID: 0000-0002-3762-6408), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Bilecik, Türkiye

<sup>2</sup> Uğur BAŞARAN (Orcid ID: 0000-0002-6644-5892), Yozgat Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri, Bölümü, Yozgat, Türkiye

<sup>3</sup> Erdem GÜLÜMSER (Orcid ID: 0000-0001-6291-3831), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Erdem GÜLÜMSER, e-mail: erdem.gulumser@bilecik.edu.tr

## GİRİŞ

Bitkiler tarafından salgılanan biyoaktif bileşenler (sekonder metabolitler) kendinden sonra gelen veya aynı ortamda bulunan diğer bitkilerin büyüme ve gelişimini olumlu veya olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum “allelopati” ya da “bitkiler arasında uyum” olarak adlandırılmaktadır (Rice, 1984; Shah ve ark., 2016). Biyoaktif bileşenler çevredeki diğer bitkileri direk veya dolaylı olarak etkileyebilmektedir (Rice, 1979; Willis, 2004). Bitkiler içermiş oldukları bu kimyasal maddeleri çoğunlukla buldukları ortama bırakmaktadır. Bu maddeler yaprak, kök, sap ve saman gibi artıklarla toprağa karışarak kendisinden sonra gelen bitkilerin başta tohum çimlenmesi olmak üzere bazı fizyolojik dönemlerini etkilemektedir (Moyer ve Huang, 1997). Toprağa salınan allelokimyasallar hemen ya da belirli bir zaman diliminden sonra bitkilerin gelişimi üzerine olumlu ya da olumsuz etki oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda buğday bitkisinin, kendisinden sonra yetişen yulaf, bezelye, fasulye, pamuk, kolza, ayçiçeği, haşhaş ve çeltik bitkilerinin ve bazı yabancı ot türlerinin gelişimini etkilediği bildirilmiştir (Perez, 1990; Kohli ve ark., 1997; Batish ve ark., 2001).

Yem şalgamı (*Brassica rapa* L.) tek yıllık bir tür olup, turpgiller familyasına aittir. Kışlık olarak yetiştirilen bitkinin hem yapraklı hem de yumru olmak üzere iki tipi bulunmaktadır. Yem şalgamı hayvan beslemede kullanılmaktadır (Denen, 2019). Üreticiler bitkinin verimin (10-15 ton/da) yüksek olması, hayvansal ürünlerin kalitesini artırması ve 10 °C’ye kadar dayanmasından dolayı özellikle ot tipi yem şalgamına yönelmişlerdir. Ot tipi yem şalgamının yumrusu bitkinin %5’ini, yaprakları ise %95’in oluşturmaktadır. Yüksek protein (%20) içeriğine sahip olan bitki hayvanlarca çok tercih edilmektedir. Bitki ayrıca erken dönemde (%50 çiçeklenme) hasada gelmekte ve dolayısıyla kendinden sonraki bitkiye geniş vejetasyon dönemi bırakmaktadır.

Brassica familyasına ait türler yüksek düzeyde sekonder metabolit içermekte olup, söz konusu bileşikler sayesinde allelopatik aktivite göstermektedirler. Elsekran ve ark. (2023) Brassica türlerinin %2, %5 ve %10 özütlerinin domatesin gelişimi üzerine etkilerini incelediği çalışmasında; türlerin önemli düzeyde allelopatik etki yarattığını bulmuşlardır. Yem şalgamı da bu türler içerisinde olup, yüksek miktarda sekonder metabolit içermektedir. Yapılan bir çalışmada yem şalgamının toplam fenolik içeriği 6.56 mg GA/g, toplam flavonoid içeriği 3.48 mg QE/g ve kondanse tanen içeriği %2.17 olarak tespit edilmiştir (Yavuz ve Gülümser, 2022).

Bu çalışmada yem şalgamından elde edilen ekstraktların mürdümük bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerinde allelopatik etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Tarımsal Araştırma ve Uygulama arazisinde yem şalgamı (*Brassica rapa* L. “Lenox”) 01.11.2022 tarihinde ekilmiş ve bitki tam çiçeklenme döneminde hasat edilmiştir. Bitkiler hasat edildikten hemen sonra ekstrakte edilmek için 500 gr tartılarak 3 litre saf su içerisine koyulmuştur. 7 saatlik süreden sonra alınan özütten beş farklı doz elde edilmiştir. Bu dozlar; %100, %75, %50, %25 ve %0 olarak belirlenmiştir. %0 dozu saf su ve kontrol olarak belirlenmiştir. Çimlenme işlemine tabi tutulacak olan bitki ise mürdümük (*Lathyrus sativus* L. “Gap Mavisı”) tür.

Allelopati çalışması Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Tarımsal Araştırma ve Uygulama arazisinde bulunan laboratuvarında yürütülmüştür. Çalışma Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 4 tekrar olarak ve petride yürütülmüştür. Petri içerisinde 20 adet mürdümük tohumu konulmuş ve 10 ml yem şalgamın ekstraktı ile gün aşırı sulanmıştır. Çimlenme başlangıcı olarak radikulanın kurutma kâğıdına değdiği an baz alınmıştır. Deneyler 25-23 °C sıcaklık, %60 nem ve 16-8 saat fotoperiyotta 21 gün boyunca devam etmiştir (Karakurt ve ark., 2010). Çimlenme başlamasından sonraki her gün çimlenen tohumlar sayılmış ve kaydedilmiştir. Denemede çimlenme oranı (ÇO) (Kayacetin ve ark.,

2018), tohum canlılık indeksi (TCİ) (Murthy ve Tejavathi, 2016), kök ve gövde uzunluğu, kök ve gövde yaş-kuru ağırlığı, kök (KB) ve gövde biyokütlesi (GB) (Işık ve Çalıseki,2017; Sülüş ve Leblebici, 2020) hesaplanmıştır.

$$\text{ÇO: (Çimlenen tohum sayısı/Toplam tohum sayısı)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{TCİ: (Kök uzunluğu+gövde uzunluğu)} \times \text{çimlenme oranı} \quad (2)$$

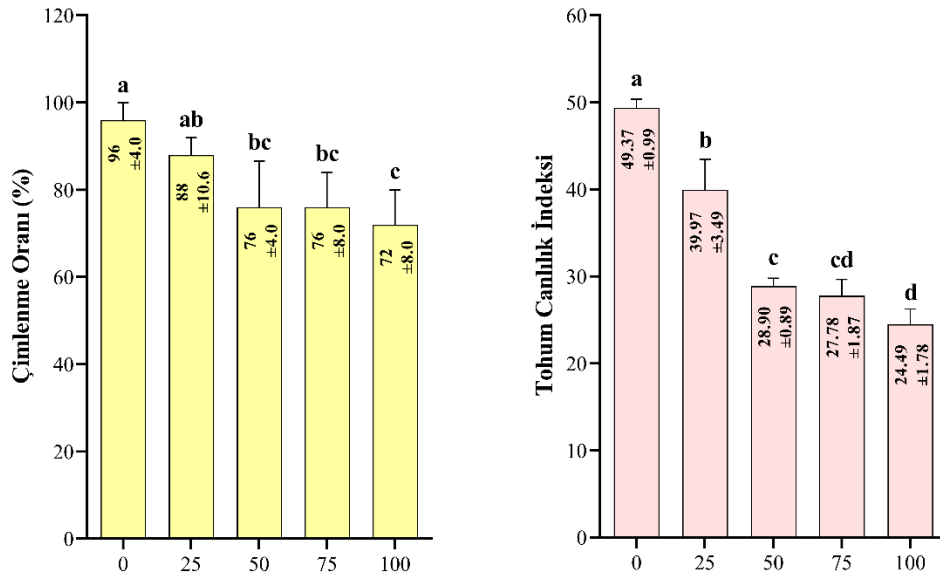
$$\text{KB: (Kök Yaş Ağırlığı-Kök Kuru Ağırlığı)} / \text{petri kabının alanı} \quad (3)$$

$$\text{GB: (Gövde Yaş Ağırlığı-Gövde Kuru Ağırlığı)} / \text{petri kabının alanı} \quad (4)$$

Denem sonunda elde edilen veriler Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre ve SPSS 21.0 istatistik programında analiz edilmiştir. İşlemler arasındaki farklılıklar Duncan testi ile belirlenmiştir

## BULGULAR VE TARTIŞMA

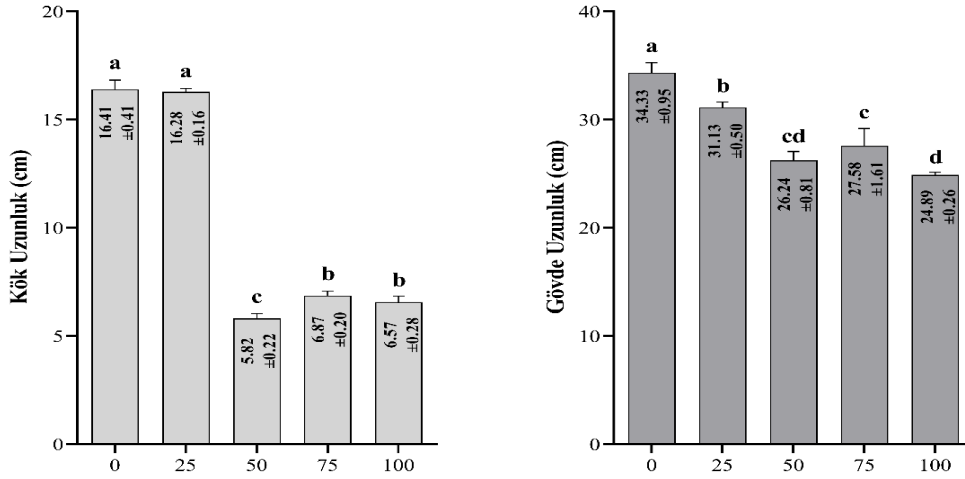
Mürdümük bitkisinin çimlenme oranı ile tohum canlılık indeksi değerleri tohum çimlenme indeksi Şekil 1’de verilmiştir. Her iki özellik bakımından da işlemler arasında istatistiksel olarak çok önemli ( $p<0.01$ ) farklılıklar olmuştur. Çalışmada en yüksek çimlenme oranı ve tohum canlılık indeksi aynı istatistiksel grupta yer alan kontrol grubu ile %25 yem şalgamı dozundan elde edilmiştir. Bu durum %25 oranındaki yem şalgamı ekstraktının mürdümük bitkisinin çimlenmesi üzerinde olumlu etki yaptığını göstermektedir.



Şekil 1. Mürdümük bitkisinin çimlenme oranı (%) ve tohum canlılık indeksi değerleri

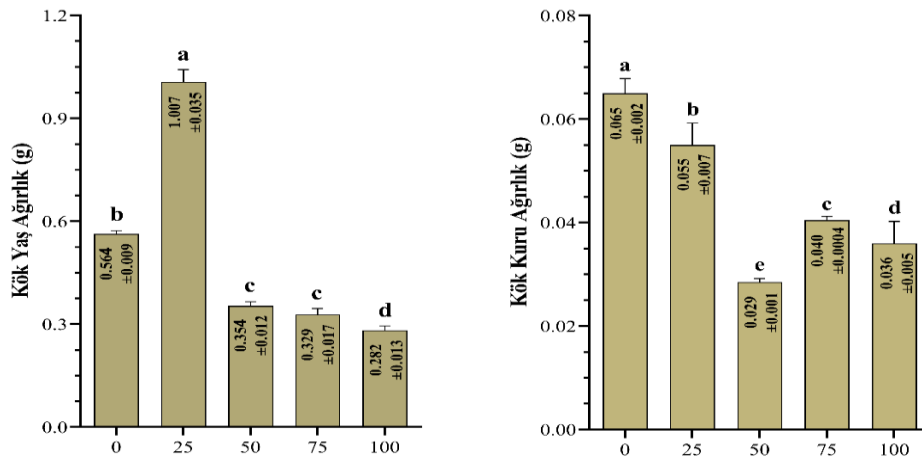
Mürdümük bitkisinin kök ve gövde uzunlukları Şekil 2’de verilmiştir. Her iki özellik bakımından da işlemler arasında istatistiksel olarak çok önemli ( $p<0.01$ ) farklılıklar olmuştur. En yüksek kök uzunluğu kontrol (16.41 cm) ve %25 (16.28 cm) uygulamasından, en yüksek gövde uzunluğu ise yalnız kontrol (34.33cm) işleminden tespit edilmiştir. En düşük kök ve gövde uzunluğu ise düşük ise %50 (5.82-26.41 cm) uygulamasından elde edilmiştir (Şekil 2). Her iki özellik de yem şalgamı ekstraktının %25 uygulamasından sonra inhibitör etkiye sahip olduğu ve kök ve gövde gelişimini engellediği tespit edilmiştir. Yem şalgamı sekonder metabolit bakımından oldukça zengindir. Bu konuda yapılan bir çalışmada yem şalgamının toplam fenolik içeriği 6.56 mg GA/g, toplam flavonoid içeriği 3.48 mg QE/g ve kondanse tanen içeriği %2.17 olarak belirlenmiştir (Yavuz ve Gülümser, 2022). Dolayısıyla yem şalgamının mürdümük bitkisinin kök ve gövde gelişimi üzerindeki allelopatik etkisinin söz konusu bileşiklerden kaynaklanmış olması muhtemeldir. Yıldız ve ark. (2020) yaptıkları bir çalışmada mısır,

soya ve ayçiçeği tohumlarının çimlenme ve fide gelişimi üzerinde *Brassica oleracea* var. *sabellica* (karalahana) yaprak ekstraktlarının çok önemli düzeyde allelopatik etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Rahimi ve ark. (2013) ise etanol ve uçucu yağ ekstrakt dozlarının artması ile *Lathyrus annuus* bitkisinin gelişiminin durduğunu bildirmişlerdir.

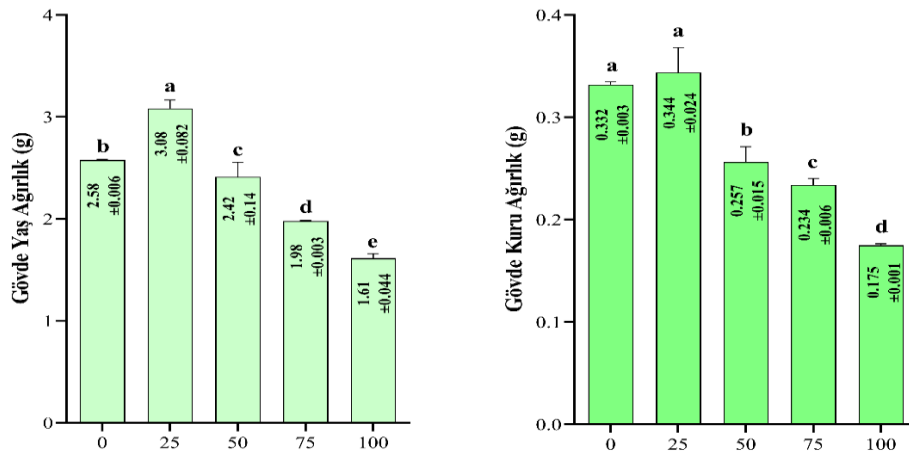


Şekil 2. Mürdümük bitkisinin kök ve gövde uzunlukları (cm)

Mürdümük bitkisinin kök-gövde yaş ve kuru ağırlıkları Şekil 3 ve 4'te verilmiştir. Her iki özellik bakımından da işlemler arasında istatistiksel olarak çok önemli ( $p < 0.01$ ) farklılıklar olmuştur. Mürdümük bitkisinin kök ve gövde gelişimi üzerinde %25 yem şalgamı uygulamasının pozitif yönde etkisi olduğu, bu dozdan sonra ise toksik etki yaratarak gelişimi olumsuz etkilediğini söylemek mümkündür. Bu durum yem şalgamının biyoaktif bileşenlerce mürdümük üzerinde inhibitör etki yarattığı anlamına gelmektedir. Nitekim bazı bitkiler bünyelerinde bulundurdıkları suda çözünebilir kimyasallar (fenolik asitler, flavonoidler, tanninler) ile kendinde sonra gelen bitkilerin fide gelişimi ile kuru madde ağırlığı üzerinde inhibitör etkisi yarattığı yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Rauha ve ark.,2001; Akın ve Kocaçalışkan, 2016). Zeren, (2015) farklı tıbbi ve aromatik bitki ekstraktlarının dozunun artması ile ekmeklik buğday tohumlarının gelişimi üzerinde inhibitör etki yarattığını bildirmiştir.

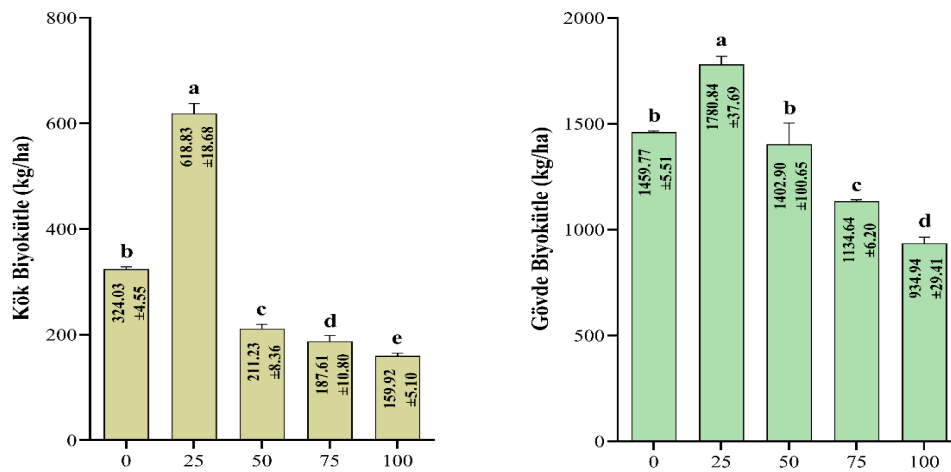


Şekil 3. Mürdümük bitkisinin kök yaş ve kuru ağırlıkları (g)



Şekil 4. Mürdümük bitkisinin gövde yaş ve kuru ağırlıkları (g)

Mürdümük bitkisinin kök ve gövde biyokütle değerleri Şekil 5’de verilmiştir. Her iki özellik bakımından da işlemler arasında istatistiksel olarak çok önemli ( $p < 0.01$ ) farklılıklar olmuştur. En yüksek kök (61.83 kg/ha) ve gövde (1780.84 kg/ha) biyokütle ağırlığı %25 yem şalgamı ekstraktı ile sulanan işlemde elde edilmiştir. En düşük ise %100 dozdan (sırasıyla 159.92 ve 934.94 kg/ha) elde edilmiştir. Kocaçalışkan (2007) *Brassica sp.* türlerinin yüksek allelopatik etkiye sahip olduklarını bildirmiştir. Araştırmacı şalgam ve kolza'nın farklı kısımlarından elde edilen özütlerin buğday, mısır ve turp bitkilerinin çimlenme ve fide büyümesini %26-80 oranında engellediğini bildirmiştir. Başka bir araştırmada ise şalgam bitkisinin bazı türlerin gelişimi üzerinde engelleyici bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Rizvi ve Rizvi, 1992). Yem şalgamının bu engelleyici etkilerinin nedeni ise bitkinin zengin bir biyoaktif bileşenlere sahip olmasıdır (Rauha ve ark.,2001; Akın ve Kocaçalışkan, 2016). Diğer taraftan yem şalgamı farklı türlerin gelişimi üzerinde pozitif yönlü allelopatik etki de gösterebilmektedir. Leblebici ve ark. (2023) yem şalgamından elde edilen ekstraktların (%0, %25, %50, %75 ve %100) karabuğday tohumlarının çimlenme parametreleri ve fenolojik özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikleri belirledikleri çalışmada; %75 oranında yem şalgamı içeren ekstraktın diğer deney gruplarına göre bitki çimlenme ve gelişimini olumlu etkilediğini tespit etmişlerdir.



Şekil 5. Mürdümük bitkisinin kök-gövde biyokütle ağırlıkları (kg/ha)

## SONUÇ

Yem şalgamı yapraklarından elde edilen ekstraktların mürdümük bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerine allelopatik etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada; yem şalgamının mürdümüğün gelişimi üzerinde allelopatik etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir ifadeyle yem şalgamı mürdümük bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerinde belli bir düzeyden sonra inhibitör görev üstlendiği anlamına gelmektedir. Nitekim bitkiler sahip oldukları fenolik asitler, kumarinler, terpenoidler, flavonoidler, alkaloidler, siyanojenik glikozitler, saponinler ve taninler gibi biyoaktif bileşenleri sayesinde allelopatik etki yaratabilmektedir.

Sonuç olarak yem şalgamının %25 oranındaki ekstraktının mürdümük bitkisinin çimlenme ve fide gelişimi üzerinde olumlu etki, bu dozdan sonra ise inhibitör görev üstlendiği belirlenmiştir. Bu durum yem şalgamın zengin biyoaktif bileşen içermesinden dolayı mürdümük üzerinde negatif allelopatik etki yarattığının da bir göstergesidir. Ancak, yem şalgamının mürdümük bitkisinin gelişimi üzerinde etkisinin daha net anlaşılabilmesi için daha düşük dozların da denenmesi gerekmektedir.

## TEŞEKKÜR

Kör makalede bu alan boş bırakılmalıdır. Bu bölüm başlık sayfasında yazılmalıdır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder

## KAYNAKLAR

- Akın, B., & Kocaçalışkan, İ. (2016). Effect of juglone on seed germination and seedling growth of endemic species *Aubrieta olympica* boiss. and *Arabis drabiformis* boiss. in tissue culture conditions, *Phyton (Annales rei botanicae)* 56 (1), 121-128.
- Batish, R.D., Singh, H.P., & Kaur, S. (2001). Crop allelopathy and its role in ecological agriculture. *Journal of Crop Production* 4, 121-161.
- Denen, M.E. (2019). Ot tipi yem şalgamı (*Brassica rapa* L.) silajında soldurmanın ve farklı katkıların fermentasyon ve aerobik stabilite üzerine etkileri. Yüksek lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- Elsekran, M., Almhedmed, K., Paksoy, A., & Ustuner, T. (2023). Evaluation of the allelopathic effect of some cruciferous plants on germination and growth of johnsongrass. *Journal of Bangladesh Agricultural University* 21(1), 57–62.
- Işık, G., Çalışekı, M. (2017). Ecophysiological effects of Porsuk River's Water and boron mine wastewater on *Cucumis sativus* L. Seeds". *Acta Physica Polonica A* 132 (3), 746-748.
- Karakurt, H., Aslantaş, R., & Eşitken, A. (2010). Tohum çimlenmesi ve bitki büyümesi üzerinde etkili olan çevresel faktörler ve bazı ön uygulamalar. *Journal of Agricultural Faculty of Uludag University*, 24 (2), 115-128.
- Kayacetin, F., Efeoğlu, B., & Alizadeh, B. (2018). Effect of NaCl and PEG-Induced osmotic stress on germination and seedling growth properties in wild mustard (*Sinapis arvensis* L.). *Journal of Aegean Agricultural Research Institute* 28(1), 62-68.
- Kocaçalışkan, İ. (2007). Biyolojik mücadelede alternatif bir yol bitkisel silah allelopati, *Bilim ve Teknik Kulübü Dergisi* 30-31.

- Kohli, R.K., Batish, D., Singh, H.P. (1997). Allelopathy and its implications in agroecosystems. Journal of crop production, 1, 169-202.
- Leblebici, S., Karaer, M., & Gülümser, E. (2023). Yem şalgamı (*Brassica rapa* L.)'nın karabuğday (*Fagopyrum esculentum* Moench) üzerindeki allelopatik etkisi. 13 th International Conference on Agriculture, Animal Science and Rural Development, (28-29 November 28-29 2023, Uşak) Bildirileri, 1533-1543.
- Moyer, J.R., & Huang, H.C. (1997). Effect of aqueous extracts of crop residues on germination and seedling growth of ten weed species. Botanical Bulletin of Academia Sinica 38, 131-139.
- Murthy, S. M., & Tejavathi, D.H. (2016). Effect of osmopriming on seed germination and seedling vigour in *Microtyloma uniflorum* (Lam.) verd c. International Journal of Plant, Animal and Environmental Science, 6(2), 71-76.
- Perez, F.J. (1990). Allelopathic effect of hydroxamic acids from cereals on *Avena sativa* and *A. fatua*. Phytochemistry 29(3), 773-776.
- Rahimi, A.R., Mousavizadeh, S.J., Mohammadi, H., Rokhzadi, A., Majidi, M., & Amini, S. (2013). Allelopathic effect of some essential oils on seed germination of *Lathyrus annuus* and *Vicia villosa*. Journal of Biodiversity Environmental Sciences 3, 67-73.
- Rauha, J.P., Wolfender, J.L., Salminen, J.P., Pihlaja, K., Hostettmann, K., & Vuorela, H. (2001). Characterization of polyphenolic of purple loosestrife (*Lythrum salicaria*), Z. Naturforsch 56(c), 13-20.
- Rice, E. L. (1979). Allelopathy-an update. The Botanical Review 45(1), 15-109.
- Rizvi, S.J.H., & Rizvi, V. (1992). Allelopathy, Chapman and Hall, 480, London
- Shah, A. N., Iqbal, J., Ullah, A., Yang, G., Yousaf, M., Fahad, S., Tanveer, M., Hassan, W., Tung, S.A., Wang, L., Khan, A., & Wu, Y. (2016). Allelopathic potential of oil seed crops in production of crops: a review. Environmental Science and Pollution Research 23(15), 14854-14867.
- Sülüş, Ş., & Leblebici, S. (2020). The effect of boric acid application on ecophysiological characteristics of safflower varieties (*Carthamus tinctorius* L.). Fresenius Environmental Bulletin 29, 8177-8185.
- Yavuz, K., & Gülümser, E. (2022). Evaluation of Forage Turnip + Cereal Mixtures for Forage Yield and Quality Traits. Turkish Journal of Field Crops 27(1), 26-32.
- Willis R. J. (2004). Justus Ludewig von Uslar, and the first book on allelopathy. Dordrecht, The Netherlands: Springer Publications.
- Yıldız, E., Kara, Ş. M., & Özcan, M. M. (2020). Bazı Tıbbi Bitki Ekstraktlarının Mısır, Soya ve Ayçiçeği Tohumlarının Çimlenmesi ve Fide Gelişimi Üzerine Allelopatik Etkisi. Türk Tarım e Doğa Bilimleri Dergisi, 7(4), 1218-1226.
- Zeren, H. (2015). Bazı tıbbi bitki ekstraktlarının ekmeçlik buğday (*Triticum aestivum* L.) tohumlarının çimlenme ve gelişmeleri üzerine allelopatik etkileri. Yüksel Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, Türkiye.



**Atf İçin:** Nohutçu, L., Tunçtürk, R., Tunçtürk, M ve Şelem, E. (2024). Van Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen *Allium* Türlerinin Besin Element İçeriği İle Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1768-1775.

**To Cite:** Nohutcu, L., Tuncturk, R., Tuncturk, M & Selem, E. (2024). Determination of Nutrient Element Content and Biochemical Composition of *Allium* Species Cultivated under Van Ecological Conditions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1768-1775.

### Van Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen *Allium* Türlerinin Besin Element İçeriği İle Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi

Lütfi NOHUTÇU<sup>1</sup>, Rüveyde TUNÇTÜRK<sup>1</sup>, Murat TUNÇTÜRK<sup>1</sup>, Ezelhan ŞELEM<sup>2\*</sup>,

#### **Öne Çıkanlar:**

- Doğal soğanlar
- Besin elementi içeriği
- Bitki gelişimi

#### **ÖZET:**

Türkiye genelinde toplam 196 *Allium* taksonu bulunmakta ve bunların 1/3'ünün endemik olduğu bilinmektedir. *Allium* türleri başta peyzaj, tıp, eczacılık ve gıda olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Yürütülen çalışmanın materyalini oluşturan *Allium subsubakaka*, *A. kharputense* ve *A. giganteum* türleri Türkiye florasında doğal olarak yetişmektedir. Özellikle Van yöresinde otlu peynir yapımında sıkça tercih edilen bu *Allium* türleri Van YYÜ, Ziraat Fakültesi Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bahçesi'nde kültüre alınmıştır. Yürütülen çalışmada *Allium* türlerinin içerdiği makro ve mikro besin elementi, biyokimyasal içeriği ve dualeks değerlerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, türlerin incelenen parametreler bakımından zengin bir içeriği sahip oldukları belirlenmiştir. İncelenen parametrelerin maksimum ve minimum değer aralığı toplam kül için %9.80-20.88, kuru madde için %18.89-25.07, toplam flavonoid içeriği için 13.96-23.79 mg QE/100 g, toplam antioksidan aktivite için 105.79-132.82 µmol TE/g, toplam fenolik madde içeriği için 35.50-201.52, NBI için 18.16-19.27 dx, klorofil için 30.07-38.70 dx, flavonoid için 1.62-2.05 dx, anthosyanin için 0.03-0.06 dx, K için 16.06-22.38 g/kg, Ca için 7.49-9.19 g/kg, Mg için 2.99-3.45 g/kg, Fe için 126.50-761.56 mg/kg, Zn için 22.14-34.54 mg/kg, Cu için 5.74-7.76 mg/kg ve Mn için 21.83-123.15 mg/kg olarak belirlenmiştir. Yürütülen çalışmanın sonucunda türlerin biyokimyasal içerik ve besin elementi açısından oldukça zengin olduğu belirlenmiştir.

#### **Anahtar Kelimeler:**

- *Allium*
- Dualex index
- Geofit
- Soğan
- Van

### Determination of Biochemical and Nutrient Element Contents of *Allium* Species Grown in Van Ecological Conditions

#### **Highlights:**

- Natural onions
- Nutrient content
- Plant growth

#### **ABSTRACT:**

*Allium* species consist of a total of 196 taxa in Turkey, one-third of which are determined to be endemic. *Allium* species are widely used in various fields including landscaping, medicine, pharmacy, and food. The species *Allium subsubakaka*, *A. kharputens*, and *A. giganteum*, forming the material of the conducted study, grow naturally in the flora of Turkey. These *Allium* species, frequently preferred in the production of herb cheese especially in the Van region, have been cultivated in the Medicinal and Aromatic Plants Garden of Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture. The aim of the study was to determine the macro and micronutrient elements, biochemical content and dualex values of *Allium* species. As a result of the analyzes, it was determined that the species have a rich content in terms of the examined parameters. The maximum and minimum value range of the examined parameters are determined as follows: total ash content %9.80-20.88, dry matter %18.89-25.07, total flavonoid content 13.96-23.79 mg QE/100 g, total antioxidant activity 105.79-132.82 µmol TE/g, total phenolic content 35.50-201.52, NBI 18.16-19.27 dx, chlorophyll 30.07-38.70 dx, flavonoid 1.62-2.05 dx, anthocyanin 0.03-0.06 dx, K 16.06-22.38 g/kg, Ca 7.49-9.19 g/kg, Mg 2.99-3.45 g/kg, Fe 126.50-761.56 mg/kg, Zn 22.14-34.54 mg/kg, Cu 5.74-7.76 mg/kg, and Mn 21.83-123.15 mg/kg. As a result of the conducted study, it has been determined that the species are quite rich in terms of biochemical composition and nutrient elements.

#### **Keywords:**

- *Allium*
- Dualex index
- Geophyte
- Bulb
- Van

<sup>1</sup> Lütfi NOHUTÇU (Orcid ID: 0000-0003-2250-2645), Rüveyde TUNÇTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-3759-8232), Murat TUNÇTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-7995-0599), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

<sup>2</sup> Ezelhan ŞELEM (Orcid ID: 0000-0003-4227-5013), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksek Okulu, Peyzaj ve Süs Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ezelhan ŞELEM, e-mail: ezelhanslem@yyu.edu.tr

## GİRİŞ

*Allium* L. cinsi, Amaryllidaceae J. St.-Hil. ailesinin önde gelen bir üyesi olup (Alliaceae Borkh. sinonimi olarak da bilinir), en büyük tek çenekli çiçekli bitki cinslerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır (Li ve ark., 2010). Familya, Agapanthoideae, Allioideae ve Amaryllidoideae olmak üzere üç alt familyaya ayrılır ve 71 cins içerir. Amaryllidaceae familyası yaklaşık olarak 1600 tür içermektedir (Friesen ve ark., 2006). *Allium*, Allioideae alt familyası içindeki Allieae kabilesinde tek cinstir (Sassone ve ark., 2014). Bu cins, gerçek soğanlarla karakterize edilen, bazılarının rizomlar üzerinde bulunan otsu yumrulu çok yıllık türleri mevcuttur (Wheeler ve ark., 2013). Cins, dünya genelinde 1063 kabul edilmiş taksonu kapsamaktadır (Deniz ve ark., 2015).

Türkiye'de kuzukulağı, sirmo, sirik, sirim, soryaz, çorin ve suryaz gibi isimlerle geleneksel olarak tüketilen *Allium* cinsleri tedavi veya gıda amaçlı kullanılmaktadır (Tunçtürk ve Tunçtürk, 2020). *Allium* türlerinin antikanser aktivitesi de dahil olmak üzere büyük farmakolojik potansiyel gösterdiği belirlenmiştir (İzol ve ark., 2021). *Allium* türleri, artrit, kardiyovasküler ve böbrek hastalıkları, diyabet, soğuk algınlığı, grip, baş ağrısı, öksürük, kanama, arteriyoskleroz, astım, kanser, kolik ve cilt problemleri gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde etkinliği nedeniyle geleneksel tıpta önerilmektedir. Özellikle, iltihabı hafifletme, kan şekeri seviyelerini düzenleme ve oksidatif hasarı azaltma konusunda umut vadetmiştir (Taleghani ve ark., 2024).

Çok yıllık olan *A. subakaka* türü Doğu Anadolu bölgesinde yayılış göstermekte olup yetiştiği rakım 1650-3400 m olarak belirlenmiştir. Türün habitatu ise volkanik kayalıklar veya şiftli yamaçlar, volkanik çakıllıklar ve stepler olarak kayda geçmiştir. *A. kharputense* türü Doğu ve Güney Anadolu bölgelerinde ekili alanlar, çimenlik yamaçlar, kalkerli tarla ve yamaçlar, bazalt ve açık kırmızı killi topraklarda yayılış göstermektedir. Türün 900-2000 m rakımda yetiştiği bildirilmiştir. *A. giganteum* türünün ise Türkiye'nin doğusunda İran'a sınır olan alanlarda geniş bir dağılım gösterdiği rapor edilmiştir. 1439- 2030 m rakımda kayalıklı alanlarda yetiştiği bildirilmiştir (Behçet ve ark., 2012; Tübives, 2024). Yapılan çalışmalarda farklı *Allium* türlerinin biyokimyasal içerikleri belirlenmiş fakat çalışma materyalimizi oluşturan türlere ait çalışmalara rastlanmamıştır (Bozin ve ark., 2008; Vlase ve ark., 2013; Yünlü ve Kır, 2016; Karan ve ark., 2018). Bölgede doğal olarak yetişen türlerin biyokimyasal ve besin elementi içeriğinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

Yürütülen çalışmada; gıda, süs ve farmakoloji gibi alanlarda kullanılan bazı *Allium* türlerinin içerdiği makro ve mikro besin elementi, biyokimyasal içeriği ve dualeks değerlerinin tayin edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Bitkisel Materyal

Çalışma materyalini Van YYÜ (Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi), Tıbbi, Aromatik ve Geofit Bitkiler Bahçesi'nde yetiştirilen *A. kharputense*, *Allium subsubakaka* ve *Allium giganteum* türleri oluşturmaktadır. Tıbbi, Aromatik ve Geofit Bitkiler Bahçesi'nden toplanan örnekler üniversitenin Tarla Bitkileri Bölümü'ne ait Bitki Fizyolojisi Laboratuvarına taşınmış ve gerekli analizler yapılmıştır. Analizlerde türlere ait yapraklar kullanılmıştır. Her tür için 6 yaprak örneği kullanılmıştır. Türlerin dualeks ölçümleri arazide yapraklar sökülmeden önce yapılmıştır. Diğer parametreler için ise bitkiler etüvde kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.

### Toplam kül ve kuru madde miktarının belirlenmesi

Kuru madde miktarının belirlenmesi amacıyla örnekler etüvde 24 saat boyunca 105 °C'de kurutulmuştur. Toplanan bitkilerin toprak üstü kısımları de-iyonize su ile yıkanarak oda sıcaklığında

kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra bitki örneklerinin öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kül oranı (%); öğütülmüş bitki örneklerinden 3 g alınıp porselen krozeler içerisinde üzerine 1 ml alkol eklenerek kül fırınında 550 °C'de rengi beyaz ya da açık gri renk olana kadar yakılarak kül oranı tespit edilmiştir (Elgün ve ark., 1998).

### Dualeks değerlerinin belirlenmesi

Klorofil, Flavonol, Antosiyanin içeriği ve nitrojen balans indeksi (NBI), Cerovic ve ark. (2015) göre Dualex bilimsel + (FORCE-A, Fransa) cihazı kullanılarak yapılmış ve birimi dualex index (dx) olarak verilmiştir.

### Toplam antioksidan, flavonoid ve fenolik madde miktarının belirlenmesi

Örneklerdeki toplam fenolik madde miktarı Obanda ve ark. (1997) tarafından belirtilen FolinCiocalteu spektrofotometrik yönteminin modifiye edilmesiyle geliştirilmiş yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam Antioksidan aktivite FRAP yöntemine (Benzie, Strain 1996) dayandırılmış ve ardından 593 nm'de absorbans değeri okunmuş ve antioksidan aktivite değerleri Trolox eşdeğeri (TE)/olarak kaydedilmiştir. Toplam flavonoid madde tayini Quettier-Deleu ve ark. (2000)'nın geliştirmiş oldukları yöntem baz alınarak belirlenmiştir. 2 ml ekstrakt üzerine 2 ml %2'lik AlCl<sub>3</sub> eklenerek oda sıcaklığında ve karanlıkta 60 dakika bekletilmiştir. Hazırlanan örnekler 415 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçülmüş ve standart quersetin (QE) kullanılarak hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak mg QE/100 g cinsinden hesaplanmıştır.

### Besin Elementi İçeriğinin Belirlenmesi

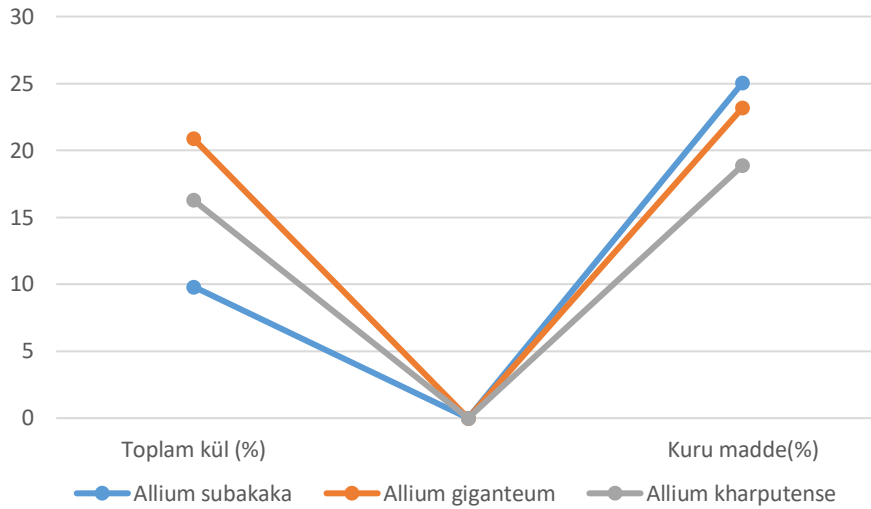
Bitki materyallerinin mineral içeriklerini belirlemek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) cihazı kullanılmıştır (Hanlon, 1992). ICP-OES (Inductively coupled plazma-Optical emission spectrometer) cihazı ile bazı mikro element içerikleri belirlenmiştir.

### Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışmada yürütülen bütün analizler üçer tekerrür halinde yapılarak standart sapmaları tespit edilmiştir. Verilerin hesaplanması COSTAT (6.3 versiyonu) bilgisayar analiz programı kullanılarak yapılmış ve ortalamalar arasındaki farklılıkların değerlendirilmesinde Duncan çoklu karşılaştırma testinden yararlanılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Üç *Allium* türünün analizlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 1,2,3 ile Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir. Toplam kuru madde oranı bakımından en yüksek değer *A. subsubakaka* türünden elde edilirken en düşük değer *A. kharputense* türünden elde edilmiştir. Toplam kül oranı ise *A. subakaka*, *A. kharputense* ve *A. giganteum* türlerinde sırasıyla %9.80, %16.29 ve %20.88 olarak belirlenmiştir. *Allium sativum* yapraklarında kül miktarı 11.02 ve 11.86 g/100 g kuru olarak belirlenmiştir (Piatkowska ve ark., 2015). Tunçtürk ve ark (2018) farklı bitki türlerinde yaptıkları çalışmada toplam kül miktarını *Malva sylvestris* için %13.0, *Falcaria vulgaris* Bernh için %7.00 ve *Chenopodium botrys* L. için %20.84 olarak tespit etmiştir. Elde edilen sonuçların ilgili literatür aralığında olduğu belirlenmiştir. *Allium sativum* L. yapraklarında kuru madde içeriği %14.30 (Skoczylas ve ark., 2023), %11.89–12.25 (Piatkowska ve ark., 2015), %13.1 (Jedrszczyk ve ark., 2019) ve %10.7-15.8 (Dyduch ve Najda, 2010) olarak rapor edilmiştir. Tunçtürk ve ark. (2017) Doğu Anadolu'dan topladıkları on yenilebilir yabani bitki türünde bu oranın %11.23-20.80 aralığında olduğunu bildirmiştir. Literatür göz önüne alındığında *A. subakaka* ve *A. giganteum* türlerinin kuru madde içeriğinin yüksek, *A. kharputense* türünün ise ilgili aralıkta olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.).

Van Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen *Allium* Türlerinin Besin Element İçeriği İle Biyokimyasal İçeriğinin BelirlenmesiŞekil 1. *Allium* türlerinden elde edilen toplam kül ve kuru madde içerikleri

Dualeks değerleri ise *A. subakaka*, *A. giganteum* ile *A. kharputense* türlerinde sırasıyla NBI için 19.27, 18.63, 3.44 dx, klorofil için 38.70, 30.07, 32.20 dx, flavonol için 2.05, 1.62, 1.73 dx ve anthosiyanın için 0.03, 0.06, 0.06 dx olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Endofit bakteri izolatlarının *Calendula officinalis* L. bitkisi üzerine olan etkilerinin incelendiği çalışmada azot balans indeksi (25.17-70.56 mg/g), klorofil (18.99-27.45 mcg/cm<sup>2</sup>), flavonol (0.33-0.62 dx), antosiyanın (0.108-0.041 dx) olarak tespit edilmiştir (Şelem ve ark., 2023). Uçar ve ark. (2023) yaptığı çalışmada *Salvia officinalis* bitkisinde kontrol grubunda NBI 26.32 dx, klorofil 21.32 dx, flavonol 0.71 dx ve anthosiyanın 0.074 dx değerlerini tespit etmiştir. Elde edilen sonuçların ilgili literatürden farklı olduğu belirlenmiştir. Bu durumun yetiştirilme koşulları, toprak ve iklimsel değişimlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 1. *Allium* türlerinden elde edilen dualeks değerleri

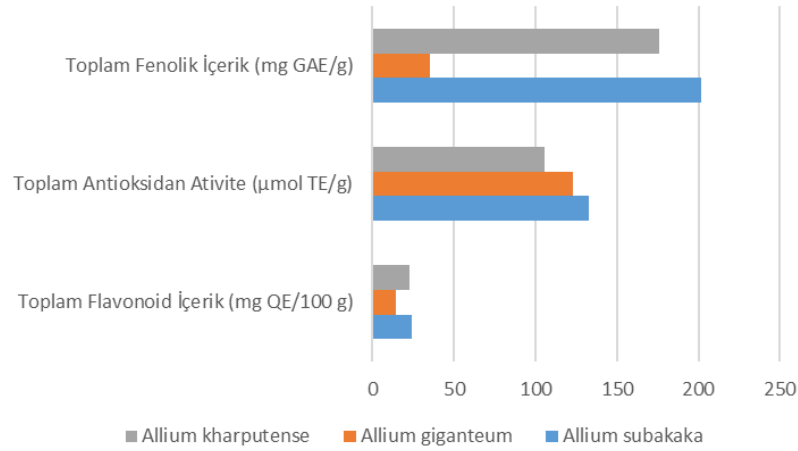
	<i>Allium subakaka</i> ±SD	<i>Allium giganteum</i> ±SD	<i>Allium kharputense</i> ±SD	VK
Toplam kül (%)	9.80±0.47 c	20.88±1.23 a	16.29±0.55 b	3.88 **
Kuru madde (%)	25.07±0.42 a	23.20±0.89 b	18.89±0.61 c	2.06 **
Toplam Flavonoid İçerik (mg QE/100 g)	23.79±1.48 a	13.96±56.04 b	22.59±0.10 a	4.97 **
Toplam Antioksidan Aktivite (µmol TE/g)	132.82±11.32 a	122.72±5.52 b	105.79±1.31 c	1.43 **
Toplam Fenolik İçerik (mg GAE/g)	201.52±11.09 a	35.50±0.96 c	175.79±2.03 b	1.67 **
NBI	19.27±5.12 a	18.63±3.44 b	18.16±5.20 c	0.06 **
Klorofil	38.70±6.26 a	30.07±5.13 c	32.20±5.42 b	1.80 **
Flavonol	2.05±0.25 a	1.62±0.05 c	1.73±0.11 b	0.85 **
Anthosiyanın	0.03±0.03 b	0.06±0.01 a	0.06±0.02 a	5.77 **

Vk: Varyans katsayısı, SD: Standart hata, ög: önemli görülmemiştir. P<0.01

Toplam antioksidan aktivite *A. subakaka* için 132.82 µmol TE/g, *A. giganteum* için 122.72 µmol TE/g ve *A. kharputense* için 105.79 µmol TE/g olarak belirlenirken toplam fenolik içeriği *A. subakaka* için 201.52 mg GAE/g, *A. giganteum* için 35.50 mg GAE/g ve *A. kharputense* için 175.79 mg GAE/g olarak belirlenmiştir. Toplam flavonoid içeriği ise 13.96-23.79 mg QE/100 g aralığında değişiklik göstermiştir. En yüksek ve en düşük değer sırasıyla *A. subakaka* ve *A. giganteum* türlerinden elde edilmiştir (Şekil 2). Yapılan çalışmalarda *Allium kharputense* türünde toplam polifenolik içeriğinin 257 mg GA/100 g olduğu belirtilmiştir (Yabalak ve Gizir, 2017). Tascı ve ark., (2019), yaptığı bir çalışmada *A. scorodoprosom*'un soğan ve yaprağında toplam fenolik madde değerlerini 254.51-927.81 mg/kg ve 1929.05-19645.24 mg/kg olarak belirlemiştir. Biyokimyasal içerik bakımından türlerin farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Taze *Allium sativum* yapraklarında toplam antioksidan aktivitenin 203.5-230.6 µmol Trolox/g. (Piatkowska ve ark., 2015), 24.96-25.28 µmol Trolox/ g (Ciuba ve ark., 2016), 85.45

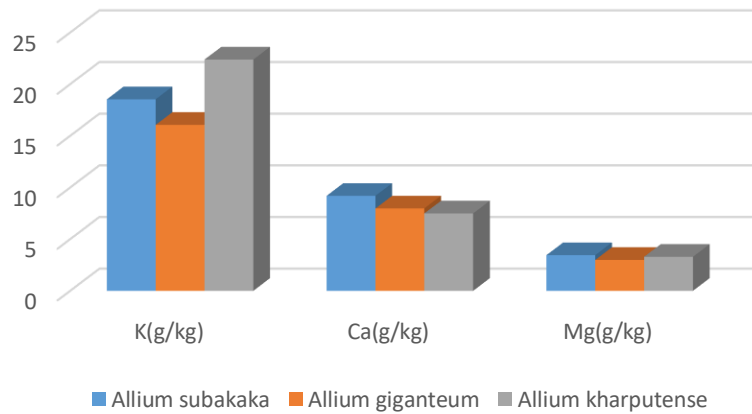
Van Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen *Allium* Türlerinin Besin Element İçeriği İle Biyokimyasal İçeriğinin Belirlenmesi

$\mu\text{mol Trolox/g}$  (Skoczylas ve ark., 2023) olduğu belirtilmiştir. *Allium tuncelianum* türünün toplam fenolik bileşik içerikleri; 16.21 mg GAE/g etanol ekstresi ve 54.25 mg GAE/g su ekstresi olarak tespit edilmiştir (Ağbaş ve ark., 2013).



Şekil 2. *Allium* türlerinin biyokimyasal içeriği

Makro ve mikro besin elementi içeriği her tür için ayrı ayrı belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre K elementi 16.07g/kg ile 22.385g/kg, Mg elementi 2.996 g/kg ile 3.452 g/kg ve Ca elementi 7.498 g/kg ile 9.194 g/kg aralığında tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük K değeri sırasıyla *A. kharputense* ve *Allium giganteum* türlerinde, en yüksek Ca ve Mg değerleri ise *A. subakaka* türünden elde edilmiştir. En düşük Ca ve Mg içerikleri sırasıyla *A. kharputense* ve *Allium giganteum* türlerinde tespit edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. *Allium* türlerinin makro besin elementi içeriği

Mikro besin elementlerinde ise en yüksek değere Fe, Cu ve Mn için *A. subakaka* türü, Zn için *A. kharputense* türü sahip olmuştur. Mikro besin elementlerinden Fe 1269.50-190.80 mg/kg, Zn 22.14-34.54 mg/kg, Cu 5.74-7.76 mg/kg ve Mn 21.83-123.15 mg/kg aralıklarında tespit edilmiştir.

Çizelge 2. *Allium* türlerinin mikro besin elementi içeriği

	<i>Allium subakaka</i> ±SD	<i>Allium giganteum</i> ±SD	<i>Allium kharputense</i> ±SD	VK±SD
Fe (mg/kg)	126.50±58.38 c	761.56±6.25 a	190.80±0.59 b	1.12 **
Zn(mg/kg)	31.29±1.01 b	22.14±1.17 c	34.54±0.69 a	1.99 **
Cu(mg/kg)	7.76±0.41 a	5.74±0.22 c	7.45±1.23 b	0.25 **
Mn(mg/kg)	123.15±3.05 a	70.01±1.43 b	21.83±2.24 c	2.78 **

Vk: Varyans katsayısı, SD: Standart hata, ög: önemli görülmemiştir. \*\* P<0.01

Umaz ve ark. (2017) 8 geofit türünün besin element içeriğini belirlemiş ve K, Fe, Cu, Mn, Zn ve Mg metal içeriklerini sırasıyla 19718-60066, 196-2285, 3.60-18.58, 29.41-91.89, 34.44-68.14 ve 1757-3506 mg/kg arasında değişiklik gösterdiğini bildirmiştir. *A. kharputense* türünün makro-mikro elementlerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmada; ICP-MS cihazıyla türün metal içeriği saptanmış olup element konsantrasyonları Mg; 1282.4, K; 4455.0, Ca; 5419.7, Cu; 19.1, Zn; 67.7, Mn; 54.8 ve Fe; 703.6 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Yabalak ve Gizir, 2017). Umaz ve ark. (2017) *A. kharputense* türünün türünün metal içeriğini K: 29955, Mg; 2767, Fe; 273, Cu; 7.49, Zn; 40.04, Mn; 30.91 mg/kg olarak tespit etmiştir. Çiriş otu (*Eremurus spectabilis*) bitkisinin mineral element içeriğinin konsantrasyonları Ca; 30.90 mg/100g, Mg; 39.00 mg/100g, K; 404 mg/100g, Cu; 1.60 mg/100g ve Fe; 7.10 mg/100g olarak tespit edilmiştir (Tosun ve ark., 2012). Çiriş otu (*Eremurus spectabilis*) bitkisindeki başka bir çalışmada; mineral element içeriği Mg; 15.23 mg/100g, K; 263 mg/100g Ca; 76.00 mg/100g, Fe; 2.42 mg/100g, Cu; 0.08 mg/100g ve Zn; 0.36 mg/100g olarak tespit edilmiştir (Cinar ve ark., 2017). Yürütülen çalışmanın sonucunda besin elementi bakımından elde edilen sonuçların ilgili literatür aralığında olduğu belirlenmiştir.

## SONUÇ

Van ekolojik koşullarında kültüre alınan *Allium* türlerinin yöreye iyi bir adaptasyon sağladığı belirlenmiştir. Özellikle otlu peynir yapımında sıkça tercih edilen bu türlerin makro ve mikro besin elementince zengin olduğu tespit edilmiştir. En yüksek değerler *A. subakaka* için; kuru madde oranı, toplam antioksidan aktivite, toplam fenolik içeriği, toplam flavonoid içeriği, Ca, Mg, Fe, Cu ve Mn elementlerinden elde edilirken, *A. giganteum* için toplam kül miktarından ve *A. kharputense* için K ve Zn elementlerinden elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kapsamında, türlerin kültüre alınması ticari üretimlerinin yapılmasına da imkân sağlayacaktır. Böylelikle bölgede yetiştirilen ürünlere alternatif bitkiler sunulmuş olacak ve ayrıca bu bitkilerin doğadan bilinçsiz bir şekilde sökülmelerini de azaltmış olacaktır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Ağbaş, B., Karakuş, D., Adıgüzel, R., Keser, S., & Demir, E. (2013). Tunceli sarımsağının (*Allium tuncelianum*) toplam antioksidan özelliklerinin ve kuru madde içeriğinin normal sarımsak (*Allium sativum*) ile karşılaştırılması. *Bilim ve Gençlik Dergisi*, 1(2), 50-62.
- Behçet, L., Kaval, I., & Rüstemoğlu, M. (2012). Three new records for Turkey: *Allium giganteum* (Liliaceae), *Grammosciadium scabridum*, and *Ferulago angulata* subsp. *carduchorum* (Apiaceae). *Turkish Journal of Botany*, 36(6), 637-643.
- Benzie, I.E.F. & Strain, J.J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Anal Biochem*, 239: 70-76.
- Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., Goran, A., Igic, R. (2008). Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). *Food Chem.*, 111: 925-929.
- Cerovic, Z.G., Ghozlen, N.B., Milhade, C., Obert, M., Debuissou, S., Moigne, M.L. (2015). Nondestructive diagnostic test for nitrogen nutrition of grapevine (*Vitis vinifera* L.) based on dual leaf-clip measurements in the field. *J Agric Food Chem*, 63(14): 3669-3680

- Cinar, A., Ay, S. T. Ayas, F. Karabak, S. Guzelsoy, N. & Ucurum, O. (2017). Foxtail lilly (*Eremurus spectabilis* M. Bieb.) as priority species of biodiversity for food and nutrition project of Turkey,” *Anadolu, J. of AARI*, vol. 27, no. 2, pp. 69–73.
- Ciuba, M., Dziadek, K., Kukielka, E., Oczkowicz, J., Piatkowska, E., Leszczynska, T. & Kopec, A. (2016). Comparing basic chemical composition and content of bioactive components in selected cultivars of garlic. *Zywn-Nauk. Technol. Jakosc*, 5, 107–115.
- Deniz, I.G., Genc, I. & Sarı, D. (2015). Morphological and molecular data reveal a new species of *Allium* (Amaryllidaceae) from SW Anatolia. *Phytotaxa*, 212 (4) (2015), pp. 283-292
- Dyduch, J. & Najda, A. (2010). Yielding and quality of garlic leaves. Part I. Yield and its structure. *EJPAU*, 13, 19.
- Friesen, N., Fritsch, R.M. & Blattner F.R. (2006). Phylogeny and new intrageneric classification of *Allium* (Alliaceae) based on nuclear ribosomal DNA. ITS sequences Aliso. *A Journal of Systematic and Floristic Botany*, 22 (1) (2006), pp. 372-395
- Izol, E., Temel, H., Yilmaz, M. A., Yener, I., Olmez, O. T., Kaplaner, E., ... & Ertas, A. (2021). A detailed chemical and biological investigation of twelve *Allium* species from Eastern Anatolia with chemometric studies. *Chemistry & Biodiversity*, 18(1), e2000560.
- Jedrszczyk, E., Kopec, A., Bucki, P., Ambroszczyk, A.M. & Skowera, B. (2019). The enhancing effect of plants growth biostimulants in garlic cultivation on the chemical composition and level of bioactive compounds in the garlic leaves, stems and bulbs. *Not. Bot. Horti Agrobot.*, 47, 81–91. [CrossRef]
- Karan, T., Gokalp, F., Erenler, R. (2018). Theoretical study on flavonoids isolated from *Allium vineale*. *Cumhuriyet Science Journal*, 39(1), 66-70. DOI: 10.17776/csj.342297.
- Li, Q. Q., Zhou, S. D., He, X. J., Yu, Y., Zhang, Y. C., & Wei, X. Q. (2010). Phylogeny and biogeography of *Allium* (Amaryllidaceae: Allieae) based on nuclear ribosomal internal transcribed spacer and chloroplast rps16 sequences, focusing on the inclusion of species endemic to China. *Annals of botany*, 106(5), 709-733.
- Obanda, M. & Owuor, P.O. (1997). Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of Kenyan black teas. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74: 209-215.
- Quettier-Deleu C., Gressier B., Vasseur J., Dine T., Brunet J., Luyck M., Cazin M., Cazin J.C., Bailleul F. & Trotin F. (2000). Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *J Ethnopharmacol*, 72, 35-40.
- Piatkowska, E., Kopec, A. & Leszczynska, T. (2015). Basic Chemical Composition, Content Of Micro and Macroelements And Antioxidant Activity Of Different Varieties Of Garlic’s Leaves Polish Origin. *Zywn-Nauk. Technol. Jakosc*, 1, 181–192.
- Sassone, A.B., Arroyo-Leuenberger, S.C. & Giussani L.M. (2014). Nueva circunscripción de la tribu Leucocoryneae (Amaryllidaceae, Allioideae). *Darwiniana*, 2 (2) (2014), pp. 197-206
- Skoczylas, J., Jedrszczyk, E., Dziadek, K., Dacewicz, E. & Kopec, A. (2023). Basic Chemical Composition, Antioxidant Activity and Selected Polyphenolic Compounds Profile in Garlic Leaves and Bulbs Collected at Various Stages of Development. *Molecules*, 28, 6653. <https://doi.org/10.3390/molecules28186653>
- Şelem, E., Uçar, C. P., Tunçtürk, R., Akköprü, A., & Tunçtürk, M. (2023). Aynısefa (*Calendula officinalis* L.)’nın Kimyasal, Fizyolojik ve Morfolojik Gelişim Parametreleri Üzerine Bazı Endofitik Bakterilerin Etkisi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 10(3), 300-307.

- Taleghani, A., Ayati, Z., Eghbali, S., Emami, S. A., & Tayarani-Najaran, Z. (2024). Health benefits of *Allium* spp. in metabolic syndrome: A review. *South African Journal of Botany*, 167, 217-255.
- Taşcı, B., Kütük, H., & Koca, İ. (2019). Antioxidant Activity of *Allium scorodoprasum* L. subsp. *rotundum* (L.) STEARN Plant Grown in Turkey. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7(10), 1561-1567.
- Tosun, M., Ercisli, S., Ozer, H., Turan, M., Polat, T., Ozturk, E., ... & Kilicgun, H. (2012). Chemical composition and antioxidant activity of foxtail lily (*Eremurus spectabilis*). *Acta Scientiarum Polonorum. Hortorum Cultus*, 11(3).
- Tunçtürk, M., Eryiğit, T. & Kaya, A. R. (2017). Nutritional properties, minerals, and selected heavy metal contents in herby cheese plants of Lamiaceae. *Applied Biological Chemistry*, 1-7.
- Tunçtürk, M., Tunçtürk, R., Eryiğit, T., & Kaya, A. R. (2018). Mineral and heavy metal constituents of three edible wild plants growing in Van province. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8(2), 293-298.
- Tunçtürk, M., & Tunçtürk, R. (2020). Van otlı peyniri ve yapımında kullanılan bitkiler ile ilgili genel bir değerlendirme. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 238-244.
- Tübives, (2024). <http://194.27.225.161/yasin/tubives/index.php?sayfa=karsilastir>. Erişim tarihi: 15.08.2024.
- Uçar, C. P., Selem, E., Tunçtürk, R., Tunçtürk, M., Akköprü, A. (2023). The Effect of Some Endophytic Bacteria on Seedling Growth and Physiological Properties of *Salvia officinalis* L. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 33(1), 130-139. <https://doi.org/10.29133/yyutbd.1224658>
- Umaz, A., Aydın, F., Firat, M., & Ertaş, A. (2021). Bazı geofitlerin indüktif eşleşmiş plazmalı kütle spektrometresi (ICP-MS) ile makro ve mikro element analizi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(1), 47-58.
- Wheeler, E. J., Mashayekhi, S., McNeal, D. W., Columbus, J. T., & Pires, J. C. (2013). Molecular systematics of *Allium* subgenus *Amerallium* (Amaryllidaceae) in north America. *American Journal of Botany*, 100(4), 701-711.
- Vlase, L., Parvu, M., Parvu, E. A., Toiu, A. (2013). Chemical constituents of three *Allium* species from Romania, *Molecules*, 18: 114-127.
- Yabalak, E., & Gizir, A. M. (2017). Evaluation of total polyphenol content, antioxidant activity and chemical composition of methanolic extract from *Allium Kharputense* Freyn et. Sint. and determination of mineral and trace elements. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 4(3), 691-708.
- Yünlü, S. Kır, E. (2016). Soğan ve sarımsaktaki bazı fenolik bileşiklerin HPLC yöntemiyle tayin edilmesi. *SDÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 20(3), 566-574.



**Atf İçin:** Dede, V., Dengiz, O., Şenol, H. ve Demirağ Turan, İ., (2024). İki Farklı Coğrafi Bölgedeki Dağlık Kütlelerde (Akbaba Dağı ve Ilgaz Dağları) Gelişen Periglasyal Yerçekillerindeki (Girlandlar) Toprakların Mineralojik Özelliklerinin Karşılaştırılması *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(4), 1776-1789.

**To Cite:** Dede, V., Dengiz, O., Şenol, H. & Demirağ Turan, İ., (2024). Comparison of mineralogical characteristics of soils on periglacial landforms (non-sorted steps) developed in mountainous masses (Mount Akbaba and Ilgaz Mountains) of two different geographical regions *Journal of the Institute of Science and Technology*, 14(4), 1776-1789.

### **İki Farklı Coğrafi Bölgedeki Dağlık Kütlelerde (Akbaba Dağı ve Ilgaz Dağları) Gelişen Periglasyal Yerçekillerindeki (Girlandlar) Toprakların Mineralojik Özelliklerinin Karşılaştırılması**

Volkan DEDE<sup>1\*</sup>, Orhan DENGİZ<sup>2</sup>, Hüseyin ŞENOL<sup>3</sup>, İnci DEMİRAĞ TURAN<sup>4</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Girland oluşumu
- Mineralojik analiz
- Soğuk iklim koşulları
- Yüksek dağlık alanlar

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Periglasyal şekiller
- XRD analizi
- Akbaba Dağı
- Ilgaz Dağları
- Türkiye

#### **ÖZET:**

Dünya’da periglasyal süreçler, buzul çevresi bölgelerde ve soğuk iklim koşullarının etkisi altında gelişim göstermektedir. Bu süreçler sonucunda meydana gelen periglasyal şekiller ise paleoiklim koşullarında meydana gelmekte ve günümüzde de gelişimine devam etmektedir. Bu çalışmada birbirlerinden farklı coğrafi bölgelerde olan iki dağda (Akbaba Dağı-3026 m ve Ilgaz Dağları-2587 m) bulunan periglasyal şekillerden olan girlandlar üzerinde oluşan toprakların mineralojik özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, toprak örneklerinde detay kil XRD difraktogram çekimi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntü alma ve analiz işlemleri uygulanmıştır. Akbaba Dağı’ndaki girlandlardan alınan örnekteki sonuçlarda birincil mineral olarak albit, muskovit, kuvars ve klinoklor mineralleri tespit edilmiştir. Ilgaz Dağları’ndaki bulgularda ise, belirlenen başat mineral klorittir. Sonuç olarak, lokal alanlarda benzer yer şekilleri üzerinde oluşmuş topraklar gerek farklı ekolojik ortamlar, gerekse de farklı litolojik özelliklerden dolayı farklı mineralojik karakterlere sahip olabilmektedir. Elde edilen bulguların konu literatürüne teorik destekler sağlayacağı düşünülmektedir.

### **Comparison of Mineralogical Characteristics of Soils on Periglacial Landforms (Non-sorted steps) Developed in Mountainous Masses (Mount Akbaba and Ilgaz Mountains) of Two Different Geographical Regions**

#### **Highlights:**

- Non-sorted step formation
- Mineralogical analysis
- Cold climate conditions
- High mountain areas

#### **Keywords:**

- Periglacial landforms
- XRD analysis
- Mount Akbaba
- Ilgaz Mountains
- Türkiye

#### **ABSTRACT:**

Periglacial processes on Earth are developing in the glacial regions and under the influence of cold climatic conditions. The periglacial landforms formed due to these processes were formed in paleoclimatic conditions and continue to build today. This study aims to compare the mineralogical properties of the soils in non-sorted steps, which are the periglacial landforms of two mountains (Mount Akbaba-3026 m a.s.l., and Ilgaz Mountains-2587 m a.s.l.) in different geographical regions. For this purpose, detailed clay XRD diffractogram scanning electron microscope (SEM) image acquisition and analysis processes were applied. Albite, muscovite, quartz, and clinochlor minerals were determined as primary minerals in the results obtained from the non-sorted steps of Mount Akbaba. The primary mineral in the Ilgaz Mountains is chlorite. As a result, soils formed on similar landforms in local areas may have different mineralogical characteristics due to different ecological environments and different lithological characteristics. The results are thought to provide theoretical supports for the subject literature.

<sup>1</sup> Volkan DEDE ([Orcid ID: 0000-0003-4523-1390](#)), Ardahan Üniversitesi, Coğrafya Bölümü, 75002, Ardahan, Türkiye.

<sup>2</sup> Orhan DENGİZ ([Orcid ID: 0000-0002-0458-6016](#)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye.

<sup>3</sup> Hüseyin ŞENOL ([Orcid ID: 0000-0001-5676-7161](#)), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, 32200, Isparta, Türkiye.

<sup>4</sup> İnci DEMİRAĞ TURAN ([Orcid ID: 0000-0002-5810-6591](#)), Samsun Üniversitesi, Coğrafya Bölümü, 55060, Samsun, Türkiye.

\***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Volkan DEDE, e-mail: volkandede@ardahan.edu.tr

## GİRİŞ

Periglasyal ortamlar, yoğun donma-çözülme aktivitesi ve sürekli veya mevsimsel olarak donmuş zemin ile karakterize edilen soğuk, buzul olmayan bölgelerde meydana gelir (Gutierrez ve Gutierrez, 2016). Buzullaşmanın gerçekleşmediği buzul çevresi bölgeler periglasyal şekillerin gelişimi açısından elverişlidir. Bu bağlamda yüksek enlemler ile yüksek dağlık alanlar ön plana çıkmaktadır. Buzullaşma bölgelerinin çevrelerindeki sahaların belirtilmesi ve vurgulanması maksadıyla 'periglasyal' terimi ilk olarak 1909 yılında Lozinski tarafından dile getirilmiştir. Araştırmacıların ilgisi ve yapılan bilimsel çalışmalar periglasyal jeomorfolojinin zamanla daha da gelişimine katkı sağlamıştır. Dünya ölçeğinde geçmiş dönem iklim koşulları ve günümüz iklim özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla periglasyal çalışmalar araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmeye devam etmektedir. Güney Norveç'in merkezindeki Jotunheimen'de farklı desenli zemin türleri, kaya buzulları, buz çekirdekli morenler ve soliflüksiyon özellikleri dâhil olmak üzere farklı periglasyal yer şekilleri bulunmaktadır. Yükseltiyeye bağlı dağılımları, permafrostun bölgesel dağılımı tarafından güçlü bir şekilde kontrol edilmektedir. Ancak periglasyal şekiller topografya, ana kaya özellikleri, sedimantoloji veya bitki örtüsü gibi diğer faktörlerden de etkilenebilmektedir (Winkler ve ark., 2021). Türkiye'nin kuzeybatısında kuru yaz subtropikal Akdeniz iklimi altında gelişmiş özel bir dağ ortamı ile karakterize edilen Kaz Dağı'nın zirvesinde meydana gelen periglasyal yer şekillerinin morfo-klimatik süreçleri-karakteristikleri ve toprak gelişimi açısından değerlendirilmiştir. Çemberler ve taş kümeleri, girlandlar ve kriyoturbasyon ve blok akıntılarında oluşan periglasyal yer şekilleri, Kaz Dağı'nın üst sınırında subalpin vejetasyon kuşağında bulunmaktadır. Morfojenetik süreç analizine göre Kaz Dağı zirvesinde Aralık-Mart döneminde donma + donma-çözülme, Kasım ve Nisan aylarında donma-çözülme + ayrışma ve donun olduğu ayrışma baskın süreçlerdir. Aynı iklim koşulları altında, ancak çeşitli periglasyal yer şekillerinin farklı ana materyalleri üzerinde oluşan toprakların pedolojik süreçleri ve mineralojik özellikleri açısından, bu toprakların taksonomisi genç topraklar olarak tanımlanan Entisol ordosunda sınıflandırılmıştır (Türkeş ve ark., 2023). Balkan Yarımadası'ndaki periglasyal şekiller yüksek dağ ortamının tipik özelliklerini barındırmaktadır. Oluşumları ve çeşitlilikleri iklimsel, topografik ve jeolojik faktörler tarafından belirlenmektedir. Günümüzde aktif olan periglasyal süreçler 1700-2000 m yükselti aralığında meydana gelirken, relikt (kalıntı) özellikler 1100-1400 m yükselti aralığında gözlenmektedir. Periglasyal yer şekillerinin çeşitliliği ve oluşumu için jeolojik koşulların (ana kaya bileşimi ve yapısı, tektonik ortamlar) önemine odaklanılmıştır. Analiz ve elde edilen sonuçlar, esas olarak yarımada'daki yüksek dağlar arasındaki bölgesel ve yerel karşılaştırmalara dayanmaktadır (Gachev, 2021). Tianshan Dağı'ndaki Urumçi Nehri'nin kaynak bölgesindeki periglasyo-jeomorfik dağılımı ve evrimi, 1985'ten 1989'a kadar olan dönemde sahada tekrarlanan ölçümler ve incelemelere dayanarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bölgenin donma çözülme olayları oldukça şiddetlidir. Kaya çatlağının ortalama donma-genişleme hızı 1.2 cm/yıl ve kaya eğimi 1.1 cm/yıllık bir ayrışma gerileme oranına sahiptir (Cheng ve Zhijiu, 1992). Kuzeydoğu Anadolu'da Cin Dağı üzerinde yer alan farklı periglasyal yer şekilleri üzerinde oluşan toprak özelliklerindeki farklılıklar eğimli arazi ve yüksek rakım dolayısıyla toprak erozyonuna karşı temel sorunu oluşturmaktadır. Cin Dağı'nın periglasyal yer şekillerinde oluşan topraklar ve bu toprak erozyonu hassasiyetini tahmin etmek için yapay sinir ağı (YSA) kullanılmış ve üç farklı periglasyal yer şekli tespit edilmiştir. Cin Dağı'nın zirve düzlüğündeki Cin Tepesi'nin üzerinde taş kümeleri, Cin Tepe ve Topkaya Tepe'nin kuzey yamaçlarında girlandlar yer almaktadır. Ayrıca çemberler ise Karaçakrak Tepe'nin güneyinde yayılmıştır (Dede ve ark., 2022a). Soğuk iklim koşulları ve permafrost eski periglasyal ortamlarda topografik ve tortul izler bırakmıştır. Geç Pleistosen soğuk iklim koşulları sırasında Amerika Birleşik

Devletleri'nin Orta Atlantik Bölgesi'nde kaya kırılmasına, regolit üretimine ve regolit örtülü yamaçlara yol açan geçmiş permafrost ve yoğun donma eyleminin yaygın bir şekilde meydana geldiği bilinmektedir. Kayaların dona karşı en duyarlı olduğu yerlerde, termal büzülme çatlamasının ve don çatlağından kaynaklanan breşleşmenin güçlü izleri mevcuttur. Kumtaşı yamaçlarında, don havası, permafrost erimesi sırasında epizodik olarak yokuş aşağı yavaşça akan kaya bakımından zengin tortullar üretmiştir. Hareket, kolüvyonun kümülatif olarak en az bir kilometre hareket ettiği soliflüksiyon lobları ve terasları ile sonuçlanmaktadır. Radyokarbon tarihleme, optik uyarımlı lüminesans yaş kontrolü ve kozmojenik izotop çalışmaları, bazı periglasyal özellikleri Son Buzul Maksimumu ile sınırlandırır, ancak aynı zamanda regolitin daha uzun kalma sürelerini de göstermektedir (Merritts ve Rahnis, 2022). Kaliforniya, Sierra Nevada'da kaya buzulları ve ilgili periglasyal kaya-buz özellikleri bol miktarda bulunan ancak gözden kaçan yer şekilleridir. Kategoriler, kaya-buzul araştırmalarında yaygın olarak açıklanandan daha geniş bir donmuş zemin özellikleri yelpazesi içermektedir. Haritalanan yer şekilleri 2225 m'den 3932 m'ye kadar dağılışı göstermekte, çoğunlukla KKB'dan KD'ya açılarda meydana gelmekte ve görünen yaşları Geç Pleistosen'e aittir. Haritalanan daha küçük yer şekillerinin çoğu, uzaktan (örneğin, hava fotoğrafı) gözlemlenmeye kolayca fark edilememekte; saha araştırmaları bunların tespiti için en iyi yaklaşım olmaya devam etmektedir (Millar ve Westfall, 2008).

Anadolu Dağları üzerine gerçekleştirilen periglasyal jeomorfoloji çalışmaları son yıllarda oldukça hız kazanmış ve onlarca yıldır yapılmaktadır (Öztürk ve Taşoğlu, 2024; Turoğlu, 2022; Çakır ve Kopar, 2017; Dede ve ark., 2015; Sarıkaya ve Tekeli, 2014; Biricik, 2010; Altın, 2006, 2003; Sayhan, 1999; Erinç ve ark., 1961; Planhol ve Bilgin, 1961; Bilgin, 1960, 1969, 1972; Erinç, 1955, 1957 gibi). Periglasyal şekillerde toprak, iklim ve jeomorfolojik gelişim üzerine çalışmalar günümüzde de devam etmektedir (Serin ve ark., 2024; Dede ve ark., 2024a, b, 2023, 2022a, b, 2021, 2020; Dede, 2023; Demirağ Turan ve ark., 2023; Türkeş ve ark., 2023; Öztürk, 2012; Türkeş ve Öztürk, 2008, 2011).

Akbaba Dağı periglasyal jeomorfoloji açısından bu çalışma öncesinde henüz değerlendirilmemişken, Ilgaz Dağları üzerine yapılan çalışmalar ilerleyen satırlarda belirtilmiştir. Ilgaz Dağları'nın periglasyal özelliklerinin ortaya konulduğu ilk çalışma Erinç ve ark. (1961) tarafından yapılmıştır. Çalışma ile periglasyal şekillerin dağılışı genel olarak ortaya konmuştur. Elde edilen verilere göre Ilgaz Dağları üzerinde girlandlar, tufurlar, taş kümeleri, şeritli topraklar, taş halkaları ve nivasyon sirklerinin bulunduğu tanımsal olarak belirtilmiştir (Erinç ve ark., 1961). Kızılkaya ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada Ilgaz Dağları periglasyal şekillerinden girland ve taş kümeleri üzerinde oluşmuş toprakların biyolojik faaliyetlerine yönelik olarak dehidrogenaz enzim aktivitesi incelenmiştir. Söz konusu periglasyal şekillere ait topraklarda dehidrogenaz enzim aktivitesinin yükseklik artışı ile azaldığı, toprakların organik madde içerikleri ile dehidrogenaz enzim aktivitesi arasında önemli pozitif korelasyonların bulunduğu ortaya konulmuştur (Kızılkaya ve ark., 2019). Dede ve ark. (2020) tarafından Ilgaz Dağları'nda yapılan çalışmada, periglasyal şekiller bünyesindeki toprakların fiziko-kimyasal özellikleri ile erozyon duyarlılık parametreleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen bulgular, agregat stabilitesi (AS), strüktür stabilite indeksi (SSI), dispersiyon oranı (DO), kabuk oluşumu (CF) ve kil oranı (KO) arasındaki ilişkilerin önemli olduğunu göstermektedir. Dede ve ark. (2021) tarafından Ilgaz Dağları'nda yapılan bir başka çalışmada yükselti-sıcaklık ilişkisinin periglasyal şekiller bünyesindeki toprakların fiziko-kimyasal özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Analizler sonucunda, yükselti ile periglasyal şekillerdeki toprakların fiziko-kimyasal özellikleri (CF: Kabuk oluşumu, EC: Elektriksel iletkenlik, OM: Organik

madde, HA: Hacim ağırlığı,  $K^+$ ,  $Na^+$ , kum, kil, SN: Solma noktası, TK: Tarla kapasitesi, YS: Yarayışlı su, SSI: Strüktür stabilite indeksi, DO: Dispersiyon oranı ve KO: Kil oranı) arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki saptanamamıştır. Ek olarak, yükselti ile OM ve kil oluşumu arasında ters bir orantı olduğu görülmüştür (Dede ve ark., 2021). Dede ve ark. (2024a) tarafından yapılan son çalışmada ise Ilgaz Dağları'nda yer alan periglasyal yer şekillerinin (girland, çamur çemberi, taş kümesi, tufur ve konjelitürbasyon) morfolojik özellikleri belirlenerek, fiziko-kimyasal ve mineralojik özellikleri incelenmiştir. Toprakların pedolojik süreçleri ve yer şekillerinin gelişimini kontrol eden iklim koşullarının etkilerinin değerlendirilmesi de yapılmıştır.

Topraklar oluşum süreçleri zamana bağlı olarak oldukça farklılıklar gösterir. Bu farklılaşmalar, minerallerin parçalanma ve elementlerin jeokimyasal değişimlerini konu alır. Toprak oluşumunda ana materyalin yapısı, mineralojik özelliklerinin değişimi, her bir elementin mobilizasyonu ve yeniden dağılımları (birincil minerallerin çözünmesi, kil minerallerinin oluşumu, redoks tepkimeleri ve iyon değişimi) gibi pedojenik süreçler sebebi ile farklı yollar ile gerçekleşir. Kimyasal ayrışma sonrası açığa çıkan sekonder minerallerin belirlenmesi, çevre konularının yorumlanması, elementel döngünün anlaşılmasına olanak sağlar. Ana materyal veya kayaçların kökeni, pedojenik süreçler ve geçmişteki iklimsel faktörler tarafından belirlenen değişimler jeokimyasal özelliklerin değişimin yorumlanmasında öneme sahiptir. Özellikle Kuvaterner'deki çevresel değişimlerin anlaşılması toprakların gelişim süreçlerinin ortaya konmasında önemli bir yaklaşım olmuştur.

Ülkemizde gerek toprak oluşumu-genesisi, gerekse mineralojiye yönelik farklı jeolojik yaş ve kökene sahip materyaller üzerinde bazı çalışmalar yapılmıştır. Fakat periglasyal yer şekillerinden girlandlar üzerindeki topraklara ait mineralojik çalışmalar çok azdır (Dede ve ark., 2023; Demirağ Turan ve ark., 2023). Bu çalışmada, farklı iki ekolojik bölgede yer alan Akbaba Dağı ile Ilgaz Dağları üzerinde tespiti yapılan periglasyal yer şekillerinden girlandlar üzerinde oluşmuş toprakların, gerek primer gerekse de sekonder (kil) mineralleri arasındaki farklılık veya benzerlik açısından değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

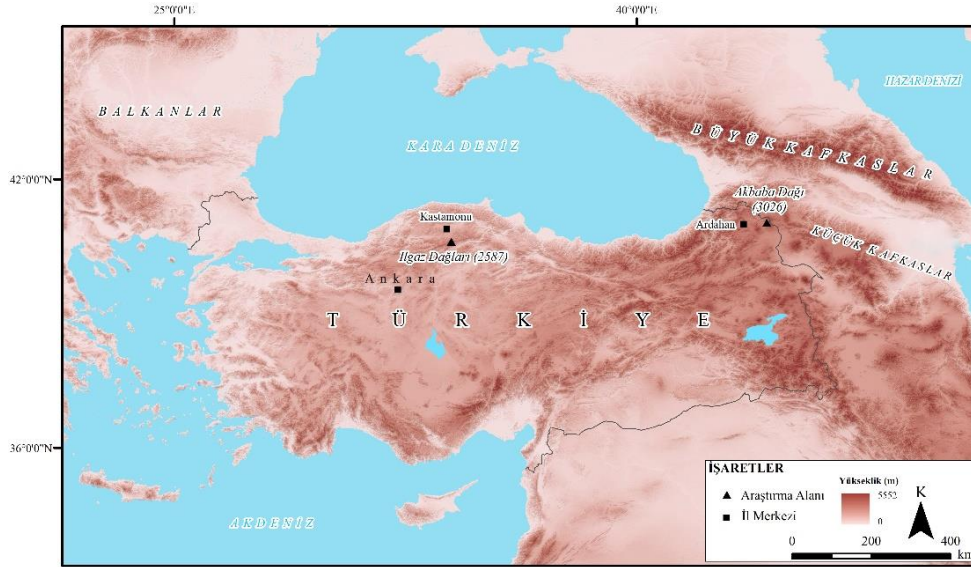
## MATERYAL VE METOD

### Çalışma Alanı

Akbaba Dağı (3026 m), Doğu Anadolu Bölgesi'nin Erzurum-Kars Bölümü'nde  $41^{\circ}01'$  Kuzey enlemi ile  $43^{\circ}26'$  Doğu boylamının kesişim noktasında yer almaktadır. Çalışma alanı, Çıldır Gölü'nün doğusunda kısa mesafede adeta duvar gibi yükselmektedir. Akbaba Dağı doğu-batı 10 km ve kuzey-güney doğrultusunda ise 5 km genişliğe sahiptir. Araştırma alanının zirveler kuşağında yer yer 2000 m'yi aşan tepeler bulunmakla birlikte (Büyükkır-2867 m, Kuşkalar-2945 m, Göller-2992 m ve Hebeş-2462 m) en yüksek zirvesi Akbaba (3026 m) Tepesi'dir. Akbaba Dağı'nı kuzeyden Küçüközönü, batıdan Boncuk ve güneyden Cıngıl Dereleri drene etmektedir. Akbaba Dağı'nın jeolojik yapısı, Orta-Üst Pliosen yaşlı "Dumanlıdağ Volkanitleri" olarak adlandırılan çeşitli renkli (gri, kül, siyah, kırmızı, sarı) yer yer belirgin tabakalanmalı, eklemlili, pulumsu, ayrışmalı, tüf, andezit, pomza, perlit ve obsidyen gibi çoğunlukla asidik türde kayaçlardan oluşmaktadır (Aktimur ve ark., 1992).

Ilgaz Dağları (2587 m), Karadeniz Bölgesi'nin Batı Karadeniz Bölümü'nde  $41^{\circ}03'-41^{\circ}06'$  K enlemleri ile  $33^{\circ}46'-33^{\circ}53'$  D boylamları arasında yer almaktadır. Çalışma alanı Çankırı ili Ilgaz ilçesinin kuzeyinde kısa mesafede adeta duvar gibi yükselmektedir. Ilgaz Dağları doğu-batı doğrultusunda yaklaşık olarak 10 km uzunluğa, kuzey-güney doğrultusunda ise 2.5 km genişliğe sahiptir. Araştırma alanının zirveler kuşağında yer yer 2000 m'yi aşan tepeler bulunmakla birlikte (Kavşakbaşı-2030 m, Küçükçal-2096 m, Küçükhacet-2546 m) en yüksek zirvesi Büyükhacet (2587 m)

Tepesi'dir. Zirveler kuşağı doğu-batı doğrultusunda aynı zamanda su bölümü çizgisini de meydana getirmektedir. Bu nedenle alanı, zirveler kuşağının kuzey yönünde Taşlık, Sakar ve Asasuyu Dereleri, güney yönünde ise Kubbe Deresi drene etmektedir (Şekil 1). Ilgaz Dağları'nın jeolojik yapısı, Paleozoik yaşlı masif karakterindedir. Kuzey Anadolu Fayı, zirveler kuşağından KD-GB yönünde uzanış göstermektedir. Kuzey Anadolu Fayı'nın kuzeyinde bulunan zirveler kuşağında Paleosen yaşlı karbonatlı kumtaşı ve kireçtaşı hâkimken, güneyinde Eosen yaşlı kireçtaşı, kumtaşı ve marn bulunmaktadır. Zirveler kuşağını meydana getiren kayalar karbonatlı kumtaşı ve kireçtaşıdır. Tüm bu sistemlerin temelinde ise fillit, şist ve metadiyabaz bulunmaktadır (Uğuz ve Sevin, 2011).



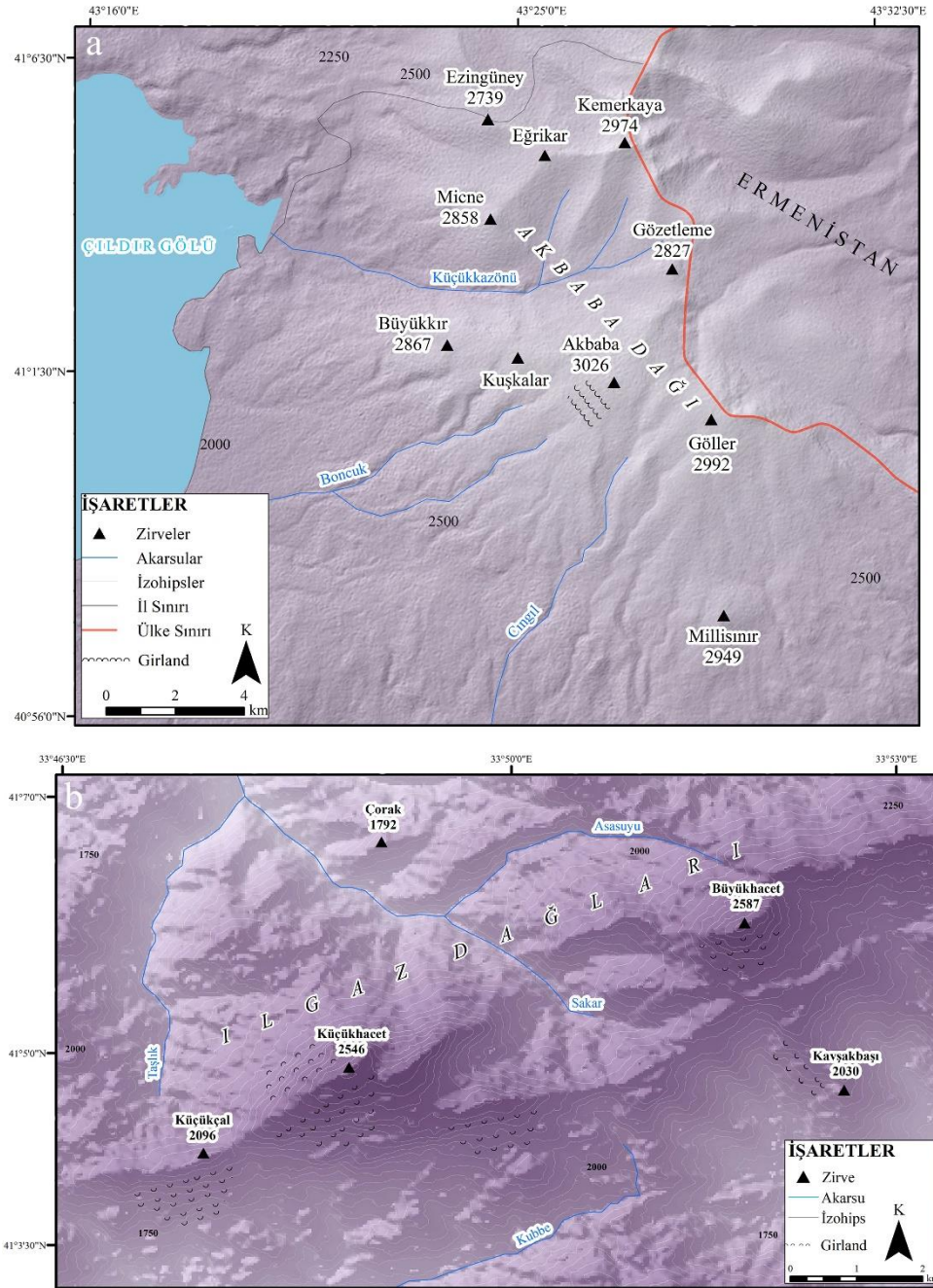
Şekil 1. Araştırma alanlarının yer bulduru haritası

## Yöntem ve Analizler

Araştırma; verilerin toplanması ile ön değerlendirme, arazi çalışmaları ve elde edilen toprak örneklerinin laboratuvar analizlerini kapsayan üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İki farklı ekolojik bölgede yer alan dağlara ait ön verilerin değerlendirilmesi sonrası ikinci aşama olan arazi çalışmaları, Akbaba Dağı'nda 23-28 Ağustos 2022, Ilgaz Dağları'nda ise 18-21 Ağustos 2019 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Arazi çalışmaları ile girlandların yerleri GPS (Global Positioning System-Garmin Etrex 10) yer konumlama aleti yardımıyla tespit edilerek haritalara işlenmiştir. Akbaba Dağı'ndaki girlandlar 2965-2989 m, Ilgaz Dağları'ndakiler ise 1943-2395 m yükselti aralığında yer almaktadır (Şekil 2). Tespiti yapılan girlandları en iyi temsil edebilecek Akbaba Dağı'nda 12, Ilgaz Dağları'nda ise 9 toprak örneği alınmıştır.

Çalışmanın son aşamasında alınan toprak örneklerinde primer ve sekonder başat minerallerin belirlenmesi amacıyla laboratuvar analizi, Akbaba Dağı örneği için Afyon Kocatepe Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Ilgaz Dağları örneği içinse Konya Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Her iki dağlık saha için alınan toprak örneklerini temsilen detay kil XRD (X-Ray Diffraction) difraktogram çekimi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-Scanning Electron Microscopy) ile görüntü alma ve analiz işlemleri uygulanmıştır. Bu kapsamda toprak örneklerinde primer minerallerin kompozisyonunu belirlemek amacı ile 2 mm'den küçük toprak örnekleri agat havanda 38 mikrondan geçecek şekilde öğütülmüş ve 2-70° 2θ aralığında X-Ray difraksiyonları Shimadzu XRD-6000 cihazı ile Cu antikatod tüp ve K filtre (40 kV, 35 mA) kullanılarak yapılmıştır (Jackson, 1979). Mineraller ve bolluk dereceleri XRD bazal mesafelerine ve XRD pik şiddetlerine göre yapılmıştır (Egli ve ark., 2003). Taramalı elektron

mikroskobu (SEM) ile görüntü alma işlemiyle yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir.



Şekil 2. Akbaba Dağı (a) ile Ilgaz Dağları (b) girlandlarının jeomorfoloji haritası

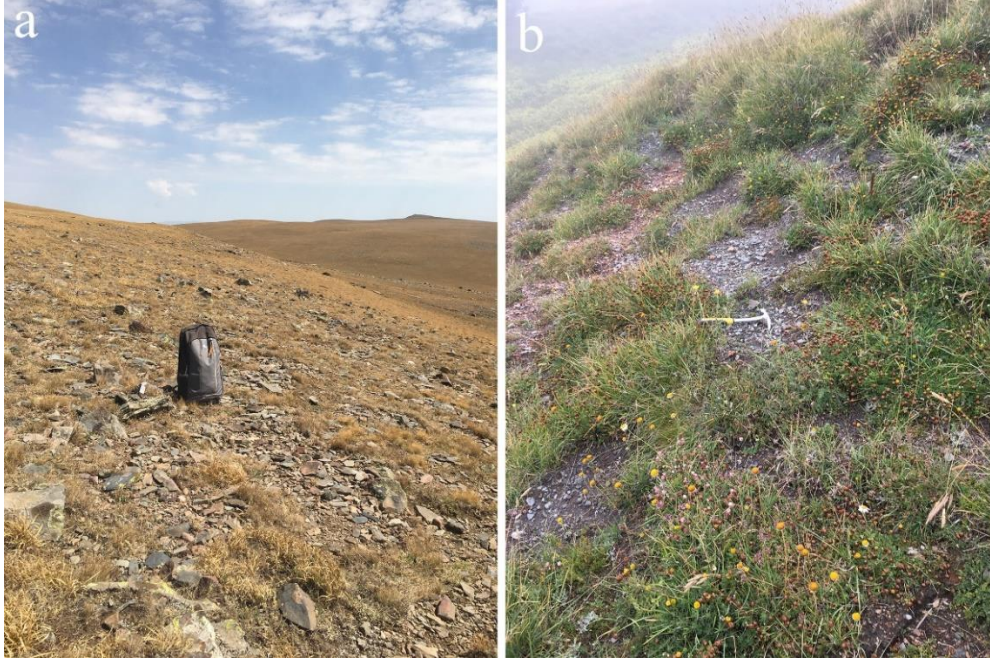
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Akbaba Dağı İle Ilgaz Dağları'ndaki Girlandların Temel Özellikleri

Periglasyal bölgelerde fark edilebilir şekilde düzenli, az çok simetrik, morfolojik zemin deseni ve mevcut olduğu yerde bitki örtüsü sergileyen herhangi bir zemin yüzeyi desenli zemin (*patterned ground*) olarak tanımlanmaktadır (Van Everdingen, 2005). Desenli zemin içerisinde yer alan girlandlar

(*non-sorted step*) ise yamaçlarda daha büyük taşlardan veya bitki örtüsünden oluşan bir bordüre sahip teras benzeri bir görünüme sahiptir (Allaby, 2013).

Akbaba Dağı'nda gelişim gösteren girlandlar, Pliosen yaşlı andezitler üzerinde yer almaktadır. Akbaba Dağı'nda 2965-2989 m yükselti aralığında bulunan ve ölçümü gerçekleştirilen 48 adet girlandın tanımlayıcı istatistiklerine göre; ortalama uzunluk 17187.52 cm, genişlik 173.14 cm, yükseklik 40.75 cm ve yükselti 2978 m olarak tespit edilmiştir (Şekil 3). Ilgaz Dağları'nda yer alan girlandlar ise Paleosen yaşlı karbonatlı kumtaşı, kireçtaşı ve Eosen yaşlı kireçtaşı, kumtaşı ve marn üzerinde yer almaktadır. Ilgaz Dağları'nda 1943-2395 m yükselti aralığında bulunan ve ölçümü yapılan 43 adet girlandın tanımlayıcı istatistik sonuçlarına göre; Küçükçal Tepe (2096 m) mevkiinde bulunan girlandların tanımlayıcı istatistikleri, ortalama uzunluk 484.23 cm, genişlik 60.62 cm, yükseklik 25.77 cm ve yükselti 1953 m şeklindedir. Küçükhacettepe (2546 m) kuzey ve güneyindeki girlandlarda tanımlayıcı istatistikler ortalama uzunluk 581.75 cm, genişlik 50 cm, yükseklik 16.30 cm ve yükselti 2268 m olarak belirlenmiştir. Büyükhacettepe (2587 m) ve Kavşakbaşı (2030 m) güneyinde bulunan girlandların tanımlayıcı istatistikleri ise ortalama uzunluk 721 cm, genişlik 59.50, yükseklik 25.10 cm ve yükselti 2169 m olarak tespit edilmiştir (Şekil 3).

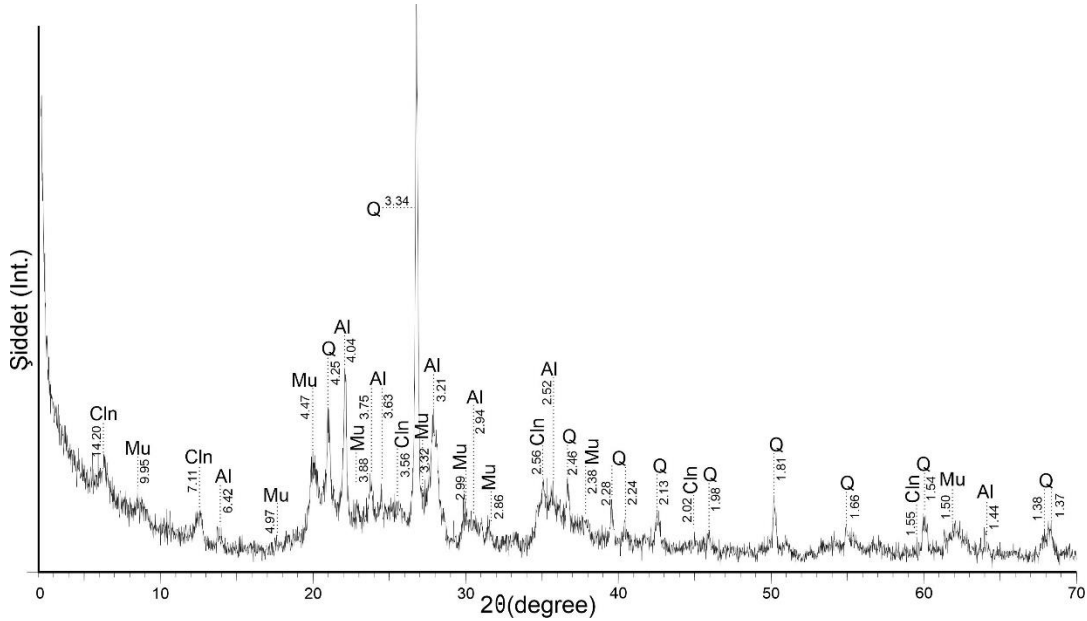


Şekil 3. Akbaba Dağı (a) ile Ilgaz Dağları (b) girlandlarının genel görünüşleri

### Akbaba Dağı İle Ilgaz Dağları'ndaki Girlandlardan Alınan Toprak Örneklerinin Primer Mineral Özellikleri

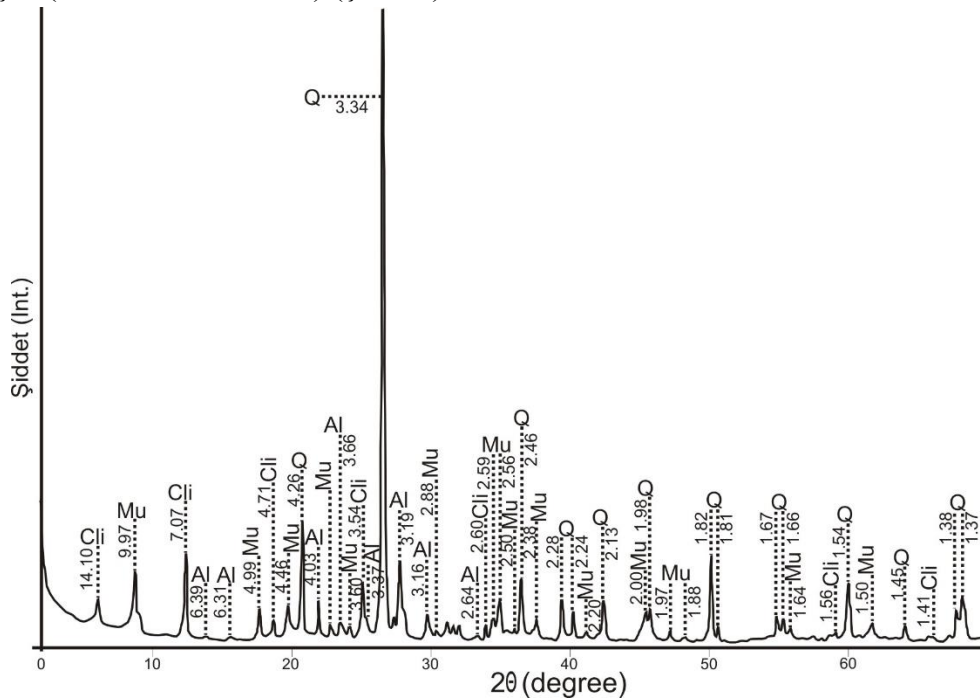
Farklı ekolojik koşullar altında topraklar, oluşum ve gelişim süreçlerine bağlı karakter kazanmaktadır. Özellikle lokal alanlarda mikro yer şekilleri ve ana materyal etkisinde kalmakta ve oldukça farklılıklar gösterebilmektedir. Bu farklılaşmalar, kayaçların biofiziko-kimyasal ayrışma ve minerallerin parçalanma sonucu jeokimyasal değişimlere neden olabilmektedir (Dede ve ark., 2023). Özellikle, benzer yer şekilleri olsa dahi, toprak oluşumunda kayaçların veya ana materyalin mineralojik özelliklerindeki farklılık, toprakların farklı karakter kazanmalarına neden olabilmektedir. Bu çalışmada, Akbaba Dağı ile Ilgaz Dağları'ndaki girlandlardan alınan toprak örneklerinin primer ve sekonder mineral tanımlamalarına göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Akbaba Dağı girland toprak örneğinde primer mineral olarak albit (6.42, 4.04, 3.75, 3.63, 3.21, 2.94, 2.52, 1.44 Å), muskovit (9.95, 4.97, 4.47, 3.88, 3.32, 2.99, 2.86, 2.38, 1.50 Å), kuvars (4.25, 3.34, 2.46, 2.28, 2.24, 2.13, 1.98, 1.81,

1.66, 1.54, 1.38, 1.37 Å) ve klinoklor (14.20, 7.11, 3.56, 2.56, 2.02, 1.55 Å) mineralleri tespit edilmiştir. Bolluk sırasına göre sıralaması ise, kuvars minerali başat durumda iken bu minerali sırasıyla albit, muskovit ve klinoklor minerali takip etmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Akbaba Dağı girland toprak örneğinin primer minerallerine ait X-ışın kırınımları (Q: Kuvars, Al: Albit, Mu: Muskovit, Cln: Klinoklor)

Ilgaz Dağları'nda oluşan girlandlardan alınan toprak örneğinde ise birincil mineraller olarak kuvars, muskovit ve albit mineralleri belirlenmiş ve bunların bolluk sırasına göre ise kuvars (4.26, 3.34, 2.46, 2.28, 2.24, 2.13, 1.98, 1.82, 1.81, 1.67, 1.66, 1.54, 1.45, 1.38 ve 1.37 Å), muskovit (9.97, 4.99, 4.46, 3.60, 2.88, 2.59, 2.56, 2.50, 2.38, 2.20, 2.00, 1.97, 1.88, 1.64 ve 1.50 Å), albit (6.39, 6.31, 4.03, 3.66, 3.37, 3.19, 3.16 ve 2.64 Å) ve klinoklor olarak (14.10, 7.07, 4.71, 3.54, 2.60 ve 1.41 Å) tespit edilmiştir (Dede ve ark., 2024a) (Şekil 5).



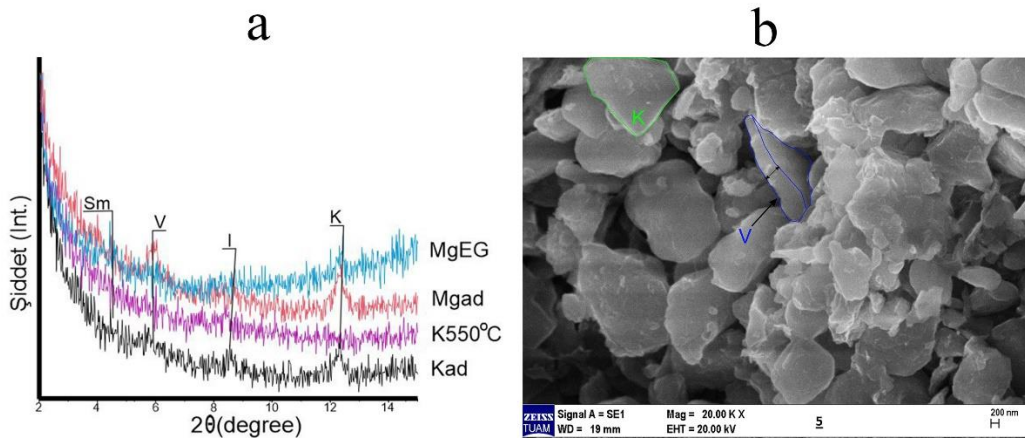
Şekil 5. Ilgaz Dağları girland toprak örneğinin primer minerallerine ait X-ışını kırınımları kırınımları (Q: Kuvars, Mu: Muskovit, Al: Albit, Cli: Klinoklor) (Dede ve ark., 2024a)



## Akbaba Dağı İle Ilgaz Dağları'ndaki Girlandlardan Alınan Toprak Örneklerinin Sekonder (Kil) Mineral Özellikleri

Toprakların jeo-bio-fiziko-kimyasal karakter kazandırmadaki önemi bakımından kil mineralleri, özellikle bilim insanlarının uzun süreçlerden beri dikkatlerini çekmişlerdir (Dixon ve Weed, 1989; Çelik ve Akça, 2017). Primer minerallerin parçalanıp ayrışması sonucu ortaya çıkan farklı elementler bitkiler tarafından besin elementi olarak alındıkları ve katyon değişimi olayları sonucu toprakta kimyasal süreçlere katkıda buldukları gibi, yeni minerallerin oluşmasında da rol alırlar (Grim, 1968; Dengiz, 2010). Bu nedenle, özellikle toprak kil minerallerinin karakterize edilmeleri, toprakların biyolojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin uzun süreçlerde en etkili faktör olmaları nedeniyle büyük önem taşımaktadır (Grim, 1968; Dengiz, 2010). Kil minerallerinin çeşitliliği, su tutma kapasitesi, agregat oluşumu, özgül yüzey alanı ve plastiklik, katyon değiştirme gibi özellikler yönünden birbirlerinden çok büyük farklılıklar göstermeleri nedeniyle, farklı toprak çeşitlerinin oluşmasına neden olabilmektedir (Grim, 1968; Tunçay ve ark., 2019). Bu nedenle, topraktaki kil minerallerinin tipleri ve oransal dağılımları oldukça önemlidir.

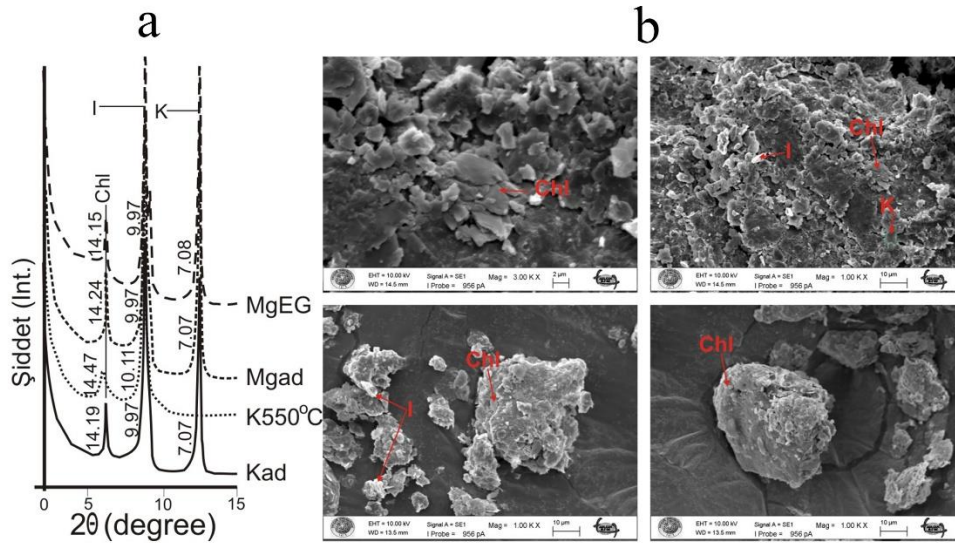
Akbaba Dağı girland toprak örneğinde sekonder kil mineralleri olarak vermiküllit, smektit, illit ve kaolinit kil mineralleri tespit edilmiştir. Kil mineral tayini yapılan örnekteki tüm uygulamalarında 9.24-10.44 Å aralığında görülen zayıf kristalize doruklar illite aittir. Mgad, MgEG ve Kad ile doyurulan örnekler 7.06-7.21 Å aralığında görülen doruklar 550 °C'de (K550 °C) ısıtılınca kaybolmuştur. Bu durum söz konusu dorukların kristalize olmuş kaolinite ait olduğunu göstermiştir. Magnezyum ile doyurulan (Mgad) uygulamalarda sırası ile 14.19, 14.38, 14.24, 16.91 ve 14.15 Å zayıf kristalize olmuş ve plato şeklinde görülen doruklar MgEG (Mg Etilen Glikol) uygulamasında 18.39, 18.01, 20.34, 19.19, 18.54Å'a açılmıştır. Potasyum ile doyumada (Kad) bu pikler 12.61, 12.26, 12.33, 13.26 ve 12.16Å'a kapanmıştır. Potasyumla doyurulan ve ısıtılan (K550 °C) uygulama da ise 14.17, 14.20, 14.52, 14.24 ve 14.01Å'da gözlenmiştir. Dolayısı ile doruklar smektit mineralinin varlığına işaret etmiştir. Magnezyum ile doyumalarda doruklar plato şeklindedir ve kristalize olmamıştır (Şekil 6).



**Şekil 6.** Akbaba Dağı girland toprak örneği (a) primer minerallere ait X-Işın kırınımları (I: İllit, K: Kaolinit, Sm: Smektit, I/V: İllit-Vermiküllit ara tabakalı) ve (b) aynı örneğe ait SEM mikrofotografı

Ilgaz Dağları girland toprak örneğindeki 14.19Å (Kad), 14.47Å (K550 oC), 14.24Å (Mgad) ve 14.15Å (MgEG) uygulamalarında görülen mineral klorittir (Dede ve ark., 2024a). Klorit minerali tüm doyum ve çözümlenmelerden etkilenmez (Çelik Karakaya, 2006), yaklaşık 14Å piki (001) ve 7Å (002)'daki piki tanınmasında önemlidir (Soil Survey Staff, 2008). Klorit primer minerallerin ayrışma ürünleri olarak gelişir ve diyajenezin ileri safhalarında özellikle metamorfizmaya eriştiği durumlarda diğer kil minerallerini etkiler (Selley, 1978). Kloritler çoğunlukla demir ve magnezyumca zengin

plütonik kayaların yeşil fasiyesinde metamorfizması ile oluşan mineraldir. Tüm uygulamalarda 9.90-10.21Å (001) illite aittir. Genişleme göstermeyen 10Å'daki kil mineralleri için kullanılan bir terim olan illitin (Gaudette ve ark., 1966) bir tarafında muskovit ve diğer tarafında pirofillit gözlenir (Çelik Karakaya, 2006). Muskovitten daha fazla Si, Mg, ve H<sub>2</sub>O ve daha az tetrahedral Al ve tabaka arasında daha az K içerir (Çelik Karakaya, 2006; Hower ve Mowatt, 1966). Mg, MgEG ve K ile doyurulan örneklerde 7.04-7.12 Å (001) aralığında görülen doruklar 550 °C'de ısıtılınca kaybolmuştur. Bu durum söz konusu dorukların kaolinit mineraline ait olduğunu göstermektedir. Isıtıldıklarında dehidratasyon nedeni ile hidroksiller tümüyle kaybediliyor ise yapı bozulur bu durum kaolinitler için tipiktir (Çelik Karakaya, 2006; Wilson, 1987). Ilgaz Dağları girland örneğinde sırası ile illit (çok büyük şiddet), kaolinit (büyük şiddet) ve klorit (orta şiddet) oluşmuştur. Metamorfizma ve toprak oluş süreçlerinden etkilenme örneklerde sıralamayı değiştirirse de kil mineral tiplerini değiştirmemiştir (Şekil 7).



Şekil 7. Ilgaz Dağları girland toprak örneği (a) primer minerallere ait X-Işın kırınımları (I: Illit, K: Kaolinit, Chl: Klorit) ve (b) aynı örneğe ait SEM mikrofotografı (Dede ve ark., 2024a)

## SONUÇ

Akbaba Dağı ve Ilgaz Dağları'ndaki girlandlardan alınan toprak örneklerine primer ve sekonder (kil) mineral tanımlamaları yapılmıştır. Her iki dağda oluşan girlandlardan alınan toprak örnekleri mineralojik (primer ve sekonder) yönden incelendiklerinde, Akbaba Dağı girland toprak örneğinde birincil mineral olarak albit, muskovit kuvars ve klinoklor mineralleri tespit edilmiştir. Klinoklor bir klorit mineralidir. Okyanusal kabuk, yitim zonlarında artan basınç ve sıcaklıkla birlikte metamorfize olmaya başlar. Amfibol ( $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$ ) gibi sulu minerallerin daha kararlı ve susuz olan klorit gibi minerallere dönüşümü sonrası bu mineraller mantonun üst kısmında kalırlar. Sonuç olarak ana magmanın fraksiyonel kristalizasyonu ve kısmen oluştuğu yerde erimesi ile oluşum gösterir. Ilgaz Dağları'nda ise bolluk sırasına göre mineraller kuvars, muskovit, albit ve klinoklor olarak tespit edilmiştir. Akbaba Dağı girland örneğinde vermiküllit, smektit, illit ve kaolinit kil mineralleri ve Ilgaz Dağları girlandındaki uygulamalarında görülen mineral ise klorittir. Albit alkali bir feldspattır. Akbaba Dağı kil mineralleri çözümlenmelerinde belirlenen illit ve kaolinit, feldspat mineralinin kimyasal ayrışma sonrası oluşumuna etken olmuştur. Ilgaz Dağları'nda jeolojik yapıya bakıldığında tabanda metadiyabaz, şist ve fillit ile başlayan seri yüzeyde kireçtaşı, kumtaşı ve marn ile devam etmektedir. Ilgaz Dağları'nda belirlenen klorit minerali derin tortul havzalarda gömülü veya yakınsak bir levha sınırında bölgesel metamorfizmaya maruz kalan ve kilce zengin tortul kayalarda oluşum gösterir.

Sonuç olarak bu çalışma, farklı ekolojik bölgelerde yer alan dağlar üzerinde oluşmuş periglasyal yer şekillerden birisi olan girlandlara ait toprakların, mineralojik yönden incelenmesi sonrası, özellikle lokal alanlarda yer şekli benzer özellik gösterse dahi, farklı ana materyal veya kayalık çeşitliliğinin farklı toprakların oluşmasında önemli rol alabileceğini göstermiştir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, çalışmayı 2019-001 ve 2021-007 numaralı projeler ile destekleyen Ardahan Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne ve arazi çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Soner Serin'e içtenlikle teşekkür eder.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Aktimur, H.T., Tekirli, M.E., Yurdakul, M.E., Ürgün, B.M. & Ercan, T. (1992). *1/ 100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Ardahan F-50 (C-36) Paftası*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, No: 39.
- Allaby, M. (2013). *A Dictionary of Geology and Earth Sciences*. Oxford University Press. p. 429. ISBN: 978-0-19-107895-8.
- Altın, T. (2003). Orta Toroslarda (Aladağlar ve Bolkar Dağları) görülen periglasyal şekiller. *Sırrı Erinç Sempozyumu, Bildiri Özleri*, 206-210.
- Altın, T. (2006). Aladağlar ve Bolkar Dağları üzerinde görülen periglasyal jeomorfolojik şekiller. *Türk Coğrafya Dergisi*, 46, 105-122. <https://doi.org/10.17211/tcd.23448>.
- Bilgin, T. (1960). Kaz Dağı ve üzerindeki periglasyal şekiller hakkında. *Türk Coğrafya Dergisi*, 20, 114-123.
- Bilgin, T. (1969). *Gâvur Dağı Kütlelerinde Glasyal ve Periglasyal Topoğrafya Şekilleri*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1494.
- Bilgin, T. (1972). *Munzur Dağları Doğu Kısmının Glasyal ve Periglasyal Morfolojisi*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1757.
- Biricik, A.S. (2010). Nurhak Dağları'nda glasyal ve periglasyal rölyef. *Ulusal Jeomorfoloji Sempozyumu (Prof. Dr. Oğuz Erol Anısına) Bildiriler Kitabı*, 220-242.
- Cheng, Z. & Zhijiu, C. (1992). The distribution and evolution of periglacial landforms in the source region of Urumqi River on the Tianshan Mountain. *Acta Geographica Sinica*, 47(6), 526-535. <https://doi.org/10.11821/xb199206006>.
- Çakır, Ç. & Kopar, İ. (2017). Palandöken Dağları'nda tufurlar ve doğal ortam özelliklerinin tufurların oluşumu üzerindeki etkisi. *Uluslararası Jeomorfoloji Sempozyumu, Bildiriler Kitabı*, 103-110.
- Çelik Karakaya, M. (2006). *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*. Bizim Büro Basımevi, Ankara, 436.
- Çelik, A. & Akça, E. (2017). Adıyaman'da eğimli akarsu seki topraklarının sürdürülebilir kullanımı için öneriler. *Yüzyüncü Yıl Üniversitesi, Tarım Bilimleri Dergisi*, 27(1), 139-150. <https://doi.org/10.29133/yyutbd.305112>.
- Dede, V. (2023). *Cin Dağı'nın Periglasyal Jeomorfolojisi (Küçük Kafkaslar-Türkiye)*. 1. Baskı, 104 s., Kriter Yayınevi, No: 45353. ISBN: 978-625-6894-41-9.

- Dede, V., Çiçek, İ. & Uncu, L. (2015). Karçal Dağları'nda kaya buzulu oluşumları. *Hacettepe Üniversitesi, Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, Yer Bilimleri Dergisi*, 36(2), s. 61-80. <https://doi.org/10.17824/yrb.90910>.
- Dede, V., Demirağ Turan, İ., Dengiz, O., Serin, S. & Pacci, S. (2022a). Effects of periglacial landforms on soil erosion sensitivity factors and predicted by artificial intelligence approach in Mount Cin, NE Turkey. *Eurasian Soil Science*, 55(12), 1857-1870. <https://doi.org/10.1134/S106422932260138X>.
- Dede, V., Dengiz, O., Demirağ Turan, İ. & Şenol, H. (2023). Periglasyal şekillerden taş kümelerinde oluşan toprakların mineralojik özellikleri pilot çalışma; Çadır ve Göze Dağları (KD Anadolu). 5. *Uluslararası Antalya Bilimsel Araştırmalar ve Yenilikçi Çalışmalar Kongresi, Bildiri Özleri Kitabı*, s. 423-432.
- Dede, V., Dengiz, O., Demirağ Turan, İ., Türkeş, M., Gökçe, C. & Serin, S. (2020). Ilgaz Dağları periglasyal şekillerinde oluşmuş toprakların fiziko-kimyasal özellikleri ile bazı erozyon duyarlılık parametreleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 18, 99-123. <https://doi.org/10.33688/aucbd.689755>.
- Dede, V., Dengiz, O., Demirağ Turan, İ., Türkeş, M., Şenol, H. & Serin, S. (2024a). Development of periglacial landforms and soil formation in the Ilgaz Mountains and effect of climate (Western Black Sea Region-Türkiye). *Journal of Geographical Sciences*, 34(3), 543-570. <https://doi.org/10.1007/s11442-024-2217-z>.
- Dede, V., Dengiz, O., Demirağ Turan, İ. & Şenol, H. (2024b). Periglacial landforms on Mount Çadır and their effects on soil formation, NE Türkiye. *Mediterranean Geoscience Reviews*. <https://doi.org/10.1007/s42990-024-00133-7>.
- Dede, V., Dengiz, O., Demirağ Turan, İ., Zorlu, K., Pacci, S. & Serin, S. (2022b). Ilgaz Dağı periglasyal şekilleri üzerinde oluşmuş toprakların erozyon duyarlılıklarının belirlenmesi ve Yapay Sinir Ağları (YSA) ile tahmin edilmesi. *International Journal of Geography and Geography Education (IGGE)*, 47, 258-279. <https://doi.org/10.32003/igge.1097942>.
- Dede, V., Dengiz, O., Zorlu, B.Ş. & Zorlu, K. (2021). Ilgaz Dağları'nda yükseltiye bağlı sıcaklık değişiminin periglasyal şekillerdeki toprak özellikleri üzerine etkisi. *Türk Coğrafya Dergisi*, 78, 23-32. <https://doi.org/10.17211/tcd.1002568>.
- Demirağ Turan, İ., Dengiz, O., Dede, V. & Şenol, H. (2023). Çadır ile Göze Dağları (KD Anadolu) üzerinde yer alan periglasyal şekillerden çemberlerde oluşan toprakların mineralojik değerlendirilmesi. *Başkent 4. Uluslararası Multidisipliner Bilimsel Çalışmalar Kongresi, Bildiri Özleri Kitabı*, s. 75-82.
- Dengiz, O. (2010). Morphology physico-chemical properties and classification of soils on terraces of the Tigris River in the Southeast Anatolia Region of Turkey. *Journal of Agricultural Sciences*, 16(3), 205-212. [https://doi.org/10.1501/Tarimbil\\_0000001139](https://doi.org/10.1501/Tarimbil_0000001139).
- Dixon, J.B. & Weed, S.B. (1989). *Minerals in Soil Environments*. 2nd Edition, Soil Science Society of America, Madison.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G. & Fitze, P. (2003). Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). *Geoderma*, 111 (1-2), 99-121. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00256-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00256-2).
- Erinç, S. (1955). Glasyal ve periglasyal jeomorfoloji bakımından Honaz ve Bozdağ. *Türk Coğrafya Dergisi*, 13-14, 24-44.

- Erinç, S. (1957). Uludağ'ın periglasyali hakkında. *İstanbul Üniversitesi Coğrafya Enstitüsü Dergisi*, 8, 91-94.
- Erinç, S., Bilgin, T. & Bener, M. (1961). Ilgaz üzerinde periglasyal şekiller. *İstanbul Üniversitesi Coğrafya Enstitüsü Dergisi*, 12, 90-99.
- Gachev, E. (2021). Periglacial landforms and the geological controlling factors: examples from the highest mountains of the Balkan Peninsula. *Journal of the Bulgarian Geographical Society*, 44, 39-47. <https://doi.org/10.3897/jbgs.e68982>.
- Gaudette, H.E., Eades, J.L. & Grim, R.E. (1966). The nature of illite. *Clays Clay Min.*, 13, 33-48.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*. 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 596 p.
- Gutiérrez, F. & Gutiérrez, M. (2016). Periglacial Landforms. In: Landforms of the Earth. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26947-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26947-4_12).
- Hower, J. & Mowatt, T.C. (1966). The mineralogy of illite and mixed-layer illite/montmorillonite. *American Mineralogy*, 51, 825-854.
- Jackson, M.L. (1979). *Soil Chemical Analysis Advanced Course*. 2nd edition. Published by the Madison, WI.
- Kızılkaya, R., Dede, V., Dengiz, O. & Ay, A. (2019). Ilgaz Dağları'nda farklı periglasyal şekiller üzerinde oluşmuş topraklara ait özelliklerin dehidrogenaz enzim aktivitesine etkisi. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 7, 121-127. <https://doi.org/10.33409/tbbbd.668882>.
- Lozinski, W. (1909). Über die mechanische Verwitterung der Sandstein im gemässigen Klima. *Bulletin international de l'académie des sciences et des lettres de Cracovie, classe des sciences mathématiques et naturelles*, 1, 1-25.
- Merritts, D.J. & Rahnis, M.A. (2022). Pleistocene periglacial processes and landforms, Mid-Atlantic Region, Eastern United States. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50(1), 541-592. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-032320-102849>.
- Millar, C.I. & Westfall, R.D. (2008). Rock glaciers and related periglacial landforms in the Sierra Nevada, CA, USA; inventory, distribution and climatic relationships. *Quaternary International*, 188(1), 90-104. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.06.004>.
- Öztürk, M.Z. & Taşoğlu, E. (2024) Alpine periglacial zones in Anatolia: spatial distribution and main characteristics. *Mediterranean Geoscience Reviews*, 6(1). <https://doi.org/10.1007/s42990-024-00115-9>.
- Öztürk, M.Z. (2012). *Uludağ'daki Periglasyal Süreçlerin, Periglasyal Yerçekillerinin ve Bunları Denetleyen Etmenlerin İncelenmesi*. Nilüfer Akkılıç Kütüphanesi Yayınları, No: 10.
- Planhol, X. & Bilgin, T. (1961). Karagöl kütlesi üzerinde Pleistosen ve aktüel glasyasyon ile periglasyal şekiller. *İstanbul Üniversitesi Coğrafya Enstitüsü Dergisi*, 12, 127-146.
- Sarıkaya, M.A. & Tekeli, A.E. (2014). *Satellite Inventory of Glaciers in Turkey*. Global Land Ice Measurements from Space, Kargel, J. S., Leonard, G. J., Bishop, M. P., Kaab, A., Raup, B. (Eds.), Praxis- Springer (Publisher), Berlin Heidelberg, 465-480, 876 pp.
- Sayhan, H. (1999). Erciyes'in doğusunda aktüel morfolodiniğe bağlı olarak gelişen tufurların genetik ve morfometrik analizi. *Türk Coğrafya Dergisi*, 34, 141-165.
- Selley, R.O. (1978). *An Introduction to Sedimentology*. Academic Press, London, 408 pp.
- Serin, S., Uncu, L., Dede, V. & Türkeş, M. (2024). Evaluation of periglacial landforms and formation of soil properties on the Mount Honaz, SW Türkiye. *Journal of Mountain Science*, 21(9), 3047-3067. <https://doi.org/10.1007/s11629-024-8617-9>.

- Soil Survey Staff. (2008). *Soil Survey Laboratory Methods*. Version 4.0. Soil Survey Investigations Report No:42. US Government Printing Office, Washington, DC.
- Tunçay, T., Dengiz, O., Bayramin, İ., Kılıç, Ş. & Başkan, O. (2019). Chemical weathering indices applied to soils developed on old lake sediments in a semi-arid region of Turkey. *Eurasian Journal of Soil Science*, 8(1), 60-72. <https://doi.org/10.18393/ejss.499122>.
- Turoğlu, H. (2022). Kalkanlı Dağları'nda kar yaması erozyonu ile oluşan nivasyon oyukları. *Jeomorfolojik Araştırmalar Dergisi*, 8, 61-77. <https://doi.org/10.46453/jader.1084239>.
- Türkeş, M. & Öztürk, M. Z. (2008). Uludağ'ın periglasyal jeomorfolojisi. *Ulusal Jeomorfoloji Sempozyumu (Prof. Dr. Mehmet Ardos Anısına) Bildiriler Kitabı*, 387-395.
- Türkeş, M. & Öztürk, M. Z. (2011). Uludağ'da girland ve çember oluşumları. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 9, 2, 239-257. [https://doi.org/10.1501/Cogbil\\_0000000127](https://doi.org/10.1501/Cogbil_0000000127).
- Türkeş, M., Dede, V., Dengiz, O., Şenol, H. & Serin, S. (2023). Periglacial landforms and soil formation on summit of the Mount Ida (Kaz Dağı), Biga Peninsula-Turkey. *Physical Geography*, 44, 5, 531-580. <https://doi.org/10.1080/02723646.2022.2091312>.
- Uğuz, M.F. & Sevin, M. (2011). *1/ 100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Kastamonu F-31 Paftası*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, No: 145.
- Van Everdingen, R.O. (2005). *International permafrost association multi-language glossary of permafrost and related ground-iceterms*. Revised version of the 1998 version. International Permafrost Association, Terminology Working Group. Compiled Edited by, 1N4.
- Wilson, M.J. (1987). *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie, London, 209 pp.
- Winkler, S., Donner, A. & Suntrup, A.T. (2021). Periglacial landforms in Jotunheimen, Central Southern Norway, and Their altitudinal distribution. In: *Beylich, A.A. (eds) Landscapes and Landforms of Norway*. World Geomorphological Landscapes. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-52563-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-52563-7_8).